

# **POLITECNICO DI MILANO**

Facoltà di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea Magistrale in  
Ingegneria Energetica



## **STUDIO COMPARATIVO DI SISTEMI DI GASSIFICAZIONE DI BIOMASSA INTEGRATI CON TURBINA A GAS E SISTEMI ORC PER POTENZE 1÷5 MW ELETTRICI**

Relatore: Chiar.mo Prof. Paolo CHIESA

Tutor aziendale: Dott. Riccardo VESCOVO

Tesi di Laurea di:

Gabriele RIZZI  
matr. 787278

Anno Accademico 2013 - 2014

## Ringraziamenti

*Ringrazio innanzitutto il prof. Paolo Chiesa, che ha promosso questo lavoro di tesi e per la disponibilità dimostratami durante il suo svolgimento, e l'ing. Alessandro Foresti per aver reso possibile l'attività in Turboden.*

*Ringrazio in modo particolare il dott. Riccardo Vescovo e il prof. Mario Gaia per l'aiuto dato durante l'intero periodo di stage presso Turboden e per avermi trasferito la loro capacità di lavoro e tenacia nel raggiungere gli obiettivi.*

*Ringrazio tutto lo staff di Turboden per il tempo dedicatomi e la cordialità dimostrata nel periodo di attività svolto in azienda alla quale va la mia gratitudine per aver permesso di svolgere questo lavoro di tesi. Un particolare saluto va alla divisione "Sales & marketing" e allo staff ICT per la simpatia dimostratami e per aver facilitato l'ingresso e la permanenza in azienda.*

*Un caro pensiero va ai miei amici extra universitari, con cui ho condiviso tante avventure e gran parte del mio tempo libero, e ai compagni di studi con i quali ho passato periodi di intenso lavoro durante gli anni d'università.*

*Ringrazio infine i miei familiari e in particolare mio fratello Michele che mi è stato vicino e ha saputo motivarmi nei periodi più difficili.*

*Il ringraziamento più grande va comunque ai miei genitori a cui sono riconoscente per il sostegno e la fiducia che non hanno mai mancato di avere nei miei confronti. Questo lavoro di tesi è dedicato a loro perché hanno permesso di affrontare con serenità e pazienza i miei studi.*

## **TURBODEN s.r.l.**

*Turboden è leader europeo nello sviluppo e produzione di turbogeneratori ORC per la generazione di energia elettrica e calore da fonti rinnovabili e dal recupero di calore in processi industriali. Situata a Brescia nello stesso luogo nel quale è stato sviluppato il lavoro descritto in questa tesi, Turboden ha più di 30 anni di esperienza in questo campo.*

*La società è stata fondata nel 1980 a Milano dall'Ing. Mario Gaia, professore presso il Dipartimento di Energetica del Politecnico di Milano e oggi Founder & Honorary Chairman di Turboden, che nel corso degli anni ha coinvolto in azienda alcuni dei suoi studenti più brillanti.*

*Fin dagli anni della sua fondazione, la realizzazione di turbogeneratori basati sulla tecnologia ORC (Organic Rankine Cycle) è stata per Turboden un'autentica vocazione e costituisce l'elemento principale della propria mission. Dal 1980 Turboden concentra la sua attività sulla progettazione e produzione di sistemi ORC per generazione distribuita in applicazioni di energia rinnovabile e recupero di calore industriale. I principali campi di applicazione riguardano:*

- *Cogenerazione da biomassa per teleriscaldamento, segherie industriali, processi di produzione pellet o pannelli MDF, impianti termali, serre, impianti di refrigerazione (con chiller ad assorbimento)*
- *Recupero di calore per produzione di energia elettrica da cascami termici in processi industriali, per esempio cementifici, vetrerie, acciaierie, Oil&Gas, inceneritori, processi di produzione di altri metalli ferrosi e non ferrosi*
- *Piccoli cicli combinati per produzione di energia elettrica da fumi caldi da motori alternativi o turbine a gas (centrali di compressione)*
- *Geotermia, principalmente da pozzi ad acqua dominante a bassa temperatura (100÷180°C)*
- *Solare termodinamico per produzione di energia elettrica con collettori solari a temperatura medio-alta.*

*Nel 2009 entra a far parte di UTC Corporation, leader mondiale nella progettazione, costruzione e manutenzione di motori per aviazione, sistemi di propulsione spaziale e turbine a gas industriali, per sviluppare soluzioni basate su tecnologia ORC. Nel 2013 UTC esce dal mercato dell'energia, sottoscrivendo un'alleanza strategica con Mitsubishi Heavy Industries, per cui Pratt & Whitney Power Systems e l'affiliata Turboden diventano società del gruppo MHI. Oggi Mitsubishi Heavy Industries, con Turboden e PW Power Systems, è in grado di fornire una gamma ancora più ampia di prodotti e servizi per i sistemi di generazione termica ed elettrica.*

*Turboden nonostante sia orientata sui prodotti e sulla tecnologia di turbogeneratori ORC, supporta anche lo sviluppo, l'esercizio e la manutenzione di impianti ORC di potenza.*

*I suoi prodotti sono configurati per applicazioni sia nel campo del recupero energetico, dove flussi di calore vengono utilizzati per produrre elettricità, sia per applicazioni di cicli combinati Heat and Power (CHP) che producono contemporaneamente elettricità e acqua calda da impiegare in processi industriali o come riscaldamento di spazi abitativi.*

*Il turbogeneratore ORC è un sistema pre assemblato e pre qualificato montato su skid (con unità multiple per potenze maggiori di 1 MW<sub>el</sub>) per facilitare l'installazione.*

*Attualmente, i turbogeneratori ORC Turboden fanno parte di oltre 292 impianti di potenza ORC localizzati in 32 paesi e generano più di 410 MW<sub>el</sub> di potenza elettrica.*

# Indice generale

<b>Indice delle figure</b> .....	6
<b>Indice delle tabelle</b> .....	9
<b>Sommario</b> .....	11
<b>Abstract</b> .....	12
<b>1. Introduzione</b> .....	13
<b>2. Principi della gassificazione</b> .....	17
2.1. Generalità.....	17
2.2. Tipi di gassificatori .....	19
2.3. Considerazioni stechiometriche.....	22
2.4. Cinetiche di gassificazione .....	24
2.5. Confronto tra tecnologie di gassificazione e di combustione.....	26
<b>3. Biomasse: il cippato di legno come alimento</b> .....	29
3.1. Generalità.....	29
3.2. Caratteristiche e struttura.....	29
3.3. Classificazione.....	31
3.4. Proprietà termo-fisiche .....	33
3.4.1. Proprietà fisiche .....	34
3.4.2. Proprietà termodinamiche.....	34
3.4.3. Temperatura d'accensione .....	35
3.5. Altre proprietà delle biomasse legate alla gassificazione .....	35
3.5.1. Ultimate analysis.....	36
3.5.2. Proximate analysis .....	37
3.5.3. Analisi termo gravimetrica (TGA) .....	39
3.6. Potere calorifico.....	40
3.6.1. Calcolo del potere calorifico della biomassa .....	40
<b>4. Processo di gassificazione</b> .....	44
4.1. Applicazioni generali e vantaggi della tecnologia.....	44
4.2. Sistemi commerciali .....	45
4.2.1. Gassificatori a letto fisso tipo updraft.....	47
4.2.2. Gassificatori a letto fluido tipo bollente e circolante .....	48
4.2.3. Considerazioni conclusive per la scelta del gassificatore .....	51
4.3. Fasi del processo.....	52
4.3.1. Essiccazione.....	52
4.3.2. Pirolisi .....	52
4.3.3. Gassificazione del tar .....	55
4.3.4. Combustione del char .....	57
4.4. Reattività del char .....	58
4.5. Formazione e riduzione del tar .....	59
4.5.1. Formazione del tar .....	59
4.5.2. Riduzione del tar .....	61

4.5.2.1.	Riduzione primaria del tar .....	62
4.5.2.2.	Riduzione secondaria del tar .....	64
4.6.	Contaminanti e loro trattamento .....	65
4.7.	Ceneri .....	66
4.8.	Considerazioni per la simulazione della sezione di gassificazione .....	67
<b>5.</b>	<b>Il syngas come alimento di motori e turbine a gas .....</b>	<b>69</b>
5.1.	Requisiti e caratteristiche del combustibile .....	72
5.2.	Il sistema integrato .....	75
5.2.1.	Gassificatore .....	78
5.2.2.	Motori a gas .....	81
5.2.3.	Turbina a gas OPRA OP16 .....	83
5.2.4.	Sistema ORC TURBODEN .....	86
5.2.5.	Sistema di pulizia del syngas .....	89
<b>6.</b>	<b>Il codice di simulazione .....</b>	<b>93</b>
6.1	Modelli di simulazione del gassificatore .....	93
6.1.1	Modello d'equilibrio termodinamico .....	94
6.1.2	Modelli cinetici .....	95
6.1.3	Modelli CFD (Computational Fluid Dynamics) .....	96
6.1.4	Software ASPEN Plus .....	97
6.1.4.1	Modelli di gassificazione .....	98
6.1.4.2	Modello di pulizia del syngas .....	103
6.1.4.3	Modello per la turbina a gas e il sistema ORC .....	105
<b>7.</b>	<b>Risultati delle simulazioni per il sistema integrato .....</b>	<b>107</b>
7.1	Sezione di gassificazione .....	107
7.1.1	Modello base a reattore unico .....	108
7.1.2	Validazione del modello a reattore unico .....	118
7.1.3	Modello a più reattori .....	121
7.1.4	Validazione del modello a più reattori .....	129
7.2	Sezione di pulizia del syngas .....	131
7.3	Sezione di produzione elettrica (TG + ORC) .....	133
7.3.1	Ciclo turbogas (TG) .....	133
7.3.2	Ciclo Rankine organico (ORC) .....	141
7.4	Analisi energetica .....	142
<b>8.</b>	<b>Conclusioni .....</b>	<b>147</b>
	<b>Riferimenti .....</b>	<b>152</b>

## Indice delle figure

<i>Figura 1 - Capacità cumulativa dei processi di gassificazione nel mondo.....</i>	13
<i>Figura 2 - Meccanismi incentivanti in Unione Europea al 31 dicembre 2012.....</i>	14
<i>Figura 3 - Schema dei processi di conversione termica .....</i>	17
<i>Figura 4 - Schema di un processo integrato di gassificazione .....</i>	18
<i>Figura 5 - Schemi di gassificatori a letto fisso (sopra) e a letto fluido (sotto). .....</i>	20
<i>Figura 6 - Schematizzazione degli stadi di gassificazione per le particelle di biomassa .</i>	25
<i>Figura 7 - Schematizzazione degli strati di una cella di legno (a) e distribuzione di cellulosa, emicellulosa e lignina nelle pareti della cella (b) .....</i>	30
<i>Figura 8 - Classificazione di alcuni campioni di lignina, legno e altre biomasse in funzione dei loro rapporti H/C e O/C.....</i>	32
<i>Figura 9 - Classificazione della biomassa in funzione dei suoi tre costituenti principali.....</i>	33
<i>Figura 10 - Diagrammi ternari per le biomasse con schematizzata l'evoluzione a seguito del processo di gassificazione (a) e in funzione dell'agente gassificante (b) .....</i>	33
<i>Figura 11 - Dipendenza del contenuto di carbonio in funzione di quello dell'ossigeno ....</i>	38
<i>Figura 12 - Curve differenziali ottenute con modello di devolatilizzazione a tre componenti e punti sperimentali in TGA per il legno di faggio. Velocità di riscaldamento: 5 °K/min .....</i>	39
<i>Figura 13 - Modello per il calcolo del potere calorifico .....</i>	41
<i>Figura 14 - Poteri calorifici di alcune latifoglie e conifere .....</i>	41
<i>Figura 15 - Poteri calorifici superiori e inferiori di alcuni legni in differenti stati di forma.....</i>	42
<i>Figura 16 - Correlazione tra i poteri calorifici superiori ottenuti con il modello di ASPEN e quelli calcolati con l'eq. (23) ricavata da Dulong-Berthelot .....</i>	42
<i>Figura 17 - Campi di applicazione dei diversi tipi di gassificatore schematizzati. I crossdraft, non indicati per semplicità d'immagine, sono utilizzati per potenze inferiori a 10 kW<sub>th</sub>. .....</i>	46
<i>Figura 18 - Concentrazioni relative di CO e CO<sub>2</sub> all'equilibrio secondo la reazione di Boudouard.....</i>	48
<i>Figura 19 - Schema del gassificatore Winkler a letto fluido bollente.....</i>	49
<i>Figura 20 - Schema del letto fluido circolante Foster Wheeler .....</i>	49
<i>Figura 21 - Schema del gassificatore a doppio letto fluido (dual bed pilot plant) di Güssing (Vienna, University of Technology) .....</i>	50
<i>Figura 22 - Rilascio di gas durante la distillazione a secco del legno .....</i>	54
<i>Figura 23 - Riduzione del char prodotto all'aumentare della temperatura di pirolisi per particelle di betulla di due differenti dimensioni.....</i>	55
<i>Figura 24 - Reattività del char da torba e da legno duro in funzione della loro conversione .....</i>	56
<i>Figura 25 - Andamenti con la temperatura dei differenti tar prodotti a 0,3 sec di residenza .....</i>	61
<i>Figura 26 - Produzione di tar in un gassificatore updraft (sopra) e downdraft (sotto). Nel primo caso il tar passa solo nella zona a bassa temperatura, mentre nel secondo attraversa la zona alla più alta temperatura. In quest'ultimo caso il tar subisce facilmente le reazioni di cracking.....</i>	63
<i>Figura 27 - Andamento della temperatura lungo l'asse dell'ugello d'iniezione .....</i>	74
<i>Figura 28 - Andamento della temperatura lungo l'asse del combustore.....</i>	74

<i>Figura 29 - Diagramma di flusso del processo IGCC a Värnamo(Svezia) .....</i>	<i>77</i>
<i>Figura 30 - Schema del gassificatore B&amp;W Volund installato a Harboøre (Danimarca) .....</i>	<i>79</i>
<i>Figura 31 - Diagramma di flusso dell'impianto pilota di Harboøre (Danimarca) .....</i>	<i>79</i>
<i>Figura 32 - Schema dell'impianto di gassificazione di biomassa di Güssing (Austria) ....</i>	<i>82</i>
<i>Figura 33 - Andamenti della velocità di fiamma laminare in funzione del rapporto aria/combustibile per diversi syngas e per il gas naturale.....</i>	<i>83</i>
<i>Figura 34 - Schema assonometrico della turbina a gas OP16 di OPRA .....</i>	<i>84</i>
<i>Figura 35 - Produzione elettrica e portata di metano per la turbina a gas OP16 di OPRA .....</i>	<i>85</i>
<i>Figura 36 - Efficienze elettrica e termica CHP per la turbina a gas OP16 di OPRA .....</i>	<i>86</i>
<i>Figura 37 - Portata e contenuto termico del flusso allo scarico della turbina a gas OP16 di OPRA .....</i>	<i>86</i>
<i>Figura 38 - Diagramma a blocchi di un sistema ORC per il recupero termico dallo scarico di un motore .....</i>	<i>87</i>
<i>Figura 39 - Schema di un modulo ORC di TURBODEN da 1 MW<sub>el</sub>.....</i>	<i>88</i>
<i>Figura 40 - Ciclo schematizzato del sistema ORC.....</i>	<i>88</i>
<i>Figura 41 - Termodinamica del fluido di lavoro del circuito ORC .....</i>	<i>88</i>
<i>Figura 42 - Schema di un impianto CHP basato sulla tecnologia ORC.....</i>	<i>89</i>
<i>Figura 43 - Modello non stechiometrico di gassificatore a reattore unico .....</i>	<i>99</i>
<i>Figura 44 - Diagramma di flusso in ASPEN PLUS per la simulazione del processo di gassificazione per un reattore a letto fisso tipo updraft.....</i>	<i>101</i>
<i>Figura 45 - Composizione del tar in un test del reattore MILENA usando legno di faggio e sabbia come vettore di calore.....</i>	<i>103</i>
<i>Figura 46 - Depositi per condensazione di tar e naftalene a seguito dell'uso di syngas da legno .....</i>	<i>103</i>
<i>Figura 47 - Diagramma di flusso in ASPEN PLUS per la simulazione del processo di pulizia del syngas .....</i>	<i>104</i>
<i>Figura 48 - Diagramma di flusso in ASPEN PLUS per la simulazione del ciclo TG e ORC.....</i>	<i>106</i>
<i>Figura 49 - Andamenti del PCI del syngas in funzione dei diversi indici di gassificazione tipici dei differenti agenti gassificanti .....</i>	<i>109</i>
<i>Figura 50 - Andamento del PCI del syngas in funzione dei diversi indici relativi ai differenti mezzi gassificanti .....</i>	<i>111</i>
<i>Figura 51 - Andamento del PCI del syngas in funzione del rapporto H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>, usando vapore o (aria + vapore) come mezzi gassificanti.....</i>	<i>111</i>
<i>Figura 52 - Andamenti delle produzioni globali e specifiche di syngas in funzione dei differenti indici di gassificazione .....</i>	<i>113</i>
<i>Figura 53- Andamenti delle produzioni globali e specifiche di syngas in funzione della portata globale in ingresso al gassificatore.....</i>	<i>113</i>
<i>Figura 54 - PCI del syngas in funzione della produzione dello stesso syngas per diverse condizioni di gassificazione.....</i>	<i>114</i>
<i>Figura 55 - Valori della conversione del C e della cold gas efficiency in funzione dei differenti indici di gassificazione .....</i>	<i>114</i>
<i>Figura 56 - Andamenti della produzione di CO in funzione dei diversi indici di gassificazione.....</i>	<i>115</i>
<i>Figura 57 - Andamenti della produzione di H<sub>2</sub> in funzione dei diversi indici di gassificazione.....</i>	<i>116</i>
<i>Figura 58 - Andamenti della produzione di CO<sub>2</sub> in funzione dei diversi indici di gassificazione.....</i>	<i>116</i>

<i>Figura 59 - Andamenti della produzione di CH<sub>4</sub> in funzione dei diversi indici di gassificazione.....</i>	117
<i>Figura 60 - Andamenti del rapporto H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> in funzione dei diversi indici di gassificazione.....</i>	118
<i>Figura 61 - Andamento del PCI del syngas in funzione della percentuale effettiva in pirolisi del carbonio .....</i>	122
<i>Figura 62 - Andamento della quantità di tar in funzione della percentuale effettiva in pirolisi del carbonio .....</i>	123
<i>Figura 63 - Portata di idrogeno in raw syngas in funzione della percentuale effettiva in pirolisi del carbonio .....</i>	124
<i>Figura 64 - Portata di CO in raw syngas in funzione della percentuale effettiva in pirolisi del carbonio .....</i>	124
<i>Figura 65 - Portata di CO<sub>2</sub> in raw syngas in funzione della percentuale effettiva in pirolisi del carbonio .....</i>	125
<i>Figura 66 - Conversione globale del carbonio e Cold Gas Efficiency (CGE) in funzione della percentuale effettiva in pirolisi del carbonio.....</i>	126
<i>Figura 67 - Valori del rapporto CO/CO<sub>2</sub>, presenti nei syngas delle simulazioni e ad Harboøre, in funzione della temperatura di gassificazione .....</i>	127
<i>Figura 68 - Valori del rapporto CO/CO<sub>2</sub>, in funzione della temperatura delle particelle di cippato .....</i>	128
<i>Figura 69 - Correlazione tra le temperature delle particelle di cippato calcolate con la formula (27) e da Aspen.....</i>	128
<i>Figura 70 - Effetto della temperatura sulla produzione di tar e sul suo punto di rugiada</i>	131
<i>Figura 71 - Produzione e rendimento elettrico della TG OP16 esercita con syngas di tab. 14 e con CH<sub>4</sub>.....</i>	135
<i>Figura 72 - Andamenti delle temperature in ingresso (TIT) e uscita turbina (TOT) e dell'aria in uscita compressore .....</i>	137
<i>Figura 73 - Andamenti delle produzioni elettriche in funzione della temperatura dell'aria in uscita compressore, nel caso di utilizzo del CH<sub>4</sub> e dei syngas di tab. 14 .....</i>	137
<i>Figura 74 - Andamenti delle temperature in ingresso turbina in funzione di quella dell'aria in uscita compressore, nel caso di utilizzo del CH<sub>4</sub> e dei syngas di tab. 14 .....</i>	138
<i>Figura 75 - Variazione della produzione elettrica conseguente all'introduzione del compressore del syngas .....</i>	139
<i>Figura 76 - Variazione del rendimento elettrico conseguente all'introduzione del compressore del syngas .....</i>	139
<i>Figura 77 - Andamenti delle temperature dei fluidi lato caldo e lato freddo relativi agli scambiatori del ciclo ORC simulato in ASPEN.....</i>	142
<i>Figura 78 - Diagramma di Sankey per il ciclo combinato oggetto di questo studio .....</i>	145
<i>Figura 79 - Sistema combinato Energy Plus di ECO Power funzionante a syngas.....</i>	146
<i>Figura 80 – Schema di principio dell'intero sistema integrato gassificatore-CHP .....</i>	147



## Indice delle tabelle

<i>Tabella 1 - Tipi di gassificatori e modalità di contatto tra fase solida e gassosa .....</i>	20
<i>Tabella 2 - Vantaggi e svantaggi dei diversi tipi di gassificatori .....</i>	21
<i>Tabella 3 - Confronto tra le tecnologie di combustione e di gassificazione .....</i>	27
<i>Tabella 4 - Classificazione di principali gruppi di biomasse secondo la loro provenienza .....</i>	30
<i>Tabella 5 - Composizione dei legni di alcune piante .....</i>	31
<i>Tabella 6 - Temperatura d'accensione di alcuni combustibili e loro contenuto di materie volatili (VM) su base secca .....</i>	35
<i>Tabella 7 - Confronto dei valori di ultimate analysis (su base secca) e del potere calorifico PCS per alcune biomasse e altri combustibili .....</i>	36
<i>Tabella 8 - Contenuto di ceneri su base secca per alcune biomasse .....</i>	37
<i>Tabella 9 - Contenuto in umidità per alcune biomasse .....</i>	37
<i>Tabella 10 - Confronto tra le velocità di reazione dei processi di combustione e gassificazione in funzione delle dimensioni delle particelle di char da biomassa a 900 °C.....</i>	57
<i>Tabella 11 - Concentrazioni medie di tar, e quelle tipiche di particolato, nel syngas in funzione del tipo di gassificatore .....</i>	60
<i>Tabella 12 - Valori tipici di specifica per il contenuto di tar e particolato per differenti utilizzi del syngas .....</i>	61
<i>Tabella 13 - Confronto della produzione di tar per tre differenti mezzi gassificanti.....</i>	62
<i>Tabella 14 - Composizione e caratteristiche dei syngas ottenuti con due diverse tecnologie di gassificazione utilizzando i due mezzi di gassificazione indicati .....</i>	70
<i>Tabella 15 - Composizione e PCI di syngas, reperibili in letteratura, in funzione di diversi mezzi di gassificazione .....</i>	71
<i>Tabella 16 - Variazione qualitativa delle composizioni dei syngas in funzione dei diversi parametri operativi.....</i>	71
<i>Tabella 17 - Dati di progetto dell'impianto di Värnamo (Svezia) .....</i>	77
<i>Tabella 18 - Intervalli di composizione (% in volume) del syngas prodotto a Värnamo (Svezia) con PCI: 5,0÷6,3 MJ/Nm<sup>3</sup>) .....</i>	77
<i>Tabella 19 - Dati di progetto dell'impianto di Harboøre (Danimarca) .....</i>	80
<i>Tabella 20 - Intervalli di composizione del syngas prodotto a Harboøre con PCI: 5,6 MJ/Nm<sup>3</sup> .....</i>	80
<i>Tabella 21 - Specifiche per il syngas richieste dalla turbina OP16-C .....</i>	84
<i>Tabella 22 - Analisi immediata ed elementare del cippato di legno #1 preso come riferimento per le simulazioni del processo di gassificazione .....</i>	107
<i>Tabella 23 - Parametri e valori di input e output considerati nelle simulazioni .....</i>	108
<i>Tabella 24 - Parametri operativi, composizione e caratteristiche del syngas prodotto ad Harboøre e ottenuto dalle simulazioni con Aspen utilizzando il modello a reattore unico.....</i>	119
<i>Tabella 25 - Parametri operativi, composizione e caratteristiche del syngas prodotto ad Harboøre e ottenuto dalle simulazioni con Aspen utilizzando il modello a più reattori .....</i>	130
<i>Tabella 26 - Validazione della TG OPRA OP 16 con codice ASPEN .....</i>	133

<i>Tabella 27 - Risultati delle simulazioni con i syngas di tab. 14 in funzione di diverse temperature dei syngas in alimento al combustore della TG OP 16 .....</i>	138
<i>Tabella 28 - Risultati delle simulazioni con i syngas di tab. 14 in funzione di diverse temperature dei syngas in alimento al combustore della TG OP 16 .....</i>	140
<i>Tabella 29 - Dati di progetto per il sistema CHP integrato con gassificatore atmosferico ad aria.....</i>	144
<i>Tabella 30 – Prestazioni del sistema integrato CHP ricavate da tab. 28 e riferite alla potenza d’ingresso del cippato .....</i>	145

## Sommario

*La gassificazione di biomassa comporta numerosi vantaggi rispetto alla semplice combustione nei cicli di potenza, in quanto trasforma un combustibile solido rinnovabile in un gas che può essere usato per la produzione di elettricità e di calore in un moderno dispositivo di conversione a più alta efficienza, come una turbina a gas. Diversi Paesi, tra cui l'Italia, hanno sviluppato nel passato politiche di supporto al mercato dell'energia da fonti rinnovabili incluse le biomasse. Sebbene recentemente il supporto addizionale alle fonti alternative sia stato ridotto o stia diventando meno attraente, i programmi di gassificazione di biomasse sono proseguiti dando maggiore enfasi agli impianti di piccola taglia. Tuttavia, nonostante esista un gran numero di pubblicazioni specifiche, le informazioni e le esperienze disponibili, riguardanti lo sviluppo e la commercializzazione dei numerosi impianti che sono stati realizzati nel mondo, sono piuttosto scarse.*

*Scopo di questa tesi è stato quindi quello di studiare e valutare il processo di gassificazione delle biomasse, con particolare riferimento al cippato di legno. Lo studio ha visto l'analisi dei diversi tipi di gassificatori esistenti con lo scopo di scegliere la tipologia più adatta al caso in esame, con taglie comprese tra 5 e 20 MW<sub>th</sub>. Si è trattato quindi di definire e simulare un sistema integrato di gassificazione del cippato di legno, per la produzione di syngas adatto per essere alimentato ad una turbina a gas i cui scarichi possano essere inviati ad un ciclo Rankine organico (ORC). Sono stati perciò discussi gli aspetti tecnici per la definizione di un tale sistema CHP integrato, tenendo presente che la turbina a gas di riferimento (OP16 di OPRA) e il ciclo ORC di Turboden sono già ben definiti e commercializzati da entrambe le compagnie.*

*L'attività svolta ha permesso di eseguire simulazioni con ASPEN PLUS V8.2, sul principio della minimizzazione dell'energia libera di Gibbs, suddividendo l'intero sistema integrato nelle tre sezioni principali che lo costituiscono, rispettivamente: gassificazione, pulizia del syngas e sezione di produzione elettrica (TG+ORC). Il calcolo all'equilibrio termodinamico è stato quindi utile per studiare l'influenza dei parametri relativi al combustibile e al processo. Anche se l'equilibrio chimico o termodinamico non può essere raggiunto nel gassificatore reale, questo modello ha fornito con una ragionevole previsione la massima quantità ottenibile di un prodotto considerando solo le reazioni specificate.*

**Parole chiave:** biomassa, cippato di legno, gassificazione, sistema integrato gassificatore e CHP, turbina a gas, ORC, Aspen Plus

## Abstract

*Biomass gasification gives several advantages, when integrated in power plants, in comparison with the simple combustion process. It converts a renewable solid fuel in a combustible gas usable in a modern higher efficiency conversion system, designed for heat and electrical power cogeneration.*

*Several Countries including Italy developed policies supporting the energy market connected to the renewable resources among which the biomasses. Even if the additional incentives to the alternative resources have been recently reduced or have turned to less attractive, the programs dealing with the biomass gasification are still in progress with greater concern for the small size plants. Nevertheless, in spite of a large number of specific references existing in the open literature, the available information and experiences are rather poor concerning the development and the purchasing of the different plants realized around the world.*

*Therefore the study and evaluation of the biomass gasification process have been the aim of this graduation thesis with particular interest in the woodchip. Different types of existing gasifiers have been studied in order to choose the more suitable technology in the range 5÷20 MW<sub>th</sub>.*

*As a consequence an integrated woodchip gasification system has been defined and simulated to produce a syngas suitable to be fed into a gas turbine whose exhaust gases are sent into an organic Rankine cycle (ORC). The technical aspects to specify such a system have been here discussed taking into account that the reference gas turbine (OP16 by OPRA) and ORC plant (by TURBODEN) are already well defined and purchased by both the Companies.*

*The simulations performed by the code ASPEN Plus V8.2, based on minimization of Gibbs free energy, have been concerned the main three sections in which the whole integrated system could be divided, that is: gasification, syngas cleaning and electrical energy production.*

*The calculation at the thermodynamic equilibrium have been in any case useful for studying the influence of the fuel and process parameters. Even if the chemical and thermodynamic equilibrium cannot be reached into a true gasifier, this code has given with reasonable previsions the maximum obtainable syngas productions considering only the specified reactions and operating parameters of the process.*

**Key words:** biomass, wood chips, gasification, integrated system gasificator and CHP, gas turbine, ORC system, Aspen Plus

# 1 Introduzione

Negli anni '70 si è assistito ad una prima fase di interesse per la tecnologia di gassificazione delle biomasse, dovuta essenzialmente ad alcune previsioni che suggerivano come le riserve di gas naturale si sarebbero esaurite tra gli anni '80 e '90, con conseguente incremento della domanda che avrebbe ecceduto la quantità delle riserve.

Negli anni '90, come è ben evidenziato nella fig. 1<sup>(1)</sup>, c'è stata una ripresa dell'interesse sulla gassificazione delle biomasse per diverse ragioni, tra cui gli embarghi petroliferi, i problemi sulle emissioni, il contenimento di gas serra, in particolare la CO<sub>2</sub>, le politiche nazionali di diversificazione nell'approvvigionamento dei combustibili fossili, la necessità di espansione delle energie rinnovabili, ecc.. Queste ultime ragioni hanno quindi portato alla ripresa di coscienza generale della vasta dipendenza dai combustibili fossili e della conseguente minaccia per l'ambiente, generando un aumento significativo della domanda di energie alternative<sup>(1)</sup>.

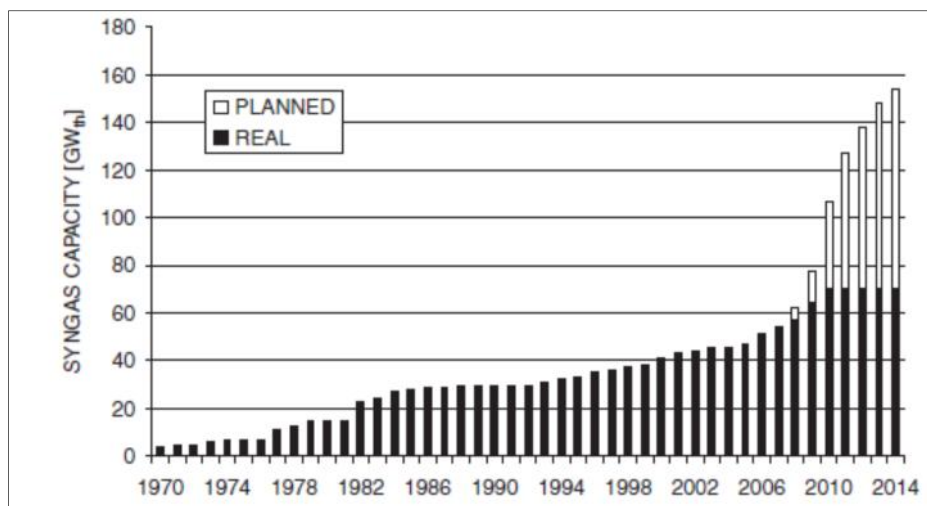


Figura 1 – Capacità cumulativa dei processi di gassificazione nel mondo<sup>(1)</sup>.

Già nel 1993<sup>(2)</sup> risultò chiaro che le biomasse potevano avere un ruolo importante in quanto disponibili in grande quantità in ogni parte del mondo e durante tutto l'anno. Ciononostante l'impiego delle biomasse deve essere ancora migliorato, come era già evidente allora, passando dalle tradizionali applicazioni a bassa efficienza per i soli usi di riscaldamento a quelle ad alta efficienza per la produzione combinata di calore e potenza elettrica (CHP). Occorre infatti pensare che la gassificazione di biomassa trasforma un combustibile solido rinnovabile in un gas (syngas) che può essere usato per la produzione di elettricità e di calore in un moderno dispositivo di conversione, come una turbina o un motore a gas. Ciò permette di passare da un tradizionale ciclo a vapore a bassa efficienza, soprattutto se di piccola scala, ad un ciclo combinato con turbina a gas notoriamente a più

alta efficienza. In quest'ottica molti studi hanno dimostrato i vantaggi che la gassificazione comporta rispetto alla semplice combustione nei cicli di potenza<sup>(3)</sup>.

Per questo diversi Paesi, tra cui l'Italia, hanno sviluppato nel passato politiche di supporto al mercato dell'energia da fonti rinnovabili (FER: Fonti Energia Rinnovabile) incluse le biomasse<sup>(4-8)</sup>. E' in questi paesi, dove sono disponibili tali incentivi, che lo sviluppo della gassificazione da biomasse è divenuta pratica comune. In fig. 2 sono visualizzati i meccanismi di incentivazione per le fonti rinnovabili in Europa e cioè: tariffe incentivanti tal quali (FIT: *Feed in Tariff* e FIP: *Feed in Premium*), certificati verdi, e combinazione di tariffe incentivanti e certificati verdi (fonte GSE).

Dal 2000 ad oggi la Germania e la Spagna, seguite dall'Italia, hanno realizzato in termini assoluti la crescita più forte della produzione di energia elettrica da fonti rinnovabili rispetto agli altri membri dell'UE-15. Nel 2012, con 92 TWh, l'Italia ha raggiunto il terzo posto nella graduatoria dei paesi dell'UE-15 per produzione lorda di energia elettrica rinnovabile, dopo Germania e Svezia, superando la Spagna.

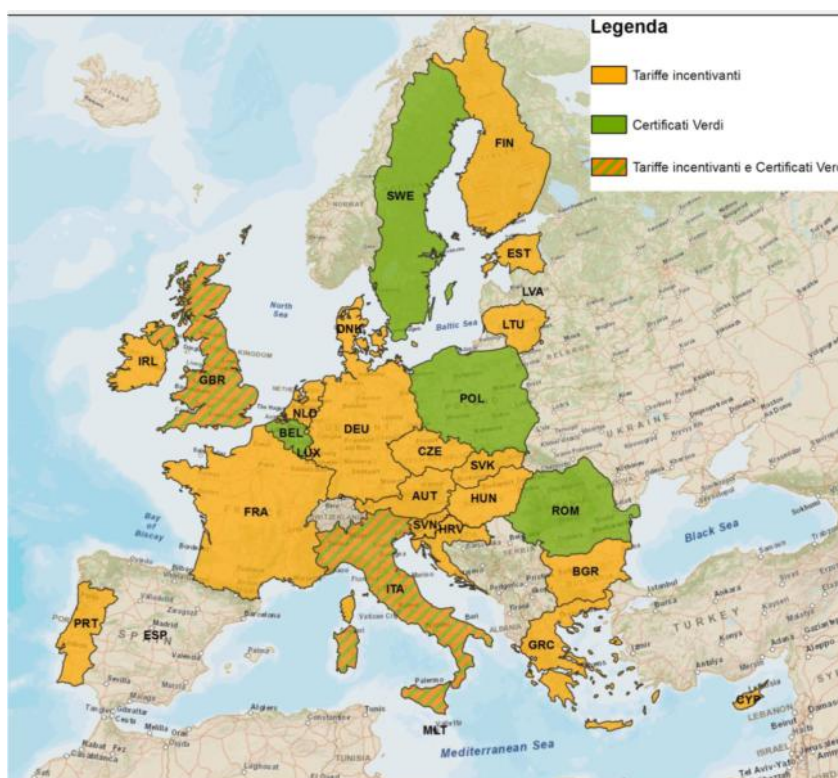


Figura 2 - Meccanismi incentivanti in Unione Europea al 31 dicembre 2012 (fonte GSE).

La politica UE in materia di energie rinnovabili, avviata nel 1997 con l'adozione del relativo Libro Bianco, è recente ed è mossa dalla necessità di ridurre le emissioni di CO<sub>2</sub> nel settore energetico e di rimediare alla crescente dipendenza dell'UE dall'importazione di combustibili fossili da regioni esterne instabili dal punto di vista politico.

L'attuale quadro normativo a livello europeo si basa sulla direttiva 2009/28/CE e sulla comunicazione della Commissione al Parlamento Europeo del 31 gennaio 2011. La direttiva è stata recepita in Italia con il D.L. n. 28 del 3 marzo 2011 che ha trovato attuazione nei D.M. del 5 e 6 luglio 2012. Tali decreti mirano ad allineare gli investimenti previsti in Italia per le fonti rinnovabili con gli standard europei. Con essi sono state introdotte nuove regole, attraverso la definizione di un nuovo sistema di incentivazione per gli impianti da fonti rinnovabili e impianti ibridi in esercizio a partire dal 1° gennaio 2013<sup>(9)</sup>. Per la produzione relativa all'anno 2012 (data dell'ultima statistica disponibile dal gestore GSE) i titolari di impianti a fonti rinnovabili possono avvalersi dei seguenti incentivi e/o servizi: Conto Energia, Certificati Verdi, Tariffa Onnicomprensiva, Ritiro Dedicato, Scambio sul Posto e sistema CIP6.

Tuttavia, più recentemente<sup>(9)</sup>, il supporto addizionale che aveva aperto nuovi mercati con lo scopo di sviluppare nuove tecnologie innovative più efficienti è stato ridotto o sta diventando meno attraente a causa delle politiche che si sono via via modificate e del declino delle economie in diversi Paesi. Dalla fine del 2012, in Italia non è più possibile accedere al meccanismo dei Certificati Verdi, ma gli impianti a fonti rinnovabili possono comunque usufruire delle tariffe incentivanti. 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 sia quello di premiare maggiormente l'utilizzo di sottoprodotti, come ad esempio gli scarti di produzione, rispetto all'uso di prodotti primari quali la biomassa vergine. Gli incrementi registrati vanno da un minimo del 10 % ad un massimo di circa il 18 % differenziandosi al variare della fonte considerata.

Oltre alle tariffe incentivanti di 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<sup>(9)</sup>.

Inoltre molti degli impianti che sfruttano le biomasse non sono in rete, ma producono elettricità ed energia termica per attività sul campo, principalmente nell'industria dei prodotti forestali, utilizzando a volte la combustione diretta in caldaie tradizionali. Per questi impianti, ma a maggior ragione per quelli connessi alla rete, la competizione tra i combustibili fossili e la deregolamentazione tra i produttori dell'industria elettrica hanno portato alla chiusura di diversi impianti di potenza da biomasse<sup>(10)</sup>. Ciononostante, in Europa i programmi di gassificazione di biomasse sono proseguiti dando maggiore enfasi agli impianti di piccola taglia per applicazioni in ambito rurale<sup>(10,11)</sup>.

Un gran numero di università, istituti di ricerca e industrie operano nel campo delle tecnologie di gassificazione. La ricerca è essenzialmente indirizzata allo sviluppo dei gassificatori stessi (a 2 o 3 stadi) in funzione della materia prima disponibile, alla migliore conoscenza e comprensione del processo di gassificazione per i differenti tipi di combustibili e al processo di pulizia e trattamento dei syngas in uscita dai gassificatori. Infatti va tenuto presente che il processo di gassificazione può produrre gas a diversa

qualità, sia a basso che a medio potere calorifico rispetto al gas naturale, così come la conversione o la rimozione dei differenti tar (Topping Atmospheric Residue) sono necessarie per l'uso del syngas in turbine a gas e nei motori. Per questo diversi tipi di processi di trattamento e purificazione del syngas sono stati sviluppati e provati anche in merito alla necessità di riduzione dell'ammoniaca in conseguenza delle restrizioni sulle emissioni degli NO<sub>x</sub>.

La definizione e la progettazione ottimale di un gassificatore, per convertire una data materia prima in un syngas di caratteristiche desiderate, richiede una dettagliata caratterizzazione dei processi ed una buona conoscenza dei meccanismi fisici e chimici che avvengono in un gassificatore. La maggiore parte degli studi sperimentali si sono focalizzati tradizionalmente sui processi di gassificazione del carbone, anche se recentemente è stata investigata anche la gassificazione di biomasse<sup>(12-15)</sup>. Esiste quindi una gran varietà di meccanismi di reazione proposti e di rappresentazioni cinetiche usate per correlare i dati sperimentali. Molte delle diversità sono legate ai diversi metodi di misura adottati. In pratica è difficile misurare accuratamente la temperatura e la massa delle particelle presenti in un gassificatore reale in funzione del tempo, del flusso o della composizione e presenza di sostanze volatili. Per questo le cinetiche di gassificazione (inclusa la pirolisi) di sostanze carboniose è ancora oggetto di studio e di discussione, mentre i modelli di cinetica esistenti sono di limitato valore nella progettazione dei gassificatori commerciali<sup>(16,17)</sup>.

Come conseguenza di un esteso lavoro di R&S condotto negli anni passati e tuttora in corso, un gran numero di società nel mondo commercializzano sistemi basati sul principio della gassificazione<sup>(10)</sup>. Molti di questi sono ottimizzati per specifici rifiuti (tra cui le biomasse) o per particolare gamma delle condizioni di produzione dell'energia. Inoltre essi variano ampiamente per il grado con cui sono stati sperimentati operativamente. Per questo, sebbene numerosi impianti pilota siano stati realizzati nel mondo, solitamente installati presso università o in specifiche industrie, le relative informazioni ed esperienze riguardanti più direttamente il loro sviluppo e commercializzazione sono piuttosto scarse, nonostante esistano un gran numero di lavori specifici pubblicati in letteratura.

Scopo di questa tesi è quindi quello di studiare e valutare il processo di gassificazione delle biomasse con particolare riferimento al cippato di legno. Lo studio prevede l'analisi dei diversi tipi di gassificatori esistenti con lo scopo di scegliere la tipologia più adatta al caso in esame. Si tratta quindi di definire e simulare un sistema integrato di gassificazione di biomassa, costituita da cippato di legno, per la produzione di syngas adatto per essere alimentato ad una turbina a gas i cui scarichi possano essere inviati ad un ciclo Rankine organico (ORC). Vengono anche discussi alcuni aspetti tecnici per la definizione di un tale sistema integrato, tenendo presente che la turbina a gas OP16 di OPRA e il ciclo ORC di Turboden sono già definiti e ben commercializzati.



## 2 Principi della gassificazione

### 2.1 Generalità

I processi di conversione termica sono i metodi più affermati per generare energia dai rifiuti, e quindi dalle biomasse, anche se la digestione anaerobica è un'alternativa che non viene qui considerata in quanto esula dallo scopo di tesi.

I processi di conversione termica possono essere divisi in tre differenti categorie: combustione, gassificazione e pirolisi, essendo ogni processo dipendente dalla concentrazione d'ossigeno utilizzata, come rappresentato nello schema sottostante (fig. 3).

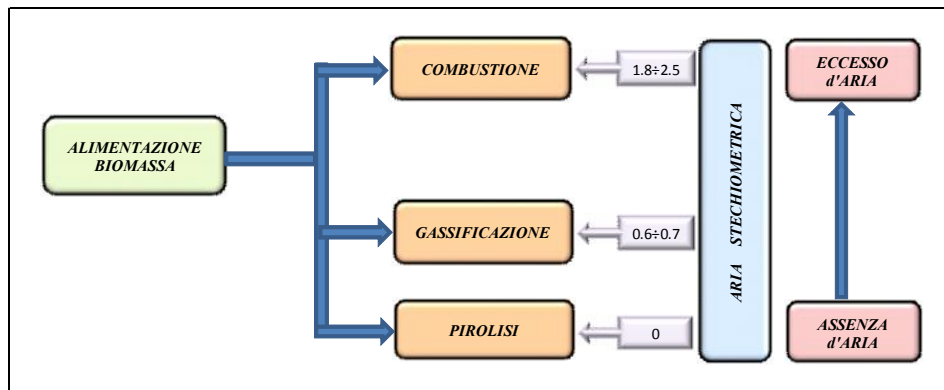


Figura 3 – Schema dei processi di conversione termica.

La gassificazione offre una serie di vantaggi rispetto alla combustione tradizionale effettuata in eccesso d'ossigeno in quanto trasforma circa l'80 % dell'energia chimica del combustibile solido in energia chimica in fase gas (syngas). Il syngas può quindi essere più utilmente impiegato in diverse applicazioni che vanno dalle caldaie a vapore ai motori e turbine a gas per la produzione di calore ed elettricità con efficienza potenzialmente maggiore. Anche gli scarti di raffineria o prodotti che non hanno più un valore significativo di mercato, come il pet-coke e gli olii pesanti, possono essere utilmente gassificati in impianti definiti di tri-generazione in quanto producono idrogeno, potenza e vapore per l'uso in raffineria stessa<sup>(18÷20)</sup>.

I processi di pirolisi convenzionali a bassa temperatura ottengono invece essenzialmente un prodotto liquido (bio-oil) e quantità minori di syngas e char. Molte attività di ricerca sono state intraprese per sviluppare sistemi di pirolisi in grado di produrre bio-oil da utilizzare in raffinerie allo scopo di ottenere diversi prodotti chimici. Poiché lo scopo di questo lavoro riguarda la gassificazione di biomassa, e più specificatamente di cippato di legno, da integrare in un sistema di produzione di energia elettrica, i processi di pirolisi

non saranno ulteriormente trattati salvo quegli aspetti propriamente legati ai primi stadi della gassificazione (v. punti 4.3.2 e 4.5).

Anche se nel mondo esistono molti impianti di combustione e co-combustione di combustibili fossili e biomasse, la gassificazione è un processo caratterizzato da una più grande flessibilità nell'utilizzo delle biomasse<sup>(21)</sup> in quanto consente anche un maggiore controllo nell'uso del syngas stesso. Infatti, oltre che permettere ad un impianto di potenza di sostituire parte dei combustibili fossili bruciati, con il syngas si ottiene anche un minore rischio di corrosione e sporcamento, fenomeni che avvengono quando si bruciano direttamente le biomasse. Questo perché sostanze indesiderabili, come i composti solforati e le ceneri, possono essere rimossi dal syngas dopo la gassificazione.

Attualmente i paesi scandinavi sono all'avanguardia nell'installazione di sistemi di gassificazione di biomasse con Foster & Wheeler (Finlandia) e Babcock & Wilcox Volund (Danimarca) fornitori chiave di sistemi su larga scala di gassificazione e combustione di biomasse<sup>(11)</sup>. Ciò è dovuto essenzialmente all'abbondanza di legno che caratterizza tali paesi sia per le attività di forestazione che per quelle di produzione della carta. Normalmente i più grossi impianti producono energia elettrica e calore, mentre i più piccoli sono collegati a reti di teleriscaldamento. Il mercato delle biomasse sembra in espansione anche in altri paesi, quali Austria, Germania e Olanda<sup>(2,3)</sup>. Le ragioni sono dovute non solo al desiderio di aumentare l'uso delle energie alternative, per ovvi motivi ambientali, ma anche per diversificare le fonti di combustibili importati che impattano in qualche modo la sicurezza nazionale dei vari Paesi.

La gassificazione è quindi un processo termico che coinvolge la combustione parziale di una porzione di combustibile solido nel reattore usando calore, pressione e agenti gassificanti (aria, ossigeno puro, aria arricchita con ossigeno o vapore) per convertire in forma gassosa la maggior parte del carbonio presente nella materia prima lasciando un residuo inerte (char e cenere). Il contenuto energetico del combustibile è di conseguenza trasferito in fase gas come energia chimica che può essere utilizzata per generare potenza e/o calore. La fig. 4 mostra la schematizzazione di un processo integrato di gassificazione.

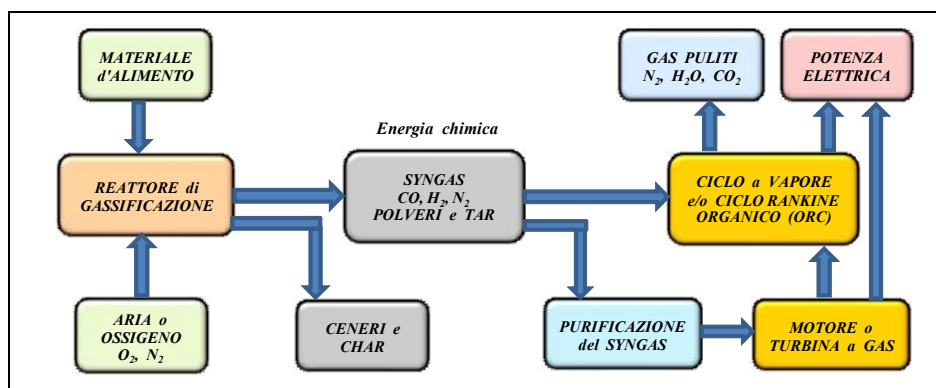


Figura 4 – Schema di un processo integrato di gassificazione.

Le diverse tecnologie di gassificazione differiscono in molti aspetti, ma hanno in comune quattro fattori ingegneristici chiave: l'ambiente del reattore di gassificazione, il tipo di reattore, il riscaldamento interno o esterno e la temperatura d'esercizio. I processi di gassificazione operano a temperature relativamente alte, tipicamente a 900÷1100 °C con aria e 1000÷1400 °C con ossigeno. La gassificazione con aria è ovviamente la più economica, ma produce un syngas con potere calorifico relativamente basso rispetto a quello del gas naturale (~37 MJ/Nm<sup>3</sup>) in quanto contiene sino al 60 % d'azoto; in questo caso il potere calorifico del syngas è solitamente pari a 4÷6 MJ/Nm<sup>3</sup>. La gassificazione con ossigeno invece produce un syngas di qualità migliore caratterizzato da un potere calorifico di 10÷18 MJ/Nm<sup>3</sup>, ma naturalmente richiede la fornitura di ossigeno puro (~ 95 %) con dispendio di maggior energia. I pro e contro all'uso dell'ossigeno, dal punto di vista tecnico-economico, sono diversi e complessi e richiedono di essere considerati di volta in volta sulla base del singolo progetto.

Il syngas contiene tipicamente ossido di carbonio (CO), idrogeno (H<sub>2</sub>) e metano (CH<sub>4</sub>), in concentrazioni che sono funzione del tipo di reattore e dei reattivi non convertiti come il carbonio, le ceneri minerali, il biossido di carbonio (CO<sub>2</sub>) e l'azoto (N<sub>2</sub>), quest'ultimo presente in quantità se la gassificazione utilizza aria come comburente. In aggiunta va considerato che altre sostanze (tar) organiche e inorganiche vengono prodotte o rilasciate nel processo di gassificazione e normalmente richiedono la purificazione del syngas prima che questo possa essere utilizzato<sup>(10,11)</sup>.

## 2.2 Tipi di gassificatori

I vari tipi di reattore che sono stati usati per la gassificazione sono classificati secondo il tipo di contatto tra fase solida e gassosa e sono riassunti in tab. 1. Solo alcuni di essi hanno raggiunto la piena commercializzazione, in particolare il letto fisso (sia in versione updraft che downdraft) e quello fluido (bollente o circolante). Esistono anche i gassificatori a letto trascinato, ma questi richiedono una pezzatura del combustibile alimentato così fine che difficilmente può essere ottenuta da materiali a contenuto fibroso come il legno e simili. Tale tecnologia non viene quindi presa in considerazione.

Il gassificatore updraft è impiegato principalmente per applicazioni di media scala, mentre il downdraft per quelle a medio-bassa; i letti bollenti (BFB) sono invece utilizzati tipicamente per sistemi di media-piccola scala e i circolanti (CFB) per i grossi impianti.

La fig. 5 seguente mostra schematicamente i diversi tipi di gassificatori sopra menzionati.

I vantaggi e gli svantaggi dei differenti reattori di gassificazione sono riassunti in tab. 2. Come si può notare il trascinamento del tar, uno dei maggiori aspetti tecnici per i gassificatori di biomasse, è di minore impatto per i gassificatori a letto fisso tipo downdraft, mentre quelli updraft sono caratterizzati da una più alta concentrazione di tar.

Tabella 1 – Tipi di gassificatori e modalità di contatto tra fase solida e gassosa<sup>(11)</sup>.

Tipo di reattore	Modalità di contatto
<b>LETTO FISSO</b> Dwindraft Updraft Equi corrente Contro corrente Corrente trasversale	solido e gas muovono verso il basso, cioè in equi corrente solido verso il basso e gas verso l'alto, cioè in contro corrente solido e gas nella stessa direzione, cioè dwindraft, ma anche verso l'alto solido e gas in direzioni opposte, cioè updraft, ma anche rovesciato solido verso il basso e gas in orizzontale
<b>LETTO FLUIDO</b> Letto bollente Letto circolante Letto trascinato  Doppio reattore	velocità del gas relativamente bassa, solido inerte rimane nel reattore solido inerte purificato, separato e ricircolato solitamente non c'è solido inerte, ma una più alta velocità del gas, può funzionare come reattore a cicloni gassificazione a vapore e/o pirolisi nel 1° reattore, char trasferito nel 2° reattore dove è combusto per riscaldare il mezzo fluidificante per la ricircolazione. Di solito un letto bollente è usato come combustore
<b>LETTO MOBILE</b>	Trasporto meccanico del solido tipicamente in orizzontale. E' usato di solito per processi a più basse temperature come la pirolisi

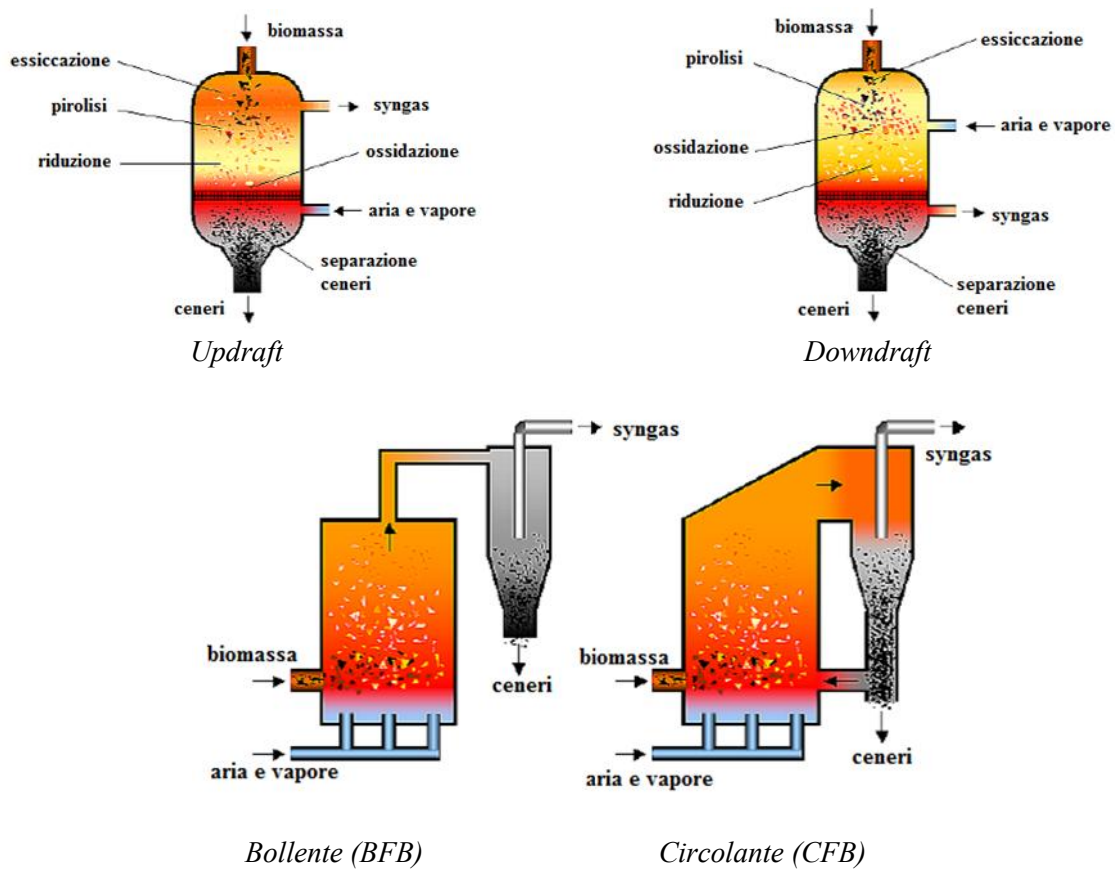


Figura 5 – Schemi di gassificatori a letto fisso (sopra) e a letto fluido (sotto).

Tabella 2 – Vantaggi e svantaggi dei diversi tipi di gassificatori<sup>(11)</sup>.

Gassificatore	Vantaggi	Svantaggi
Downdraft	Alta conversione del carbonio Bassa produzione di tar Basso trascinamento di ceneri Alto tempo di residenza dei solidi Semplice costruzione Brevi tempi d'avviamento	Limitato potenziale di scala verso l'alto Richiede dimensione uniforme alimento Formazione di slag sulla griglia Richiede combustibili secchi Scarsa capacità di turn down
Updraft	Alta efficienza termica Minore sensibilità alla pezzatura Alta umidità alimento, anche 50% Nessun problema di scala verso l'alto	Alto contenuto di tar nel syngas Energia nel tar >20% Più bassa produzione di H <sub>2</sub> e CO Richiesto cracking catalitico del tar Tempi di avvio più lunghi
Letto fluido bollente	Buon contatto e mixing solido-gas Alto potere calorifico specifico Buon controllo della temperatura Accetta varie qualità alimento Buon turn down Facilità d'avvio ed arresto	Perdita di carbonio nelle ceneri Richiede pre-trattamento dell'alimento Limitazioni nella scala
Letto fluido circolante	Come per il bollente Può essere progettato per grosse dimensioni	Come per il bollente eccetto per i problemi di scala
Letto flusso trascinato	Syngas esente da tar Basso contenuto CH <sub>4</sub> in syngas Alto grado di conversione	Scorificazione delle ceneri Perdita di carbonio con le ceneri Riduzione dimensioni alimento Sospensione in acqua dell'alimento Scarso contatto solido-gas Esercizio in pressione Problemi di sicurezza

Tuttavia i downdraft presentano problemi significativi per sistemi con alimentazione maggiore di 1 t/h (circa 1 MW<sub>el</sub>) e sembrano quindi più adatti per gli impianti di piccole dimensioni, tenuto conto anche che richiedono un flusso d'alimento più uniforme con conseguente probabile necessità di uno stadio di pre-trattamento specifico della biomassa.

I gassificatori updraft appaiono invece meno sensibili all'influenza della pezzatura e dell'umidità dell'alimento e possono essere più facilmente scalati verso l'alto.

Molti dei fornitori di grossi impianti<sup>(22)</sup> utilizzano la tecnologia dei letti fluidi in quanto sembra essere la più flessibile riguardo la qualità dell'alimento e la più prestante in termini di controllo della temperatura e di potere calorifico del syngas prodotto. Tuttavia tale tecnologia sembra meno adatta ai sistemi più piccoli.

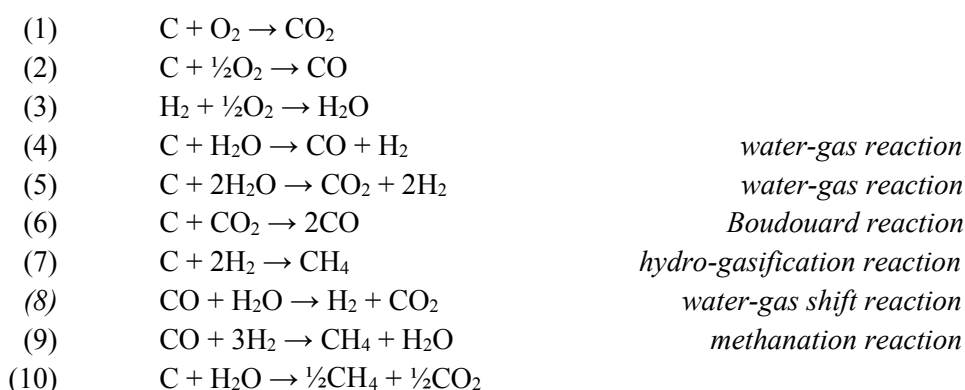
Ulteriori considerazioni, a carattere più specifico per l'applicazione in studio e utili per la scelta del gassificatore da simulare, sono riportate al punto 5.2.1 seguente a cui si rimanda.

## 2.3 Considerazioni stechiometriche

Quando un materiale carbonioso viene riscaldato, in modo diretto o indiretto, nelle condizioni sotto stechiometriche tipiche della gassificazione avvengono diversi processi fisici, chimici e termici, i quali possono verificarsi simultaneamente o sequenzialmente in funzione del tipo di reattore e della composizione della materia prima.

Inizialmente, all'aumentare della temperatura, l'acqua è il primo costituente che volatilizza dando luogo allo stadio di essiccazione che viene seguito dalla pirolisi. Durante quest'ultimo stadio gli idrocarburi leggeri volatili, ricchi d'idrogeno, si sviluppano e composti come tar, fenoli e idrocarburi gassosi vengono rilasciati. La materia prima si decompone quindi termicamente e produce, in ultima analisi, un residuo solido (char) e un gas (syngas). Il primo è costituito da materiale organico e inorganico a più alta concentrazione di carbonio e il secondo a più alto contenuto d'idrogeno rispetto all'alimento stesso.

La gassificazione è il risultato di reazioni chimiche tra il carbonio del char (C) e composti quali: vapore (H<sub>2</sub>O), biossido di carbonio (CO<sub>2</sub>) e idrogeno (H<sub>2</sub>), nonché tra i gas da loro risultanti. In funzione del processo di gassificazione, le reazioni che avvengono nel reattore comprendono:



La maggior parte dell'ossigeno iniettato nel gassificatore, sia come aria o come ossigeno puro (95%), viene consumato con le reazioni da (1) a (3) in modo da fornire il calore necessario per essiccare l'alimentazione in fase solida, rompere i legami chimici ed aumentare la temperatura del reattore consentendo che avvengano le reazioni da (4) a (9).

Le reazioni (4) e (5) sono quelle principali presenti nella gassificazione; sono endotermiche e sono favorite da alte temperature e basse pressioni.

La reazione di Boudouard (6) è anch'essa endotermica e in assenza di un catalizzatore, a pari temperatura, è molto più lenta di quella classica di combustione (1).

La reazione di idrogassificazione (7) è molto lenta eccetto che ad alte pressioni, mentre la (8) può essere importante se si desidera produrre idrogeno. Il rendimento ottimale in questo caso si ottiene a basse temperature (sino a 260 °C) in presenza di un catalizzatore, mentre la pressione non ha influenza sull'aumento della produzione d'idrogeno.

La reazione (9) di metanazione procede molto lentamente a basse temperature e in assenza di un catalizzatore, mentre la reazione (10) è relativamente neutra dal punto di vista termico indicando che la gassificazione potrebbe procedere con un piccolo apporto di calore anche se, senza catalizzatore, la formazione di metano risulterebbe di conseguenza lenta rispetto alle reazioni di base (4) e (5).

In funzione delle condizioni di gassificazione il char rimanente può o non può avere un potere calorifico residuo o contenere una quantità significativa di composti organici.

L'energia termica che attiva le reazioni di gassificazione deve essere fornita direttamente con la combustione di parte del char o dell'alimentazione secca e in certi casi delle sostanze volatili all'interno del gassificatore. In alternativa può essere fornita indirettamente con la combustione di parte dell'alimento, del char o del syngas fuori reattore e trasferendo il calore richiesto al gassificatore. Questo stadio di combustione, oltre al calore e ai tipici prodotti di combustione  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , genera ceneri, materiale inorganico non reattivo, che possono essere presenti come fase fusa sotto forma di scoria liquida che può successivamente venire risolidificata.

In base a quanto sopra riportato non è quindi difficile scrivere un certo numero di equazioni chimiche per rappresentare le diverse reazioni fisiche, chimiche e termiche che avvengono all'interno di un gassificatore. In teoria i processi di gassificazione possono essere progettati in modo tale che il calore rilasciato dalle reazioni esotermiche bilanci quello richiesto dalle reazioni endotermiche. In pratica però molte delle reazioni sopra scritte possono avvenire simultaneamente rendendo assai difficile prevedere la quantità e la qualità o composizione del syngas.

Le caratteristiche termodinamiche e d'equilibrio dei sistemi di gassificazione, se disponibili, potrebbero aiutare a determinare le condizioni per ottenere in modo ottimale il prodotto desiderato. Ciononostante la determinazione delle proprietà termodinamiche del materiale alimentato è molto difficile per la sua natura complessa e l'eterogeneità di tale materiale. Quindi le caratteristiche d'equilibrio dei sistemi di gassificazione sono normalmente stimati usando dati termodinamici, quali energie libere standard di formazione e/o le entalpie e entropie standard, relativi alla formazione di reagenti e prodotti puri per sistemi semplificati. Questi dati termodinamici sono già stati ampiamente determinati e raccolti in diverse tabulazioni e correlazioni a differenti valori di temperatura e pressione<sup>(12,23,24)</sup>. Da questi lavori i dati d'equilibrio per i prodotti di maggiore interesse indicherebbero che:

- La formazione di  $\text{CH}_4$  diminuisce all'aumentare della temperatura e al diminuire della pressione
- $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$  aumentano con l'aumentare della temperatura e con la diminuzione della pressione; la loro massima concentrazione può essere ottenuta a pressione atmosferica con temperature comprese nell'intervallo  $800\div 1000$  °C
- La concentrazione di  $\text{CO}_2$  aumenta all'aumentare della pressione e diminuisce bruscamente con l'aumento della temperatura

- La riduzione del rapporto  $O_2$ /vapore dei gas reagenti (o dei flussi in ingresso al reattore) aumenta la formazione di  $H_2$  e  $CH_4$ , mentre l'aumento di tale rapporto aumenta la formazione di  $CO$  e  $CO_2$ .

Di conseguenza la temperatura e la pressione del gassificatore possono essere controllate per massimizzare la concentrazione delle specie prodotte desiderate, quali  $CH_4$  o  $H_2$  e  $CO$ . Tuttavia, per determinare le condizioni operative ottimali di un gassificatore devono essere considerati anche altri fattori, quali la cinetica di gassificazione, gli effetti di eventuali catalizzatori e i meccanismi delle reazioni.

Oltre il tipo di agente gassificante utilizzato e le condizioni operative del gassificatore, altri fattori influenzano la composizione chimica, il potere calorifico e la destinazione finale del syngas prodotto. In particolare essi sono: la composizione dell'alimentazione (umidità e materie volatili), la preparazione, dimensione e distribuzione granulometrica delle particelle alimentate, la velocità di riscaldamento del reattore, temperatura e suo profilo nel reattore, il tempo di residenza e la configurazione geometrica dell'impianto.

In definitiva, per quanto riportato poco sopra si possono ottenere diversi tipi di syngas utilizzabili anche come combustibile in processi integrati. In particolare essi possono essere raggruppati in gas a:

- Basso potere calorifico ( $3,5 \div 10 \text{ MJ/Nm}^3$ )
- Medio potere calorifico ( $10 \div 20 \text{ MJ/Nm}^3$ )
- Alto potere calorifico ( $20 \div 35 \text{ MJ/Nm}^3$ )
- Gas sostituto di quello naturale SNG ( $>35 \text{ MJ/Nm}^3$ ).

## 2.4 Cinetiche di gassificazione

Come già riportato nell'introduzione, esiste in letteratura una grande varietà di meccanismi di reazione proposti e di rappresentazioni cinetiche usate per correlare i dati sperimentali ottenuti sia nel campo della gassificazione del carbone<sup>(12,13,22)</sup> sia più recentemente in quella delle biomasse<sup>(14,15,22,25)</sup>.

Sebbene molte di queste indagini assumano che il processo di gassificazione avvenga in due stadi (una pirolisi rapida seguita da una reazione lenta idrogeno-char) esistono delle differenze notevoli riguardo i meccanismi proposti e le rappresentazioni cinetiche usate per correlare i dati sperimentali. Molte di queste diversità sono legate al tipo di materia prima utilizzata, alle diverse condizioni sperimentali e alle differenze dei metodi di misura adottati. In pratica i dispositivi di laboratorio usati come le termo bilance o le muffole non rappresentano totalmente le condizioni operative presenti in un reattore di gassificazione. Pertanto è difficile misurare accuratamente la temperatura e la massa delle particelle presenti in un gassificatore reale in funzione del tempo, del flusso o della composizione e presenza di sostanze volatili.

Per questo le cinetiche di gassificazione (inclusa la pirolisi) di sostanze carboniose sono tuttora oggetto di studio e di discussione, mentre i modelli di cinetica esistenti risultano



ancora di valore limitato nella progettazione dei gassificatori commerciali<sup>(16,17)</sup>. Ciononostante è convinzione generale tra i diversi ricercatori che, rispetto al carbone, la biomassa sia più volatile, che il suo processo di gassificazione avvenga in condizioni meno severe e che il char risultante dalla pirolisi sia più reattivo.

Un aiuto a sviluppare nuovi modelli cinetici, che potrebbero essere più utili nella progettazione, può venire dall'uso di sofisticati strumenti computazionali<sup>(26,27)</sup> incluso i modelli probabilistici<sup>(16)</sup> (punto 6.1 seguente).

La fig. 6 mostra una sequenza delle reazioni di gassificazione generalmente accettate per il carbone e per le biomasse<sup>(12,17)</sup>.

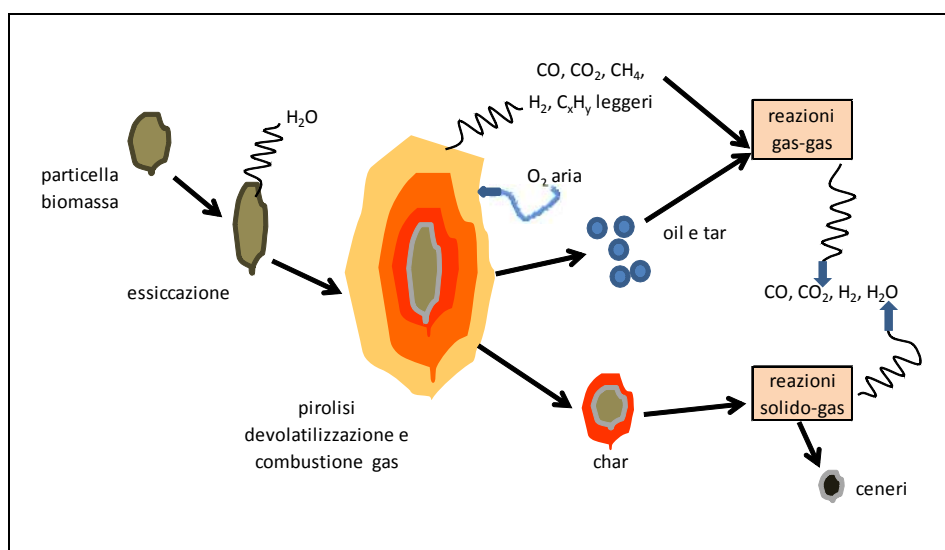


Figura 6 – Schematizzazione degli stadi di gassificazione per le particelle di biomassa.

Senza entrare in dettaglio, è sufficiente considerare che se il riscaldamento è veloce la particella solida è portata ad alta temperatura in breve tempo e quindi le reazioni solido-gas e gas-gas avvengono simultaneamente. Se invece la velocità di riscaldamento è lenta, la pirolisi della particella solida inizia a 250÷300 °C e la gassificazione dei volatili e del char a queste temperature è molto lenta. Conseguentemente la concentrazione di volatili cresce sino a che il gassificatore è riscaldato a temperature maggiori di 600 °C alle quali le reazioni di gassificazione del vapore sono avviate. In funzione della configurazione del gassificatore, i gas di pirolisi possono lasciare il reattore senza che le reazioni gas-gas possano avvenire in modo significativo.

I gassificatori a letto fluido e trascinato sono esempi di sistemi a riscaldamento veloce nei quali i volatili ed il char vengono gassificati contemporaneamente, mentre i gassificatori a letto mobile e fissi in controcorrente sono sistemi a riscaldamento lento nei quali una gassificazione significativa in fase gas-gas può non avvenire<sup>(10,11)</sup>.

I volatili possono anche reagire con l'ossigeno<sup>(28÷30)</sup>, a dare CO<sub>2</sub>, CO e H<sub>2</sub>O, e se c'è disponibilità d'ossigeno in eccesso (ad esempio nella zona di combustione di un

gassificatore a letto fisso con flusso in equi-corrente) la loro combustione avviene completamente, ciò che invece può non verificarsi in condizioni riducenti o nella zona di gassificazione.

Inoltre, a causa delle limitazioni nei processi di trasferimento di calore e di massa nelle reazioni solido-gas, le reazioni gas-gas risultano molto più rapide delle reazioni char-gas. Quindi le reazioni char o carbonio-gas, o quelle eterogenee di gassificazione, sono le più lente e controllano le reazioni globali di conversione nei processi di gassificazione sia del carbone che delle biomasse<sup>(31,32)</sup>. Queste reazioni char-gas sono la Boudouard (reazione (6) al punto precedente), le reazioni acqua-gas (4) e (5), quella di idrogassificazione (7) che è molto lenta a meno di alte pressioni e la reazione di metanazione (9) che è molto lenta in assenza di catalizzatore rispetto a quelle acqua-gas. Quindi si può senz'altro affermare che le reazioni di gassificazione predominanti sono quelle acqua-gas e la Boudouard.

## **2.5 Confronto tra le tecnologie di gassificazione e di combustione**

La gassificazione non è un processo di incenerimento o di combustione, ma piuttosto un processo di conversione che ottiene, da sostanze contenenti carbonio, prodotti più utili e maggiormente valorizzabili. Nella tab. 3 seguente vengono confrontate le caratteristiche generali delle tecnologie di combustione e di gassificazione. In particolare si può affermare che entrambi i processi trasformano i materiali in gas, ma mentre la combustione opera in eccesso di ossigeno la gassificazione avviene con una limitata quantità di comburente. Inoltre gli obiettivi della combustione sono la distruzione termica del materiale per generare calore, in contrasto con quelli della gassificazione che converte il materiale in prodotti intermedi più utili e di minore impatto ambientale che possono essere usati per differenti scopi quali la produzione di energia, di combustibili o di prodotti chimici diversi. Senza entrare nel dettaglio dei diversi aspetti già riassunti in tabella, occorre tenere presente che i residui solidi dei processi di combustione e gassificazione sono alquanto differenti. Il char è il principale residuo solido nel caso della gassificazione a bassa temperatura. Esso consiste di carbonio non reagito e dei composti di natura minerale (ceneri) contenuti nell'alimentazione. Nel caso della gassificazione ad alta temperatura il residuo solido è materiale simile al vetro, detto slag, costituito dai componenti inorganici dell'alimentazione che non sono volatilizzati e che fondono a causa dell'alta temperatura presente nel reattore. Queste sostanze non sono considerate pericolose e vengono riutilizzate ad esempio come materiale di costruzione.

Il principale residuo solido per i processi di combustione sono invece le ceneri pesanti estratte dal fondo delle caldaie. Sono costituite da minerali presenti nell'alimentazione e da quantità residue di carbonio non reagito. A causa delle loro proprietà di lisciviazione, le ceneri dei processi di combustione di molte sostanze vengono considerate come materiale pericoloso e di conseguenza deve essere trattato prima di essere conferito in discarica. Un'eccezione è costituita dalle ceneri pesanti da biomassa.

Tabella 3 – Confronto tra le tecnologie di combustione e di gassificazione<sup>(11)</sup>.

	Gassificazione	Combustione
Scopo	Formazione di prodotti utili e valorizzabili da materiali a basso valore o da rifiuti	Produzione calore o distruzione di materiale di scarto
Tipo di processo	Conversione termica e chimica in assenza o con concentrazioni limitate d'ossigeno	Combustione completa in eccesso d'ossigeno (aria)
Composizione syngas grezzo	H <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> S, NH <sub>3</sub> tar e particolato	CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> e particolato
Purificazione gas e/o fumi	Trattamento a pressione atmosferica o alta in funzione del tipo di gassificatore  Syngas purificato usato per produzione di potenza, combustibile, sostanze chimiche  Recupero dello zolfo nel combustibile come zolfo elementare o acido solforico  Syngas pulito costituito principalmente da H <sub>2</sub> , CO e CH <sub>4</sub>	Trattamento fumi a pressione atmosferica  Fumi trattati emessi in atmosfera  Tutto lo zolfo nel combustibile è convertito a SO <sub>2</sub> che deve essere rimossa prima del conferimento  Fumi puliti costituiti principalmente da CO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> O
Prodotti solidi secondari	Char o slag	Ceneri pesanti
Gestione ceneri, char o slag	Char prodotto a bassa temperatura può essere venduto come combustibile  Processi ad alta temperatura producono slag non dannoso e senza lisciviazione, adatto come materiale di costruzione in particolare di strade  Particolato fine riciclato al gassificatore; in alcuni casi può essere usato per recuperare metalli valorizzabili sul mercato	Ceneri volanti e pesanti sono raccolte, trattate e conferite in discarica, in molti casi come materiale dannoso alla salute
Temperatura	700÷1500 °C in funzione del gassificatore	800÷1000 °C
Pressione	Da atmosferica ad alti valori	Atmosferica

Da un punto di vista ambientale la gassificazione offre diversi vantaggi rispetto alla combustione di sostanze solide, oli pesanti e residui carboniosi sia di tipo domestico sia industriale. Innanzitutto le emissioni di ossidi d'azoto e di zolfo, precursori delle piogge acide, e di particolato sono ridotte di molto nel caso della gassificazione a causa del trattamento di pulizia del syngas. Di conseguenza, nel caso di utilizzo del syngas come combustibile per una turbina a gas o per una caldaia tradizionale di un ciclo a vapore, utilizzate per produrre energia elettrica, le emissioni di tali sostanze sono ridotte di molto, anche di uno o due ordini di grandezza<sup>(33)</sup>, mentre la concentrazione residua di particolato è tale da soddisfare le specifiche dei costruttori delle turbine a gas (punto 4.5.1 e tab. 12).

Un secondo vantaggio della gassificazione è che sostanze altamente tossiche e cancerogene come furani e diossine non si formano durante il processo<sup>(34)</sup>. Ciò è dovuto al fatto che la mancanza d'ossigeno nell'ambiente riducente del gassificatore inibisce la formazione di

cloro libero, e limita la clorazione di ogni composto precursore delle sostanze nocive, mentre l'alta temperatura d'esercizio del gassificatore distrugge effettivamente ogni sostanza precursore contenuta nell'alimentazione<sup>(35)</sup>. Inoltre, se il syngas è bruciato in una turbina a gas dove è presente un eccesso d'ossigeno, l'alta temperatura di combustione non favorisce la formazione di cloro libero. In queste condizioni non avviene nemmeno la formazione di furani e diossine in post combustione in quanto il particolato associato alla formazione di tali sostanze nocive è in concentrazione molto bassa nei fumi della post combustione stessa.

Nel caso della combustione tradizionale invece è normalmente accettato che diossine e furani siano sottoprodotti dei processi di combustione e di incenerimento, soprattutto di rifiuti domestici e materiale sanitario<sup>(36)</sup>. Infatti sia nei processi di combustione che nei fumi (particolato delle ceneri volanti) sono presenti composti che fungono da precursori delle sostanze nocive, cloro libero, carbonio incombusto e sali di rame<sup>(34)</sup>.

Infine esistono veramente pochi dati riguardanti la concentrazione di composti organici volatili, semi-volatili (SVOC) e idrocarburi policiclici aromatici (PAH) legati ai processi di gassificazione. In ogni caso i pochi dati disponibili indicano che tali sostanze non sono rilevabili o sono presenti in concentrazioni bassissime, a livello di ppb o meno<sup>(37)</sup>.

## **3 Biomasse: il cippato di legno come alimento**

### **3.1 Generalità**

Come già riportato al punto precedente, le caratteristiche fisiche, chimiche e termodinamiche delle biomasse variano ampiamente. Questa differenza può verificarsi anche tra diversi campioni che nominalmente dovrebbero costituire la stessa sostanza. Differenze notevoli esistono anche per materiali della stessa natura, ma provenienti da aree diverse, soprattutto se si tratta di prodotti di scarto.

Il cippato di legno, che è il materiale di riferimento per questo studio, non fa differenza a questa realtà e quindi la diversa qualità che caratterizza lo stesso materiale rende talvolta difficile identificare una sua composizione tipica, necessaria quando si voglia progettare un impianto di gassificazione reale. Si è di conseguenza costretti a basare la progettazione su valori possibili e su intervalli probabili entro cui si identificano i vari componenti e le caratteristiche del materiale che costituisce l'alimentazione.

Nel caso del cippato di legno, il legno può essere classificato come duro o molle essendo le due tipologie caratterizzate da valori significativamente diversi del potere calorifico e delle proprietà chimiche e fisiche. Ad esempio l'adeguatezza del materiale per la gassificazione, allo scopo di produrre energia, dipende molto dal suo contenuto di umidità e in minore grado dal suo potere calorifico. Poiché all'aumentare dell'umidità contenuta nel materiale grezzo diminuisce l'efficienza del processo di conversione termica, può essere necessario prevedere un processo di pretrattamento in modo da ridurre l'umidità a valori tipici e desiderati che nel caso della gassificazione sono del 10÷20 %. Tuttavia, ciò potrebbe richiedere un consumo di energia maggiore di quanto sarebbe strettamente necessario per ridurre l'umidità a tali valori in quanto il cippato di legno potrebbe riacquisire, dopo il pretrattamento, una certa quantità d'acqua per semplice esposizione all'atmosfera esterna calda e umida.

### **3.2 Caratteristiche e struttura**

Senza entrare nel dettaglio per trattare la diversa tipologia delle biomasse, le loro caratteristiche e le loro proprietà<sup>(38,39)</sup>, è possibile classificarle come riportato nella seguente tab. 4 in cui le biomasse sono raggruppate come materiale naturale o di scarto<sup>(40)</sup>. Il cippato di legno fa parte del primo gruppo, cioè delle biomasse che derivano direttamente dalle piante la cui struttura è costituita essenzialmente da carboidrati e lignina. La composizione del legno include anche componenti inorganici che nella conversione termica o nella combustione costituiscono le ceneri.

Il legno è formato da celle che si sviluppano in parallelo le une alle altre; hanno forma diversa, ma generalmente sono corte ed orientate longitudinalmente. Le celle che trasportano la linfa sono note come fibre o tracheidi. Le loro dimensioni medie sono di circa 1 mm per il legno duro e tipicamente 3÷8 mm per quello molle<sup>(41)</sup>. Le tracheidi sono

sottili ed hanno, ad esempio, un diametro medio di soli 33  $\mu\text{m}$  per il legno molle. Le celle tracheidi sono costituite da una parete primaria esterna e da una secondaria più interna. Quest'ultima è formata da tre strati in cui la distribuzione di cellulosa, emicellulosa e lignina è mostrata in fig. 7<sup>(40)</sup>. Quest'ultime sostanze sono i tre costituenti principali del legno, e la loro concentrazione varia con il tipo di pianta, come è mostrato in tab. 5<sup>(39)</sup>.

Tabella 4 – Classificazione di principali gruppi di biomasse secondo la loro provenienza.

PROVENIENZA	BIOMASSE	TIPOLOGIA
Risorse naturali	Terrestri	Alberi, Vegetali Coltivazioni energetiche Raccolti vari
	Acquatiche	Alghe Piante acquatiche
Materiali di scarto	Residui forestali	Corteccie, Foglie Residui di potatura, espunti paglie
	Scarti solidi dell'agricoltura	Deiezioni/reflui zootecnici Sottoprodotti macellazione Pula, culmi
	Scarti industriali	Legname da demolizioni Segatura, trucioli, Pallet Scarti ortofrutticoli Oli esausti, grassi
	Residui solidi municipali	Residui solidi urbani (RSU) Acque reflue Gas da discariche

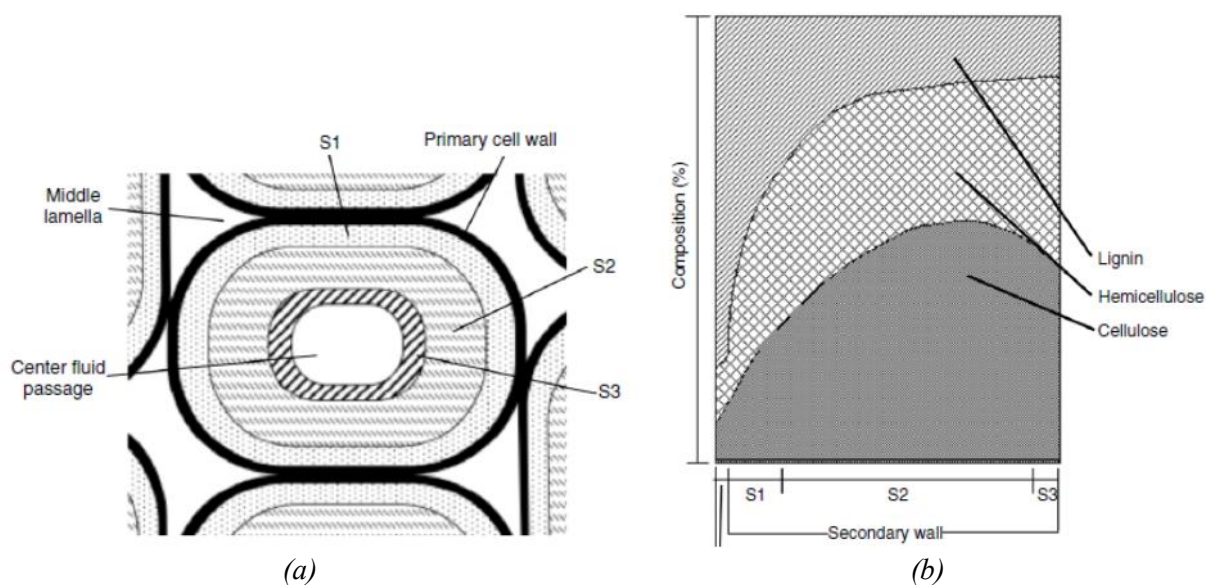


Figura 7 – Schematizzazione degli strati di una cella di legno (a) e distribuzione di cellulosa, emicellulosa e lignina nelle pareti della cella (b)<sup>(40)</sup>.

Tabella 5 – Composizione dei legni di alcune piante<sup>(39)</sup>.

	Lignina (%)	Cellulosa (%)	Emicellulosa (%)
Ceduo	18 ÷ 25	40 ÷ 44	15 ÷ 35
Conifera	25 ÷ 35	40 ÷ 44	20 ÷ 32
Salice	25	50	19
Larice	35	26	27

Le fibre di cellulosa sono costituite essenzialmente da carboidrati<sup>(24)</sup> e rappresentano generalmente il 40÷45 % in peso secco per molte piante; sono lunghe catene polimeriche, ad alto grado di polimerizzazione e grosso peso molecolare, la cui formula grezza è  $(C_6H_{10}O_5)_n$ .

L'emicellulosa è un altro costituente delle celle delle piante, con struttura amorfa e di scarsa resistenza meccanica al contrario della struttura cristallina della cellulosa. E' un gruppo di carboidrati con struttura a catene ramificate e basso grado di polimerizzazione<sup>(24)</sup>. Può essere rappresentata dalla formula generica  $(C_5H_8O_4)_n$  e presenta composizioni e strutture diverse per le differenti biomasse. L'emicellulosa tende a produrre più gas e meno tar rispetto alla cellulosa<sup>(42)</sup> e rappresenta, per la maggior parte dei legni, circa il 20÷30 % in peso secco.

Infine la lignina è un polimero di fenilpropano altamente ramificato<sup>(43)</sup> ed è seconda solo alla cellulosa come sostanza (polimero organico) maggiormente presente sulla terra. Le unità monomeriche dominanti nel polimero sono gli anelli benzenici. La lignina ha la funzione di cementare le fibre adiacenti di cellulosa. Un legno duro contiene tipicamente il 18÷25 % in peso secco di questa sostanza, mentre un legno molle il 25÷35 %.

### 3.3 Classificazione

La classificazione è un mezzo importante per stimare le proprietà delle sostanze. In questo modo una sostanza che appartenga ad uno stesso gruppo mostra comportamenti simili indipendentemente dal tipo e dalla sua origine. Conoscere quindi come venga classificato il cippato di legno da destinare alla gassificazione permette di stimare il suo potenziale di conversione termochimica, note le proprietà del gruppo di appartenenza.

Esistono tre metodi di classificazione basati sulla composizione chimica, applicabili anche al cippato di legno, e cioè: i rapporti atomici, il rapporto dei costituenti ligneo-cellulosa e il diagramma ternario.

La classificazione in base ai rapporti atomici aiuta a capire, tra l'altro, anche il potere calorifico di un generico combustibile. Ad esempio il potere calorifico superiore (PCS) di una biomassa diminuisce (da 38 a 15 MJ/kg) all'aumentare del rapporto O/C (da 0,1 a 0,7). Anche l'aumento del rapporto H/C diminuisce l'effettivo potere calorifico della biomassa.

La fig. 8 riporta, come esempio e secondo il diagramma di van Krevelen, alcuni campioni di lignina, legno e altre biomasse in funzione dei loro rapporti H/C e O/C. Tra tutti i combustibili a contenuto idrocarburico, la biomassa ha il più alto contenuto d'ossigeno

che, sfortunatamente, non dà un contributo al suo potere calorifico. L'alta percentuale di ossigeno e idrogeno della biomassa è legata rispettivamente ad alti tenori di volatili e alla produzione di liquidi nel corso della sua conversione termochimica. In questo processo la gran quantità d'ossigeno consuma una parte dell'idrogeno della biomassa formando acqua che è un prodotto indesiderato nella gassificazione; quindi l'alto rapporto H/C non si traduce in definitiva in un'alta produzione di syngas.

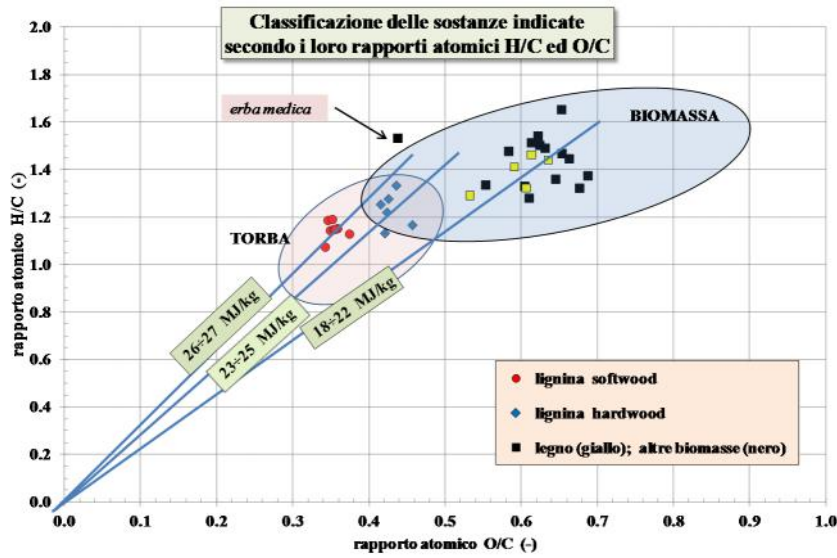


Figura 8 – Classificazione di alcuni campioni di lignina, legno e altre biomasse in funzione dei loro rapporti H/C e O/C.

Una biomassa può anche essere classificata in base al suo contenuto di cellulosa, emicellulosa e lignina. Ad esempio è possibile predire il comportamento del cippato di legno durante la fase di pirolisi in base a questi componenti. La fig. 9<sup>(44)</sup> mostra la situazione relativa a diverse sostanze. Nonostante una certa dispersione dei dati si può intravedere una proporzionalità tra i due rapporti indicati.

Infine, sebbene i diagrammi ternari (fig. 10)<sup>(40,45)</sup> non siano propriamente degli strumenti per la classificazione delle biomasse, sono comunque utili per rappresentare i loro processi di conversione. In figura la posizione delle biomasse risulta più spostata, rispetto ad un combustibile fossile tradizionale quale il carbone, verso l'ossigeno e l'idrogeno essendo più ricca di tali elementi. Il diagramma può anche mostrare l'evoluzione di una sostanza in funzione di quale componente venga ridotto in concentrazione. Ad esempio il char da biomassa sottoposta a conversione termica si posizionerà più verso il carbonio a mano a mano che perde idrogeno e/o ossigeno. In questo caso ci si attende che la pirolisi lenta (cap. 4.3.2) si sposti verso il carbonio per formazione di char solido, mentre la pirolisi veloce si muova verso l'idrogeno e lontano dall'ossigeno con una più alta produzione di fase liquida. Allo stesso modo la gassificazione con ossigeno muove il gas prodotto verso



l'ossigeno, mentre l'uso di vapore come agente gassificante sposta il prodotto lontano dall'angolo del carbonio.

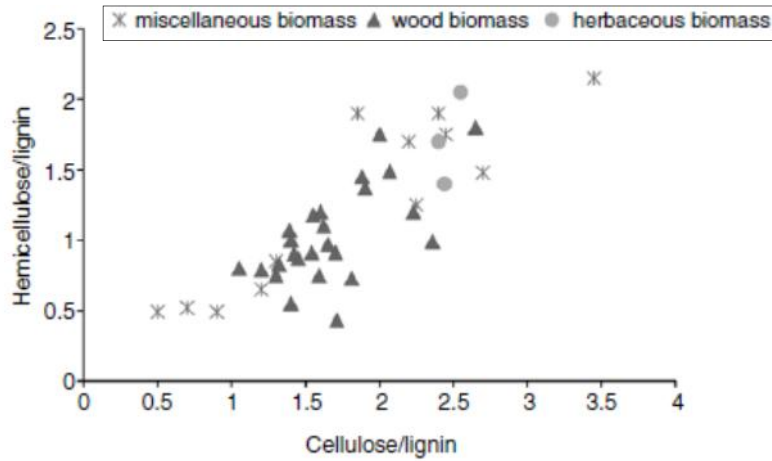


Figura 9 – Classificazione della biomassa in funzione dei suoi tre costituenti principali<sup>(44)</sup>.

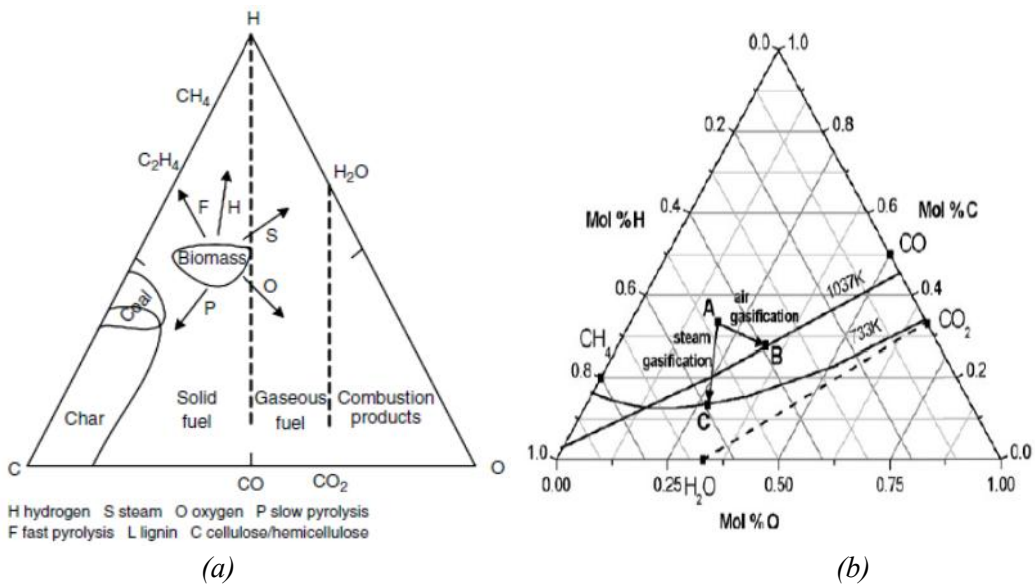


Figura 10 - Diagrammi ternari per le biomasse con schematizzata l'evoluzione a seguito del processo di gassificazione (a)<sup>(40)</sup> e in funzione dell'agente gassificante (b)<sup>(45)</sup>.

### 3.4 Proprietà termo-fisiche

- 1.1 Alcune proprietà delle biomasse risultano importanti nel processo globale di gassificazione. Tali proprietà sono di natura fisica e termodinamica. Di seguito vengono riportate alcune considerazioni sulle diverse proprietà dei due gruppi.

### 3.4.1 Proprietà fisiche

Un primo aspetto da considerare, soprattutto nella pirolisi, è la permeabilità delle particelle, in quanto alti valori di permeabilità consentono ai gas di essere intrappolati nei pori aumentando così il tempo di residenza in zona di reazione e favorendo il cracking secondario che forma il char. I pori in un legno sono in genere orientati longitudinalmente e poiché la diffusività e la conducibilità termica sono differenti da quelle in direzione laterale, questo comportamento anisotropo del legno, a differenza dei metalli o di altre sostanze solide, può influenzare la conversione termica a cui vanno soggette le sue particelle a mano a mano che la gassificazione e/o la combustione avanza<sup>(46)</sup>. Il sistema di torrefazione (v. cap. 4.3.2), quale processo di densificazione, può ridurre tale caratteristica anisotropa e quindi cambiare la permeabilità del materiale.

Un altro parametro importante è la densità nelle sue diverse forme, cioè: apparente, vera e di bulk. Le pareti cellulari rappresentano il maggior componente solido di una biomassa e determinano quindi maggiormente il valore della densità. Per il legno comune la densità è tipicamente di 1.530 kg/m<sup>3</sup> ed è circa costante per molti legni<sup>(47)</sup>. Tuttavia misurare la densità vera di una biomassa è difficile quanto determinare il volume vero del contenuto solido. In ogni caso può essere stimata dall'analisi elementare della sostanza e dalle densità vere dei suoi costituenti.

La densità apparente tiene conto anche del volume dei pori o, meglio, delle cavità cellulari, ma non del volume interstiziale tra le particelle di biomassa impaccate insieme. Il volume dei pori, espresso come frazione del volume totale, è definito come porosità che è una caratteristica importante della biomassa. La densità apparente viene solitamente usata nei calcoli progettuali in quanto è più facile da misurare e dà il volume reale occupato dalle particelle in un dato sistema. La densità di bulk si basa invece sullo spazio totale occupato da una quantità di biomassa e dipende da come la sostanza è impaccata.

Le tre densità sopra riportate sono comunque legate tra loro.

### 3.4.2 Proprietà termodinamiche

La gassificazione è un processo di conversione termochimica e di conseguenza le proprietà termodinamiche delle materie prime hanno una grande influenza sul processo. Tra le diverse proprietà due sono particolarmente importanti: la conducibilità termica e il calore specifico.

Le particelle di biomassa, per piccole che siano, sono soggette alla conduzione del calore lungo e trasversalmente le loro fibre influenzando in modo diverso il loro comportamento alla pirolisi. Questo parametro è quindi importante e cambia con la densità e l'umidità della biomassa<sup>(48)</sup>. Per un tipico legno la conducibilità termica effettiva parallela alle pareti delle fibre, che trasportano gas ed umidità, può essere espressa da relazioni empiriche che vengono usate per calcolare i valori direzionali delle conducibilità termiche<sup>(49)</sup>.

Il calore specifico è anch'esso un'importante proprietà delle biomasse ed è spesso richiesto nei calcoli termodinamici. Esso rappresenta la capacità termica di una sostanza e, in particolare nel caso delle biomasse, è influenzato dalla loro umidità e dalla temperatura.

Per una grande quantità di specie legnose secche il calore specifico può essere espresso con relazioni funzioni di tali parametri nell'intervallo di temperatura 0÷106 °C <sup>(50)</sup>.

### 3.4.3 Temperatura d'accensione

La temperatura d'accensione è una proprietà importante per ogni combustibile perché la reazione di combustione si auto sostiene solo al di sopra di tale temperatura. In un tipico gassificatore un certo grado di combustione è necessario per fornire l'energia richiesta per il processo d'essiccazione e di pirolisi e per le reazioni endotermiche della gassificazione stessa. Senza entrare nel dettaglio, basti considerare che la temperatura d'accensione è generalmente più bassa per combustibili a più alto contenuto di volatili, e poiché le biomasse sono caratterizzate da tale condizione, rispetto al carbone ad esempio, hanno una temperatura d'accensione decisamente più bassa, come mostrato nella tab. 6 seguente<sup>(51,52)</sup>.

*Tabella 6 – Temperatura d'accensione di alcuni combustibili e loro contenuto di materie volatili (VM) su base dry ash free<sup>(51,52)</sup>.*

COMBUSTIBILE	T accensione (°C)	VM (daf) (%)
Paglia di frumento	220	72
Legno di pioppo	235	75
Eucalipto	285	64
Etanolo	425	
Carbone alto volatili	670	34,7
Carbone medio volatili	795	20,7
Antracite	930	7,3

In ogni caso la temperatura d'accensione non è unica per un dato combustibile in quanto dipende anche da altri fattori, tra i quali: la pressione parziale dell'ossigeno, la dimensione delle particelle, la velocità di riscaldamento e l'ambiente termico circostante le particelle.

### 3.5 Altre proprietà delle biomasse inerenti la gassificazione

La biomassa contiene un gran numero di composti organici complessi, umidità e una piccola quantità di impurezze inorganiche (ceneri). I composti organici sono dati essenzialmente da quattro elementi: carbonio (C), idrogeno (H), ossigeno (O) ed azoto (N). Le biomasse possono comprendere anche piccole quantità di cloro (Cl) e di zolfo (S), anche se quest'ultimo è raramente presente fatta eccezione per il materiale di provenienza secondaria, quale il materiale legnoso dalla demolizione di edifici e/o di strutture.

Nella definizione di un sistema di utilizzo delle biomasse, sia esso un gassificatore o un combustore, è necessario conoscere la composizione del combustibile e del suo contenuto energetico. Anche per le biomasse occorre perciò fare riferimento a: analisi elementare (ultimate analysis), analisi immediata (proximate analysis) e potere calorifico. Le

determinazioni sperimentali di queste proprietà sono in parte coperte da standard, quali ASTM E-870-06 per i combustibili legnosi; in altri casi si possono utilizzare altri standard, ad esempio quello per l’RDF (ASTM E-777) con un ragionevole grado di confidenza.

### 3.5.1 Ultimate analysis

La tab. 7 confronta l’ultimate analysis di diversi tipi di biomassa con quella di alcuni combustibili fossili. Rispetto all’analisi di questo tipo eseguita per i combustibili fossili tradizionali, la gran maggioranza delle biomasse non contiene assolutamente zolfo, o quanto meno in quantità estremamente basse. Ciò si traduce in un vantaggio se si considerano le emissioni di SO<sub>2</sub>. Infatti nel caso dell’utilizzo di combustibili fossili, la riduzione di tale inquinante avviene con l’uso di calce (CaO) in eccesso, la quale genera 1÷3 moli di CO<sub>2</sub>, per mole di SO<sub>2</sub> catturata, durante la sua rigenerazione dal carbonato di calcio (CaCO<sub>3</sub>) formatosi in fase di assorbimento dell’SO<sub>2</sub> stessa. Quindi la biomassa, oltre che essere neutra per l’emissione di CO<sub>2</sub>, dà luogo anche ad una riduzione addizionale della stessa se riferita al processo di cattura dello zolfo.

*Tabella 7 – Confronto dei valori di ultimate analysis (su base secca) e del potere calorifico superiore (PCS) per alcune biomasse e altri combustibili<sup>(40)</sup>.*

combustibile	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	S (%)	ceneri (%)	PCS (kJ/kg)
acero	50.6	6.0	41.7	0.3	0.0	1.4	19958
abete Douglas	52.3	6.3	40.5	9.1	0.0	0.8	21051
corteccia Douglas	56.2	5.9	36.7	0.0	0.0	1.2	22098
sequoia	53.5	5.9	40.3	0.1	0.0	0.2	21028
scarto sequoia	53.4	6.0	39.9	0.1	0.1	0.6	21314
fango di liquame	29.2	3.8	19.9	4.1	0.7	42.1	16000
paglia di riso	39.2	5.1	35.8	0.6	0.1	19.2	15213
pula	38.5	5.7	39.8	0.5	0.0	15.5	15376
segatura	47.2	6.5	45.4	0.0	0.0	1.0	20502
carta	43.4	5.8	44.3	0.3	0.2	6.0	17623
RSU	47.6	6.0	32.9	1.2	0.3	12.0	19879
scarti animali	42.7	5.5	31.3	2.4	0.3	17.8	17167
torba	54.5	5.1	33.1	1.65	0.45	5.2	21230
lignite	62.5	4.4	17.2	0.95	1.4	13.4	24451
carbone	65.8	4.9	16.2	0.85	1.0	11.2	26436
antracite	90.7	2.1	11.4	1.0	7.6	2.5	29963
pet-coke	86.3	0.5	10.5	0.7	0.8	6.3	29865

Nell’ultimate analysis l’umidità o acqua contenuta nel combustibile viene espressa separatamente e quindi l’idrogeno e l’ossigeno in tale analisi non comprendono le quantità di questi elementi presenti nell’umidità, ma si riferiscono solamente agli elementi presenti nei composti organici del combustibile.

### 3.5.2 Proximate analysis

La proximate analysis dà la composizione della biomassa in termini di componenti globali quali: umidità, materie volatili, ceneri e carbonio fisso (FC). L'umidità e le ceneri sono le stesse dell'ultimate analysis, ma il carbonio fisso in questa analisi è differente da quello determinato nell'analisi precedente, in quanto non include il carbonio delle materie volatili. Le materie volatili di un combustibile sono i vapori, condensabili e non, rilasciati durante il suo riscaldamento. La loro concentrazione dipende dalla velocità del riscaldamento e dalla temperatura alla quale il combustibile è riscaldato. Le biomasse non fanno eccezione a questo comportamento.

Il contenuto di ceneri è determinato seguendo il protocollo ASTM D-1102 per il legno e quello E-1755-01 per altre biomasse. Le ceneri così determinate non rappresentano tutte le sostanze inorganiche minerali originariamente contenute in un combustibile, poiché alcuni costituenti delle ceneri possono subire un'ossidazione durante la combustione. Le ceneri di una biomassa sono generalmente molto poche (tab. 8), ma possono influire l'utilizzo della biomassa stessa significativamente, soprattutto se contengono metalli alcalini come il potassio o alogeni come il cloro. Questi componenti possono infatti portare a gravi problemi di agglomerazione, sporcamento (fouling) e corrosione sia nelle caldaie che nei gassificatori<sup>(53)</sup>. Particolarmente suscettibili a questo problema sono le paglie, erbe e legno proveniente da attività di demolizione.

Tabella 8 - Contenuto di ceneri su base secca per alcune biomasse<sup>(40)</sup>.

biomassa	ceneri sul secco (%)
acero	1.4
abete Douglas	0.8
corteccia Douglas	1.2
sequoia	0.2
scarto sequoia	0.6
abete rosso (*)	0.6
faggio (*)	0.5
pioppo (**)	1.8
salice (**)	2.0
corteccia di conifere	3.8
legno di vite (***)	3.4
miscanto	3.9
paglia di frumento	5.7
segatura	1.0

(\*) con corteccia

(\*\*) cedui a rotazione corta

(\*\*\*) cippato

Tabella 9 - Contenuto di umidità per alcune biomasse<sup>(48)</sup>.

BIOMASSA	UMIDITA' (% wet)
acero	8.4
faggio	8.4
betulla	8.5
eucalipto	12.0
quercia	6.5
pino	4.7
pioppo	6.8
abete	8.4
Corteccia di legno	30 ÷ 60
segatura	25 ÷ 55
Paglia di riso	50 ÷ 80
Pula di riso	7 ÷ 10
CDR in pellet	25 ÷ 35
Giacinto d'acqua	95

Inoltre, nel caso delle biomasse, le ceneri non sono tutte provenienti dalle biomasse stesse in quanto nella raccolta di questi materiali possono essere inclusi anche materiali estranei, quali: sporco, rocce, terreno di bosco e foresta o altre impurità presenti nei vari passaggi a cui è sottoposta una biomassa. In molti impianti queste impurezze costituiscono la maggior componente inorganica dell'alimentazione di biomassa.

Il contenuto totale d'umidità di una biomassa può raggiungere anche il 90 % su base secca. La tab. 9<sup>(48)</sup> mostra gli intervalli dei valori di umidità per alcune biomasse. L'umidità consuma molta dell'energia di quella prodotta in un impianto di gassificazione, in quanto il calore usato per l'evaporazione dell'acqua non è recuperabile. Questo importante parametro deve essere noto in fase di definizione di un sistema di conversione per poter considerare i costi dell'energia o la penalizzazione energetica inerente l'essiccazione della biomassa. L'umidità di una biomassa può essere di due tipi: quella libera, o esterna, e quella inerente o d'equilibrio. La prima risiede all'esterno della parete della cella ed è costituita da quella che eccede l'umidità all'equilibrio. Quest'ultima è quella presente dentro la parete della cella e quando la parete è satura d'acqua si dice che la biomassa ha raggiunto il punto di saturazione o d'equilibrio della fibra. Quest'ultimo parametro è fortemente dipendente dall'umidità relativa, ma è una funzione debole della temperatura dell'aria. Ad esempio<sup>(50)</sup> l'umidità all'equilibrio del legno aumenta dal 3 al 27 % quando l'umidità relativa aumenta dal 10 % all'80 %. Il contenuto d'umidità viene determinato secondo gli standard ASTM D-871-82 per il legno, D-1348-94 per la cellulosa e D-1762-84 per il char da legno.

Il carbonio fisso (FC) in un combustibile è solitamente determinato per differenza. Questo parametro rappresenta il carbonio solido nella biomassa che rimane nel char nel processo di pirolisi dopo la devolatilizzazione. Poiché il carbonio delle biomasse deriva dalla sintesi clorofilliana, esso è di natura prettamente organica e dipende dalle materie volatili e in ultima analisi dal contenuto d'ossigeno. La fig. 11 mostra, per gli stessi campioni della precedente fig. 8, la dipendenza diretta del carbonio dall'ossigeno.

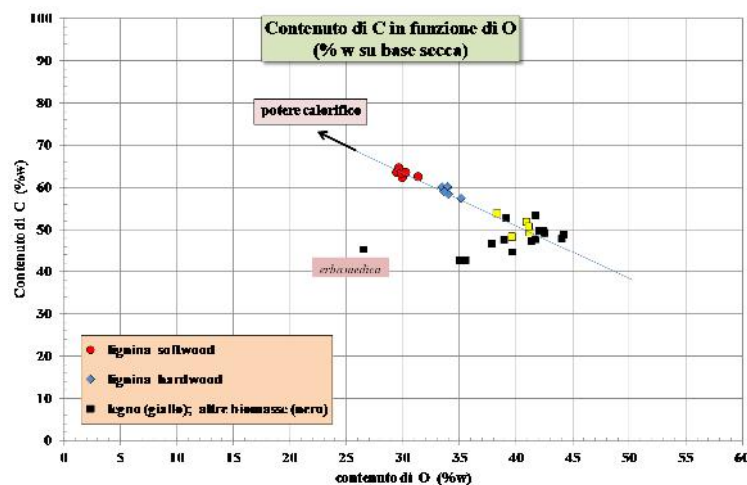


Figura 11 – Dipendenza del contenuto di carbonio in funzione di quello dell'ossigeno.

In realtà il carbonio fisso di una biomassa non è una quantità “fissa”, in quanto dipende dalla velocità di riscaldamento. E’ in ogni caso un parametro utile per la valutazione del combustibile. In molti gassificatori la conversione del carbonio fisso in syngas determina la velocità ed il grado di gassificazione. Questa reazione di conversione, essendo la più lenta, viene usata per determinare la dimensione del gassificatore stesso.

Infine il char, sebbene sia un carbonio residuo della pirolisi e della devolatilizzazione, non è carbonio puro e non è il carbonio fisso della biomassa. Noto come char pirolitico, esso contiene oltre al carbonio fisso anche alcuni volatili e ceneri. Il char da biomassa è molto reattivo, è altamente poroso e non si incrosta. Quest’ultima proprietà lo rende facilmente trattabile<sup>(40)</sup>.

### 3.5.3 Analisi termo gravimetrica (TGA)

Questo metodo, sebbene non sia uno standard industriale, permette di ottenere rapidamente informazioni riguardo la conversione termochimica di una sostanza. E’ possibile infatti valutare il grado d’umidità, l’entità delle materie volatili e il contenuto di ceneri in modo da potere poi calcolare il carbonio fisso. La TGA è stata introdotta<sup>(24)</sup> in modo da evitare tempi e costi associati all’analisi immediata e costituisce un’impronta digitale di una sostanza, poiché i picchi determinati dalla derivata prima nel tempo delle variazioni in peso dei campioni sono tipici della composizione della sostanza stessa. L’analisi permette di ottenere anche altre informazioni, quali: meccanismi di reazione, parametri cinetici, stabilità termica e calori di reazione<sup>(54)</sup>. La fig. 12<sup>(27)</sup> dà un esempio di come i vari componenti di un legno possano decomporsi nel campo di temperatura indicato e, per un’analisi più approfondita, di come determinino il comportamento del legno stesso alla conversione termica.

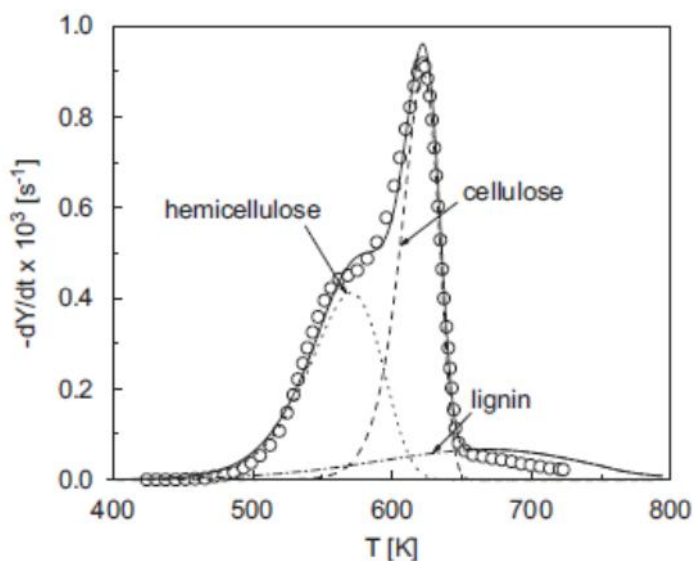


Figura 12 - Curve differenziali ottenute con modello di devolatilizzazione a tre componenti e punti sperimentali in TGA per il legno di faggio. Velocità di riscaldamento: 5 K/min<sup>(27)</sup>.

Si nota infatti che i tre componenti base del legno si decompongono indipendentemente l'uno dall'altro, con l'emicellulosa che è il primo componente a volatilizzare, a temperature più basse quindi, seguita dalla cellulosa che determina il vero picco della derivata prima della curva TGA, mentre l'emicellulosa costituisce la “spalla” del picco. La lignina invece si decompone molto lentamente su tutto l'arco di temperatura indagata.

### 3.6 Potere calorifico

Il potere calorifico delle biomasse è relativamente basso, specialmente su base volumetrica, in quanto la loro densità è molto bassa. I metodi sperimentali sono i più adatti a determinare il potere calorifico delle biomasse. Se ciò non è possibile si possono utilizzare correlazioni quale l'equazione di Dulong-Berthelot, originalmente sviluppata per il carbone, ma utilizzabile anche per le biomasse con i coefficienti modificati.

Una possibile correlazione unificata per diversi combustibili, tra cui le biomasse, è la seguente<sup>(55)</sup>:

$$(11) \quad PCS = 349,1[C] + 1178,3 [H] + 100,5 [S] - 103,4 [O] - 15,1 [N] - 21,1 [ash] \quad (kJ/kg)$$

con i vari composti determinati dall'analisi elementare su base secca. Allo scopo di evitare l'ultimate analysis, che risulta dispendiosa, si può utilizzare la relazione empirica valida anche per le biomasse:  $PCS (kJ/kg) = 3220 * [rapporto\ stechiometrico]$ , quest'ultimo rappresentato dalla massa teorica d'aria necessaria per bruciare 1 kg di combustibile.

#### 3.6.1 Calcolo del potere calorifico della biomassa

Vale la pena riportare qui, anticipando i risultati ottenuti dalle simulazioni della sezione di gassificazione del sistema integrato (punto 7.1), il modello predisposto in ASPEN Plus per il calcolo del potere calorifico della biomassa, in particolare del cippato di legno.

Per calcolare tale potere è stato costruito un semplice modello costituito da un blocco DECOMP e un reattore COMB (fig. 13). Il blocco DECOMP è richiesto da ASPEN in quanto il codice considera la biomassa come elemento non convenzionale ed è quindi necessario scomporla in elementi “convenzionali”, ovvero in C, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, S, Cl<sub>2</sub> e ceneri. Tali elementi entrano successivamente nel reattore COMB dove subiscono una combustione con aria stechiometrica. Il calore di reazione, riportato a 25 °C, permette di valutare il potere calorifico specifico per la portata entrante come differenza tra lo stesso calore generato dalla combustione e quello necessario a decomporre la biomassa.

Nel caso delle biomasse occorre considerare (punto 3.1) che le caratteristiche fisiche, chimiche e termodinamiche delle biomasse variano ampiamente. Il cippato di legno, che è il materiale di riferimento per questo studio, non fa eccezione a questa realtà e quindi la diversa qualità che caratterizza lo stesso materiale rende talvolta difficile identificare una sua composizione tipica, soprattutto per quanto riguarda i contenuti d'umidità e di ceneri, necessaria per dimensionare un dispositivo di conversione termica.



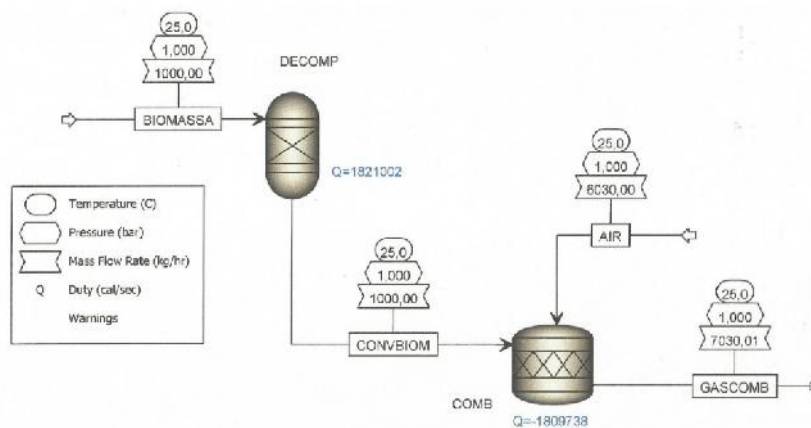


Figura 13 - Modello predisposto in ASPEN per il calcolo del potere calorifico.

Come esempio si consideri la fig. 14 in cui il potere calorifico del legno è associato alla sua diversa tipologia che in figura è rappresentata dalle due classi di appartenenza e cioè le latifoglie e le conifere. La diversità del potere calorifico per i diversi legni è evidente.

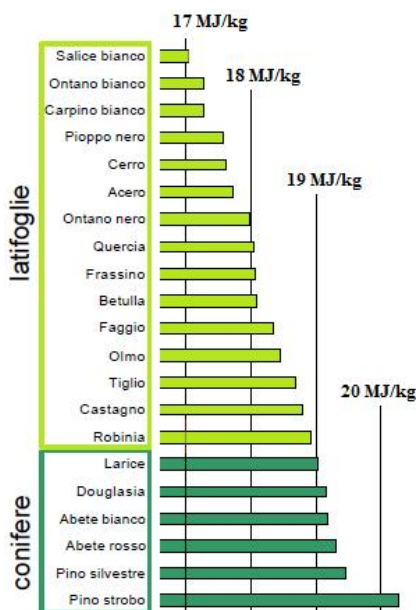


Figura 14 – Poteri calorifici di alcune latifoglie e conifere.

Se si considera la composizione data dalle analisi elementari facendo riferimento alla sola condizione *daf* si possono ridurre le differenze esistenti da caso a caso. La fig. 15 mostra le differenze nei poteri calorifici nel caso si considerino le diverse parti di un legno, e cioè legno tal quale, corteccia o segatura. In figura è evidenziata in blu la situazione riguardante il pino per il quale le maggiori differenze sono relative al PCI per via del diverso contenuto di umidità dei campioni.

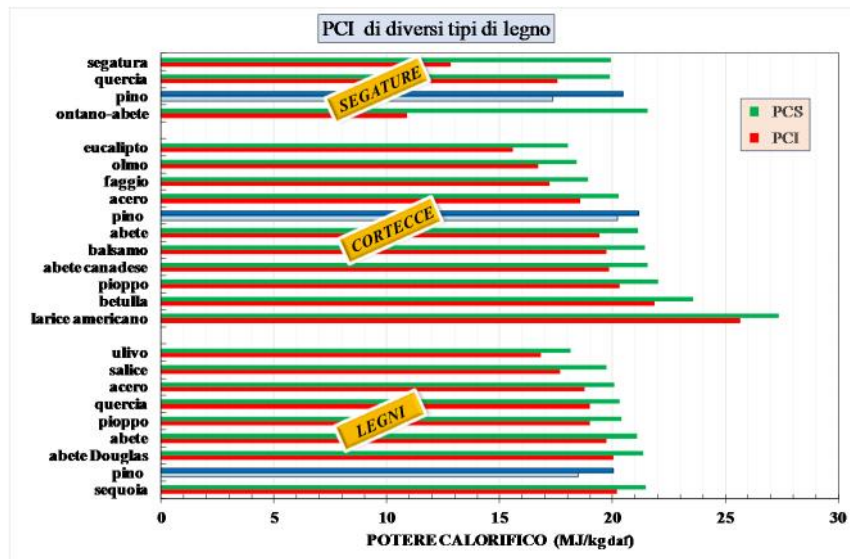


Figura 15 – Poteri calorifici superiori e inferiori di alcuni legni in differenti stati di forma.

La fig. 16 mostra i valori dei PCS ottenuti con il modello ASPEN confrontati con quelli calcolati con la correlazione (11) e già indicati graficamente in fig. 15. Le rette di regressione lineare tracciate sia per i legni che per le cortecce passano per l'origine e sono caratterizzate da un indice  $R^2$  di regressione piuttosto buono ( $> 0,82$ ). Come si può notare dall'equazione delle rette passanti per i punti i valori del potere calorifico ottenuti con Aspen risultano superiori di circa il 14 %.

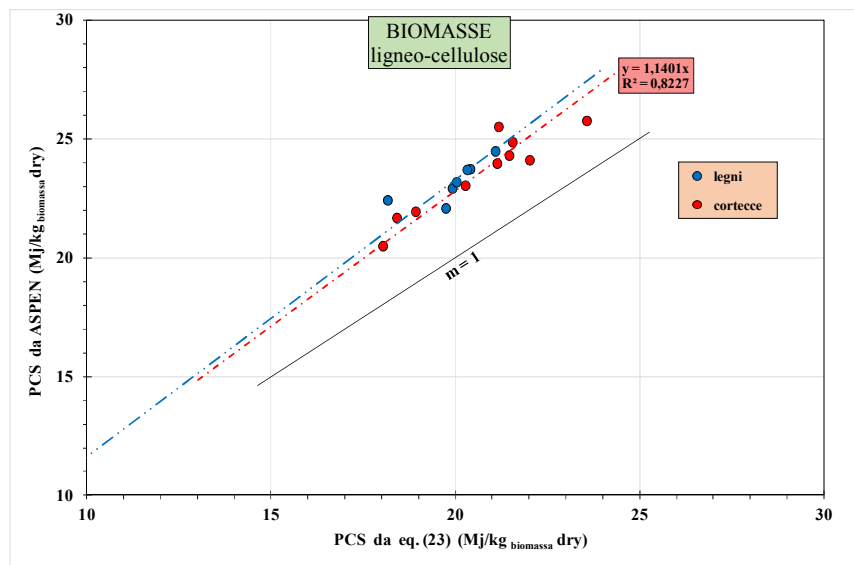


Figura 16 - Correlazione tra i PCS ottenuti con il modello di ASPEN e quelli calcolati con l'equazione (11) ricavata da Dulong-Berthelot.

Le differenze vanno essenzialmente ricercate nei diversi valori dei coefficienti dell'equazione di Dulong che vengono usati nei due metodi di calcolo. Infatti il sistema delle proprietà presenti in ASPEN contiene solo valori di riferimento per i carboni e non per le biomasse. Per questo si ritiene più corretto calcolare i poteri calorifici con l'eq. (11) in quanto, come già riportato al punto precedente, la correlazione di Dulong in tale equazione è stata adattata a combustibili diversi dal carbone tra cui le biomasse<sup>(55)</sup>. Quindi parametri quali la cold gas efficiency (CGE) possono essere determinati in modo più corretto (punto 7.1).

Va comunque considerato che in ASPEN è sempre possibile utilizzare altre correlazioni, oltre a quella di Dulong-Berthelot, i cui risultati andrebbero però confrontati e validati con dati sperimentali che non sono presenti nella letteratura da cui sono state invece prese le analisi elementari e immediate dei diversi campioni utilizzati per questa analisi<sup>(56)</sup>.

## 4 Il processo di gassificazione

Una biomassa può essere convertita in un gas di sintesi tramite un processo di gassificazione. Il gas prodotto, costituito principalmente da CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, è combustibile e può essere utilizzato per produrre elettricità e/o calore. Il syngas grezzo contiene anche tar e particolato che devono essere rimossi in funzione della sua specifica applicazione.

Per la completa combustione della biomassa (composizione media C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>) si richiede una quantità teorica d'aria di 6÷6,5 kg<sub>aria</sub>/kg<sub>biomassa</sub> con produzione finale di CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O.

Nella gassificazione la biomassa è soggetta al processo parziale di pirolisi in condizioni sub stechiometriche con una quantità d'aria limitata a 1,5÷1,8 kg<sub>aria</sub>/kg<sub>biomassa</sub>.

Il potere calorifico del syngas, ottenuto con aria come agente gassificante, è piuttosto basso (4÷6 MJ/Nm<sup>3</sup>); tuttavia questo gas può essere combusto con un'efficienza relativamente alta e un buon grado di controllo senza emettere particolari emissioni. Il processo di gassificazione di biomasse è caratterizzato da efficienze di conversione tipicamente del 60÷70 %.

### 4.1 Applicazioni generali e vantaggi della tecnologia

Il biogas può essere usato per diverse applicazioni che includono quelle di potenza, come i motori diesel in cui il gas è usato come combustibile, e quelle per la generazione di elettricità in cui il syngas può essere usato in modalità dual-fuel in turbine a gas o in motori diesel, o come unico combustibile in motori ad accensione assistita (con candele).

Con un'opportuna pre-miscelazione e pre-riscaldamento ottimale dell'aria, un motore diesel può essere esercito in modalità dual-fuel con una sostituzione con syngas fino all'80%, ai carichi alti, e al 70÷80 % in condizioni di normale esercizio. Alternativamente un motore a gas può essere operato al 100 % con syngas previa modifica del sistema di mixing aria-gas e un opportuno sistema di controllo.

La temperatura di fiamma, ottenuta bruciando il syngas in un combustore, può arrivare a 1.200 °C e di questo occorre tenere presente soprattutto per una turbina a gas. Tra l'altro sul mercato non esistono molte turbine della taglia 1÷5 MW<sub>el</sub> in grado di funzionare con syngas a basso potere calorifico che richiede un combustore appositamente progettato. Infatti alcuni costruttori per bruciare il syngas in modo relativamente efficiente impongono specificatamente syngas a più alto PCI di quello normalmente ottenuto con aria come agente gassificante, o pressioni e temperature d'alimento diverse da quelle base. In ogni caso il funzionamento in dual-fuel sembra il più probabile anche per le turbine a gas se si vuole mantenere il massimo carico di turbina sopperendo agli inevitabili transitori di partenza e spegnimento e/o variazioni di funzionamento del gassificatore con l'uso di un combustibile base, nel caso specifico con gas metano.

La conversione di una biomassa solida in un gas combustibile permette di usufruire di vantaggi, alcuni dei quali sono già stati introdotti al precedente cap. 2.5. In aggiunta a quanto già indicato in tab. 3, si può anche citare che i dispositivi della gassificazione

occupano uno spazio relativamente piccolo e sono compatti. In aree dove la biomassa è già facilmente disponibile a basso prezzo i sistemi di gassificazione offrono vantaggi economici aggiuntivi rispetto alle normali tecnologie di generazione dell'energia. Infatti quando applicati in regioni che favoriscono i prodotti della forestazione e/o dell'agricoltura, tale tecnologia aiuta a creare nuovi mercati e serve come meccanismo per lo sviluppo economico rurale.

## 4.2 Sistemi commerciali

Diversi gassificatori con produzione di syngas a basso-medio potere calorifico sono stati costruiti e eserciti usando differenti configurazioni. Alcuni dei più comuni includono i letti fissi, updraft e downdraft, e i letti fluidi in cui il materiale solido fluidizzato o trascinato costituisce il letto stesso. Molte di queste configurazioni sono state progettate per funzionare a pressione atmosferica o in condizioni pressurizzate sino a 20÷30 bar<sup>(24,57,58)</sup>.

Per questi sistemi di gassificazione la scelta di un particolare reattore influenza direttamente le caratteristiche del gas prodotto, incluse la sua temperatura e la quantità di tar e particolato presente nel syngas.

Al precedente cap. 2.2 sono già stati discussi, in senso generale, i diversi tipi di gassificatori (fig. 5) indicando le loro caratteristiche principali (tab. 1) e i pro e i contro delle diverse configurazioni (tab. 2), mentre al seguente cap. 4.5.1 sono riportati i livelli di tar e di particolato che i diversi gassificatori producono (tab. 11).

In letteratura sono presenti diverse proposte di commercializzazione di gassificatori per biomasse, in particolare anche per legno, ma per ognuna di esse esistono difficoltà a reperire informazioni dettagliate soprattutto per quanto riguarda i parametri operativi e le referenze. Sembra tuttavia interessante considerare l'attenta analisi risalente al 2007<sup>(11)</sup>, alla quale si rimanda per maggiori dettagli, in cui sono state valutate differenti compagnie che hanno nel proprio business sistemi di gassificazione, anche con dimensioni medio-piccole, adatti a trattare il legno.

Per lo scopo di questa tesi, di valutare e simulare le prestazioni di un gassificatore di taglia medio-piccola (1÷5 MW<sub>el</sub>), occorre considerare che un gassificatore non è necessariamente adatto nell'intero intervallo di capacità di gassificazione. Esiste infatti un opportuno intervallo di applicazione specifica per ognuno di essi. La fig. 17 mostra tale intervallo per i differenti tipi di gassificatore coinvolti. Da essa appare evidente che quelli crossdraft sono applicabili alle più piccole taglie, mentre quelli a flusso trascinato lo sono per le più grosse dimensioni. Nel campo d'interesse di questa tesi si pone quindi particolare attenzione ai gassificatori updraft, a letto fluido (bollente e circolante) o ad essi riconducibili.

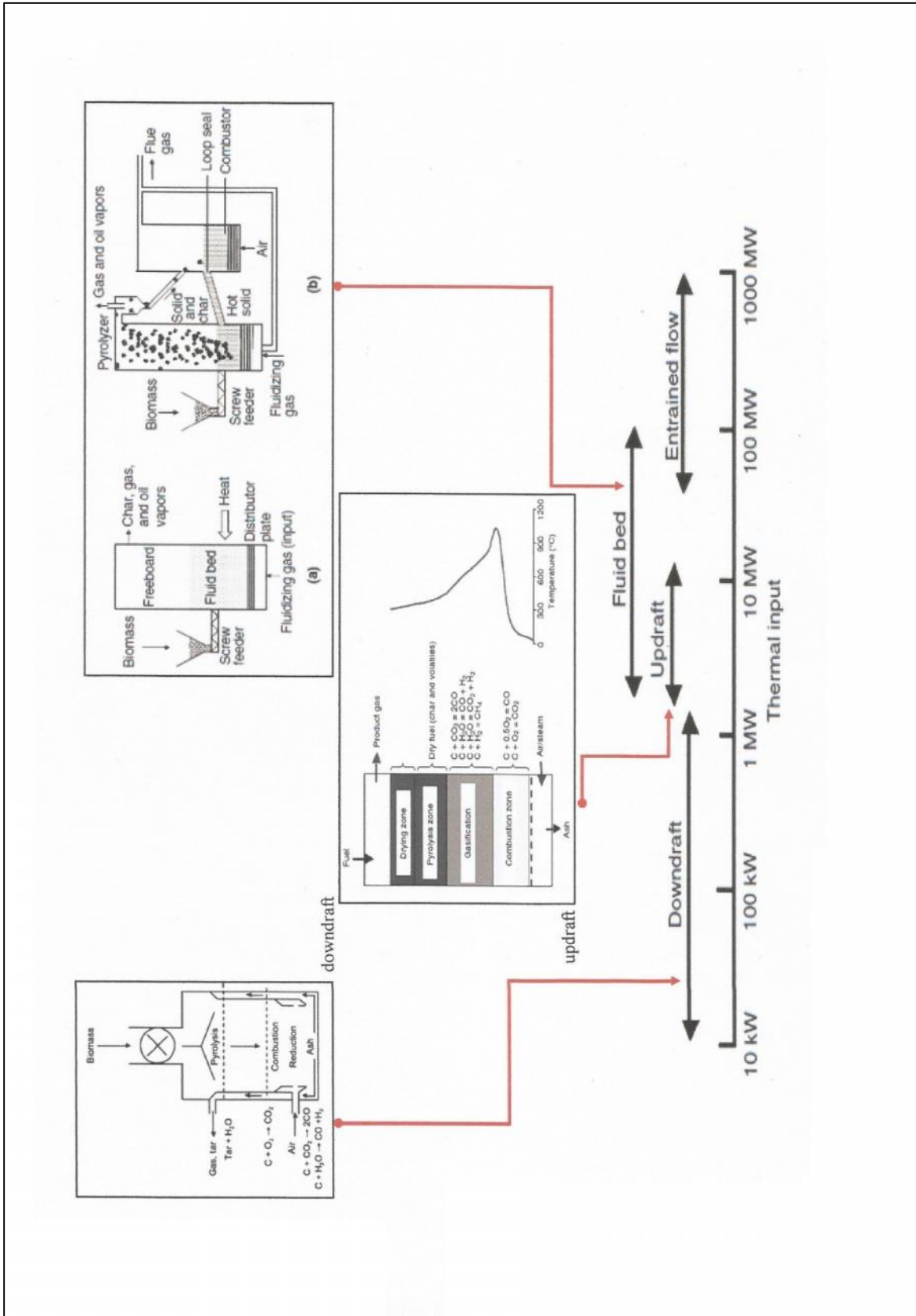


Figura 17 - Campi di applicazione dei diversi tipi di gassificatore schematizzati. I crossdraft, non indicati per semplicità d'immagine, sono utilizzati per potenze inferiori a  $10 \text{ kW}_{th}$ .

#### 4.2.1 Gassificatore a letto fisso tipo updraft

Questo tipo di gassificatore è detto anche a letto mobile (moving bed) perché l'alimento cade nel reattore con modalità plug flow. Possono essere facilmente ed economicamente realizzati in piccole taglie, aspetto che costituisce la loro maggiore attrazione, ma il mixing e il trasferimento di calore nel letto sono scarsi rendendo difficile il raggiungimento di una distribuzione uniforme del materiale, della temperatura e della composizione del gas nelle sezioni trasversali del reattore. Di conseguenza sostanze che sono soggette ad agglomerare possono dare seri problemi di continuità d'esercizio.

Ci sono due configurazioni principali di gassificatori a letto fisso: il downdraft in cui la biomassa e il gas prodotto scorrono entrambi verso il basso del gassificatore, e l'updraft in cui i due flussi avvengono in direzioni opposte. Trascurando di considerare il downdraft per la bassa potenzialità e minore flessibilità che lo caratterizza, il gassificatore updraft è una delle più vecchie e più semplici geometrie di gassificatore. In esso il mezzo gassificante (aria, ossigeno o vapore) si muove verso l'alto in controcorrente con l'alimentazione. Il gas prodotto lascia il reattore dalla parte alta (fig. 5 e 17), mentre lo strato bollente delle ceneri esce dal fondo, tramite una grata che è spesso mobile (rotante o reciprocante), specie nelle grosse unità, per facilitare lo scarico delle ceneri stesse.

La biomassa, essiccata e riscaldata dal gas prodotto, genera quindi un syngas ricco in vapore d'acqua e raffreddato. Ciò significa che il syngas prodotto è caratterizzato da temperature molto basse. Inoltre alti contenuti d'acqua escono dal reattore senza influenzare il processo di gassificazione, e per questo è necessario utilizzare aria umida per sopperire a tale mancanza in modo da garantire il procedere delle reazioni eterogenee water-gas. L'umidità dell'aria risulta inoltre utile anche per controllare la temperatura nel reattore in modo da evitare picchi di temperatura sulla grata.

Nella zona di pirolisi la biomassa essiccata viene decomposta in materiale volatile e charcoal. La maggiore percentuale dei prodotti volatili di pirolisi lasciano il gassificatore trasportati dal gas ascendente senza passare dalle zone sottostanti ad alta temperatura. E' per questa ragione che il tar nel syngas di un updraft può essere anche di due ordini di grandezza superiore a quello prodotto in un downdraft.

Il charcoal si muove quindi verso il basso nella zona di riduzione dove avvengono reazioni (eq. (4) (5) e (6) di water-gas; punti 2.3, 4.3.3 e 4.3.4) che coinvolgono il charcoal stesso e i prodotti dell'ossidazione ( $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ) con formazione di prodotti gassosi quali:  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2$ . La temperatura in questa zona deve essere sufficientemente alta per permettere alle reazioni di avvenire. Si veda ad esempio la condizione dell'eq. (6) rappresentata in fig. 18. Nell'ultimo stadio il charcoal rimanente, che contiene essenzialmente carbonio, è bruciato con l'ossigeno dell'aria alimentata e il calore formato viene usato per le reazioni di riduzione endotermiche che avvengono allo stadio superiore. Nell'ultimo stadio, la quantità d'aria è solitamente sufficiente per la completa ossidazione del carbonio residuo e quindi in questa fase si raggiunge tranquillamente la combustione totale.

Gli updraft sono adatti per biomasse ad alto contenuto di ceneri (sino a 25 %) e di umidità (sino a 60 %) e per combustibili a basso contenuto di materie volatili (charcoal). La

produzione di tar in questo gassificatore è molto alta ( $30\div 150\text{ g/Nm}^3$ ) rendendolo non adatto a sostanze con alti volatili. D'altra parte, come tutte le unità in contro corrente, il calore di combustione è utilizzato molto efficacemente raggiungendo valori alti per la *cold gas efficiency* (CGE, cioè senza considerare il calore sensibile del gas). Risulta quindi particolarmente adatto in applicazioni dove il syngas è bruciato direttamente, in caldaia ad esempio, senza necessità di utilizzo di sistemi di pulizia o di raffreddamento.

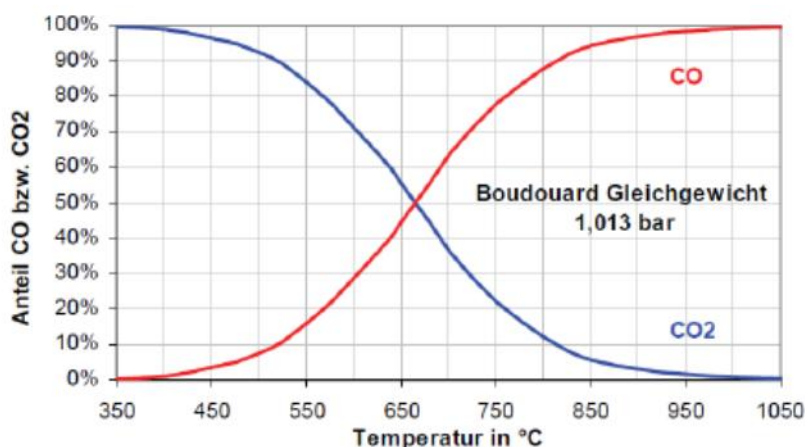


Figura 18 – Concentrazioni relative di CO e CO<sub>2</sub> all'equilibrio secondo la reazione di Boudouard.

I più grossi impianti sono stati sviluppati da Lurgi e dal consorzio Lurgi-British Gas per la gassificazione del carbone<sup>(11,59)</sup>. Entrambi i processi sono pressurizzati (circa 30 bar), con temperature più basse nel primo caso ( $700\div 900\text{ °C}$ ) in modo da avere condizioni di dry ash e rapporti S/C pari a 1,5. Nel secondo caso invece si hanno valori rispettivamente di  $1500\div 1800\text{ °C}$  per la temperatura, slagging ash e rapporto S/C di 0,58.

I tempi di residenza nel gassificatore sono tipicamente  $30\div 60$  minuti. La temperatura del syngas in uscita è compresa tra  $400$  e  $500\text{ °C}$ .

#### 4.2.2 Gassificatori a letto fluido tipo bollente e circolante

In questo tipo di gassificatore le particelle di biomassa sono gassificate in un letto di sabbia fine (diametri  $0,2\div 1,0\text{ mm}$ ) e sono fluidificate dall'agente gassificante e possibilmente dallo stesso syngas prodotto che tengono i granuli solidi in condizioni di semi sospensione dal passaggio tra di loro con velocità opportuna. I gassificatori a letto fluido sono quindi noti per la loro eccellente uniformità di temperatura e mixing e per essere relativamente insensibili alla qualità dell'alimentazione proprio per la grande inerzia termica che caratterizza il letto e il rischio ridotto di agglomerazioni. Il contenuto di biomassa nel letto è solitamente solo del  $5\div 10\%$  in peso. Ne risulta che il letto è intensamente miscelato con un ottimo scambio termico.



La maggiore differenza rispetto ai letti fissi è che i processi nei diversi stadi della gassificazione avvengono in parallelo gli uni agli altri e interessano l'intera biomassa. Ne consegue che il tempo di residenza è molto più corto rispetto a quello dei letti fissi.

Per prevenire fenomeni di agglomerazione delle ceneri, con conseguente aumento delle perdite di carico del letto che tendono a defluidificare il letto stesso, la temperatura del letto è limitata a 900 °C. Poiché il cracking degli idrocarburi condensabili è relativamente lento a questa temperatura, considerato anche il basso tempo di residenza della fase gas nel reattore, il contenuto di tar in questi gassificatori è relativamente alto anche se inferiore rispetto a quello di un updraft. Tipicamente la concentrazione media pari a 10 g/Nm<sup>3</sup> è intermedia tra quelle di un letto fisso updraft (~50 g/Nm<sup>3</sup>) e di un downdraft (~1 g/Nm<sup>3</sup>).

In definitiva le caratteristiche sopra riportate rendono il letto fluido vantaggioso per la gassificazione delle biomasse<sup>(60)</sup>.

Ci sono due tipi principali di letti fluidi: il bollente (BFB; fig. 19) e il circolante (CFB). Questi due letti sono differenti per la loro fluidodinamica. In un CFB (fig. 20) i solidi sono dispersi lungo tutto il riser consentendo un tempo di residenza lungo sia per il gas che per le particelle fini. In questo letto la velocità di fluidificazione è più alta (3,5÷5,5 m/s) di quella instaurata in un BFB (0,5÷1,0 m/s) e vi è anche una maggiore migrazione di solidi al di fuori del riser che vengono catturati e riciclati alla base del reattore.

Il letto fluido bollente ha forse rappresentato la più vecchia applicazione industriale ed è in uso commerciale da diversi anni per la gassificazione del carbone. Per la biomassa è sicuramente uno dei più comuni gassificatori utilizzati<sup>(61,62)</sup>, anche perché è adatto per unità di taglia media (< 25 MW<sub>th</sub>).

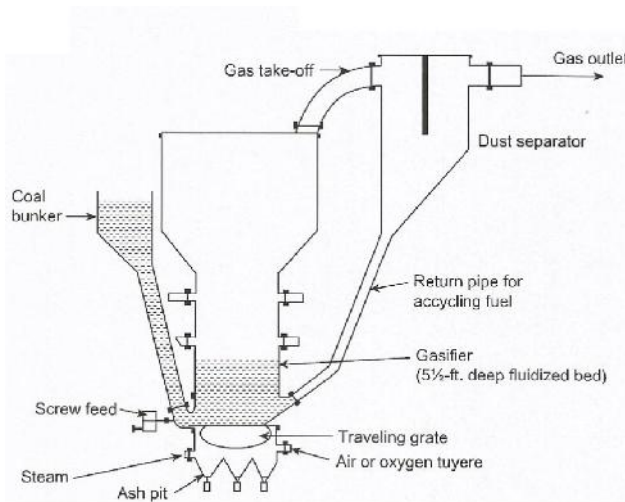


Figura 19 - Schema del gassificatore Winkler a letto fluido bollente.

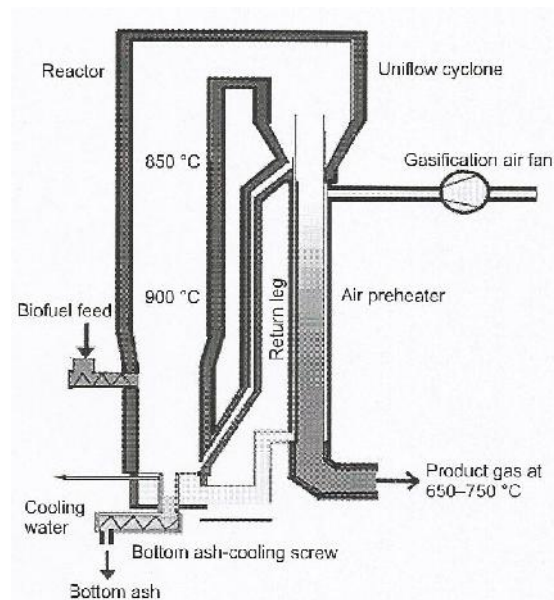


Figura 20 - Schema del letto fluido circolante Foster Wheeler.

Senza entrare ulteriormente nel dettaglio delle condizioni operative di questi gassificatori, occorre considerare che diversi tipi di gassificatori con questa tecnologia sono stati

installati in alcuni paesi. Una delle più grosse unità (Lahti, Finlandia) è integrata ad un impianto di potenza, alimentato a carbone e gas naturale. In questo impianto lo scopo della sezione di gassificazione è di produrre combustibile supplementare a basso costo, gassificando legno di scarto e CdR.

Un'altra applicazione di interesse per le biomasse è il sistema a doppio reattore in cui si cerca di risolvere il problema maggiore della gassificazione con aria, cioè la diluizione del syngas con l'azoto. Il primo reattore funge quindi da combustore in modo da evitare la diluizione sopra accennata. Questa soluzione ha tuttavia alcune limitazioni se applicata alla biomassa<sup>(63)</sup>, tra le quali occorre considerare che la biomassa contiene meno char rispetto al carbone; di conseguenza se tale char deve essere usato per produrre calore per sostenere la gassificazione potrebbe non essere sufficiente a mantenere la temperatura tipica di 900 °C e un riscaldamento esterno potrebbe essere necessario. Inoltre se il processo è gassificato con vapore, solo un piccola frazione di esso (< 10 %) partecipa alla reazione di gassificazione; il rimanente lascia il gassificatore diluendo il syngas prodotto e in definitiva consumando una gran quantità di calore.

Questa classe di gassificatori include anche quello ben noto di Güssing (Austria)<sup>(64)</sup> impiegato per trattare differenti tipi di biomasse in un impianto industriale. In tale applicazione sono installati un BFB e un CFB (fig. 21), con il riser di quest'ultimo che ha la funzione di combustore. La pirolisi e la gassificazione avvengono nel BFB, che è fluidificato con vapore surriscaldato, mentre il char e il tar alimentano il riser, fluidificato con aria, producendo calore per combustione e innalzando la temperatura del materiale solido inerte a 900°C. Con questo sistema si può ottenere un syngas relativamente libero da tar bruciandolo all'interno del processo.

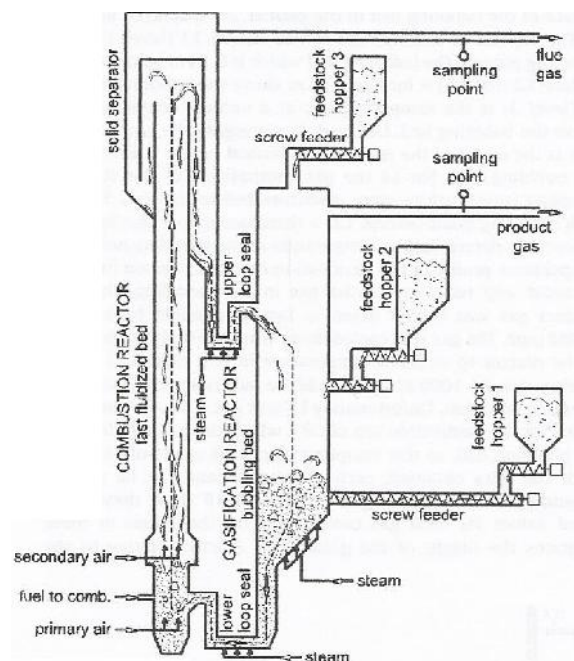


Figura 21 - Schema del gassificatore a doppio letto fluido (dual bed pilot plant) di Güssing (Vienna, University of Technology)<sup>(64)</sup>.

### 4.2.3 Considerazioni conclusive per la scelta del gassificatore

Tenendo presente quanto riportato ai precedenti punti 4.2.1 e 4.2.2, si può concludere che, per il progetto di questa tesi, il gassificatore downdraft non è adatto. Anche tenendo presente il suo vantaggio relativo al basso contenuto di tar nel syngas, gli svantaggi legati alle specifiche più strette riguardo la dimensione delle particelle (troppo grosse → formazioni di ponti; troppo fini → occlusioni; si richiede comunque una setacciatura della biomassa) e al contenuto d'umidità (troppo bassa → temperatura nella zona d'ossidazione troppo alta e rammollimento delle ceneri; troppo alta → penalizzazione nel riscaldamento) prevalgono nella valutazione della sua idoneità per l'uso del cippato di legno. I minori costi d'investimento legati ad un sistema più semplice di pulizia del syngas vengono infatti vanificati dai più alti costi per il pre-trattamento della biomassa.

Contrariamente, gli updraft sono in grado di accettare maggiori variazioni riguardo la dimensione delle particelle, il contenuto d'umidità e di ceneri, la morfologia, la densità di bulk ed il punto di fusione delle ceneri, anche se sono da prevedere maggiori costi (investimento e O&M) per la pulizia del syngas. Inoltre la CGE degli updraft è più bassa rispetto ad ogni altra tecnologia a causa dell'energia contenuta nel tar che condensando, tipicamente a 300 °C, lascia il syngas freddo risultante dalla pulizia con un più basso potere calorifico. Per questi gassificatori è quindi di vitale importanza riutilizzare i tar. Un metodo è quello di separare i tar pesanti, non solubili in acqua, dal resto del condensato e di utilizzarli all'esterno del gassificatore (caldaia ad olio pesante, altro gassificatore o motore a gas in regime di dual-fuel). Ma un altro concetto potrebbe essere la loro riduzione primaria tramite combustione e/o cracking termico ad alta temperatura (ad es. reattore catalitico a 700÷850 °C).

I gassificatori a letto fluido, per la loro complessità impiantistica e i costi d'investimento elevati sono una tecnologia economicamente applicabile solo per impianti con capacità di almeno 20 MW<sub>th</sub> anche se sarebbe più opportuno che tali gassificatori riguardassero taglie superiori a 50 MW<sub>th</sub>. I costi d'investimento sono ancora oggi non completamente definibili a causa della mancanza di esperienze commerciali su scala di interesse per questo studio. A ciò va aggiunto anche che gli ausiliari d'impianto, le unità di processo aggiuntive e il controllo totalmente automatico del processo stesso richiedono maggiori costi d'installazione e la presenza continuativa di personale per l'esercizio. Da considerare anche che i materiali inerti del letto (sabbia, olivina, dolomite, ecc.) devono essere periodicamente sostituiti e/o ripristinati aumentando ulteriormente i costi d'esercizio. Infine, è importante mantenere continuamente il letto in circolazione il che richiede il funzionamento a pieno carico il più a lungo possibile limitando l'operatività a carico parziale ad almeno il 70 % del carico nominale.

In definitiva, i gassificatori economicamente e tecnicamente più adatti nell'intervallo di potenzialità oggetto di questa tesi sono gli updraft che saranno quindi presi come unico riferimento per l'attività di simulazione del sistema integrato.

### 4.3 Fasi del processo

La fig. 6 precedentemente riportata mostra una sequenza delle reazioni di gassificazione generalmente accettate per il carbone e per le biomasse<sup>(12,17)</sup>. Un tipico processo di gassificazione segue quindi una sequenza di stadi che comprende almeno i seguenti:

- Preriscaldamento ed essiccazione
- Pirolisi
- Gassificazione del char
- Combustione.

Benché in un tipico gassificatore updraft questi stadi siano considerati avvenire in serie, spesso gli stadi confinanti si sovrappongono senza una precisa divisione tra loro. Di seguito sono riportate alcune considerazioni su di essi.

#### 4.3.1 Essiccazione

Il valore d'umidità tipico del legno appena tagliato è compreso tra 30 e 60 % in peso, anche se per alcune biomasse può essere superiore a 90 % (tab. 9). Ogni kg di umidità richiede un minimo di 2.260 kJ di energia extra dal gassificatore per evaporare l'acqua, e tale energia non è recuperabile. Un alto livello d'umidità è quindi un problema, specialmente nel caso di utilizzo del syngas per produzione di energia elettrica.

Mentre non è possibile fare molto per l'umidità contenuta nella struttura della cella legnosa, è invece possibile operare per eliminare l'acqua esterna o superficiale. Un certo grado di pre-essiccamento potrebbe perciò essere necessario per rimuovere il più possibile l'umidità prima di alimentare la biomassa al gassificatore. Nel caso di produzione di syngas come combustibile, con potere calorifico ragionevolmente alto, la maggior parte dei gassificatori richiede un'umidità residua tra il 10 e il 20 % considerando che circa il 10 % è costituito dall'acqua all'interno delle celle legnose e quindi rimovibile solo durante la fase di volatilizzazione. L'essiccazione finale avviene quindi dopo l'introduzione dell'alimento nel gassificatore dove il materiale riceve calore dalla zona calda del reattore. Oltre 100 °C l'acqua libera contenuta nella biomassa è rimossa irreversibilmente. All'aumentare della temperatura inizia quindi l'azione estrattiva delle sostanze a basso peso molecolare (volatili) e questo processo continua sino a temperature di 200÷250 °C.

#### 4.3.2 Pirolisi

La pirolisi, che precede lo stadio di gassificazione vero e proprio, implica la rottura termica delle grosse molecole idrocarburiche della biomassa, sia in assenza totale di ossigeno o con quantitativi ridotti tali da non avviare la gassificazione. In questo processo si ha la formazione di molecole più piccole di gas senza ulteriori reazioni chimiche con aria, gas o

ogni altro mezzo gassificante. La natura dei suoi prodotti dipende da diversi fattori tra cui la temperatura di pirolisi e la velocità di riscaldamento. Questo processo viene realizzato a temperature relativamente basse (300÷600 °C) rispetto a quelle tipiche della gassificazione (800÷1000 °C); è un pre-stadio essenziale in un gassificatore ed è una fase relativamente veloce specialmente in reattori caratterizzati da un miscelamento veloce.

Vale la pena citare il processo di torrefazione, anche se più utile per biomasse diverse da quelle propriamente ligneo-cellulosiche<sup>(40)</sup>. Esso è relativamente nuovo e avviene a più basse temperature (230÷300 °C) in assenza d'aria con lo scopo di migliorare le caratteristiche di combustibile della biomassa. In pratica questo pre-trattamento termico migliora la densità d'energia (riducendone la massa), abbassa la natura igroscopica della biomassa (riducendo la capacità di reidratazione della biomassa in fase di stoccaggio), ma in particolare diminuisce i rapporti O/C e H/C tramite la rimozione di H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>, con aumento del contenuto relativo di carbonio. Per quanto riguarda il legno, le variazioni morfologiche introdotte dalla torrefazione potrebbero renderlo idoneo ad essere alimentato ai gassificatore a flusso trascinato<sup>(39)</sup> e sicuramente ad un bruciatore a polverino di carbone o per la produzione di bio-pellet. Il meccanismo con cui procede la torrefazione è quello della decomposizione della emicellulosa la cui funzione è quella di legante delle microfibrille di cellulosa (punto 3.2). Questo consente una più facile decomposizione del legno con conseguente minore consumo d'energia in fase di gassificazione. Da notare che la finestra di temperatura a cui avviene questo processo è praticamente quello della decomposizione dell'emicellulosa (fig. 12; punto 3.5.3).

Ritornando alla pirolisi, il prodotto iniziale è dato da char solido e gas condensabili che possono trasformarsi ulteriormente in gas incondensabili (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>). Questa decomposizione avviene parzialmente tramite reazioni omogenee in fase gas e in parte con quelle eterogenee in fase gas-solido. La seguente reazione può rappresentare il processo:



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 molto più lungo del tempo di reazione caratteristico del processo stesso, e viceversa per quanto riguarda la pirolisi veloce. Questi concetti possono essere espressi in termini di velocità di riscaldamento considerando una semplice velocità lineare ( $T_{\text{pirolisi}} / t_{\text{risc}}$ ; K/s) in cui il tempo di reazione è preso come l'inverso della costante  $k$  di velocità<sup>(59)</sup>.

La pirolisi lenta è caratterizzata da velocità di riscaldamento molto basse e spesso avviene con temperature di reazione anch'esse piuttosto basse (~ 400 °C). Questo particolare tipo di pirolisi viene utilizzato per massimizzare la produzione di char, ed è sicuramente il metodo più antico che si conosca.

La pirolisi detta convenzionale è anch'essa un tipo di reazione lenta e 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 pari a 10÷600 s.

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 liquido, o bio-oil, e gas. Tale scopo viene raggiunto sottoponendo la biomassa grezza ad un riscaldamento estremamente rapido, con velocità che raggiungono anche i 10.000 °C/s, seguito da un altrettanto rapido raffreddamento dei prodotti. La temperatura di picco da raggiungere varia a seconda di cosa si vuole ottenere: T inferiori a 650 °C per la produzione di bio-oil e T sino a 1000 °C per massimizzare la produzione di gas.

Le velocità di riscaldamento estremamente elevate richieste da simili processi vengono spesso raggiunte grazie ad un'alimentazione del solido con 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.

La pirolisi, provocando la rottura di molecole complesse per formare molecole più piccole, porta alla produzione di un gran numero di sostanze che possono essere suddivise in tre categorie principali: solido (char), liquido (tar, idrocarburi più pesanti e acqua) e gas (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, ecc.).

Le quantità relative di tali prodotti dipendono da diversi fattori, principalmente dalla temperatura di pirolisi (finale), dalla velocità di riscaldamento e dal tempo di residenza. In tale modo, cambiando la temperatura finale e la velocità di riscaldamento è possibile variare le quantità relative dei prodotti solidi, liquidi e gassosi. Ad esempio un rapido riscaldamento produce più alti volatili e char più reattivo, mentre con un riscaldamento più lento e un tempo di residenza più lungo si ottiene un char secondario derivato da char primario che ha reagito con i volatili. La fig. 22<sup>(65)</sup> è un chiaro esempio di come, durante la pirolisi di una biomassa, il rilascio e la velocità di tale rilascio per i diversi gas prodotti vari con la temperatura.

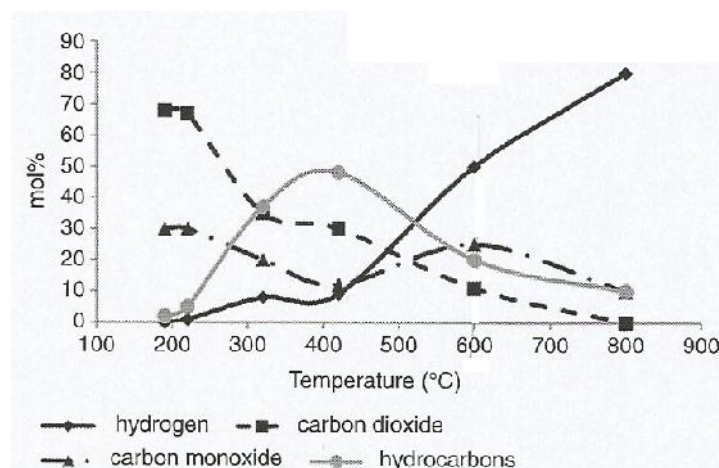


Figura 22 – Rilascio di gas durante la distillazione a secco del legno<sup>(65)</sup>.

La fig. 23<sup>(66)</sup> mostra invece la dipendenza dalla temperatura di pirolisi del char prodotto da particelle di legno di betulla. Anche la composizione della biomassa ha un suo effetto

essenzialmente legato al differente modo di decomporsi dei tre costituenti principali del legno (fig. 12; punto 3.5.3). Per esempio la cellulosa e l'emicellulosa sono le principali sorgenti di volatili; di questi la cellulosa è una sorgente primaria di vapori condensabili, mentre l'emicellulosa produce più gas incondensabili e meno tar di quanto siano rilasciati dalla cellulosa stessa. A causa del suo contenuto aromatico, la lignina si decompone più lentamente dando il contributo maggiore in char (40 % per lento riscaldamento a 400 °C). La stessa lignina dà un contributo (35 %) anche ai liquidi che contengono sostanze acquose e tar, mentre i composti gassosi rappresentano solo il 10 % del suo peso.

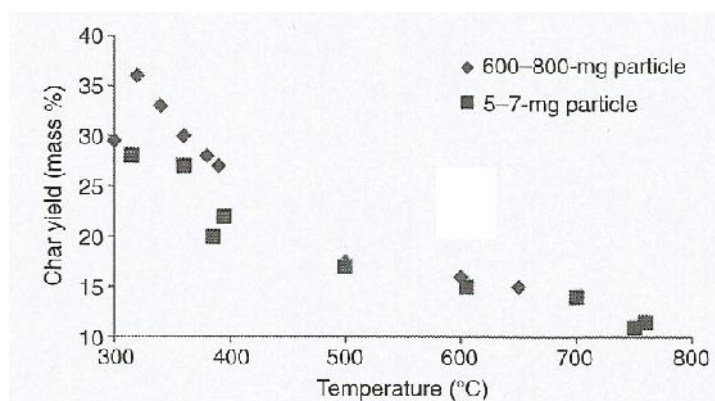


Figura 23 – Riduzione del char prodotto all'aumentare della temperatura di pirolisi per particelle di betulla di due differenti dimensioni<sup>(66)</sup>.

Con riferimento ai diagrammi ternari di fig. 10, il prodotto solido formatosi in un processo di pirolisi lenta si sposta verso l'angolo del carbonio con formazione di maggiore quantità di char. Nella pirolisi veloce invece il processo si sposta verso l'asse C-H, opposto all'angolo del carbonio, dove l'ossigeno è ridotto fortemente con maggior produzione di idrocarburi liquidi.

Un importante prodotto della pirolisi è il tar formato dalla condensazione di vapori prodotti nel processo. Essendo un liquido viscoso e appiccicoso, il tar dà grosse difficoltà nell'uso industriale dei prodotti della gassificazione. Data la sua importanza, le problematiche e i diversi aspetti operativi che coinvolgono la formazione e la distruzione del tar sono trattati in seguito in un capitolo a parte (punto 4.5) a cui si rimanda.

### 4.3.3 Gassificazione del char

Lo stadio della gassificazione, che segue quello della pirolisi, coinvolge le reazioni chimiche tra gli idrocarburi, il vapore, la CO<sub>2</sub>, l'ossigeno e l'idrogeno presenti nel reattore. In questa fase avvengono anche le reazioni allo stato gassoso tra le specie formatesi nel processo, tra le quali la gassificazione del char è la più importante. Il char prodotto dalla pirolisi della biomassa non è necessariamente carbonio puro in quanto contiene una certa quantità di idrocarburi che includono idrogeno e ossigeno.

Come già riportato precedentemente (punto 3.5.2), il char da biomassa è generalmente più poroso e reattivo di quello del carbone. La sua porosità (40÷50 %) è diversa da quella del

carbone ( $2\div 18\%$ )<sup>(10)</sup>. I pori del char da biomassa sono molto più grandi ( $20\div 30\ \mu\text{m}$ ) rispetto a quelli del char da carbone ( $5\cdot 10^{-4}\ \mu\text{m}$ )<sup>(67)</sup>. In conseguenza il suo comportamento nelle reazioni chimiche è differente da quello del char da carbone, lignite o torba. Un esempio è dato in fig. 24<sup>(68)</sup> in cui la reattività (ovvero la conversione) in vapore del char da torba diminuisce con il tempo, mentre quella della biomassa aumenta. Questo comportamento opposto può essere attribuito all'attività catalitica dei metalli alcalini contenuti nel char da biomassa<sup>(69)</sup>.

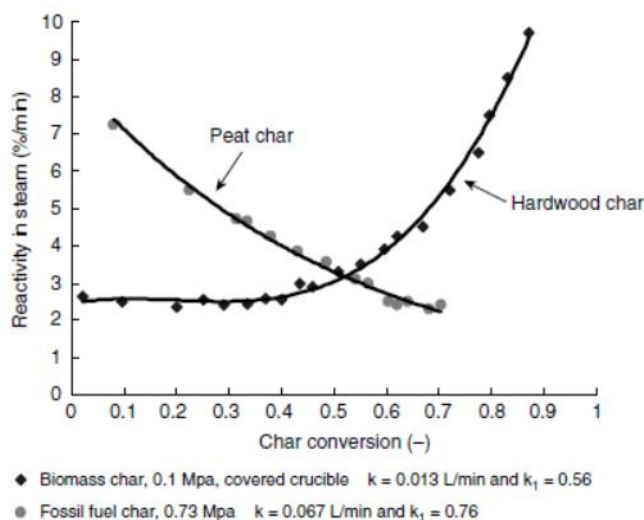


Figura 24 – Reattività del char da torba e da legno duro in funzione della loro conversione<sup>(68)</sup>.

La velocità delle reazioni di gassificazione del char dipendono principalmente dalla sua reattività e dalla capacità reattiva del mezzo gassificante. L'ossigeno ad esempio è il più attivo seguito dal vapore e dalla  $\text{CO}_2$ .

Poiché nella discussione dei risultati ottenuti dalle simulazioni si fa riferimento alle reazioni del char (punto 7.1.1) è opportuno considerare quanto segue. La reazione più veloce di tutte è quella char-ossigeno ( $\text{C} + \frac{1}{2}\ \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$ ) ed è così veloce che consuma rapidamente tutto l'ossigeno disponibile non lasciandone per le altre reazioni. La reazione char-vapore ( $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ ) è  $3\div 5$  ordini di grandezza più lenta di quella precedente con l'ossigeno ed è forse la più importante reazione di gassificazione. Il primo stadio di questa reazione è la dissociazione dell'acqua su un sito attivo superficiale del carbonio con formazione di un ossido complesso del carbonio  $\text{C}(\text{O})$  il quale evolve, nel secondo stadio, per dare un nuovo centro attivo e una molecola di  $\text{CO}$ . Alcuni modelli<sup>(29)</sup> includono anche la possibilità dell'inibizione dell'idrogeno tramite complessi tipo  $\text{C}(\text{H})$  o  $\text{C}(\text{H})_2$ . La presenza dell'idrogeno ha quindi un forte effetto inibente sulla velocità di gassificazione del char in vapore. Ad esempio il 30 % d'idrogeno nell'atmosfera di gassificazione può ridurre la velocità del processo fino a 15 volte<sup>(70)</sup>. Conseguentemente un mezzo efficace per accelerare la reazione water-gas, e quindi la gassificazione, è la rimozione continua dell'idrogeno dai siti di reazione.



La reazione di Boudouard ( $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ ) è 6÷7 ordini di grandezza più lenta<sup>(71)</sup> rispetto alle precedenti e 2÷5 volte più lenta rispetto a quelle water-gas o water-steam<sup>(29)</sup>. La velocità della reazione Boudouard è insignificante sotto 1000 °K.

La reazione char-idrogeno che forma metano ( $C + 2H_2 \rightarrow CH_4$ ) è la più lenta di tutte e può essere trascurata in questo contesto. Essa è importante solo quando si desidera la produzione di syngas SNG (Syntethic Natural Gas) quale sostituto del gas naturale.

Vale la pena citare anche la reazione water-gas shift ( $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ ) in quanto importante perché aumenta il contenuto d'idrogeno nei prodotti di gassificazione a scapito del CO<sup>(24)</sup>. Questa reazione va considerata come pre-stadio nella produzione di syngas nel flusso discendente di un gassificatore dove il rapporto H<sub>2</sub>/CO nel gas prodotto è critico.

Da non confondere con quella water-gas classica, essa è leggermente esotermica (– 41,2 kJ/mol) e il suo prodotto d'equilibrio diminuisce lentamente con la temperatura essendo tra l'altro non sensibile alla pressione<sup>(72)</sup>.

E' stato stimato<sup>(73)</sup> che le velocità relative delle reazioni precedenti che coinvolgono il char, alla temperatura di 800 °C e pressione di 10 kPa, sono 10<sup>5</sup> per l'ossigeno, 10<sup>3</sup> per il vapore, 10<sup>1</sup> per la CO<sub>2</sub> e 3·10<sup>-3</sup> per l'idrogeno. Infine, quando il vapore reagisce con il carbonio può produrre CO e H<sub>2</sub>, ma sotto certe condizioni, ad es. pressione ridotte o alte temperature, la reazione può sviluppare anche CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> (punto 2.3).

#### 4.3.4 Combustione del char

Le reazioni di combustione sono generalmente più veloci di quelle di gassificazione, a pari condizioni operative. La tab. 10<sup>(74)</sup> confronta le velocità dei due processi relative al char da biomassa alla temperatura tipica di gassificazione di 900 °C. Si può notare che le velocità di combustione sono almeno un ordine di grandezza più alte di quelle di gassificazione. Inoltre, a causa della difficoltà del processo di diffusione all'interno dei pori, le particelle di char più fini presentano una più alta velocità di reazione.

*Tabella 10 – Confronto tra le velocità di reazione dei processi di combustione e gassificazione in funzione delle dimensioni delle particelle di char da biomassa a 900 °C<sup>(74)</sup>.*

Particella (µm)	Veloc. combustione (min <sup>-1</sup> )	Veloc. gassificazione (min <sup>-1</sup> )	Rapporto velocità (comb. / gassif.)
6350	0,648	0,042	15,4
841	5,04	0,317	15,9
74	55,9	0,975	57,3

Un'altra importante differenza tra le reazioni di combustione e gassificazione del char in un letto fluido è che nel secondo caso la temperatura delle particelle è molto prossima a quella del letto, poiché le reazioni esotermiche ed endotermiche avvengono contemporaneamente<sup>(75)</sup>, mentre nella combustione la temperatura delle particelle può essere molto più alta di quella del letto<sup>(76)</sup>.

Molte delle reazioni di gassificazione sono endotermiche. Per fornire la quantità di calore richiesta in un gassificatore per le reazioni e per il riscaldamento, l'essiccazione e la pirolisi occorre permettere che avvenga una certa quantità delle reazioni esotermiche di combustione. La classica reazione di combustione ( $C + O_2 \rightarrow CO_2$ ) è la migliore al riguardo poiché fornisce la più alta quantità di calore (394 kJ) per mole di carbonio consumato. Anche la reazione che porta alla formazione di CO ( $C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$ ), che costituisce di per sé un componente tipico del syngas, sebbene sia relativamente lenta, può fornire calore anche se in quantità inferiore (111 kJ/mol). Quando il carbonio viene a contatto con l'ossigeno avvengono entrambe le reazioni sopra riportate, ma il loro progredire dipende dalla temperatura. E' possibile allora definire un coefficiente di ripartizione  $\beta$  per stabilire le frazioni d'ossigeno relative alle due reazioni sopracitate. Tale coefficiente dipende dalla temperatura superficiale del char (K), secondo la seguente espressione comunemente usata<sup>(77)</sup>:

$$(13) \quad \beta = \frac{[CO]}{[CO_2]} = 2400e^{-(6234/T)}$$

Da notare che le quantità di combustibile, ossidante e vapore (se utilizzato) determinano la frazione di carbonio e ossigeno che partecipano alle due classiche reazioni di formazione di  $CO_2$  e CO. Quantità maggiori di ossidante di quanto necessario per le reazioni endotermiche aumenteranno la temperatura del gassificatore senza necessità e ridurranno la qualità del syngas prodotto per diluizione da parte della  $CO_2$  sviluppata.

#### 4.4 Reattività del char

Per reattività si intende la velocità di reazione in certe condizioni ben definite di temperatura, pressione ed agente gassificante. Valori appropriati o espressioni della reattività del char sono indispensabili per ogni modello di gassificatore. Questo argomento è stato ampiamente studiato per oltre 60 anni e una gran quantità di informazioni sono ora disponibili, specialmente per il carbone. Questi studi hanno rivelato gli effetti importanti di parametri quali: dimensione del char, area superficiale delle particelle, distribuzione dei pori, azioni dei catalizzatori, contenuto di sostanze minerali, sistemi di pretrattamento e riscaldamento. Qualche influenza la esercitano anche la provenienza del char e il grado della sua conversione. Un esempio è già stato riportato con la fig. 24<sup>(68)</sup> dalla quale si evince che all'80 % di conversione la velocità della reazione del char da legno duro, ovvero la sua reattività, è 9 % / min, mentre quella della torba è solo 1,5 % / min.

Anche le condizioni di pirolisi hanno una certa influenza sulla reattività del char prodotto in tale fase della gassificazione. Infatti è stato notato<sup>(78)</sup> che la reattività del char in aria è molto più bassa quando lo stesso char è prodotto a temperatura maggiore di 1000 °C rispetto a quello prodotto a 700 °C. Le temperature alte riducono infatti i siti attivi di reazione, così come tempi di residenza più lunghi al picco di temperatura durante la pirolisi riducono la reattività.

E' noto che le sostanze inorganiche nei combustibili possono agire come catalizzatori nelle reazioni char-ossigeno<sup>(79)</sup>. Nelle biomasse sono generalmente presenti come sali o sono legate organicamente. Esse influenzano anche la pirolisi, producendo char con caratteristiche morfologiche differenti.

La gassificazione del char avviene sulla sua superficie solida generalmente considerata come quella esterna. Tuttavia le particelle di char sono altamente porose, con l'area superficiale delle pareti interne ai pori maggiore di diversi ordini di grandezza dell'area superficiale esterna. In conseguenza, senza la presenza di impedimenti fisici, il gas può in teoria entrare nei pori e reagire sulle sue pareti dando luogo ad una velocità di conversione più alta. Per questo particelle con la stessa area superficiale esterna possono presentare velocità di reazione fortemente differenti a causa della loro diversa struttura interna.

Affinché la reazione di gassificazione avvenga all'interno dei pori del char, occorre però che il gas reagente entri nei pori. Se la disponibilità di gas è limitata e la cinetica di reazione è veloce, tale che il gas sia totalmente consumato dalla reazione sulla superficie esterna, allora la gassificazione è limitata a tale superficie esterna per l'evidente impedimento al trasferimento di massa verso la particella di char. Se invece la velocità della reazione è lenta rispetto a quella di diffusione o trasporto delle molecole di gas, allora il gas potrà diffondere nei pori e reagire sulle sue pareti. In questo caso la reazione è controllata cineticamente. La situazione reale si colloca tra queste due condizioni estreme in cui il profilo di concentrazione del gas in prossimità della particella di char è determinato dalle velocità della reazione chimica e di diffusione. Un aumento della temperatura superficiale della particella produce un aumento della cinetica di reazione e di conseguenza la velocità globale del processo si sposta da un regime di controllo cinetico a quello di controllo diffusivo con conseguente minore reazione nei pori.

## **4.5 Formazione e riduzione del tar**

### **4.5.1 Formazione del tar**

Il tar è il problema maggiore sia nella gassificazione che nella pirolisi. E' un liquido nero, altamente viscoso che condensa nelle zone del gassificatore a temperatura relativamente bassa ocludendo i passaggi del gas prodotto e portando alla fermata dell'impianto. Pur essendo una sostanza altamente indesiderabile, il tar è comunque un prodotto secondario, non evitabile, del processo di conversione termica. In letteratura esistono diverse definizioni di tar, ma le più comuni e appropriate fanno riferimento ad una miscela complessa di idrocarburi condensabili e complessi poliaromatici<sup>(80)</sup> o lo definiscono come contaminante formato da tutte le sostanze con peso molecolare superiore a 78, che è quello del benzene<sup>(57,81)</sup>, o ancora lo considerano come sostanza organica largamente aromatica prodotta in regime di parziale ossidazione<sup>(82)</sup>.

Il contenuto di tar può impedire l'uso diretto del syngas. Infatti turbine o motori a gas richiedono concentrazioni piuttosto basse di tale inquinante. Per ottenere questo, il tipo di gassificatore e le sue condizioni operative, quali la temperatura d'esercizio e la velocità di riscaldamento, vanno scelti appropriatamente. La tab. 11 mostra i tipici livelli di tar contenuto nel syngas prodotto da diversi gassificatori e la loro percentuale rispetto alla biomassa alimentata<sup>(82)</sup>.

*Tabella 11 – Concentrazioni medie di tar, e quelle tipiche di particolato, nel syngas in funzione del tipo di gassificatore<sup>(10,82)</sup>.*

Gassificatore (tipo)	Tar		Particolato (g/Nm <sup>3</sup> )
	(g/Nm <sup>3</sup> )	(% biomassa)	
Downdraft	< 1.0	< 2.0	0.1÷0.2
Updraft	50	10÷20	0.1÷1.0
Letto fluido	10	1÷5	2÷20 10÷35 (circolante)
Flusso trascinato	trascurabile		

Tuttavia, nonostante la scelta opportuna del gassificatore e delle sue condizioni operative, le specifiche sul tar richiedono necessariamente sistemi aggiuntivi post-gassificazione di pulizia del syngas. Processi standard di pulizia comprendono la filtrazione e il lavaggio che, oltre a ridurre il tar, eliminano anche il particolato e raffreddano il syngas a temperatura ambiente<sup>(10)</sup> necessaria perché il syngas sia alimentato al compressore in sicurezza. Tuttavia i sistemi di post trattamento riducono l'efficienza globale del sistema di produzione d'energia elettrica, oltre che ad aumentare i costi d'investimento e quelli O&M. In applicazioni dove il syngas grezzo viene bruciato direttamente non è necessario installare sistemi di pulizia in quanto non vi sono normalmente restrizioni sulla concentrazione del tar. In questo caso il syngas è bruciato direttamente mentre è ancora caldo, cioè a temperature di 400÷600 °C. In queste condizioni vi è scarsa possibilità che il tar condensi, a meno che le tubazioni di trasporto del syngas, dall'uscita del gassificatore all'ingresso dei bruciatori, non siano opportunamente coibentate rendendo possibile la condensazione sotto il punto di rugiada del syngas.

Le turbine a gas impongono limiti stringenti sulla purezza del gas poiché le palette sono molto sensibili ai depositi che si formano a valle del combustore. La tab. 12 presenta i livelli di tolleranza del tar e del particolato nel caso di diverse applicazioni<sup>(82)</sup>.

Il tar è prodotto principalmente durante lo stadio di pirolisi della gassificazione. Tale stadio può iniziare a temperature relativamente basse (200 °C) e si completa a circa 500 °C. In questo intervallo di temperatura la cellulosa, l'emicellulosa e la lignina si trasformano in tar primario che contiene molecole ossigenate e organiche condensabili. In questa fase si forma anche del char.

Tabella 12 – Valori tipici di specifica per il contenuto di tar e particolato per differenti utilizzi del syngas<sup>(82)</sup>.

Applicazione	Tar (g/Nm <sup>3</sup> )	Particolato (g/Nm <sup>3</sup> )
Combustione diretta	Nessun limite	Nessun limite
Produzione di syngas	0,1	0,02
Turbine a gas	0,05÷5,0	0,1÷120
Motori IC	50÷100	30
Fuel cell	< 1,0	
Linee di trasporto	50÷500 per il compressore	

Oltre i 500 °C i componenti del tar primario si trasformano in gas più leggeri e incondensabili, quali CO<sub>2</sub>, CO e H<sub>2</sub>O, e in una serie di molecole più pesanti chiamate tar secondario. A temperature ancora più alte si forma il tar terziario a scapito dei precedenti due tipi. La fig. 25 mostra gli andamenti sopra descritti, in base ai quali si può notare che le alte temperature distruggono i tar primari, ma non i terziari<sup>(83)</sup>.

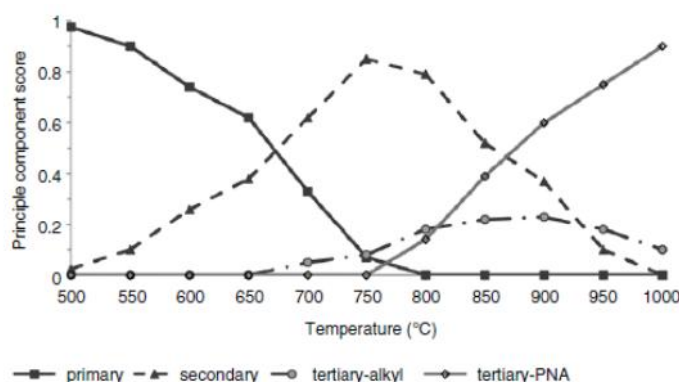


FIGURE 4.2 Variation in primary, secondary, and tertiary tar products with temperature measured at 0.3 seconds residence time. (Source: Adapted from Evans and Milne, 1997, p. 804.)

Figura 25 – Andamenti con la temperatura dei differenti tar prodotti a 0,3 s di residenza<sup>(83)</sup>.

#### 4.5.2 Riduzione del tar

La rimozione del tar resta un importante aspetto dello sviluppo e nella progettazione dei gassificatori per biomasse, nonostante la situazione sia stata migliorata negli ultimi tempi. Sono disponibili diverse opzioni classificabili in due gruppi fondamentali: riduzione del tar in-situ (o primaria) in cui si evita la formazione del tar direttamente nel gassificatore, e riduzione post-gassificazione (o secondaria) che tende ad eliminare il tar già formato.

La riduzione primaria è effettuata in vari modi e poiché avviene internamente al gassificatore influenza la qualità del syngas prodotto, contrariamente a quanto si verifica

nella riduzione secondaria. A volte è necessaria la combinazione di entrambi i tipi di riduzione allo scopo di eliminare il tar ai livelli desiderati mantenendo al contempo una sufficiente qualità del syngas prodotto.

#### 4.5.2.1 Riduzione primaria del tar

Sebbene il tipo di biomassa possa influenzare la produzione del tar, la sua riduzione in situ viene effettuata modificando le condizioni operative nel gassificatore o convertendo il tar in un altro prodotto prima che lasci il gassificatore. Le più importanti reazioni per la distruzione del tar sono il reforming, il cracking termico e quello con vapore<sup>(84-86)</sup>, processi che permettono comunque di recuperare il contenuto termico del tar trasferendolo alle più piccole molecole gassose che si formano in tali reazioni. In questi processi occorre fornire calore esternamente o internamente consentendo un certo grado di combustione nel reattore. In ogni caso si introduce una penalizzazione energetica al processo. I parametri operativi che influenzano la formazione e la conversione del tar includono principalmente: la temperatura e la pressione del reattore, il mezzo gassificante, il rapporto d'equivalenza e il tempo di residenza. Oltre a quanto già riportato al precedente punto 2.3 si può affermare che la temperatura del reattore influenza sia la quantità che la composizione del tar, con la quantità che diminuisce con l'aumento della temperatura di reazione. Sebbene l'alta temperatura riduca la concentrazione di determinate specie chimiche (composti contenenti ossigeno e aromatici con 1 o 2 anelli) per contro ne aumenta quella di altre, in particolare composti aromatici più pesanti a 3 e 4 anelli<sup>(80)</sup>. Anche l'aumento della pressione riduce la quantità del tar, ma la frazione di idrocarburi poliaromatici (PAH) aumenta<sup>(87)</sup>.

Nel processo di gassificazione possono essere usati diversi mezzi gassificanti e quindi gli effetti sulla formazione e conversione del tar possono essere diversi. Il rapporto biomassa/gassificante è un importante parametro che determina il prodotto della gassificazione includendo il tar. In base ai valori tipici di tale rapporto, la tab. 13 mostra l'entità di produzione del tar per i tre principali mezzi gassificanti<sup>(88,89)</sup>. Nella gassificazione con aria, l'aumento del rapporto d'equivalenza (ER) diminuisce la produzione e la concentrazione del tar nel syngas poiché una maggior quantità d'ossigeno reagisce con i volatili nella zona "ardente" della pirolisi come schematizzato in fig. 26<sup>(40)</sup>.

Tabella 13 – Confronto della produzione di tar per tre differenti mezzi gassificanti<sup>(88)</sup>.

Mezzo gassificante	Condizioni operative	Tar (g/Nm <sup>3</sup> )	Tar daf (g/kg <sub>biom</sub> )	PCI dry (MJ/Nm <sup>3</sup> )
Vapore	S/B = 0,9	30÷80	70	12,7÷13,3
Vapore e O <sub>2</sub>	GR = 0,9; H <sub>2</sub> O/O <sub>2</sub> = 3	4÷30	8÷40	12,5÷13,0
Aria	ER = 0,3; H/C = 2.2	2÷20	6÷30	4,5÷6,5

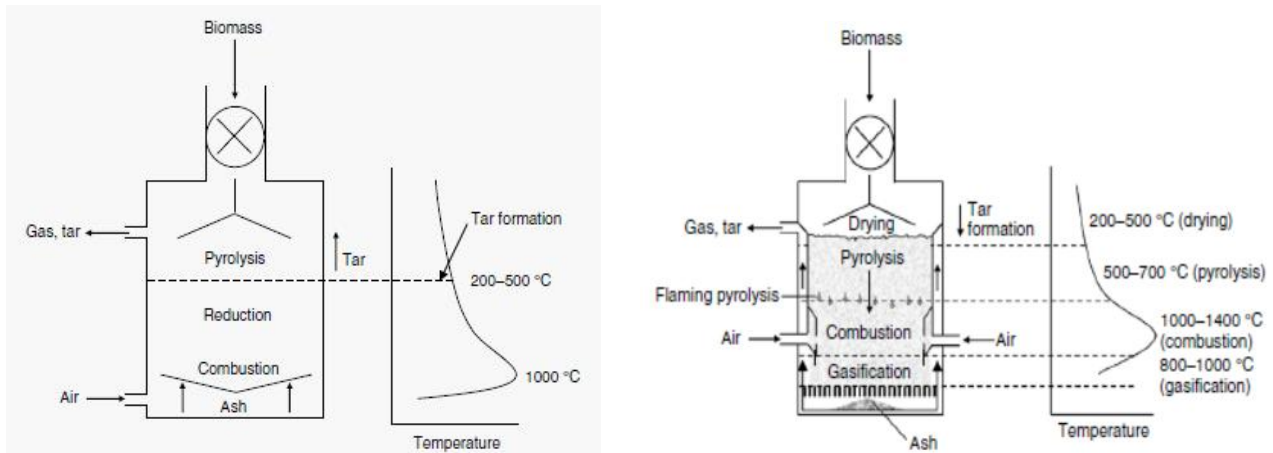


Figura 26 - Produzione di tar in un gassificatore updraft (sinistra) e downdraft (destra). Nel primo caso il tar passa solo nella zona a bassa temperatura, mentre nel secondo attraversa la zona alla più alta temperatura. In quest'ultimo caso il tar subisce facilmente le reazioni di cracking.

Nella gassificazione con vapore è stato riportato<sup>(90)</sup> che è possibile ottenere una grossa riduzione della produzione di tar (S/B compreso tra 0,5 e 2,5). L'uso contemporaneo di vapore e aria riduce il tar con l'aumentare del rapporto di gassificazione. Quando il valore di GR è stato aumentato da 0,7 a 1,2 la riduzione del tar ottenuta è stata pari all' 85 %<sup>(91)</sup>. Ulteriori riduzioni sono possibili in presenza di catalizzatori tra i quali i più attivi sono la dolomite, il nichel e i metalli alcalini (soprattutto K e Na) che, tra l'altro, possono essere presenti naturalmente nelle biomasse<sup>(92)</sup>. L'azione dei catalizzatori è quella di accelerare le due reazioni principali di riduzione del tar (steam e dry reforming) sia direttamente nel gassificatore sia a valle di esso in un reattore secondario.

Il tempo di residenza ha un effetto importante sulla produzione del tar<sup>(89)</sup> e, come per altri parametri, un suo aumento riduce le sostanze contenenti ossigeno e quelle aromatiche ad 1 o 2 anelli, ma nel contempo aumenta quelle più pesanti a 3 e 5 anelli aromatici.

Il char è in grado di catalizzare la reazione di reforming del tar, anche in modo totale, se utilizzato in un reattore secondario<sup>(93)</sup>. Il char quale sostanza principale della gassificazione non è facilmente disponibile a valle del gassificatore e sono necessarie modifiche progettuali per incorporarlo come catalizzatore.

Anche la tipologia del gassificatore influisce in modo importante sulla produzione del tar. Queste differenze (v. tab. 11) sono essenzialmente legate alla diversa zona del gassificatore dove la pirolisi avviene, oltre che alle condizioni operative che si instaurano in tale zona.

Con particolare riferimento ai gassificatori updraft si può così notare (fig. 26) che la temperatura è la più alta in prossimità della griglia dove il char viene in contatto con l'ossigeno e può facilmente bruciare. I gas caldi salgono quindi verso l'alto fornendo il calore necessario alle reazioni endotermiche e incontrando la biomassa in fase di pirolisi (200÷500 °C). In questo intervallo di temperatura si formano i tar primari (v. cap. 4.5.1 e fig. 25) che fluiscono anch'essi verso l'alto nella zona più fredda del gassificatore. Per questa ragione il tar non ha l'opportunità di trasformarsi mancando la temperatura

necessaria per le reazioni di reforming e di cracking. Quindi gli updraft producono la più alta concentrazione di tar, pari tipicamente a 10÷20 % in peso della biomassa alimentata. La riduzione del tar può essere effettuata anche introducendo alcune modifiche alla geometria del gassificatore. Tra queste si possono citare: l'iniezione di aria secondaria, la separazione della zona di pirolisi da quella di gassificazione del char e il passaggio dei prodotti di pirolisi attraverso il char.

#### 4.5.2.2 *Riduzione secondaria del tar*

Una sezione post-gassificazione di pulizia del syngas può ridurre in modo sostanziale la concentrazione del tar che può essere convertito cataliticamente in gas più utilizzabili come l'idrogeno o semplicemente catturato ed eliminato in diversi modi. I due principali metodi di riduzione del tar in post-gassificazione sono la rimozione fisica e, ancora, il cracking termico o catalitico. Di questi ultimi si è già riportato al punto precedente, mentre per la rimozione fisica è sufficiente considerare che è simile a quella adottata per la rimozione delle particelle di polvere da una corrente di gas e richiede che il tar sia condensato prima della separazione. Il contenuto energetico del tar è spesso perso in questo processo poiché il tar rimane come umidità o goccioline sulle particelle sospese nel gas. La rimozione fisica può essere realizzata tramite cicloni, filtri a barriera, precipitatori elettrostatici ad umido, scrubber ad umido o sali alcalini. La scelta del tipo di processo dipende da alcuni fattori, tra i quali i principali sono: la concentrazione iniziale di particolato e di tar e la distribuzione granulometrica delle particelle. Quest'ultima, difficile da misurare, è però importante per la scelta corretta del sistema di pulizia.

I cicloni non sono molto idonei per la rimozione del tar a causa della viscosità e della natura appiccicosa dello stesso tar e dall'incapacità di rimuovere gocce e particelle submicroniche<sup>(57)</sup>. I filtri costituiscono una barriera lungo il percorso del gas sporco ed essendo permeabili al gas sono in grado di catturare il tar ed il particolato che si depositano sul filtro stesso. Il deposito forma una "torta" la cui porosità diminuisce nel tempo; in tale modo anche le particelle più piccole possono essere catturate specie se il filtro è dotato di un precoat. Sul filtro possono essere depositati anche i catalizzatori adatti per facilitare il cracking del tar. L'inconveniente maggiore è la caduta di pressione attraverso il filtro che aumenta con il crescere dello spessore del deposito. Occorre quindi prevedere un sistema di ripristino della funzionalità del filtro. La pratica più comune è quella di generare saltuariamente un colpo di pressione in direzione opposta al flusso del gas o di scuoterli. Un altro inconveniente è dato dalla condensazione del tar sul filtro che tende a bloccarlo. I filtri ceramici, costosi e delicati, operano solitamente a temperature di 800÷900 °C, mentre quelli a tessuto possono essere usati solo a temperature relativamente basse (< 350 °C). I precipitatori elettrostatici (ESP) sono stati usati anche in alcuni impianti di gassificazione. Sebbene la loro efficienza (> 90 %) non cambi con il crescere dello strato di particelle catturate che si depositano sugli elettrodi, deve essere adottato comunque un sistema meccanico di pulizia periodica. In tale modo si evita una restrizione eccessiva del passaggio dei gas, e quindi un aumento delle perdite di carico, ma soprattutto i corti circuiti



tra gli elettrodi. L'emissione di scintille a causa delle alte tensioni (scariche elettrostatiche) è sempre possibile in un ESP ed è un problema soprattutto quando tratta syngas altamente combustibili. Conseguentemente, oltre a costi d'installazione più alti (3÷4 volte quelli di uno scrubber ad umido) occorre tenere presente che i minori costi dovuti all'impiego di ventilatori di più bassa potenza (basse perdite di carico) sono vanificati dall'inserimento di costosi dispositivi di sicurezza.

Infine, negli scrubber la rimozione del tar avviene spruzzando sul gas acqua o un appropriato liquido. Le particelle solide e il tar collidono formando per coalescenza gocce più grosse che vengono facilmente separate dal gas per mezzo di un ciclone deumidificatore. In quest'ultimo sistema il gas deve essere raffreddato a temperature inferiori a 100 °C prima di essere trattato. Il liquido caricato di tar può essere riciclato al gassificatore o alla sua sezione di combustione o in alternativa può essere rigenerato strappando via il tar. Gli scrubber hanno un'alta efficienza (> 90 %) di rimozione del tar, ma consumano grandi quantità di energia per i grossi ventilatori che sono necessari per vincere le alte perdite di carico. Sono quindi caratterizzati da alti costi d'esercizio, ma bassi costi d'investimento.

#### **4.6 Contaminanti e loro trattamento**

Il syngas prodotto dalla gassificazione contiene generalmente delle sostanze contaminanti che devono essere rimosse prima dell'utilizzo del syngas stesso. Le classi principali di tali contaminanti sono: particolato, composti alcalini, tar, sostanze contenenti azoto e zolfo ed idrocarburi a basso peso molecolare (metano, etano). Questi ultimi sono comunque utili, se il gas deve essere usato come combustibile, in quanto tendono ad aumentare il potere calorifico del prodotto, ma risultano indesiderabili nei gas di sintesi in quanto non sono reattivi e riducono le efficienze globali di conversione del prodotto finito. Inoltre un eccesso di idrocarburi può deattivare i catalizzatori eventualmente presenti nel sistema.

Una sorgente di particolato leggero sono le sostanze minerali contenute nelle biomasse che possono essere trattenute nel letto del gassificatore o trascinate nei gas in uscita dal reattore. Le concentrazioni delle sostanze minerali nel legno sono tipicamente 1÷2 %.

Una potenziale sorgente di particolato è costituita dal char soprattutto nel caso in cui la biomassa non sia completamente gassificata. Tale materiale risulta così meno reattivo della biomassa fresca alla temperatura di gassificazione e ciò rende meno efficiente la conversione dell'alimento. Tuttavia, la sua cattura e re-iniezione nel gassificatore consente di innalzare l'efficienza globale del processo. Generalmente i grossi gassificatori hanno efficienze rispetto al carbonio del 98÷99 % e quindi l'1÷2 % rimane come solido. Efficienze più basse (70÷80 %) sono invece tipiche di gassificatori di media-bassa taglia.

In ogni caso va considerato che il particolato è assolutamente indesiderabile, soprattutto quello di natura minerale, in quanto è particolarmente abrasivo verso i componenti del processo posti a valle del gassificatore.

Anche i sali di metalli alcalini contenuti nelle biomasse costituiscono una classe di inquinanti. Di particolare importanza è il potassio, usato per la crescita delle piante, perché forma con il sodio sali eutettici nelle ceneri. Tali sostanze tendono a vaporizzare a temperature relativamente basse (675÷700 °C) e naturalmente a condensare, alle stesse temperature, prima sulle particelle di particolato presente nei flussi di gas e quindi sulle superfici più fredde in sistemi come gli scambiatori/recuperatori di calore e le palette negli stadi di espansione delle turbine. Diversamente dal particolato, rimovibile più o meno facilmente con sistemi di pulizia meccanica, i composti alcalini vaporizzati rimangono tali nei flussi di gas ad alta temperatura e non possono essere rimossi con semplici sistemi di pulizia meccanica. In applicazioni che possono tollerare una certa deposizione di ceneri di questo tipo (boiler semplici) può essere sufficiente un leggero raffreddamento del syngas con conseguente rimozione del particolato, mentre in altre applicazioni si richiede una pulizia del syngas più spinta.

Del tar si è già discusso al precedente cap. 4.5 a cui si rimanda anche per gli aspetti che riguardano il presente argomento sugli inquinanti.

L'ammoniaca si forma dalle proteine e da altri composti delle biomasse contenenti azoto. La sua produzione è più alta in gassificatori pressurizzati per questioni di equilibrio chimico e di ambiente riducente. Anche i gassificatori devono soddisfare le normative sulle emissioni, sebbene le concentrazioni d'ammoniaca siano relativamente basse con le più comuni alimentazioni. L'ammoniaca è un inquinante indesiderabile perché porta alla formazione di NO<sub>x</sub> quando il syngas è bruciato. Quest'ultimo inquinante è anch'esso prodotto nei gassificatori anche se generalmente non è presente in quantità sufficiente per dare problemi, viste le più basse temperature e l'ambiente riducente esistenti in questi reattori rispetto a quelli di un tipico sistema di combustione. Poiché gli NO<sub>x</sub> possono ancora essere formati quando il syngas viene bruciato, occorre porre particolare attenzione a tale inquinante che potrebbe richiedere un appropriato sistema di trattamento.

Infine, per quanto riguarda lo zolfo, di cui si è già accennato al precedente cap. 2.5, può essere convertito durante la gassificazione in acido solfidrico (H<sub>2</sub>S) o in ossidi di zolfo (SO<sub>x</sub>). Il legno contiene tipicamente 0,1 % di zolfo e come conseguenza le concentrazioni dei composti solforati nei syngas sono inferiori a quelle che richiedono un sistema di trattamento per la rimozione di tali inquinanti. Lo zolfo e i suoi composti sono comunque dannosi in caso di presenza o uso di catalizzatori per certe applicazioni.

## **4.7 Ceneri**

Tra i prodotti della gassificazione le ceneri, cioè il residuo inerte, sono un parametro molto importante in quanto condizionano il corretto funzionamento in continuo del gassificatore. Infatti, nell'esercizio dei reattori è necessario evitare i fenomeni di fusione delle ceneri stesse che andando a depositarsi sui meccanismi di estrazione nonché sui sistemi di alimentazione degli agenti gassificanti possono compromettere se non bloccare tali dispositivi.

Contrariamente al carbone, che può contenere notevoli quantità di ceneri (anche 30÷40 % in peso), le biomasse presentano un basso contenuto di residui inorganici costituiti principalmente da ossidi di metalli alcalini. Il quantitativo di ceneri nel cippato di legno, incluse le sostanze estranee al legno introdotte con la movimentazione del cippato stesso, nonché la loro composizione e temperatura di fusione risultano un parametro fondamentale da definire.

Nel syngas, oltre alle ceneri e al particolato in genere, sono presenti altre sostanze inquinanti. Alcune di queste sostanze, come i composti alogenati (HCl) e gli alcali (sali di sodio e di potassio) sono ritenute dannose per la turbina in cui evolveranno i prodotti della combustione del syngas, sia in termini di sporcamiento e occlusioni sia per la corrosione delle palettature.

#### **4.8 Considerazioni per la simulazione della sezione di gassificazione**

La descrizione delle differenti fasi del processo di gassificazione, e dei diversi aspetti tecnici coinvolti in tali fasi, riportati ai precedenti punti 4.3÷4.7, impongono di tenere in considerazione quanto segue, almeno per l'attività di simulazione della sezione di gassificazione, anticipando qui quanto poi riportato ai punti 6.1.4.1, per quanto riguarda il modello, e 7.1 per i risultati ottenuti nelle differenti simulazioni.

Sebbene il gassificatore updraft, scelto come riferimento per lo studio in oggetto (punto 4.2.3), sia costituito da un unico reattore in cui avvengono tutte le fasi del processo, tali differenti fasi si sviluppano tuttavia in serie, anche se non separate fisicamente tra loro in modo netto. Questo significa che l'uso di un codice di simulazione quale ASPEN Plus, notoriamente definito di zero dimensioni e cioè in grado di portare all'equilibrio chimico e termodinamico totale un sistema di reazioni, non sarà in grado di dare informazioni utili alla conoscenza del processo se non per quanto riguarda la sua massima produzione possibile nelle condizioni operative specificate e per la data composizione dell'alimento.

Nell'intento quindi di realizzare un modello che sia comunque in grado di verificare una situazione più reale e in modo da essere validato con dati sperimentali, si ritiene opportuno predisporre, accanto al classico modello base a reattore unico, un altro schema in cui le differenti fasi del processo di gassificazione siano tenute separate tra loro anche se interconnesse dai differenti flussi di massa e energia che le caratterizzano.

Da un tale modello ci si attende la capacità di verificare alcuni aspetti quali:

- Influenza dell'acqua (umidità e/o vapore) per le reazioni water gas e water gas shift che determinano essenzialmente la produzione di H<sub>2</sub> e CO ed agendo sulle quali si determina il rapporto finale H<sub>2</sub>/CO in uscita dal gassificatore
- Composizione dei prodotti di pirolisi i quali non dovrebbero interagire con i prodotti che si sviluppano nelle altre fasi, poiché in un updraft non le attraversano in quanto escono superiormente dal reattore in controcorrente al flusso di biomassa che scende verso il basso
- Diverse condizioni operative da specificare per le differenti fasi in modo da simulare meglio i singoli stadi del processo, tenendo separate in parti diverse la

massa totale soggetta alla gassificazione sottraendola in pratica all'equilibrio totale di un reattore unico

- Considerazioni dei possibili tempi di residenza supponendo che, ad esempio, la minore sostanza reagita in pirolisi sia sinonimo di cinetica lenta e/o di minori tempi di permanenza in tale zona
- Influenza di iniezioni diversificate degli agenti gassificanti
- Quanto altro sarà possibile ottenere (ad es. effetti delle variabili di processo) con un modello così modificato, ma comunque sempre a zero dimensioni, in fase di validazione del modello stesso con dati sperimentali d'impianto.

## 5. Il syngas come alimento di motori e turbine a gas

Uno degli utilizzi più immediati del syngas derivante da processi di gassificazione è dato dall'uso come combustibile alimentato in sistemi per la produzione di energia elettrica e/o termica. Rispetto all'utilizzo diretto delle biomasse come combustibile, l'integrazione con un processo di gassificazione consente di impiegare biomasse ritenute problematiche e difficilmente utilizzabili.

Nel caso di gassificatori di piccola taglia, il sistema di generazione di energia elettrica più facilmente utilizzabile è rappresentato da un motore alternativo a combustione interna (MCI). In questo caso diventano stringenti le specifiche sulla composizione del syngas da utilizzare come combustibile. Allo scopo quindi di rispettare quanto imposto dai costruttori dei motori è necessario effettuare una depurazione spinta del syngas per quanto riguarda: tar, particolato, ammoniaca ed alcali. L'utilizzo del syngas in un MCI in sostituzione dei combustibili fossili convenzionali (derivati del petrolio e gas naturale) produce solitamente una diminuzione del 15÷20 % della potenza netta prodotta<sup>(94)</sup>. I motori di piccola taglia sono caratterizzati da rendimenti elettrici non molto elevati (20÷25 %), che possono aumentare fino al 30 % nel caso di motori di taglia maggiore.

Il rendimento globale nel caso di sistemi che operano in cogenerazione, con il recupero termico dai gas combusti, può raggiungere valori dell'80÷85 %.

Per quanto riguarda l'uso del syngas in sistemi con turbina a gas, l'alimentazione al ciclo combinato è proponibile attualmente solo per impianti di grossa potenza, tipicamente superiore a 40÷50 MW<sub>el</sub>, consentendo di raggiungere rendimenti superiori al 45 %. D'altra parte sembrano molto interessanti, per gli impianti di minor potenza, le microturbine a gas (MGT), ovvero macchine caratterizzate da potenze elettriche di 30÷250 kW<sub>el</sub> e rendimenti pari a circa 25÷30 %. Questi sistemi sono estremamente semplici, in quanto basati su compressori e turbine di tipo radiale e monostadio senza sistemi di raffreddamento delle palettature. I requisiti di pulizia del syngas in questo caso sono ancora più stringenti rispetto ai MCI, per cui la sezione di depurazione del syngas assume ancora una volta una grande importanza per l'intero sistema. Per taglie maggiori delle MGT, le attività di ricerca e sviluppo sono rivolte a soluzioni più complesse del semplice ciclo di turbina a gas. In particolare, per impianti di gassificazione dell'ordine di 20÷30 MW<sub>el</sub>, una delle soluzioni più studiate è rappresentata dall'utilizzo di turbine a gas con iniezione di vapore (STIG, STeam Injected Gas turbine), in cui il recupero dell'energia termica dai gas di scarico consente la produzione di vapore, che viene iniettato nella camera di combustione della turbina a gas, aumentando così la potenza prodotta e il suo rendimento.

In modo del tutto generale, le caratteristiche del syngas prodotto dalla gassificazione di cippato di legno possono essere racchiuse tra quelle ottenibili con due sistemi di gassificazione differenti tra loro come tecnologia e in grado di produrre syngas a diverso potere calorifico. I due syngas rappresentano in questo modo i casi estremi di qualità del syngas (punto 2.3) ottenibile con le attuali tecnologie disponibili sul mercato, anche se a volte solo in scala pilota, di taglia medio piccola (20÷25 MW<sub>th</sub>). Nel primo caso, in cui il

syngas ha un PCI medio (11÷12 MJ/Nm<sup>3</sup> dry), si utilizzano sistemi di gassificazione in cui l'agente gassificante è solitamente vapore in modo da non diluire con l'azoto dell'aria la composizione del syngas. Tale tecnologia prevede, tra l'altro, una maggiore complessità impiantistica, in grado di effettuare la produzione di calore necessario al processo, e la riduzione del tar esternamente al reattore di gassificazione e/o di pirolisi. Nel secondo caso, in cui il syngas ha un PCI basso (4÷5 MJ/Nm<sup>3</sup> dry), vengono applicati sistemi più usuali e semplici dal punto di vista impiantistico, quali i letti fissi updraft (punto 4.2.1) o loro varianti per consentire di mantenere ai più bassi livelli possibili e compatibili con questa tecnologia il contenuto di tar e particolato in uscita con il syngas. Questi sistemi operano essenzialmente con aria come agente gassificante e prevedono la riduzione del tar di tipo secondario, con diverse soluzioni, in quanto le specifiche di tali contaminanti per poter utilizzare il syngas come combustibile in motori e/o turbine a gas sono ottenibili solo con processi di post gassificazione. Ovviamente, i costi d'investimento, più bassi in questa tipologia d'applicazione rispetto al caso precedente almeno per quanto riguarda la sezione di gassificazione, sono più alti in merito alla sezione di trattamento e pulizia del syngas. Le caratteristiche dei due syngas, presi come riferimento, sono riportate nella tab. 14 seguente e rappresentano il prodotto della gassificazione di un generico cippato di legno le cui caratteristiche sono state discusse al precedente punto 3.2 e ricavate dalle tab. 5 e 8. Il cippato di legno considerato è inoltre caratterizzato da un'analisi elementare e da un PCS come riportato in tab. 7.

*Tabella 14 – Composizione e caratteristiche dei syngas ottenuti con due diverse tecnologie di gassificazione utilizzando i due mezzi di gassificazione indicati.*

		ARIA		VAPORE	
		(% vol, daf)	(% peso, daf)	(% vol, daf)	(% peso, daf)
CO		21	23,04	29	39,95
H <sub>2</sub>		16	1,25	39	3,85
CH <sub>4</sub>		1	0,63	9,5	7,50
C <sub>x</sub> H <sub>y</sub>		0	0	0	0
CO <sub>2</sub>		11	19,00	22,5	48,70
N <sub>2</sub>		50	54,83	0	0
O <sub>2</sub>		1	1,25	0	0
Syngas/legno	(Nm <sup>3</sup> /kg)	2,5		3,3	
ossigeno/C	(kg/kg)	0,5			
vapore/C	(kg/kg)			2,5	
H <sub>2</sub> /CO	(mol/mol)	0,762		1,345	
aria stech.	(kg <sub>air</sub> /kg <sub>syn</sub> )	1,15		3,67	
PCI	(MJ/kg)	3,41 wet	4,15 dry	7,40 wet	12,34 dry
	(MJ/Nm <sup>3</sup> )	3,88 wet	4,73 dry	6,72 wet	11,20 dry
Mm	(g/mol)	25,52		20,32	
H <sub>2</sub> O	(% max)	18		40	
Densità	(kg/Nm <sup>3</sup> ) <sub>dry</sub>	1,139		0,908	

Da notare che la scelta effettuata di considerare un cippato di legno generico e di caratteristiche medie è giustificata dal fatto che il tipo di legno non è molto influente sulla determinazione dei componenti principali del syngas, come invece lo sono altri parametri come l'agente gassificante, l'umidità e la temperatura di gassificazione che risultano molto più incisivi. Il tipo di legno può invece avere qualche influenza sulla presenza d'impurità nel syngas, ad esempio sali basso fondenti di metalli alcalini, aspetto che non è stato considerato in questo capitolo. Le caratteristiche dei syngas di riferimento sono sostanzialmente in linea con le composizioni, disponibili in letteratura, tipiche dei syngas ottenuti utilizzando i diversi mezzi di gassificazione riportati nella tab. 15.

*Tabella 15 – Composizione e PCI di syngas, reperibili in letteratura, in funzione di diversi mezzi di gassificazione.*

		ARIA	OSSIGENO	VAPORE
		(% vol)	(% vol)	(% vol)
CO		12÷15	30÷37	32÷41
H <sub>2</sub>		9÷10	30÷34	24÷26
CH <sub>4</sub>		2÷4	4÷6	12÷13
C <sub>x</sub> H <sub>y</sub>		0	0	0
CO <sub>2</sub>		14÷17	25÷29	17÷19
N <sub>2</sub>		56÷59	2÷5	2÷3
PCI	(MJ/Nm <sup>3</sup> )	3,5÷4,5	8,5÷10,5	11÷11,5

Poiché le condizioni d'esercizio dei vari riferimenti bibliografici non sono sempre omogenee, lo schema di tab. 16 mostra come potrebbero cambiare le composizioni in funzione dei parametri operativi più significativi. Le variazioni che tali parametri determinano sono comunque comprese negli intervalli indicati in tab. 15.

*Tabella 16 – Variazione qualitativa delle composizioni dei syngas in funzione dei diversi parametri operativi.*

Temperatura	Pressione	O <sub>2</sub> /vapore		CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	note
↑	↓					↓		
↑	↓			↑	↑			max a: p = 1 bar e T = 800÷1000 °C
	↑						↑	
↑							↓↓↓	
		↓			↑	↑		
		↑		↑			↑	

## 5.1 Requisiti e caratteristiche del combustibile

Oltre a quanto già riportato ai precedenti punti 2.5, 4.5.1 e 4.6, relativi alle condizioni e alle specifiche da soddisfare per l'utilizzo del syngas in motori e turbine a gas, occorre tenere presente che le prestazioni in combustione del syngas sono diverse da quelle ottenibili bruciando combustibili fossili, quali il gas naturale. Va infatti tenuto presente che la combustione di miscele CO/H<sub>2</sub> presenta caratteristiche diverse. La variabilità di composizione del syngas influenza quindi in modo sostanziale il processo di combustione, in quanto composizioni diverse daranno differenti risultati per quanto riguarda l'instabilità di combustione, il blow-off o il flash-back e la struttura di fiamma.

Questo aspetto è particolarmente importante nel caso dei turbogas<sup>(95)</sup>, perché queste macchine sono generalmente ottimizzate per avere bassi livelli di emissione. Il problema dello spegnimento (blow-out) è rilevante nel caso dei combustori a bassa emissione, in quanto questi operano spesso molto vicini alla condizione di spegnimento con possibili problemi legati alla sicurezza per instabilità della combustione. Inoltre, per syngas con alte percentuali d'idrogeno è presente il rischio di propagazione controcorrente della fiamma (flash-back) e si richiede spesso che il combustore sia riprogettato<sup>(96,97)</sup>. Tutto ciò rende chiaro quanto sia importante, nello sviluppo di tecnologie per la combustione pulita di syngas, la comprensione dei meccanismi di reazione chimica per ottenere modelli che coprano un ampio intervallo di condizioni di funzionamento. Di seguito viene quindi riportata l'influenza di alcuni fattori sui fenomeni di combustione, legata essenzialmente alla velocità laminare di fiamma.

L'aggiunta di CO nel caso di una fiamma d'idrogeno diminuisce la velocità laminare di fiamma. In ogni caso il CO non è un puro diluente in quanto, sebbene abbia una velocità di fiamma molto bassa in aria "secca", partecipa alla cinetica chimica mediante la reazione:  $[CO + OH \rightarrow CO_2 + H]$ . Questa reazione è lenta se paragonata a quelle che coinvolgono l'idrogeno e avviene principalmente nella regione a valle della fiamma.

L'aumento di pressione comporta una diminuzione nella velocità di fiamma della miscela CO/H<sub>2</sub> a causa dell'aumento dell'efficienza delle reazioni che consumano il radicale H. Tali reazioni essendo terminali della catena portano ad una diminuzione della velocità.

L'innalzamento di temperatura provoca un rapido aumento della velocità laminare di fiamma, a causa dell'incremento della velocità di reazione di quasi tutte le reazioni ed una accelerazione del consumo di combustibile, dello scambio termico ed in generale di tutti i processi legati alla combustione stessa.

L'aggiunta di N<sub>2</sub> provoca una diminuzione della velocità di fiamma laminare, in quanto l'azoto agisce principalmente da diluente chimicamente inerte. Ciò comporta un abbassamento della temperatura adiabatica di fiamma e la produzione e il consumo della specie HO<sub>2</sub>. L'azoto agisce anche da terzo elemento nelle reazioni di ricombinazione.

La presenza di CO<sub>2</sub> nel combustibile influenza la fiamma e la sua velocità di propagazione laminare in diversi modi, determinando variazioni nel calore specifico della miscela, nella temperatura adiabatica di fiamma, nella velocità di reazione e nello scambio radiativo. La presenza di CO<sub>2</sub> determina una diminuzione della velocità di fiamma a causa dell'aumento



dell'efficienza della reazione inversa che consuma il radicale H. L'influenza della CO<sub>2</sub> è maggiore nel caso di alte pressioni in quanto aumenta la sua efficienza come terzo elemento.

L'effetto dell'acqua è simile a quello dell'azoto in caso di piccole concentrazioni, ma se la sua concentrazione aumenta, l'acqua comincia a partecipare alla cinetica chimica agendo da terzo elemento, determinando un aumento del consumo del radicale H.

L'aumento della concentrazione d'idrogeno nella miscela H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (lo stesso vale per il rapporto H<sub>2</sub>/CO) porta ad un aumento esponenziale della velocità laminare di fiamma, a causa dell'aumento dell'efficienza del ramo ad alta temperatura della catena di reazione ed un aumento della reattività del sistema. L'idrogeno reagisce principalmente con l'ossigeno e produce il radicale H che partecipa alla reazione  $[H + O_2 \rightarrow OH + O]$  con formazione dei radicali OH ed O utili per la reazione di conversione  $CH_4 \rightarrow CH_3$ .

Le velocità di fiamma laminare del metano puro (0,39 m/s) e del CO sono simili in aria "umida", ma la miscela CO/CH<sub>4</sub> raggiunge una maggiore velocità (0,57 m/s per una composizione CO/CH<sub>4</sub> rispettivamente di 80/20 %). La ragione di tale comportamento è che la presenza di combustibile C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> (in questo caso metano) inibisce l'ossidazione del CO fino a quando tutto il combustibile è esaurito. A questo punto, però, la concentrazione di OH aumenta rapidamente e la reazione che consuma CO e produce CO<sub>2</sub> è accelerata, determinando un aumento della velocità laminare di fiamma.

Le differenze di una combustione con syngas rispetto a quella con gas naturale, sono principalmente due, tenendo presente che entrambi questi fattori comportano un incremento delle portate e creano problemi di esercizio al compressore:

- a parità di potenza, la portata di syngas deve essere 4÷8 volte maggiore rispetto al gas naturale, in funzione del suo più basso potere calorifico
- la combustione premiscelata di gas naturale e aria è uno dei metodi più utilizzati per il contenimento delle emissioni di NO<sub>x</sub>, attraverso il mantenimento di temperature di fiamma sufficientemente basse. Questa tecnica non può essere utilizzata con il syngas per la presenza significativa di idrogeno ed il conseguente pericolo di ritorno di fiamma nei sistemi d'iniezione. Per questo motivo è necessario ricorrere a fiamme diffusive non premiscelate, utilizzando eventualmente diluenti come azoto, anidride carbonica o vapore, per contenere le temperature di fiamma e conseguentemente le emissioni (NO<sub>x</sub>).

La fig. 27<sup>(98)</sup> mostra, come esempio, l'andamento della temperatura in camera di combustione di una microturbina a gas da 100 kW<sub>el</sub>, in prossimità dell'ugello di iniezione. Nel caso del syngas la combustione inizia già all'interno dell'ugello a causa della maggior portata effluente rispetto al metano che ha ovviamente un maggiore potere calorifico. L'elevata velocità che ne deriva crea quindi le condizioni per cui la combustione si innesca all'interno dell'ugello. Nel caso del metano, invece, la combustione avviene solo dopo l'ingresso in camera della miscela combustibile sviluppando temperature maggiori. Nell'alimentazione a syngas, infatti, la TIT è minore, come si può constatare in fig. 28<sup>(98)</sup>.

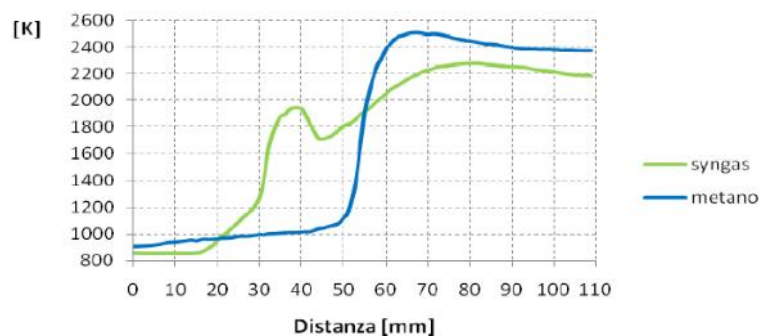


Figura 27 - Andamento della temperatura lungo l'asse dell'ugello d'iniezione<sup>(98)</sup>.

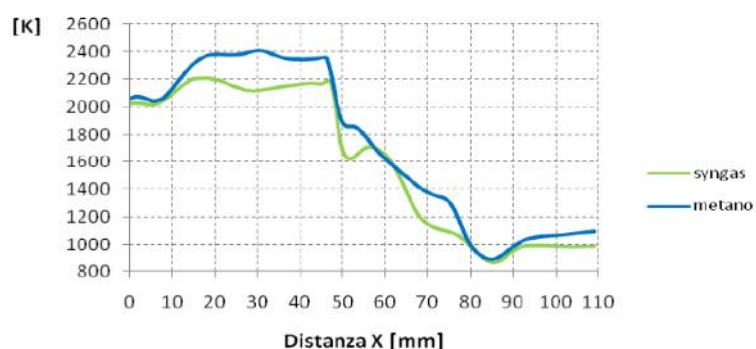


Figura 28 – Andamento della temperatura lungo l'asse del combustore<sup>(98)</sup>.

Oltre alle considerazioni precedenti, di carattere generale, occorre tenere presente anche le specifiche emesse dal costruttore per poter utilizzare il syngas in alimento alla turbina a gas. Tali specifiche sono caratteristiche della turbina stessa scelta come riferimento e saranno meglio trattate al punto 5.2.3 seguente. Qui basta solo considerare che esse riguardano, come minimo, i seguenti parametri:

- *temperatura syngas in ingresso turbina* in quanto occorre garantire l'integrità strutturale dei materiali e dei dispositivi di regolazione, in particolare della valvola regolatrice della portata gas che deve essere in grado di operare con una certa rapidità alla temperatura desiderata. Inoltre tale temperatura è legata alla possibilità che sotto certi valori i tar possano condensare e quindi rendere problematico l'esercizio per via dei depositi che essi formano. A essa è legata la necessità o meno di predisporre un adeguato sistema di pulizia del syngas per rispettare i valori di specifica anche per quanto riguarda il contenuto di tar
- *il rapporto molare  $H_2/CO$*  a cui è legato il limite d'infiammabilità del syngas il quale tende ad aumentare al diminuire del rapporto. A esso è legata la possibilità di

accensione della turbina senza far ricorso ad un bruciatore pilota. Per questo i valori di H<sub>2</sub> e CO devono essere inferiori a certi valori di specifica

- *contenuto di polveri nel syngas* che in genere non costituisce un grosso problema per la turbina sia per le filtrazioni che vengono effettuate in uscita al sistema di pulizia del syngas sia per i pre filtri posti a monte della valvola regolatrice installati a protezione della valvola stessa (< 10 μm)
- *minima pressione syngas all'ingresso turbina* che deve essere garantita per evitare eccessive fluttuazioni generate dal gassificatore. A questo aspetto è legata la scelta di esercire il gassificatore in pressione o meno, scelta che condiziona anche i costi d'investimento legati o al reattore di gassificazione pressurizzato o, in alternativa, all'uso di un compressore specifico per il syngas.

## 5.2 Il sistema integrato

Il syngas ottenuto da processi di gassificazione, una volta depurato in modo adeguato, è facilmente utilizzabile in impianti di conversione dell'energia di tipo convenzionale (turbine a gas e motori a combustione interna) o avanzato (celle a combustibile o sistemi ibridi), oppure per la produzione di idrogeno e di altri combustibili di sintesi (punto 2). Per questo i processi di gassificazione delle biomasse sono oggetto di notevole attenzione in quanto potenzialmente in grado di assicurare maggiori rendimenti globali di conversione rispetto ai processi di combustione tradizionali<sup>(99,100)</sup>. Come già riportato però, l'affermazione commerciale dei processi di gassificazione delle biomasse è tutt'oggi subordinata alla risoluzione di problemi quali: il miglioramento della qualità del syngas prodotto (sia in termini di contenuto di tar, polveri e inquinanti, sia in termini di potere calorifico), la minimizzazione dei problemi di sinterizzazione e agglomerazione delle ceneri, l'incremento del livello di automazione e dell'affidabilità operativa e la riduzione in generale dei costi d'installazione e d'esercizio.

In un impianto integrato di conversione dell'energia basato sul processo di gassificazione, si possono individuare tre principali sezioni (fig. 4):

- la gassificazione che include, oltre al reattore di gassificazione, anche i sistemi di alimentazione del combustibile e quelli di produzione e alimentazione degli agenti gassificanti
- il trattamento del syngas prodotto che include le apparecchiature per la depurazione, il trattamento termico ed eventualmente la compressione
- la produzione di energia elettrica.

L'ottimizzazione delle prestazioni delle singole sezioni e dell'integrazione energetica tra esse, fondamentale per garantire elevati valori di rendimento, è un processo complesso in quanto ciascuna sezione presenta problematiche e livelli di sviluppo tecnologico differenti. Attualmente le attività di ricerca e sviluppo per la sezione di gassificazione hanno come scopo il miglioramento del grado di automazione e affidabilità, la riduzione della presenza di tar nel syngas prodotto, la massimizzazione del rendimento di processo e la riduzione delle differenti voci di costo<sup>(94)</sup>.

Per quanto riguarda la sezione di trattamento, l'attenzione è verso la garanzia di adeguati livelli di depurazione da tar e particolato, per ridurre problemi derivanti da sporco, corrosione e ostruzione nelle apparecchiature a valle<sup>(85,101+103)</sup>. Infatti, la formazione del tar è il principale problema riscontrato nei gassificatori di piccola taglia, particolarmente nei processi a letto fisso. Poiché la concentrazione di tar normalmente tollerata dai sistemi integrati a valle della sezione di gassificazione è inferiore a 0,05 g/Nm<sup>3</sup> (tab. 12), è praticamente sempre necessario provvedere al controllo di questi composti.

Infine, l'ottimizzazione del rendimento di generazione elettrica, attraverso nuove configurazioni impiantistiche o il perfezionamento di quelle esistenti, rappresenta lo scopo delle attività di ricerca relative alla sezione di conversione dell'energia<sup>(99,104)</sup>. Tra le diverse opzioni possibili per migliorare le prestazioni degli impianti di gassificazione con biomassa è inclusa la co-gassificazione con combustibili fossili, tra cui il carbone<sup>(105,106)</sup>. Questa consente, tra l'altro, di ridurre i problemi legati alla reperibilità di sufficienti quantità di biomassa e ai fattori di stagionalità. Inoltre anche il livello qualitativo del syngas migliora notevolmente, in particolare viene ridotta la formazione di tar e char.

Il sistema integrato, oggetto di questo studio, è formato da uno stadio di gassificazione, adatto per cippato di legno, costituito dal gassificatore a letto fisso tipo updraft della B&W Volund (punto 5.2.1), come installato nell'impianto pilota da 5,2 MW<sub>th</sub> di Harboøre (Danimarca), che costituisce quindi il riferimento da simulare. Dopo opportuno trattamento, il syngas prodotto viene alimentato alla turbina a gas OP 16 di OPRA (punto 5.2.3), commercialmente disponibile sul mercato, della taglia di 2 MW<sub>el</sub> e realizzata per bruciare metano in condizioni normali. La scelta di accoppiare al gassificatore una TG e non un motore è data dal fatto che l'integrazione con MCI è una tipologia d'utilizzo del syngas più usuale, anche se per le taglie d'interesse di questo studio sempre problematica, e quindi meno attraente dal punto di vista dell'innovazione. Il sistema integrato comprende infine un sistema ORC di Turboden (punto 5.2.4) in grado di produrre ulteriore energia elettrica, ed eventualmente calore, sfruttando i recuperi termici possibili nel ciclo gassificatore-TG. Uno schema di principio globale è riportato nelle conclusioni (fig. 80).

Come esempio di applicazione industriale di un processo integrato, in cui il syngas ottenuto dalla gassificazione è alimentato ad una turbina a gas, e per meglio inquadrare gli aspetti tecnici coinvolti in simili progetti vale la pena citare Värnamo (Svezia) che può essere considerato uno dei primi impianti IGCC in grado di usare legno come combustibile. Tale impianto fu realizzato da Sydkraft AB nel 1991÷1993 ed è stato in esercizio sino al 1999. Il gassificatore è di tipo letto fluido circolante. La fig. 29 mostra il

diagramma semplificato di questo impianto, mentre la tab. 17 riassume i dati tecnici e la tab. 18 le composizioni del syngas prodotto.

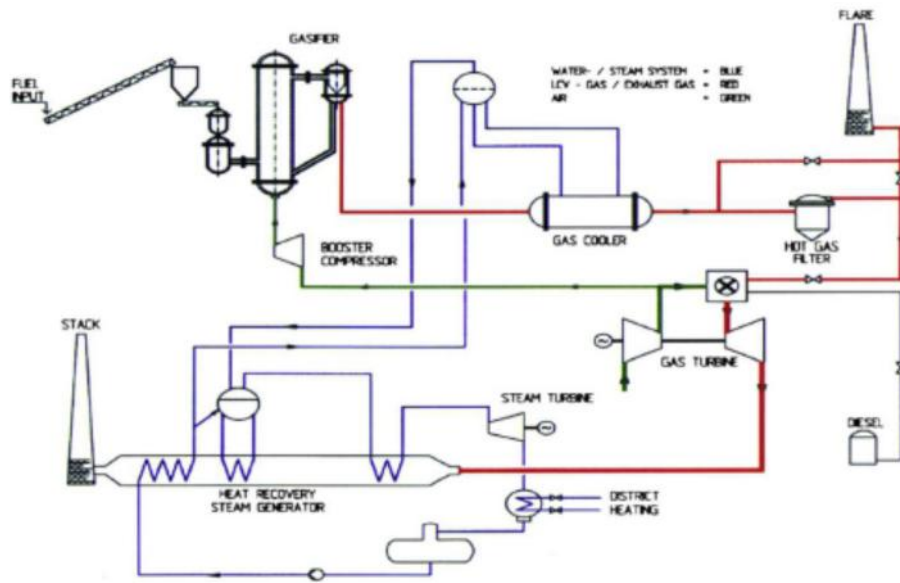


Figura 29 – Diagramma di flusso del processo IGCC a Värnamo (Svezia)<sup>(107)</sup>.

Tabella 17 – Dati di progetto dell'impianto di Värnamo (Svezia)<sup>(108)</sup>.

Power generation	MWel	6
Heat generation (district heating)	MWth	9
Thermal input	MW	18
Fuel	-	wood chips
Net electric efficiency (LCV)	%	32
Total net efficiency	%	83
Gasification pressure	bar abs	20
Gasification temperature	°C	950 ... 1000
LCV producer gas	MJ/Nm <sup>3</sup>	5
Steam pressure	bar abs	40
Steam temperature	°C	455

Tabella 18 – Intervalli di composizione del syngas prodotto a Värnamo (Svezia) con PCI: 5,0÷6,3 MJ/Nm<sup>3</sup>)<sup>(108)</sup>.

CO	(% vol)	16 ÷ 19
H <sub>2</sub>	(% vol)	9,5 ÷ 12
CH <sub>4</sub>	(% vol)	5,8 ÷ 7,5
CO <sub>2</sub>	(% vol)	14,4 ÷ 17,5
N <sub>2</sub>	(% vol)	48 ÷ 52

In breve si può dire che dopo un intenso commissioning durato circa 3 anni, in cui le difficoltà iniziali furono superate con successo, il programma dimostrativo intrapreso in seguito dimostrò che il sistema per biomasse IGCC pressurizzato (l'aria di gassificazione è spillata dal compressore della turbina e ulteriormente compressa) era tecnologicamente valido. Il migliore risultato fu un esercizio lungo per più di 8.500 ore e in assetto completo con turbina a gas per più di 3.600 ore. Il programma dimostrativo fu concluso nel 2000

essenzialmente perché tale impianto risultava non economicamente sostenibile in base alle condizioni economiche presenti a quel tempo in Svezia. Da un punto di vista tecnico, per gli aspetti che possono interessare anche l'uso del syngas ottenuto con un letto fisso updraft, si può citare che la turbina tipo Typhoon (oggi Siemens) fu modificata per quanto riguarda il combustore, i bruciatori e l'estrazione dell'aria dal compressore della turbina stessa. Il PCI del syngas, relativamente basso, non fu un problema per la turbina, con fiamma che risultò sempre stabile anche con syngas a più basso potere calorifico. Quest'ultimo aspetto non fu quindi un problema anche quando la qualità del syngas fu deliberatamente e progressivamente ridotta (fino a simulare il 50 % del carico) con l'intento di verificare il punto d'estinzione della fiamma. Per diluire il syngas fu usato vapore raggiungendo un PCI inferiore a 3,8 MJ/kg.

In definitiva, il progetto di Värnamo dimostrò che l'uso di syngas in una turbina a gas è una scelta tecnologica valida, con possibili buoni risultati di produzione, e che il syngas da legno è adatto a tale scopo nonostante PCI relativamente bassi. E' quindi uno stimolo a realizzare sistemi integrati CHP in cui la scelta e l'ottimizzazione dei diversi componenti risulta un modo energeticamente efficiente per produrre contemporaneamente energia elettrica e calore, con impatto ambientale assai contenuto.

### **5.2.1 Gassificatore**

In base a un'indagine di mercato si ritiene che la situazione impiantistica installata in Harboöre sia da considerare come riferimento per la sezione di gassificazione del sistema integrato oggetto di questo studio. Di seguito viene quindi descritto tale l'impianto come presentato da B&W Volund stessa. Volund, che è parte dell'americana Babcock & Wilcox, ha fin dagli anni ottanta concentrato numerosi sforzi nel campo della conversione delle biomasse e dei rifiuti solidi urbani per impianti Heat and Power. Con lo scopo di ottimizzare l'efficienza elettrica e l'impatto ambientale, la Compagnia ha iniziato a sviluppare un processo basato sulla tecnologia di gassificazione con l'intento di sfruttare il syngas prodotto in motori e/o turbine a gas che sono caratterizzati da un'efficienza di conversione più alta. Recentemente il lavoro di sviluppo si è concentrato sull'uso delle tecnologie nel campo 5÷20 MW<sub>th</sub>.

Il gassificatore updraft di Harboöre, alimentato a cippato di legno, è stato posto in esercizio nel dicembre 1993, sponsorizzato in parte dall'Agenzia Danese dell'Energia<sup>(107)</sup>. L'impianto è stato considerato commercialmente operativo, dopo circa tre anni di ottimizzazione, con la fornitura di teleriscaldamento a circa 650 unità abitative. Gli esperimenti di cracking catalitico per convertire i tar contenuti nel syngas furono abbandonati nel 1997 a causa di insufficienti risultati. All'inizio del 1999 fu installato con successo un nuovo sistema di pulizia ad umido dopo aver ottenuto con studi dedicati i risultati sperati. All'inizio del 2000 furono posti in servizio due motori a gas Jenbacher che hanno funzionato soddisfacentemente, anche se a causa di problemi legati all'acqua reflua tali motori furono eserciti solo per 2.000 ore totali durante lo sviluppo della nuova tecnologia di pulizia per l'acqua contaminata da tar.

Il sistema della tecnologia Harboøre comprende un gassificatore updraft (fig. 30), due raffreddatori del syngas con condensazione del syngas stesso, precipitatori elettrostatici ad umido, motori a gas, un sistema particolare di pulizia del syngas e un sistema di trattamento dell'acqua reflua che comprende la separazione del tar dall'acqua stessa con stoccaggio intermedio e uso in caldaia ad olio combustibile per compensare i picchi di carico richiesti dal teleriscaldamento. La fig. 31 mostra il diagramma di flusso del processo per l'impianto pilota di Harboøre, mentre la tab. 19 riassume i dati di progetto dell'impianto stesso.

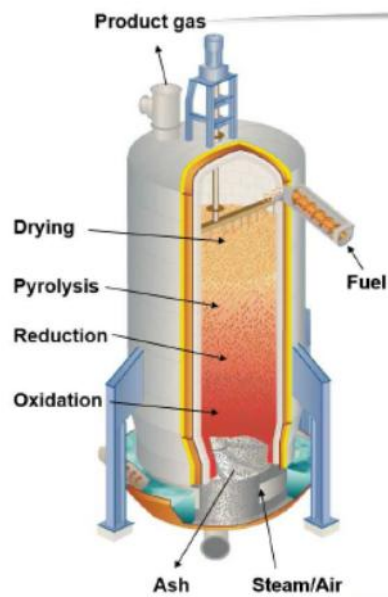


Figura 30 – Schema del gassificatore B&W Volund installato a Harboøre (Danimarca)<sup>(109)</sup>.

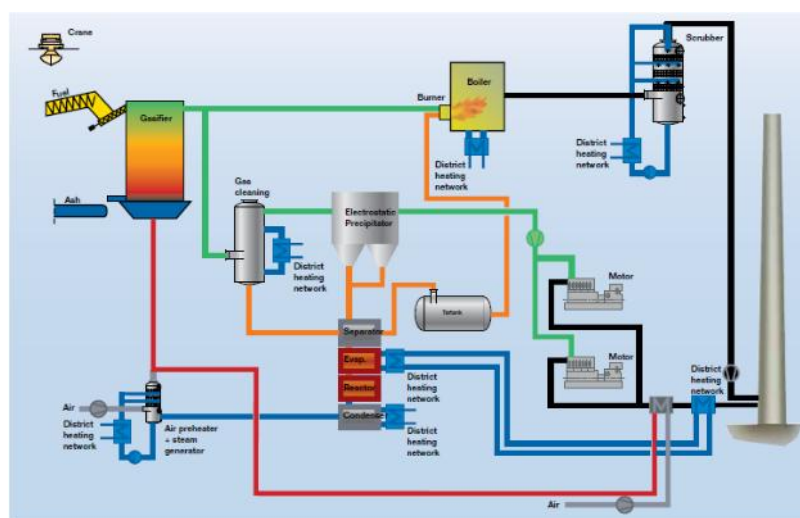


Figura 31 – Diagramma di flusso dell'impianto pilota di Harboøre (Danimarca)<sup>(110)</sup>.

Tabella 19 - Dati di progetto dell'impianto di Harboøre (Danimarca)<sup>(110)</sup>.

Parameter	Unit	Value
Fuel		Wood chips
Thermal fuel power	MW	3.5
Electric power	MW	1
Thermal power district heating	MW	1.9
Electric efficiency	%	28
Thermal efficiency	%	53
Total efficiency	%	94
Gasification agent	-	moist air
Moisture content fuel	%	35 - 55
Operating hours total	h	> 120,000
Operating hours per year	h	8,000

Il gassificatore è di tipo atmosferico e usa aria umida come agente gassificante, saturata a 65 °C e poi surriscaldata a 150 °C prima di essere alimentata attraverso la grata del reattore. Il syngas in uscita contiene circa 80 g/Nm<sup>3</sup> di diversi tar, acidi e una piccola quantità di char. La temperatura dopo il reattore è di circa 75 °C.

Il syngas è raffreddato in serie con due scambiatori a tubi del sistema di teleriscaldamento nei quali le maggiori parti di tar e acqua sono separate insieme alla gran parte del particolato. Quindi il gas è pulito dal resto degli inquinanti (aerosol di tar, acqua e polvere) in un ESP ad umido. A valle di questo trattamento il contenuto di tar e polveri risulta inferiore a 25 mg/Nm<sup>3</sup> e quindi idoneo per essere alimentato ai motori a gas, ad una temperatura di circa 40 °C, tramite un ventilatore booster per regolarizzare la pressione d'alimento. La tab. 20 riassume le caratteristiche del syngas prodotto che ha un PCI tipico di 5,6 MJ/Nm<sup>3</sup>.

Tabella 20 - Intervalli di composizione del syngas prodotto a Harboøre con PCI 5,6 MJ/Nm<sup>3(110)</sup>.

Compound	Vol% (dry tar-free gas)	$\sigma$ [%]
H <sub>2</sub>	19	0.4
CO	22.8	1.4
CH <sub>4</sub>	5.3	0.1
CO <sub>2</sub>	11.9	1
N <sub>2</sub>	40.7	0.3



Come prima conclusione si può affermare che B&W Volund ha acquisito sufficiente esperienza sull'esercizio di gassificatori updraft, la cui disponibilità è prossima al 90 %, tale da ritenere che la loro tecnologia sia matura per essere adottata su larga scala. Attualmente la compagnia commercializza un sistema CHP progettato per 2 MW<sub>el</sub> caratterizzato da efficienza elettrica del 28 %. Questo impianto fa uso di cippato di legno ottenuto direttamente dai legni senza pretrattamenti o essiccazioni. Da tenere presente che i costi d'investimento indicati (ca. 13,5 M€ per 2 MW<sub>el</sub>) a cui vanno eventualmente aggiunti circa il 20 % per la condizione di fornitura chiavi in mano, rende fattibile l'installazione solo in alcuni paesi europei in cui siano presenti tariffe alte per l'energia elettrica e la possibilità di vendita del calore.

Si conferma quindi, per quanto sopra riportato, che l'impianto di Harboøre sarà il riferimento di questo studio comparativo di sistemi integrati gassificatore-CHP.

### **5.2.2 Motori a gas**

Sebbene i motori a gas non siano lo scopo principale di questo studio è comunque opportuno introdurre quanto segue sia perché sono aspetti comuni anche alle turbine a gas sia perché i motori hanno e continuano a rappresentare l'applicazione più frequente e fattibile a valle di un sistema di gassificazione inserito in un sistema integrato CHP.

I motori a combustione interna (MCI) possono essere più attraenti delle turbine a gas per la produzione di potenza in impianti di gassificazione di taglia medio-piccola, anche se negli ultimi anni ben poco è stato fatto per ottimizzare tali macchine all'uso del syngas. Questo combustibile può infatti sostituire, in un motore, sia i combustibili gassosi, come il metano, sia quelli liquidi, come il gasolio, anche se il primo caso è il più frequente.

I motori a combustione interna a ciclo Otto rappresentano la tecnologia tipicamente adottata nella maggior parte degli impianti realizzati finora. Si tratta prevalentemente di motori progettati per la combustione di gas naturale e come tali possono generalmente essere adattati per bruciare syngas, attraverso modifiche della carburazione e del sistema di accensione. In alcuni casi invece vengono utilizzati motori a ciclo Diesel modificati e utilizzati in modalità bi-fuel, ovvero con doppia alimentazione, avviati utilizzando come combustibile normale gasolio, mentre a regime sono alimentati con syngas.

I motori alternativi presentano vantaggi quali: basso costo d'investimento, piccola dimensione, facile messa in servizio, affidabilità, e a seconda delle caratteristiche un buon recupero del calore. Inoltre, aspetto non trascurabile, i motori alternativi richiedono requisiti molto più bassi per la pulizia dei syngas rispetto alle turbine a gas. I motori alternativi disponibili sul mercato coprono la gamma di produzione di energia elettrica da 0,5 kW fino a diversi MW. Le due compagnie che hanno indirizzato in modo specifico il mercato sono Caterpillar e GE che ora possiede la linea di motori Jenbacher. Altri produttori principali sono: Dresser-Waukesha, Cummins, Warstsila, Guascor, Tessari Energia, e DEUTZ. Caterpillar costruisce motori progettati appositamente per bruciare gas a basso potere calorifico, mentre Jenbacher è nota per i suoi motori che utilizzano un'ampia varietà di combustibili inclusi il syngas e il biogas da digestori. Tra le applicazioni più note dei motori Jenbacher va sicuramente citato l'impianto di Güssing

(Austria)<sup>(111)</sup> da 8 MW<sub>th</sub> (2 MW<sub>el</sub>) il cui gassificatore a letto fluido con vapore produce syngas a potere calorifico relativamente alto (10,5 MJ/Nm<sup>3</sup>) legato alle alte concentrazioni di H<sub>2</sub> (35÷40 %) e di CO (20÷25 %). La fig. 32 mostra lo schema di questo impianto in cui sono visibili le diverse sezioni che compongono il sistema integrato di gassificazione.

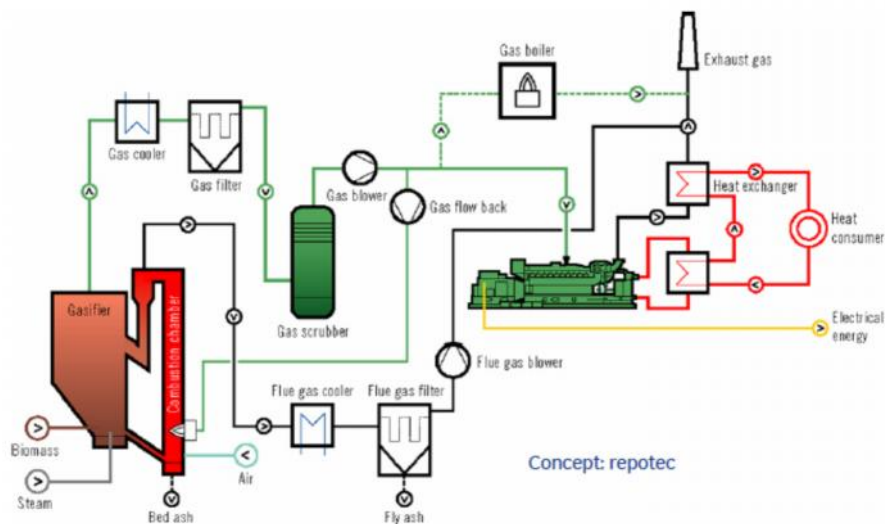


Figura 32– Schema dell'impianto di gassificazione di biomasse di Güssing (Austria)<sup>(111)</sup>.

Sebbene lo scopo di questo studio, come già riportato, sia la valutazione di un sistema integrato per l'utilizzo di syngas in una turbina a gas, in quanto tale soluzione è ritenuta più innovativa rispetto all'uso di un motore a gas, è opportuno ricordare, oltre a quello già riportato al capitolo precedente, che i due più importanti fattori che modificano le condizioni operative in combustione sono il potere calorifico e le cinetiche di combustione del combustibile stesso. Queste ultime determinano la velocità di fiamma laminare ed il tempo di ritardo per l'accensione della miscela aria-combustibile che sono due delle più importanti proprietà termochimiche che influenzano le prestazioni e le emissioni sia dei motori che delle turbine a gas.

Sebbene in letteratura si trovino pochi lavori di ricerca riguardanti le condizioni operative con syngas sia per i motori, ma soprattutto per le turbine a gas, vale la pena ricordare che a causa delle diverse velocità di fiamma laminare per H<sub>2</sub>, CO e CH<sub>4</sub> (rispettivamente 190, 40 e 25 cm/s) la fiamma si propagherà più velocemente per una miscela di syngas che per il gas naturale<sup>(112)</sup>. E' inoltre interessante notare in fig. 33<sup>(111)</sup> come variano le differenti velocità di fiamma laminare che caratterizzano i diversi gas di sintesi, rispetto a quella del gas naturale, in funzione del rapporto aria/combustibile. Da notare l'andamento più piatto della curva del syngas da legno con intersezione con la curva del gas naturale a rapporto aria/combustibile pari a circa 1,5. Inoltre il limite inferiore d'accensione per il syngas (miscela povera) è posizionato ad un rapporto  $\lambda$  di circa 2, mentre per il metano è solo di 1,6. Ciò suggerisce che il syngas è un eccellente combustibile povero.

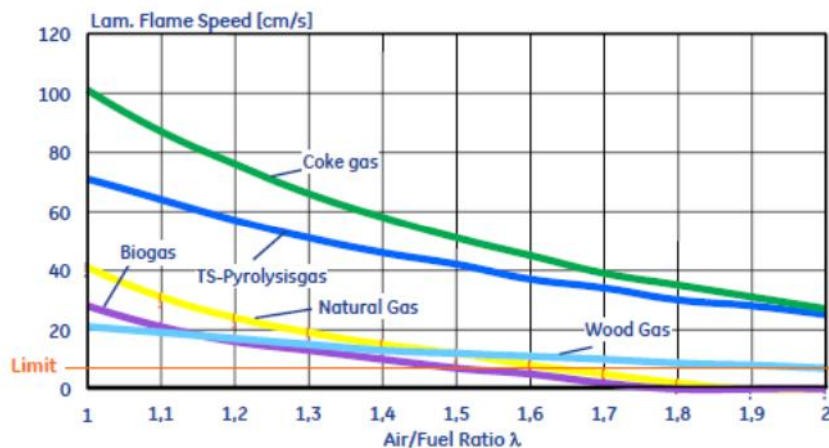


Figura 33 – Andamenti della velocità di fiamma laminare in funzione del rapporto aria/combustibile per diversi syngas e per il gas naturale<sup>(11)</sup>.

### 5.2.3 Turbine a gas (OPRA OP 16)

Delle possibilità e capacità di una turbina a gas di funzionare con syngas e di essere quindi integrata in un sistema di gassificazione è già stato riportato ai precedenti punti 4.1, 5, 5.1 e 5.2. Qui si vuole solo ricordare che una turbina a gas è di fatto un motore a combustione interna e le sue prestazioni sono funzione delle portate massiche di aria in ingresso e uscita dalla turbina a loro volta influenzate dalla temperatura e pressione dell'aria ambiente e dalle perdite di carico di componenti quali il filtro dell'aria, i condotti e lo scarico, che dipendono dalle condizioni dello specifico sito d'installazione. In generale le prestazioni della turbina a gas aumentano alle più basse temperature, elevazioni rispetto al livello del mare e perdite di carico all'ingresso e allo scarico, mentre di conseguenza decadono all'aumentare dei valori di questi parametri. Inoltre i componenti meccanici di turbina pongono generalmente un limite superiore alla capacità di produzione della turbina stessa. Il confronto tra diverse turbine, o le prestazioni di una turbina, deve essere fatto o date in condizioni isoparametriche, cioè in condizioni ISO (International Standard Organization) corrispondenti a temperatura ambiente di 15 °C, a livello del mare (elevazione 0) e perdite all'ingresso e allo scarico nulle.

Dalla ricerca di mercato inerente la turbina a gas da inserire nel sistema integrato come macchina di riferimento, è risultato che solo quattro costruttori sono in grado di fornire la turbina nell'intervallo di potenza 1÷3 MW<sub>el</sub> con la possibilità di bruciare gas combustibili a basso potere calorifico. Tra questi Capstone fornisce microturbine con capacità massima di 1 MW<sub>el</sub>. Questa piccola dimensione impone l'uso di più unità in parallelo e quindi il recupero energetico previsto a valle dovrebbe essere più complesso. Inoltre queste turbine richiedono un PCI più alto di quello che la sezione di gassificazione dovrebbe essere in grado di fornire. Dresser-Rand e Turbomach sembrano richiedere una pressione del syngas in ingresso piuttosto alta, sicuramente superiore a 11 bar e possibilmente prossima a 20 bar, con contemporanea bassa temperatura (< 80 °C) del syngas stesso. Siemens è il fornitore della turbina, che è stata usata nell'impianto dimostrativo di Värnamo, in cui

i il syngas bruciato proveniva da un gassificatore a letto fluido per biomassa. Tuttavia nel gruppo di prodotti specificati sul loro sito non è presente una turbina inferiore ai 5 MW<sub>el</sub>. In conseguenza le turbine di OPRA rimangono le uniche possibili da prendere in considerazione per la simulazione oggetto di questo studio. Di seguito vengono riportate le caratteristiche di tali turbine. Tra le turbine a gas della taglia di interesse per questo studio l'OP16 commercializzata da OPRA è sicuramente la più idonea. Infatti questa turbina di classe 2 MW<sub>el</sub>, unica in questo intervallo di potenza, mostra un'alta efficienza, basse emissioni e una capacità di funzionare in condizioni multi-fuel. La sua configurazione totalmente radiale offre robustezza e prestazioni superiori rispetto alle turbine convenzionali di tipo assiale. La fig. 34<sup>(113)</sup> seguente mostra uno spaccato della turbina in cui sono evidenti i singoli stadi della turbina e del compressore. La sua particolare configurazione, l'efficiente e più breve percorso del flusso e la scelta di soluzioni avanzate dal punto di vista metallurgico la rendono compatta e adatta alle più ardue condizioni di funzionamento. Nel suo campo di potenza questa turbina offre la più alta efficienza termica, che in un sistema CHP può raggiungere il 90 %. La turbina opera sia con combustibili liquidi che gassosi e quando è realizzata in modalità dual-fuel può passare da un combustibile all'altro anche a pieno carico. Inoltre funziona ugualmente bene con combustibili a basso potere calorifico come i syngas o i biogas. Il più basso PCI provato con buoni risultati è stato di 5 MJ/kg. Le specifiche per il syngas richieste da OPRA sono riassunte in tab. 21<sup>(114)</sup>.

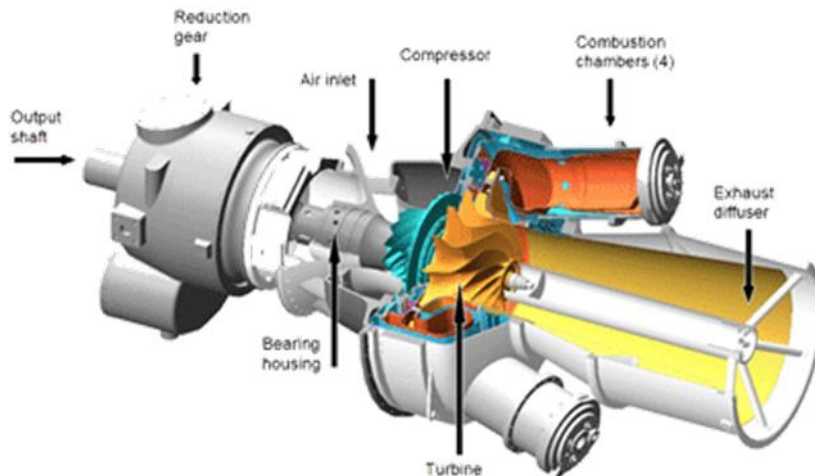


Figura 34 – Schema assometrico della turbina a gas OP16 di OPRA<sup>(113)</sup>.

Tabella 21 - Specifiche per il syngas richieste dalla turbina OP16-C<sup>(114)</sup>.

Minimum inlet pressure gas turbine	11 barg
<b>EITHER:</b> H <sub>2</sub> /CO ratio (at NCV 6 MJ/kg)	0.7
<b>OR:</b> Utilization of pilot fuel up to a partial load of 25%	
Maximum inlet temperature	300 ... 400 °C

L'OP 16 è dotata di 4 combustori esterni che consentono di trattare volumi più alti di gas, con un più facile controllo della combustione, e una bassa manutenzione (solitamente 40.000÷42.500 ore tra due manutenzioni, ma in alcuni casi oltre 50.000 ore d'intervallo). Le pale della turbina sono realizzate in modo da consentire basso stress e alta temperatura all'apice e condizioni opposte al piede (effetto torre Eiffel). Il sistema a sbalzo del rotore posiziona entrambi i cuscinetti nella parte fredda del motore. Ciò permette una loro vita utile più lunga e un consumo d'olio virtualmente nullo. Aspetto particolare è poi il moderato rapporto di compressione previsto nel funzionamento base con gas metano (6,7:1) che riduce le necessità di un compressore del gas rispetto ad altre turbine a gas. Per il syngas il limite minimo specificato è di 11 bar.

La tecnologia avanzata di combustione che la caratterizza consente infine di soddisfare le specifiche sulle emissioni di NO<sub>x</sub> i cui livelli allo scarico sono inferiori a 25 ppm, cioè ben sotto i limiti dati dalla Direttiva europea 2010/75/EU per turbine a gas con input del combustibile maggiori di 50 MW<sup>(115)</sup>. In definitiva, con un'alta efficienza, compattezza dell'installazione e l'eccellente grado di disponibilità, il sistema OP16 offre bassi costi sia d'installazione che di O&M.

Le fig. 35÷37 mostrano le curve, in condizioni ISO, che caratterizzano questa macchina. Come evidenziato la turbina produce 1.900 kW<sub>el</sub> con una portata di metano di 0,152 kg/s (~ 550 kg/h) ed ha un'efficienza elettrica pari a 26,2 % e quella termica in assetto CHP del 92 %. La portata allo scarico è di 8,3 kg/s (29.880 kg/h) con un calore residuo di 4,8 MW<sub>th</sub>. La quantità d'aria totale è calcolabile in circa 53 kg<sub>aria</sub>/kg<sub>fuel</sub>.

La turbina include anche un riduttore integrale epiciclico con velocità in uscita dell'albero di 1.500 rpm (50 Hz) o 1.800 rpm a 60 Hz ed alloggia un sistema di protezione del sovraccarico. Il generatore è di tipo sincro da 2.250 kVA, con fattore di potenza 0,8 trifase e tensione da 480 a 4.160 V in funzione delle necessità del cliente. Il raffreddamento è ad aria con cuscinetti autolubrificanti. Per maggiori dettagli sulle caratteristiche della turbina e sui sistemi ausiliari o sistemi opzionali ed accessori si faccia riferimento al sito OPRA<sup>(113,114)</sup>.

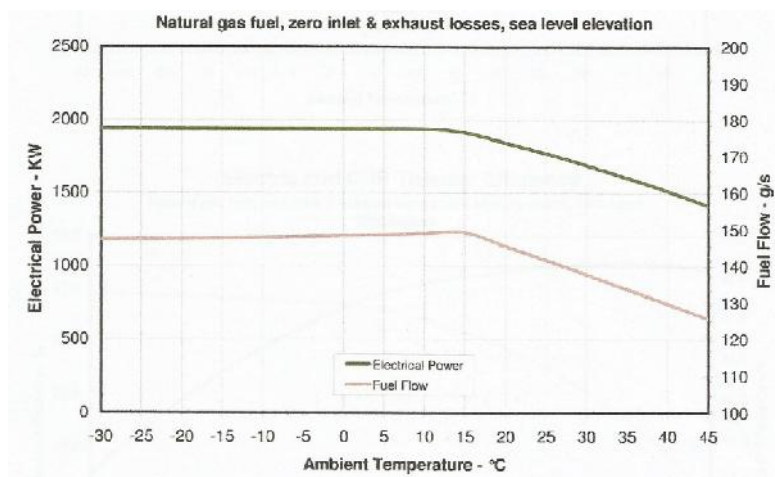


Figura 35 – Produzione elettrica e portata di metano per la turbina a gas OP16 di OPRA<sup>(113)</sup>.

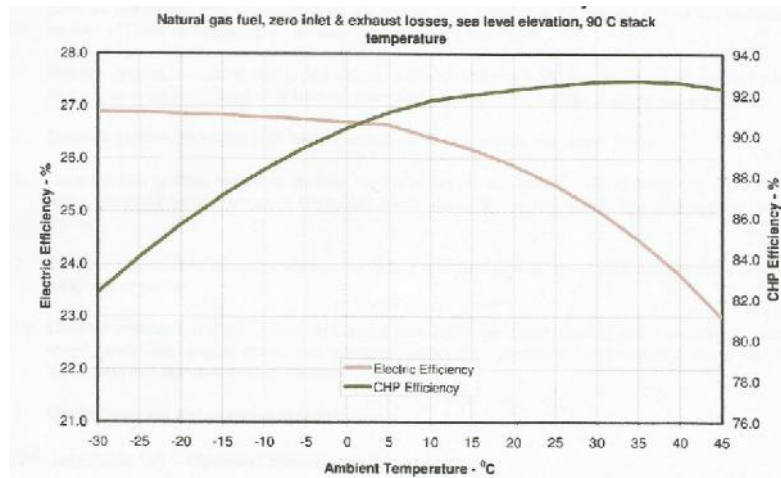


Figura 36 – Efficienza elettrica e termica CHP per la turbina a gas OP16 di OPRA<sup>(113)</sup>.

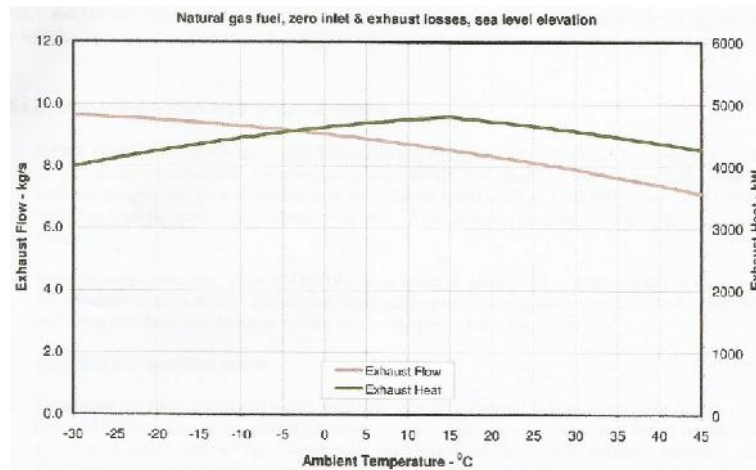


Figura 37 – Portata e contenuto termico del flusso allo scarico della turbina a gas OP16 di OPRA<sup>(113)</sup>.

#### 5.2.4 Sistema ORC (TURBODEN)

L'impianto ORC (Organic Rankine Cycle) è un sistema integrato che produce elettricità da energia termica. In alcuni casi l'energia termica utile costituisce anche un'uscita dell'impianto ORC che di conseguenza diventa un sistema CHP. Tale sistema può processare fino al 98,5 % dell'energia in ingresso. L'impianto di potenza è basato sul noto ciclo Rankine, come è usato nei cicli con turbine a vapore, solo che il fluido di lavoro anziché essere acqua è un fluido organico. Tale fluido, rispetto all'acqua, consente un uso efficiente di una sorgente termica a più bassa temperatura come quella proveniente dagli scarichi di motori o turbine a gas, da inceneritori o impianti industriali (ad es. cementifici, fornaci, ecc.) i cui scarichi possono in tale modo essere sfruttati per produrre energia elettrica in modo automatico, con minima supervisione e manutenzione.

La fig. 38<sup>(116)</sup> mostra un diagramma a blocchi di un sistema ORC applicato allo scarico di un motore per il recupero termico. In base a tale schema, l'energia termica è catturata tramite uno scambiatore WHOH (Waste Heat Oil Heater) e trasferita al turbogeneratore ORC usando un sottosistema in ciclo chiuso ad olio diatermico. Il turbogeneratore ha un'efficienza elettrica approssimativamente del 20 %. Un sistema di raffreddamento, sempre in circuito chiuso, rimuove dal ciclo la potenza termica residua e solitamente la dissipa in ambiente. Dallo schema di fig. 38 sono evidenti tre condizioni principali del processo, e cioè: la potenza termica deve essere fornita, l'energia elettrica deve essere usata e il calore residuo deve essere dissipato.

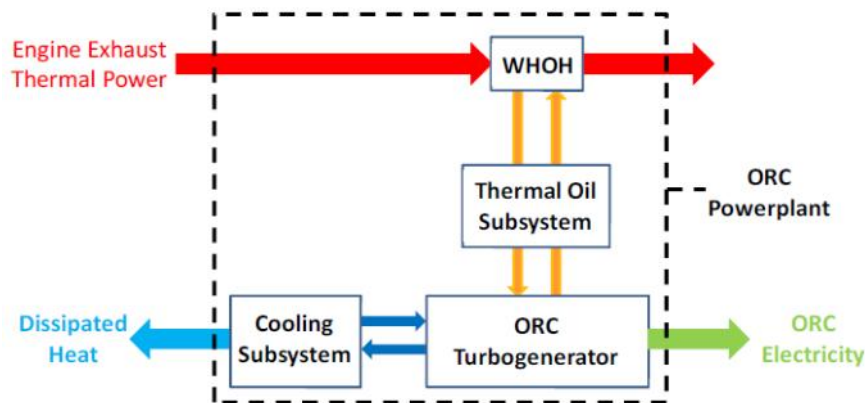


Figura 38 – Diagramma a blocchi di un sistema ORC per il recupero termico dallo scarico di un motore<sup>(116)</sup>.

In funzione delle condizioni locali è possibile determinare se il sistema ORC è preferibile al classico sistema a vapore (SRC). Tra le caratteristiche che favoriscono l'uso del sistema ORC sono comprese le seguenti:

- Le più basse temperature di evaporazione di un fluido organico consentono all'impianto ORC di operare con sorgenti termiche a più bassa temperatura
- Il fluido di lavoro in uscita dalla turbina è surriscaldato, eliminando il rischio di condensazioni in turbina
- Un fluido organico ha un punto di congelamento che è adatto per ambienti freddi
- Nell'intervallo di potenza 1÷10 MW<sub>el</sub>, la turbina dell'impianto ORC è più efficiente proprio per l'uso del fluido di lavoro organico.

La fig. 39 mostra uno schema assonometrico di un modulo ORC di TURBODEN da 1 MW<sub>el</sub>. Come schematizzato in fig. 40 e rappresentato dal punto di vista termodinamico in fig. 41 si può affermare che:

- Il liquido organico è pompato a pressione più alta e mandato tramite uno scambiatore rigeneratore all'evaporatore (punto 1 a 3 tramite 2 e 8)

- L'energia termica, da olio diatermico caldo, preriscalda ed evapora il fluido di lavoro pressurizzato (punto 3 a 4)
- Il vapore ad alta temperatura e più alta pressione si espande in turbina che muove un generatore elettrico (punto 4 a 5)
- Il vapore a più bassa temperatura e pressione in uscita dalla turbina preriscalda il liquido di lavoro in un rigeneratore (punto 5 a 9)
- Il vapore è condensato a liquido a bassa pressione trasferendo il calore ad un fluido di raffreddamento, liquido o gassoso, che dissipa l'energia all'ambiente o la usa per ulteriori utilizzi (ad es. teleriscaldamento o calore di processo (punto 9 a 1 tramite 6).

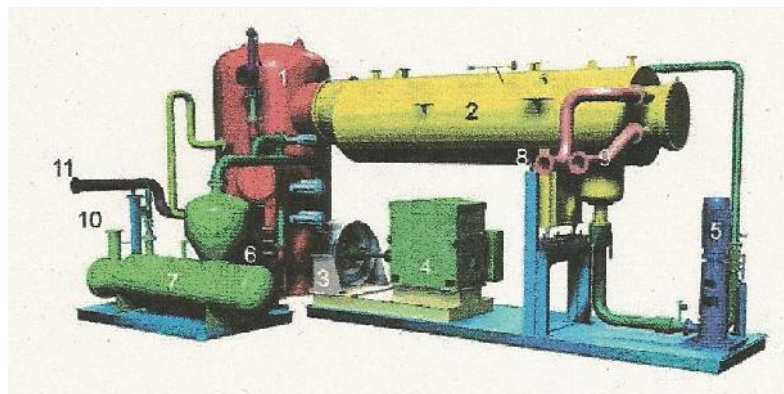


Figura 39 – Schema di un modulo ORC di TURBODEN da 1 MW<sub>el</sub><sup>(116)</sup>.

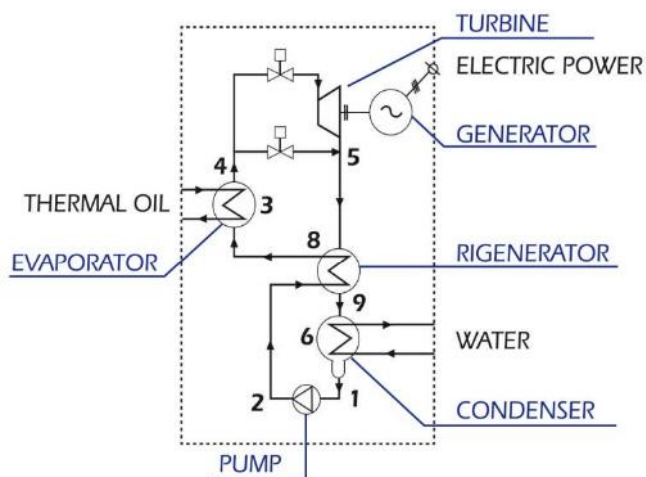


Figura 40 – Ciclo schematizzato del sistema ORC<sup>(116)</sup>.

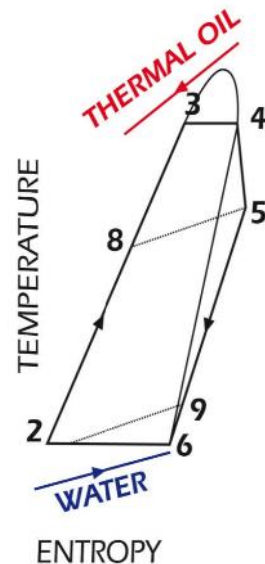


Figura 41 – Termodinamica del fluido di lavoro del circuito ORC<sup>(116)</sup>.



Il cuore del sistema ORC è ovviamente il turbo generatore; unitamente ai dispositivi del BOP (Balance of Plant) che trasferiscono il calore al turbo generatore e dissipano il calore residuo, essi fanno uso di tecnologie mature che assicurano condizioni operative affidabili e sicure. Poiché gli sfridi di calore dagli impianti industriali sono solitamente emessi in atmosfera, l'impianto ORC genera elettricità gratis in quanto è ottenuta senza consumo di combustibile o produzione di inquinanti. Il prezzo di questa potenza è quindi un chiaro beneficio nelle applicazioni di recupero energetico e la mancanza di emissioni è altrettanto un beneficio ambientale. Localmente queste caratteristiche possono essere monetizzate come crediti per l'energia rinnovabile.

Diverse esperienze operative hanno dimostrato che il sistema ORC è tecnologicamente ed economicamente fattibile per applicazioni a medio-bassa scala di impianti CHP a biomassa. Più di 50 impianti basati sul sistema ORC sono in fase di implementazione o sono già stati installati in Austria, Svizzera, Germania, Italia, Repubblica Ceca, Polonia e Olanda<sup>(117)</sup>. Una capacità elettrica totale di oltre 50 MW è già stata realizzata.

La fig. 42 mostra lo schema funzionale dell'impianto CHP utilizzando biomassa integrato con sistema ORC di TURBODEN<sup>(117)</sup>.

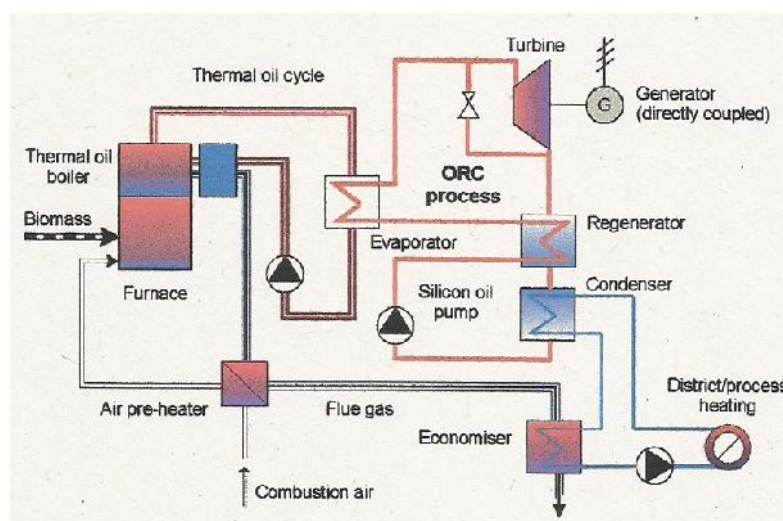


Figura 42 – Schema di un impianto CHP basato sulla tecnologia ORC<sup>(117)</sup>.

### 5.2.5 Sistema di pulizia del syngas

Della necessità di pulizia del syngas a valle del gassificatore si è già riportato al precedente punto 5.1 così come delle imposizioni del costruttore della turbina a gas soprattutto per quanto riguarda il contenuto di tar e polveri (punto 5.2.3). Qui si vuole solo riprendere alcuni aspetti sulla base dei quali è stata simulata in Aspen una sezione relativa alla pulizia e raffreddamento del syngas (punto 6.1.4.2) ritenuta assolutamente indispensabile per un gassificatore tipo updraft atmosferico che è stato scelto come riferimento del sistema integrato oggetto di questo studio (punto 4.2.3).

Il sistema di pulizia del syngas è una parte importante, forse la più importante, di un sistema integrato *gassificatore - CHP* in quanto comprende trattamenti del syngas che non includono solo la rimozione di polveri e tar, ma anche il suo raffreddamento con conseguente condensazione dei tar, la sua compressione in caso di gassificatori atmosferici e, ciò che è indispensabile, il recupero del potere calorifico associato al tar rimosso. Occorre infatti considerare che per un gassificatore a letto fisso tipo updraft il contenuto di tar è il più alto della categoria e che l'aumento dell'efficienza di conversione passa necessariamente attraverso la rimozione e il successivo sfruttamento del tar stesso.

Il primo aspetto da considerare nella definizione del sistema di trattamento del syngas è quale tipo di gassificatore sia stato scelto, se sia cioè atmosferico o pressurizzato. Mentre per la gassificazione pressurizzata il trattamento del syngas non è strettamente necessario se non è richiesto un suo raffreddamento, dovendo solo garantire un margine di temperatura sufficientemente sopra il punto di rugiada dei tar (almeno 20 °C), nel caso di un gassificatore atmosferico si richiede invece la compressione del syngas per mantenere il minimo valore di pressione all'ingresso turbina, come specificato dal costruttore (tab. 21), e per garantire minime fluttuazioni del flusso di gas in alimento.

Oltre ai maggiori consumi di energia elettrica necessari per il funzionamento del compressore, che riducono quindi l'efficienza di conversione influenzando negativamente l'economicità di questo processo, e i maggiori costi d'investimento essenzialmente legati ai requisiti per la protezione ATEX all'esplosione che devono caratterizzare il compressore, le specifiche per il syngas in ingresso al compressore sono addirittura più severe di quelle della turbina a gas. Si richiede infatti la completa rimozione del tar ( $< 0,1 \text{ g/Nm}^3$ ) prima della compressione in modo da evitare ogni fenomeno di condensazione e deposito nel compressore stesso. Inoltre, la temperatura del syngas in ingresso al compressore deve essere ben sotto i 100 °C e il contenuto di polveri più basso di  $50 \text{ mg/Nm}^3$ . In definitiva si può concludere che nel caso di gassificatore atmosferico è necessaria la rimozione contemporanea di tar, delle polveri e il raffreddamento del syngas.

Per quanto riguarda il contenuto di polveri esso è abbastanza basso in un updraft per via dell'effetto filtro generato dal letto e per la presenza di un filtro a protezione della valvola di regolazione del flusso di syngas in ingresso alla turbina. Le polveri sono generalmente costituite da un 50 % di aerosol, a base salina di diametro  $< 10 \mu\text{m}$ , e dal rimanente 50 % di particelle grossolane, diametro  $10\div 40 \mu\text{m}$ , costituite da materiale inorganico (minerali). I filtri ceramici o a rete hanno dimostrato di ostruirsi rapidamente. Per risolvere questo problema sono stati introdotti o un sistema di pulizia del filtro in continuo o un ciclone per la precipitazione di tali particelle grossolane.

E' opportuno ricordare che nel caso dell'impianto di Värnamo i problemi riguardanti lo sporco (fouling), la filtrazione a caldo e la qualità del syngas sono stati risolti progressivamente ottimizzando le condizioni di processo e con la scelta di componenti appropriati, dimostrando che questa è la strada da perseguire per trovare soluzioni dedicate al tipo di impianto installato. A Värnamo, dopo il ciclone in uscita al gassificatore, il syngas passa attraverso un raffreddatore a gas e un filtro a caldo. Il raffreddatore è del tipo a tubi e raffredda il syngas sino a  $350\div 400 \text{ °C}$  prima che passi nel filtro a ceramica, lato

vessel, dove viene rimosso il particolato. Le ceneri vengono asportate dal filtro a ceramica e dal fondo del gassificatore e quindi raffreddate. Poiché in questo impianto la quantità di benzene e tar gassosi è risultata significativa rispetto al potere calorifico del syngas, si è cercato nella filtrazione a caldo di consentire il passaggio di tali sostanze gassose attraverso i pori del filtro, e di catturare gli altri tar sul filtro stesso.

In queste condizioni l'efficienza del filtro ceramico fu giudicata buona con perdite di carico stabili. Tuttavia, dopo più di 1.200 ore di funzionamento continuo, due candele ceramiche si ruppero per fatica meccanica, escludendo ogni altra causa dato che furono rinvenute in tutti gli elementi analizzati delle micro fratture. Dopo indagini specifiche, il problema fu risolto sostituendo la ceramica con filtri in acciaio installati nei vessel originali, ma dopo aver sostituito le piastre tubiere e aver predisposto un sistema di pulizia dei filtri tramite un sistema di scuotimento temporizzato. Questo nuovo tipo di filtro è stato in servizio per più di 2.500 ore senza alcuna rottura o altro danneggiamento e senza danni alle parti più sensibili della turbina.

Sempre in questo impianto sono state eseguite prove con differenti materiali del letto, in particolare calcare, dolomite e MgO ottenendo syngas che rispettavano le specifiche richieste per la turbina a gas. Tuttavia si osservarono fenomeni di precipitazione di char/tar sulle particelle di calcare e dolomite, con conseguente de-attivazione dei materiali e depositi nel sistema di raffreddamento del syngas stesso. Inoltre quantità insufficiente di cracking dei tar causarono lo sporcamento dei tubi del raffreddatore rappresentando una possibile minaccia al funzionamento a lungo termine per l'impossibilità di ripristinare il raffreddatore in servizio. Tuttavia la conoscenza acquisita dalle esperienze fatte riguardanti i parametri di processo e l'uso di materiali del letto in grado di evitare i depositi carboniosi hanno consentito di esercire l'impianto per lunghi periodi.

Per quanto riguarda l'impianto di Harboøre, che è il riferimento di questo studio, i vari aspetti riguardanti il sistema di pulizia sono già stati riportati al punto 5.2.1 a cui si rimanda per i dettagli. Qui va solo aggiunto che l'acqua contaminata da tar (1.200 kg/h per un carico di 1.900 kg/h di cippato pari a un input termico del gassificatore di 5,2 MW<sub>th</sub>), prodotta dai raffreddatori e dall'ESP, è separata dal syngas in un deumidificatore ottenendo una frazione di solo tar (100 kg/h) ad alto peso molecolare. Questo tar, caratterizzato da un PCI di circa 27 MJ/kg, viene stoccato in un serbatoio e parte di esso è utilizzato per sopperire ai picchi di richiesta del teleriscaldamento bruciandolo in una caldaia in co-combustione con olio combustibile. La rimanente acqua (1.100 kg/h) è contaminata con tar a basso peso molecolare e con acidi. Questa frazione non può essere scaricata tal quale perché una tipica analisi indica la presenza di: 10 g/l di fenoli, 45 g/l di carbonio organico totale (TOC) e acidi principalmente acetico e formico che generano un pH di circa 2. Di conseguenza è previsto un ulteriore stadio di pulizia (sistema TARWATC) che ad Harboøre utilizza l'acqua calda ottenuta dagli scarichi dei motori per evaporare, e quindi separare dall'acqua contaminata, i tar leggeri (PCI 14 MJ/kg). Il vapore prodotto, leggermente contaminato, è poi rigenerato in controcorrente con pulito prodotto nel reattore TARWATC nel quale vengono bruciati parte dei tar leggeri. Il condensato ottenuto

a valle del trattamento soddisfa quindi i requisiti municipali per gli scarichi e cioè: fenoli < 0,15 mg/l, TOC < 15 mg/l e acidità a pH 6,9÷7,0.

Da notare che il sistema di pulizia ad umido del syngas produce ad Harboöre circa 50 kg/h di tar pesanti e circa 100 kg/h di tar leggeri dopo che parte di questi residui sono stati usati per esercire il sistema TARWATC e sopperire ai picchi di carico del teleriscaldamento. Un modo più attraente di utilizzare queste sostanze a basso PCI è quello di ricircularle al gassificatore in modo da fornire il calore necessario a mantenere la gassificazione stessa. Un altro modo potrebbe essere la gassificazione diretta di tali inquinanti congiungendo poi il syngas così prodotto con il flusso principale di syngas. Questi modi di reimpiego dei tar tendono a migliorare l'efficienza totale dell'impianto che, sulla base di esperienze di laboratorio condotte dalla stessa B&W Volund con un gassificatore a flusso trascinato da 8 kg/h, potrebbe essere quantificata in circa 3 %.

Il sistema Harboöre, pur nella sua semplicità per l'uso di componenti tradizionali, è in grado di ridurre il contenuto di tar e polveri a meno di 25 mg/Nm<sup>3</sup> alla temperatura di 40 °C, valori che permettono sicuramente al syngas di essere compresso e bruciato senza problemi in turbina a gas.

Visti gli ottimi risultati ottenuti, il sistema B&W Volund è stato quindi preso come riferimento nella definizione del modello per la sezione di pulizia del syngas, descritto al punto 6.1.4.2 seguente.

## 6. Il codice di simulazione

Prima di introdurre e discutere i risultati ottenuti con la simulazione tramite il codice ASPEN PLUS (cap. 7), è opportuno fare alcune considerazioni generali sui codici di calcolo. Come già riportato in precedenza, la conversione ottimale nel syngas dell'energia chimica contenuta nella biomassa dipende da diversi fattori tra i quali: configurazione, dimensione e scelta del gassificatore e dalle sue condizioni operative. Per gli impianti commerciali le condizioni operative ottimali sono spesso ottenute da una serie di esperienze condotte sull'impianto stesso o da esperimenti realizzati con impianti pilota. Anche se dispendiosi, e quindi limitati, gli esperimenti possono dare informazioni e dati più affidabili o realistici di quelli ottenuti tramite la modellazione o le simulazioni, tenendo sempre presente che i parametri trovati sperimentalmente sono comunque specifici del particolare impianto e non sempre trasferibili ad un altro impianto seppure realizzato con la stessa tecnologia. La simulazione, o la modellazione matematica, di un gassificatore invece può non dare una previsione accurata delle sue prestazioni, ma può quanto meno dare delle linee guida qualitative inerenti l'effetto dell'alimentazione e della geometria del reattore e dei suoi parametri operativi. Le simulazioni possono anche identificare i limiti operativi o le eventuali zone pericolose del gassificatore. In ogni caso la simulazione non deve mai essere un sostituto di dati sperimentali, specialmente nel caso di sistemi solido-gas come i gassificatori. Per sofisticato che sia, un modello matematico è praticamente inutile se non è in grado di riprodurre le condizioni reali di funzionamento con un accettabile grado di errore<sup>(118)</sup>.

### 6.1 Modelli di simulazione del gassificatore

I modelli di simulazione del gassificatore possono essere divisi nei seguenti gruppi:

- Equilibrio termodinamico
- Cinetico
- Fluido dinamico computazionale (CFD)
- Rete neurale artificiale.

Il modello d'equilibrio termodinamico prevede la massima produzione raggiungibile di un prodotto desiderato da un sistema reagente<sup>(119)</sup>. Cioè se i reagenti sono lasciati in azione per un tempo sufficientemente lungo essi raggiungeranno una condizione, appunto d'equilibrio, in cui la quantità e la composizione dei prodotti sono quelli previsti dal modello e riguarderanno solo le reazioni considerate senza tenere conto della geometria del gassificatore. Poiché nel gassificatore c'è a disposizione solo un tempo finito, questo modello può dare indicazioni solo di una produzione ideale e massima.

Per applicazioni pratiche invece c'è bisogno di un modello che tenga conto dei tempi effettivi di reazione presenti in un gassificatore e che predica i prodotti in base a questo parametro. Il modello cinetico studia quindi il progredire delle reazioni in un dato reattore,

dando la composizione dei prodotti ottenuti in differenti posizioni o aree lungo il gassificatore. Questo modello in definitiva tiene conto della geometria del reattore e della fluidodinamica che si instaura in esso.

I modelli CFD (tipo Euleriano) risolvono una serie di equazioni simultanee relative alla conservazione di massa, di momento, di energia e di specie in una regione discreta del gassificatore. Quindi questi modelli consentono di ottenere la distribuzione di temperatura, di concentrazione e altri parametri all'interno del reattore. Se la fluidodinamica del reattore è ben nota un modello CFD esegue una previsione molto accurata dei campi di temperatura e di quantità di gas nelle diverse sezioni del gassificatore.

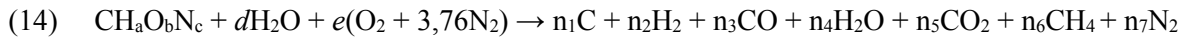
Infine, le reti neurali sono uno strumento d'analisi relativamente nuovo applicato ai gassificatori. Questo tipo di modello lavora come un operatore che mette a disposizione la propria esperienza per predire come il gassificatore si comporterà in certe condizioni. Questo approccio richiede poca conoscenza a priori del processo, in quanto la rete neurale l'acquisisce da sola imparando dai dati sperimentali campione<sup>(120)</sup>. Questi ultimi modelli non saranno più trattati in quanto esulano dallo scopo di questo studio che riguarda invece l'uso del codice ASPEN PLUS.

### 6.1.1 Modelli di equilibrio termodinamico

Il calcolo all'equilibrio termodinamico è indipendente dalla geometria del gassificatore e quindi è conveniente per studiare l'influenza dei parametri relativi al combustibile e al processo. Come già riportato sopra, anche se l'equilibrio chimico o termodinamico non può essere raggiunto nel gassificatore reale, questo modello fornisce con una ragionevole previsione la massima quantità ottenibile di un prodotto. Tuttavia non è in grado di predire l'influenza della fluidodinamica o i parametri geometrici del gassificatore, come la velocità di fluidificazione, o le variabili geometriche come l'altezza del gassificatore.

L'equilibrio chimico viene determinato o dalla costante d'equilibrio o minimizzando l'energia libera di Gibbs. All'inizio<sup>(121)</sup> tutti i calcoli erano effettuati usando le costanti d'equilibrio, mentre più recentemente la minimizzazione dell'energia libera di Gibbs è divenuta un'alternativa più comunemente accettata. L'approccio semplificato di questo modello si basa sulle quattro più importanti reazioni di gassificazione, quali la (6), (4), (7) e (8) rispettivamente di Boudouard, water-gas, idrogassificazione e water-gas shift, come già riportate al precedente punto 2.3. Un modello di questo tipo è detto zero dimensionale e non prevede cambiamenti nel tempo<sup>(119)</sup>. Inoltre risulta più rispondente alla realtà alle più alte temperature (> 1.500 K) dove può dare degli utili andamenti delle variazioni dei parametri operativi<sup>(122)</sup>.

Per il modello all'equilibrio si può usare il metodo stechiometrico o non stechiometrico<sup>(60)</sup>. Nel *modello stechiometrico* vengono incorporate le reazioni chimiche e le specie coinvolte, considerando inizialmente, in modo semplificato, solo C, H e O e descrivendo la biomassa da gassificare come il composto  $\text{CH}_a\text{O}_b\text{N}_c$  dove  $a$ ,  $b$  e  $c$  sono i rapporti molari H/C, O/C e N/C ottenuti dall'analisi elementare. Se altri elementi formano una parte trascurabile del syngas spesso vengono trascurati. Considerando quindi la reazione generica seguente relativa alla gassificazione con aria e vapore:



eseguendo un bilancio per gli atomi di C, H, O e N si ottengono i coefficienti stechiometrici delle reazioni, mentre le costanti d'equilibrio per le reazioni sopraccitate possono essere espresse, per una data pressione d'esercizio del gassificatore, in base alle frazioni molari delle differenti specie CO, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>. Le due serie di equazioni (stechiometriche e d'equilibrio) possono essere risolte simultaneamente per trovare, tramite gli opportuni coefficienti, la composizione del syngas alla condizione d'equilibrio e per un dato rapporto GR, cioè (aria+vapore) / biomassa. Il sistema può essere reso più complesso aumentando il numero delle equazioni da considerare.

Nel *modello non stechiometrico* invece non si richiede la conoscenza di un particolare meccanismo di reazione in quanto considera che un equilibrio stabile si raggiunga al minimo dell'energia libera di Gibbs. Il solo input necessario è quindi la composizione in elementi del combustibile che si ottiene con l'analisi elementare. Questo metodo è particolarmente adatto per le biomasse la cui composizione non è sempre totalmente nota.

L'energia libera di Gibbs totale per un syngas comprendente  $N$  specie ( $i = 1 \dots N$ ) è data da:

$$(15) \quad G_{tot} = \sum_{i=1}^N n_i \Delta G_{f,i}^0 + \sum_{i=1}^N n_i RT \ln \left[ \frac{n_i}{\sum n_i} \right]$$

dove  $\Delta G^\circ$  è l'energia libera di formazione della specie  $i$  alla pressione standard di 1 bar. L'equazione deve essere risolta per i valori non noti di  $n_i$  in modo da minimizzare  $G_{tot}$  tenendo presente che è soggetta al bilancio di massa globale dei singoli elementi. La soluzione può essere trovata con il metodo dei moltiplicatori di Lagrange. La derivata della funzione di Lagrange per  $n_i$  deve quindi essere posta uguale a zero.

### 6.1.2 Modelli cinetici

Sebbene non strettamente legato al presente studio, che utilizza invece il codice Aspen Plus notoriamente d'equilibrio, è comunque opportuno introdurre anche i modelli cinetici per via delle conclusioni che sono tratte al punto 7.1.4. Infatti, la composizione del syngas spesso varia in modo significativo da quella prevista dai modelli di equilibrio<sup>(77,119,123)</sup>. Per questo è necessario disporre di modelli cinetici per simulare il comportamento di un gassificatore ed ottenere la composizione del syngas dopo un tempo finito (o in un volume finito per un mezzo in movimento). Devono essere quindi utilizzati parametri come la velocità di reazione, il tempo di residenza delle particelle e la fluidodinamica del reattore in modo che, per una certa condizione operativa e configurazione del gassificatore, si possano ottenere i profili di composizione del syngas e di temperatura all'interno del reattore nell'intero campo di prestazioni del gassificatore stesso. Infatti, alle basse temperature ad esempio, le velocità di reazione sono molto lente e di conseguenza il tempo

necessario per completare la conversione è più lungo. Il modello cinetico risulta perciò più adatto ed è più accurato alle basse temperature ( $< 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ )<sup>(122)</sup>.

I modelli cinetici hanno essenzialmente due componenti: le cinetiche di reazione e la fluidodinamica del reattore.

Le *cinetiche di reazione* devono essere risolte simultaneamente con la fluidodinamica del letto e con i bilanci di massa ed energia in modo da ottenere, ad una certa condizione operativa, le produzioni di syngas, tar e char. Inoltre, al procedere della gassificazione di una particella, la perdita di massa che ne consegue può essere vista come riduzione delle dimensioni della particella stessa, senza cambiamento della sua densità, o come riduzione della densità senza cambiamento della dimensione della particella. In entrambi i casi la velocità è espressa in termini di area superficiale esterna del char. Alcuni modelli dove la reazione coinvolge solo il char possono definire una velocità di reazione basata semplicemente sul volume del reattore. Senza entrare ulteriormente in dettaglio, ci sono quindi tre modi di definire la reazione di gassificazione del char: modello di restrizione del *core*, quello di restrizione della particella e il modello volumetrico della velocità di reazione.

Come secondo aspetto si può dire che il modello cinetico tiene conto del processo di miscelamento fisico e richiede quindi la conoscenza della *fluidodinamica del reattore*. Quest'ultima può essere determinata secondo una sofisticazione e accuratezza crescente, e cioè: zero dimensioni (stirred tank reactor), mono dimensionale (plug flow), 2D e 3D.

Come più volte riportato le reazioni di gassificazione procedono a velocità finita ed è possibile dividere il processo in tre fasi (*sotto modelli di reazione*): essiccazione, devolatizzazione e gassificazione. Il tempo necessario per le prime due fasi è molto più corto di quello di gassificazione del char residuo che di fatto costituisce quindi lo stadio determinante e limitante l'intero processo. Alcuni modelli considerano che le fasi di essiccazione e devolatizzazione siano immediate, anche se i gas rilasciati non sono aggiunti istantaneamente al flusso di gas salenti, ma lungo l'altezza del gassificatore secondo un percorso predefinito. La gassificazione del char, che è la fase critica successiva, si può considerare che avvenga simultaneamente secondo le solite reazioni.

Diversamente da altri modelli quello cinetico è sensibile ai fenomeni inerenti il contatto gas-solido che avviene nel gassificatore (punto 2.2 e tab. 1) e per questo il modello può essere diviso anche secondo i tre gruppi seguenti: letto fisso, letto fluido e flusso trascinato. Senza entrare ulteriormente nel dettaglio, per questi casi è necessario fare delle assunzioni, descritte tramite sotto modelli, in modo che le equazioni di bilancio della massa<sup>(118)</sup> e dell'energia possono essere risolte contemporaneamente con l'uso di espressioni idonee per la velocità di reazione.

### **6.1.3 Modelli CFD (Computational Fluid Dynamics)**

Questi modelli possono avere un ruolo importante nella simulazione di un gassificatore a letto fluido. Non essendo quindi totalmente pertinenti allo scopo del presente studio, vengono solo accennati. Codici di questo tipo si basano sulla risoluzione della conservazione della massa, del momento, delle specie e dell'energia per un definito



dominio o regione. Queste equazioni possono essere scritte per uno specifico elemento con opportune condizioni al contorno. Un codice CFD per la gassificazione comprende una serie di sotto modelli per la sequenza di operazioni, quali: vaporizzazione, pirolisi (volatilizzazione) ed ossidazione del char<sup>(27,124,125)</sup>. Inoltre sono state anche sviluppate<sup>(126)</sup> subroutine sofisticate per la frammentazione del combustibile durante la gassificazione e la combustione. Queste subroutine possono tra l'altro essere accoppiate ai fenomeni di trasporto specialmente nel caso dei letti fluidi. Nel caso di flussi laminari la fluidodinamica o i fenomeni di trasporto sono ben definiti dall'equazione di Navier-Stokes, ma nel caso di flussi turbolenti è difficile trovare una soluzione completa dipendente dal tempo di tale equazione perché va oltre le capacità computazionali odierne<sup>(127)</sup>. E' quindi necessario prevedere dei modelli tra i quali, due mezzi per considerare la turbolenza nel flusso, sono il  $k-\varepsilon$  (Reynolds-Navier-Stokes) o i filtri di simulazione dei vortici (*large eddy*).

I recenti progressi nella soluzione numerica e nella modellazione di interazioni complesse gas-solido hanno portato i modelli CFD molto vicino alla simulazione reale, rendendoli uno strumento potente per l'ottimizzazione e anche la progettazione di reattori termochimici come i gassificatori<sup>(127-129)</sup>.

#### **6.1.4 Il software ASPEN PLUS**

Come già riportato, il codice ASPEN PLUS è in grado di simulare il processo di gassificazione e in generale i sistemi CHP. Infatti ASPEN è un software composto da diversi simulatori del processo chimico e termodinamico. La piattaforma principale è costituita da ASPEN PLUS che contiene una libreria estesa di dati chimici e termodinamici e di un'ampia lista di singole operazioni. I calcoli vengono effettuati tramite blocchi di unità operative, contenuti nella libreria, quali: scambiatori di calore, separatori, pompe, compressori e reattori. Inoltre il codice permette di costruire modelli di unità operative personalizzati usando fogli di calcolo in Excel e il codice Fortran. I blocchi sono poi collegati tra loro da flussi di materiale, calore e lavoro.

La simulazione di un processo coinvolge tre fasi principali; la prima richiede l'impostazione del diagramma di flusso in cui sono indicati i blocchi operativi e la loro connessione con i relativi flussi. La seconda fase consiste nel definire i componenti chimici della simulazione e nell'indicare i valori di temperatura, pressione, portata e composizione di tutti i flussi. Infine devono essere definite le condizioni operative dei singoli blocchi. Dopo che tutti i dati iniziali sono stati inseriti, il codice ASPEN PLUS usa un metodo sequenziale-modulare per risolvere i bilanci di energia e massa. Il software permette anche l'uso di molti metodi numerici e opzioni di convergenza che l'operatore può richiedere per effettuare calcoli più rigorosi. Inoltre, i diagrammi di flusso possono comprendere flussi di ricircolo (*tear streams*) per i quali il codice usa metodi numerici iterativi per la convergenza dei risultati relativi ai bilanci di massa ed energia.

#### 6.1.4.1 Modelli di gassificazione

La gassificazione è un processo che coinvolge molte reazioni complesse che possono essere simulate semplificando il modello sulla base delle condizioni d'equilibrio chimico e termodinamico. Questa assunzione è considerata valida purché il tempo di residenza nel reattore sia sufficientemente lungo (punto 6.1.1). La minimizzazione dell'energia libera di Gibbs per i prodotti della gassificazione è il metodo usato in questo studio per calcolare la condizione d'equilibrio. Il codice ASPEN PLUS fornisce un modello denominato RGIBBS che permette tale operazione. Il modello consente di specificare pressione, temperatura e carico termico in modo che possano essere specificate le condizioni di pressione costante e temperatura adiabatica o costante.

Questo modello è definito di tipo zero dimensionale perché si considera che il reattore sia perfettamente miscelato senza tenere conto dei parametri geometrici né del tempo. Inoltre il modello considera che le velocità di reazione e i tempi di residenza siano lunghi sufficientemente per raggiungere l'equilibrio. In pratica, 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 considerata la geometria dei componenti
- Tutto l'impianto opera a pressione atmosferica
- I gas sono ideali
- Il char è formato 100 % di carbonio
- Zolfo e cloro non sono considerati reagire
- Azoto e ceneri sono inerti
- Essiccazione e pirolisi sono fasi istantanee
- L'impianto è considerato adiabatico nel suo insieme
- Il calore trasferito tra i diversi reattori è simulato come un flusso di calore.

I componenti in ASPEN PLUS sono considerati come convenzionali o non convenzionali. I primi sono quelli con i dati caratteristici contenuti nel database dei componenti ASPEN, mentre i non convenzionali sono sostanze non omogenee che non posseggono una tipica composizione e non sono contenuti in ASPEN. Per queste sostanze, che includono anche le biomasse, occorre dare degli attributi fisici come quelli definiti dalle analisi elementare e immediata. Il reattore d'equilibrio RGIBBS accetta come reagenti solo componenti convenzionali. Quindi il combustibile deve essere decomposto tramite un blocco RYIELD denominato DECOMP che è un reattore che genera prodotti in funzione di produzioni note. In pratica il flusso d'alimento entra in DECOMP dove si decompone nei suoi costituenti elementari.

Il modello più semplice di tipo non stechiometrico (punto 6.1.1) è quello base a *reattore unico* (punto 4.8) simulato qui come primo approccio allo studio del processo di gassificazione come tale (fig. 43). In esso si considera che un equilibrio stabile si raggiunga sempre al minimo dell'energia libera di Gibbs, tenendo presente che tale condizione è soggetta al bilancio di massa globale dei singoli elementi. Il solo input

necessario è quindi la composizione in elementi del combustibile che si ottiene con l'analisi elementare.

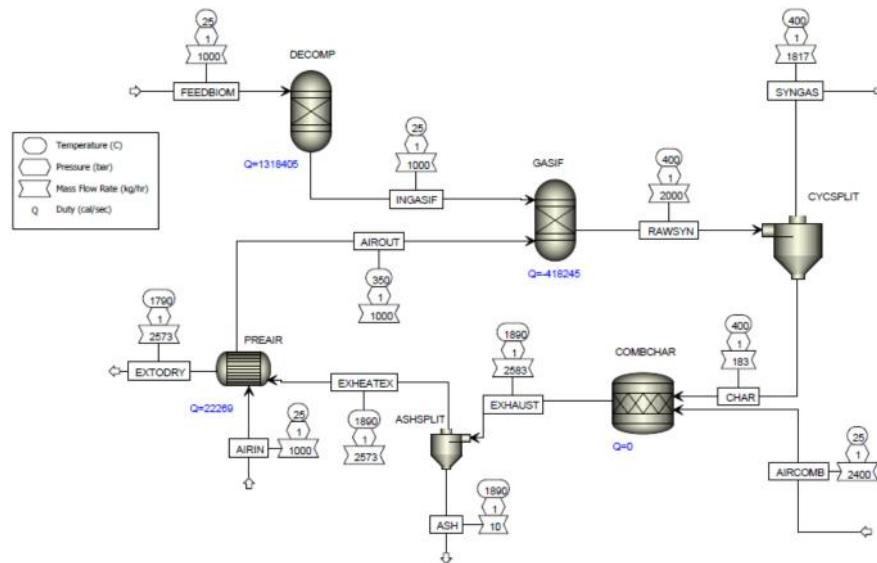


Figura 43 – Modello non stechiometrico di gassificatore a reattore unico.

In questo modello le specie in uscita da DECOMP costituiscono un flusso intermedio chiamato INGASIF che diventa il flusso di reagenti per il reattore GASIF. Allo stesso reattore viene immesso anche l'agente gassificante (AIROUT in figura), il cui flusso è diverso in funzione delle differenti simulazioni, mentre un flusso di prodotti RAWSYN è previsto in uscita. Il flusso di calore QDECOMP collega DECOMP e GASIF e rappresenta l'energia richiesta per decomporre il combustibile solido. Anche se QDECOMP interagisce con GASIF, il reattore è considerato ancora adiabatico perché DECOMP calcola la quantità di calore necessario per la decomposizione e la estrae da GASIF che viene caratterizzato da una perdita termica nulla ad una data pressione. Poiché è adiabatico, la conservazione dell'energia impone a GASIF di calcolare la temperatura adiabatica del reattore per i prodotti.

Come risulterà in seguito al punto 7.1, questo modello semplice di *reattore unico* ha dimostrato di non poter prevedere, in maniera piuttosto accurata, rispetto ai dati di letteratura, i principali parametri quali: la composizione del syngas uscente dal reattore, i flussi energetici e la Cold Gas Efficiency (CGE) del sistema. Tuttavia questo modello è ugualmente utile per le indicazioni che può dare, seppure qualitative, dell'influenza dei diversi agenti di gassificazione su parametri quali: il PCI del syngas, la conversione del carbonio e l'andamento della concentrazione delle differenti specie chimiche in funzione dei differenti indici di gassificazione ( $R_{\text{stech}}$ , S/B e GR).

Per migliorare la capacità del modello di simulare in modo più reale il processo di gassificazione che avviene all'interno di un reattore updraft, è stato predisposto un secondo modello in cui il processo è stato suddiviso nei diversi stadi che lo compongono, e cioè:

essiccazione, pirolisi, gassificazione e combustione. L'impianto che viene qui simulato è del tipo atmosferico e manca quindi della parte relativa alla compressione del reattore e di tenuta dell'alimento, mentre la sezione di pulizia del syngas viene descritta separatamente al punto 6.1.4.2 seguente.

Con riferimento quindi ad un gassificatore atmosferico a letto fisso tipo updraft, la fig. 44 mostra il diagramma di flusso per la sezione di gassificazione simulata per il cippato di legno, con i diversi componenti di Aspen collegati opportunamente tra loro. In particolare, prima dell'ingresso in DECOMP è previsto lo stadio ESSICATO di essiccazione del cippato di legno (stadio iniziale di gassificazione), posto a valle di quello eventuale di pretrattamento dell'alimentazione non mostrato nello schema.

La biomassa in uscita da questo stadio è specificata avere un'umidità del 10 %, condizione alla quale il gassificatore di riferimento di Harboøre<sup>(109)</sup> (che può comunque accettare cippati con umidità variabile tra 35 % e 55 %) raggiunge una potenzialità maggiore del reattore (passando quindi da 5,2 a 7,0 MW<sub>th</sub>) il cui carico termico è associato ad una portata di cippato di circa 2.600 kg/h rispetto a quella iniziale di 1.880 kg/h.

In DECOMP la biomassa entrante è innanzitutto suddivisa negli elementi che la compongono, ovvero C, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, S, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e ceneri. Successivamente questi elementi sono separati in due flussi: quello diretto al combustore COMBCHAR, che rappresenta lo stadio finale di gassificazione, contiene la frazione solida (ceneri e parte del carbonio), mentre quello complementare, che contiene tutti gli altri elementi, viene inviato dopo opportuna ripartizione ai reattori PRODTAR e PRODSYN preposti a simulare la formazione di tar e syngas negli stadi intermedi di gassificazione.

In COMBCHAR, dove avviene la combustione il cui calore viene poi totalmente inviato al blocco di gassificazione, entra anche un flusso d'aria considerata composta solo dal 21 % d'ossigeno e 79 % d'azoto. La quantità d'aria entrante è calcolata in funzione della stechiometria ( $R_{\text{stech}}$ ) che si vuole impostare. Le reazioni all'interno del combustore non sono state specificate, ma è stata utilizzata l'opzione *generate combustion reactions*, tramite la quale Aspen seleziona automaticamente le reazioni di combustione da utilizzare. Sono state anche eseguite simulazioni in cui le possibili reazioni coinvolte sono state invece specificate. Poiché i risultati nei due casi sono stati praticamente coincidenti, la gran parte delle simulazioni sono state effettuate senza specificare le reazioni.

La quantità di char diretta al combustore è stata variata in alcune simulazioni in modo da effettuare un'analisi di sensitività sull'influenza di questo parametro, ma tale da mantenere comunque la temperatura voluta al gassificatore (normalmente 900 °C).

Il flusso EXCHARCO, in uscita dal combustore, contiene esclusivamente CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e ceneri, ed è inviato a PRODSYN, dopo aver separato tutte le ceneri e il carbonio solido residuo tramite il ciclone ASHSPLIT. In tale componente si considera una *split fraction* del carbonio residuo variabile nel caso dell'analisi di sensitività per questo parametro, ma solitamente uguale a 0,95 considerando tale valore come rendimento tipico di un ciclone e tenendo presente che ad Harboøre il carbonio residuo nelle ceneri (TOC) è 3÷5 %<sup>(109,110)</sup>.

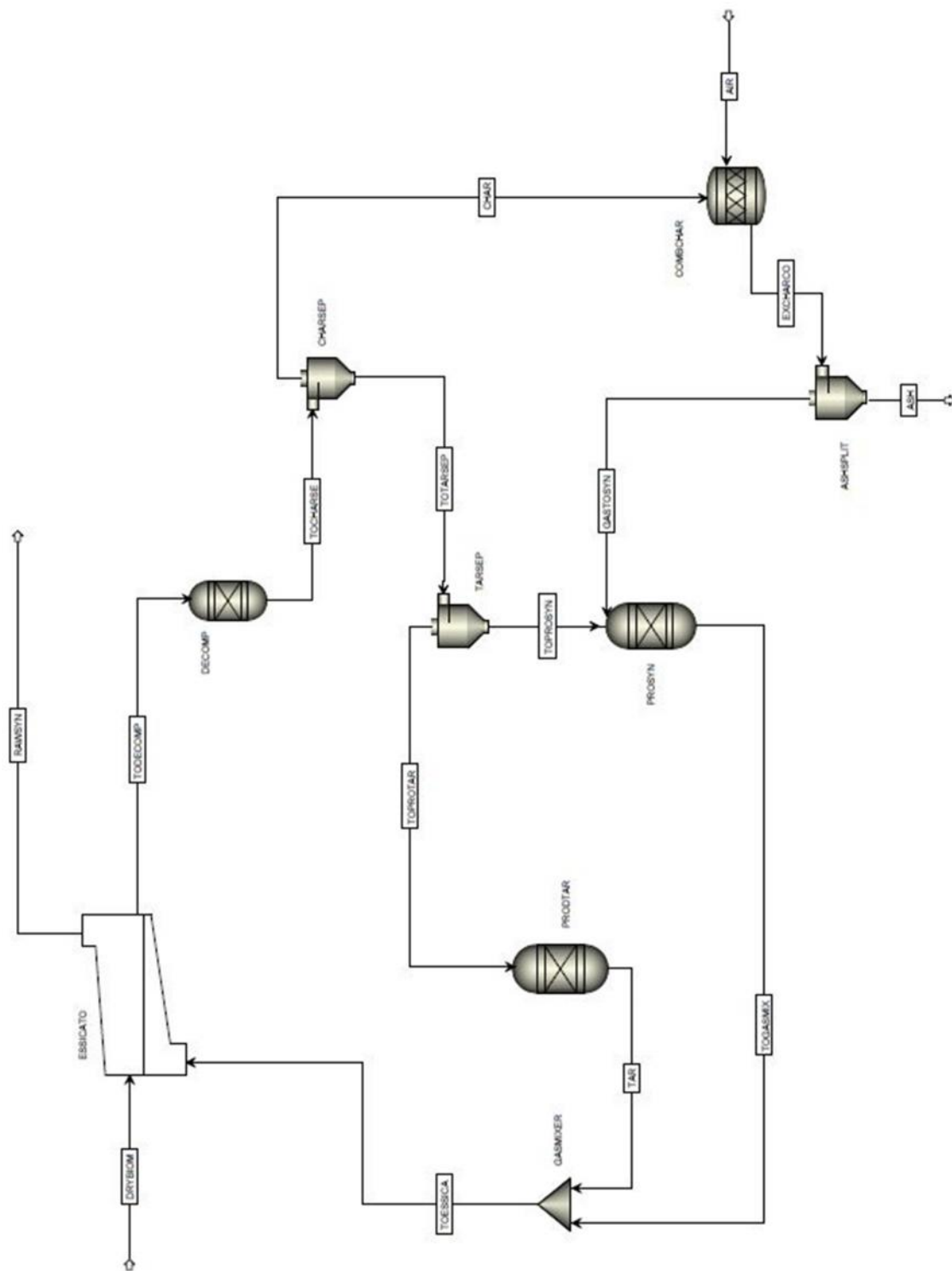


Figura 44 – Diagramma di flusso in ASPEN PLUS per la simulazione del processo di gassificazione per un reattore a letto fisso tipo updraft.

Nel reattore PRODSYN, dove sono mandati i prodotti della biomassa da gassificare, cioè parte del carbonio, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O e dove avviene l'effettiva gassificazione della biomassa, possono venire specificati i prodotti delle reazioni di gassificazione tra le quali le principali sono le water gas (eq. 4 e 5) e la Boudouard (eq. 6). Va ricordato infatti che le reazioni di metanazione (eq. 9) e di idrogassificazione (eq. 7) sono molto lente rispettivamente in assenza di catalizzatori e a bassa pressione, mentre quella di water gas shift (eq. 8) è importante solo nel caso di produzione d'idrogeno (punto 2.4). La composizione del syngas in uscita è quella d'equilibrio alla temperatura specificata al reattore.

Il tar prodotto nel processo di gassificazione è composto da molti idrocarburi pesanti (punto 4.5.1) che non possono essere predetti dai modelli all'equilibrio, incluso il blocco RGIBBS di ASPEN PLUS. Quindi per incorporare il tar nel modello predisposto in questo studio, così da valutare la condensazione dello stesso nel sistema di pulizia, è stato aggiunto un flusso di prodotti della biomassa, cioè parte del carbonio, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, al reattore PRODTAR deducendo questa quantità massica dal flusso in ingresso a PRODSYN in modo che il bilancio di massa globale sia comunque soddisfatto. I composti in uscita da PRODTAR sono quindi convogliati in un semplice mixer, denominato GASMIXER, in cui vengono sommati ai composti del syngas proveniente da PRODSYN prima di essere inviati al deumidificatore ESSICATO, posto in testa al ciclo, e successivamente convogliati al sistema di pulizia.

L'analisi dei prodotti generati dalla pirolisi di biomasse si è rivelata la più complessa, in quanto come risulta anche dalla bibliografia può dare origine a centinaia di specie di tar differenti. Come esempio, e per meglio capire la vastità di specie chimiche che possono costituire il tar, la fig. 45 mostra un'analisi del tar effettuata a valle del gassificatore sperimentale MILENA, un letto fluido circolante a bassa temperatura (LT-CFB), oggetto di studi sperimentali per l'applicazione del sistema OLGA di pulizia del syngas<sup>(130)</sup>.

Per poter modellizzare correttamente un impianto di gassificazione è necessario quindi raggruppare questi composti a seconda delle loro caratteristiche e del loro comportamento e comprendere meglio le condizioni che portano alla formazione e alla distruzione di ciascun gruppo.

Nel caso di un gassificatore a letto fisso tipo updraft, in cui lo stadio di pirolisi opera a temperatura relativamente bassa (< 500 °C), i tar sono essenzialmente primari e raggiungono la massima concentrazione a circa 500 °C (fig. 25). Sono costituiti da molecole condensabili organiche primarie ossigenate. Sono caratterizzati da prodotti derivati dalla cellulosa e dall'emicellulosa, come il levoglucosano, l'idrossiacetaldeide e i furfurani, e da derivati dalla lignina come i metossifenoli. Si formano a meno di 500 °C e scompaiono a circa 800 °C trasformandosi in tar secondari e terziari.

Per rappresentare tali inquinanti presenti nel syngas prodotto, in questo studio è stato scelto per semplicità un solo tipo di tar (alcoli come metanolo, etanolo, o acido acetico), anche se possono essere scelte altre specie ugualmente rappresentative (propene, formaldeide, benzene, toluene, naftalene, ecc.).

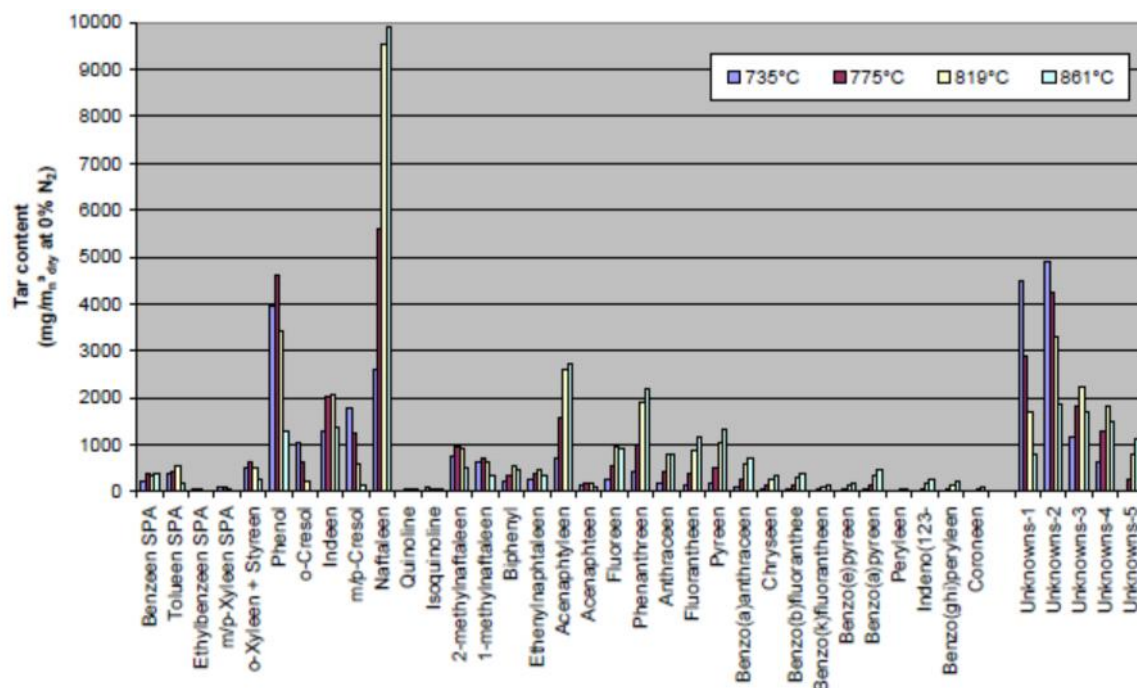


Figura 45 – Composizione del tar in un test del reattore MILENA usando legno di faggio e sabbia come vettore di calore<sup>(130)</sup>.

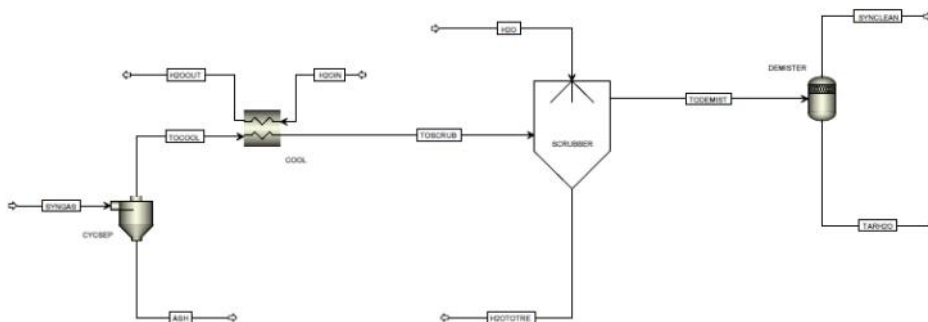
#### 6.1.4.2 Modello di pulizia del syngas

La pulizia o trattamento del syngas è ritenuta indispensabile per poter alimentare il syngas al combustore di un motore o di una turbina a gas. In questi casi i valori di specifica (tab. 12; punto 4.5.1) sono troppo restrittivi per pensare di bruciare direttamente il syngas in tali macchine, né si può pensare di ridurre il tar ai valori di concentrazione desiderati semplicemente con la riduzione primaria di tale inquinante, all'interno cioè del processo di gassificazione (punto 4.5.2.1). I problemi di depositi difficili da rimuovere, o ancora peggio di disallineamenti di organi rotanti, sono già stati ampiamente sperimentati, come la fig. 46<sup>(131)</sup> mette bene in evidenza.



Figura 46 - Depositi per condensazione di tar e naftalene a seguito dell'uso di syngas da legno<sup>(131)</sup>.

La fig. 47 mostra il diagramma di flusso per il treno di pulizia alimentato dal flusso di syngas proveniente dal ciclo riportato al punto precedente. In base a tale schema è previsto semplicemente che il syngas proveniente dal processo di gassificazione passi per un ciclone (non necessariamente a singolo stadio), prima di essere eventualmente raffreddato e alimentato allo scrubber funzionante con acqua nebulizzata.



*Figura 47 – Diagramma di flusso in ASPEN PLUS per la simulazione del processo di pulizia del syngas.*

Va comunque considerato che il letto di cippato in alimento al gassificatore funziona già da pre filtro catturando parte del tar, come fase liquida condensata, del char e del particolato che sono trascinati dal flusso in controcorrente del syngas stesso. In uscita dallo scrubber è inserito un demister per abbattere l'acqua, il particolato e il tar ancora presenti nel flusso di syngas come aerosol. Nell'impianto di Harboøre il demister è sostituito da un ESP a umido. Le acque contaminate (oli, particolato, ceneri, ecc.) in uscita dallo scrubber e dal demister sono inviate ad un sistema di trattamento acque non indicato nello schema. Per quest'ultimo aspetto si è già riportato al punto 5.2.5 quanto riguarda la situazione installata ad Harboøre, ma si può considerare anche il sistema d'assorbimento dei tar in olii come nel processo OLGA<sup>(131)</sup> anche se in quest'ultimo caso va ricordato che tale tecnologia è stata originariamente sviluppata per tar non polari. Nel caso di gassificatori che operano a più basse temperature (come negli updraft) occorrerà quindi introdurre alcune modifiche al sistema OLGA nella sezione di stripping, tra le quali si possono citare la sostituzione del tipo di olio normalmente impiegato o l'aggiunta di un ulteriore stadio alla sezione d'adsorbimento.

La scelta effettuata per questo studio è conseguente al fatto che un tale ciclo di pulizia, oltre ad essere particolarmente economico<sup>(10)</sup>, considera che i cicloni sono dispositivi efficaci nel rimuovere le particelle più grossolane e possono operare in un ampio intervallo di temperatura essendo limitati solo dai materiali con cui sono realizzati. I cicloni possono infatti rimuovere più del 90 % di particolato con diametro maggiore di 5 µm e con una perdita di carico veramente minima (< 50 mbar). In alcune esperienze è stata registrata anche la rimozione parziale di particelle con diametro di 1,5 µm, mentre sono inefficaci per particelle submicroniche. I cicloni possono rimuovere anche i tar condensati. Per questo la separazione di grandi quantità di tar può essere ottenuta sequenzialmente rimuovendo



dapprima il particolato ad alta temperatura, dove il tar rimane in fase vapore, e quindi raffreddando il syngas per rimuovere i tar condensati. In tale modo si riduce anche la tendenza del particolato ad aderire alle superfici appiccicose ricoperte di tar e quindi ad occludere le sezioni di passaggio.

Nel caso in studio il raffreddamento del syngas può avvenire o tramite uno scambiatore dedicato o direttamente nello scrubber ad acqua.

La difficoltà inerente la simulazione di un tale sistema, anche se semplice nel suo complesso, è legata alla definizione di una distribuzione granulometrica che in assenza di dati sperimentali di riferimento può solo essere specificata in base a dati di letteratura, come effettuato in questo caso. Altri dati che vanno comunque inseriti come input sono inerenti allo scrubber. Essi richiedono la definizione progettuale di tale componente poiché sono relativi, ad esempio, al tipo e al numero di ugelli utilizzati per spruzzare l'acqua, alla quantità d'acqua utilizzata, alla pressione di atomizzazione o di nebulizzazione, alla velocità relativa tra il flusso di syngas e quello dell'acqua, alle perdite di carico, ecc.

Infine, per quanto riguarda il demister, i sistemi a ciclone utilizzano la forza centrifuga indotta introducendo la corrente gassosa tangenzialmente ad un recipiente. Questi sistemi sono efficienti per la rimozione di gocce di dimensioni 10÷25 µm e possono raggiungere, per gocce di diametro maggiore di 20 µm, efficienze fino al 98 %. Essi sono però poco efficaci per la rimozione di aerosol molto fini eventualmente presenti nella corrente gassosa. In questo caso si utilizzano griglie di fili metallici o plastica. Di solito tali griglie vengono montate in più strati sovrapposti fino a raggiungere altezze di 10÷15 cm. Questi sistemi permettono di rimuovere dalla corrente gassosa più del 95 % delle gocce con diametro maggiore di 3 µm. Essi presentano però delle perdite di carico leggermente superiori ai sistemi a ciclone e sono più soggetti ad occlusioni.

La scelta operata ad Harboøre di utilizzare un ESP ad umido è sicuramente legata alla capacità di questi dispositivi di raggiungere alte efficienze anche per la cattura delle particelle più fini, senza aggravare il sistema con perdite di carico maggiori. Per contro i costi associati sia d'investimento che d'esercizio sono sicuramente più alti<sup>(110)</sup>.

#### *6.1.4.3 Modello per la turbina a gas e il sistema ORC*

Poiché le turbine a gas scaricano a temperature relativamente elevate, è consigliabile praticare un recupero termico, a valle della turbina stessa, in modo da incrementare la produzione e il rendimento elettrico dell'intero ciclo. Tale recupero può essere effettuato in diversi modi, tra cui applicando un classico ciclo a vapore oppure impiegando un ciclo Rankine organico (ORC) come nel caso in esame.

La fig. 48 mostra il diagramma di flusso relativo alla sezione TG e al sistema ORC realizzato in ASPEN Plus. In base a tale schema il syngas proveniente dal ciclo di pulizia è compresso per poter essere opportunamente alimentato al combustore della turbina a gas. Il compressore è indispensabile poiché il processo di gassificazione è di tipo atmosferico e comunque per vincere le perdite di carico dei dispositivi a valle del gassificatore stesso, quale il sistema di pulizia del syngas, e per garantire i valori di pressione richiesti per

bruciare correttamente il syngas (tab. 21). Allo stesso combustore di turbina viene inviata l'aria in uscita dal compressore, ad essa dedicato, che nel caso in esame è calettato sull'albero della turbina stessa.

Per lo studio effettuato si è scelto di usare il ciclo ORC a scambio diretto rigenerativo di Turboden, cioè senza l'impiego di olio diatermico come fluido intermedio tra i gas esausti e il fluido organico e senza l'applicazione di un surriscaldatore. Per tale ciclo, i gas in uscita dalla TG vengono mandati ad uno scambiatore di calore (GENV) del tipo MHEATER in cui il fluido termovettore organico passa allo stato gassoso a spese dell'energia residua dei gas combusti in uscita dallo scarico della turbina. Il fluido organico in fase gassosa è quindi inviato ad una turbina (TURBVAP) per la produzione di energia elettrica. In seguito il fluido entra in un altro scambiatore (RIG), che funziona da rigeneratore, in modo da preriscaldare il fluido stesso, lato secondario, prima che entri nel generatore di vapore. Infine il fluido in uscita dal rigeneratore entra nell'ultimo scambiatore (COND) che condensa il fluido allo stato liquido cedendo calore all'acqua di raffreddamento. Il fluido in uscita dal condensatore viene infine pressurizzato da una pompa di alimento (PUMP) prima di essere mandato al rigeneratore RIG e quindi al generatore di vapore GENV.

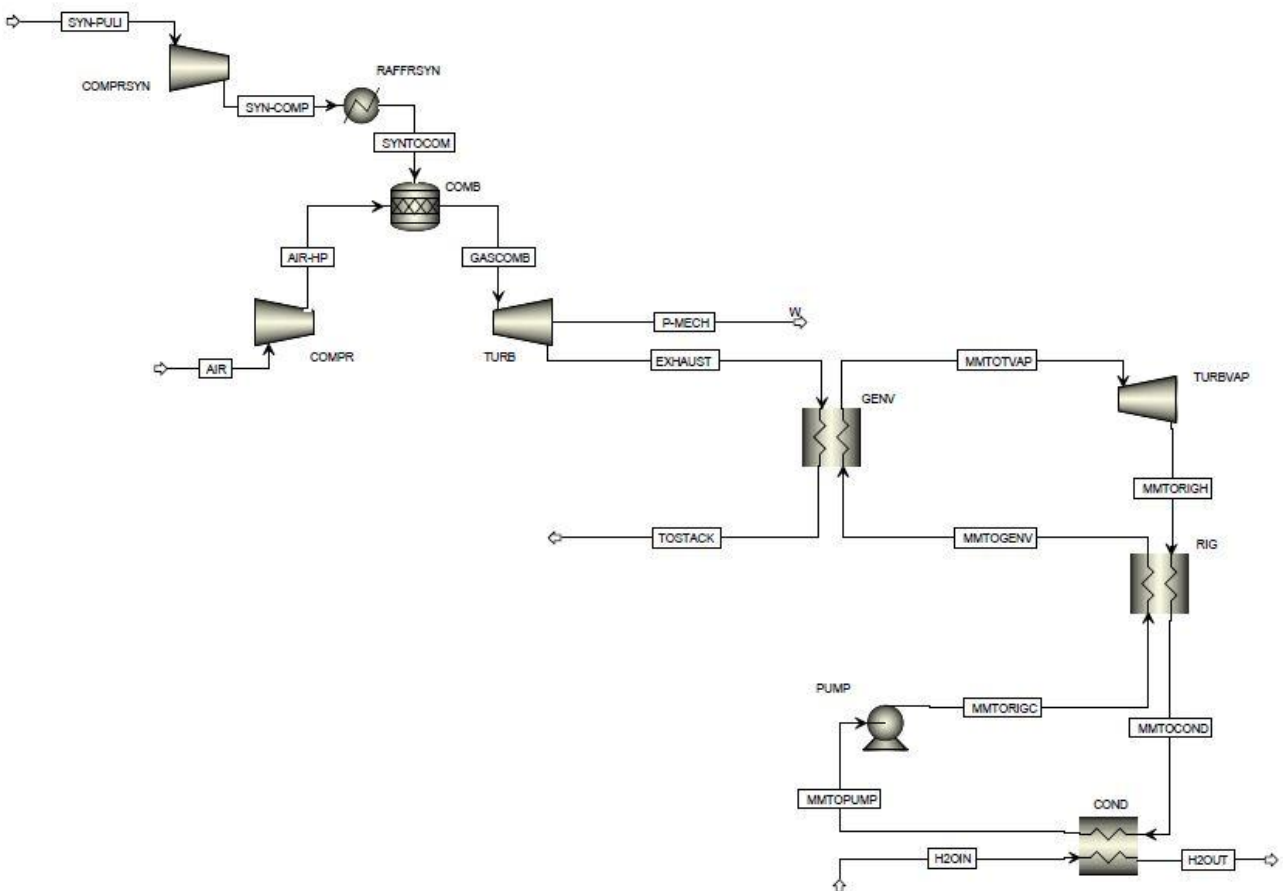


Figura 48 – Diagramma di flusso in ASPEN PLUS per la simulazione del ciclo TG e ORC.

## 7. Risultati delle simulazioni per il sistema integrato

### 7.1 Sezione di gassificazione

Le precedenti fig. 43 e 44 mostrano gli schemi predisposti in ASPEN Plus con i quali sono state effettuate le diverse simulazioni relative a questa sezione. I particolari di tali schemi sono già stati riportati al precedente cap. 6.1.4.1 a cui si rimanda. Le simulazioni sono state condotte sulla base di 1 t/h di cippato di legno di composizione media come riportato in tab. 22<sup>(109)</sup>, nella quale sono anche riportati per confronto i dati tipici dell'impianto di Harboøre. Le composizioni nei due casi sono praticamente coincidenti a meno di quelli inerenti O e N le cui piccole differenze (3 % in peso dry) si compensano a vicenda.

*Tabella 22 – Analisi immediata ed elementare del cippato di legno #1, preso come riferimento per le simulazioni del processo di gassificazione, e di quello tipicamente alimentato al gassificatore di Harboøre<sup>(109)</sup>.*

	CIPP #1			HARBOØRE
	ar	dry	daf	Dry
	(% peso)	(% peso)	(% peso)	(% peso)
FC	19,00	23,75	24,05	24,00
VM	60,00	75,00	75,95	75,00
Moisture	20,00			(42,00)
Ash	1,00	1,25		1,00
Tot	100,00	100,00	100,00	100,00
C	40,00	50,00	50,63	50,00
H	4,80	6,00	6,08	6,17
N	3,00	3,75	3,80	0,19
O	31,20	39,00	39,49	42,64
S	0,00	0,00	0,00	0,00
Cl	0,00	0,00	0,00	0,00
Ash	1,00	1,25		1,00
Moisture	20,00			(42,00)
Tot	100,00	100,00	100,00	100,00
O/C (moli dry)		0,585		0,64
H/C (moli dry)		1,44		1,48
H <sub>2</sub> O/O (ar)		0,64		1,70
PCS dry (MJ/kg <sub>cipp</sub> )		20,41		21,29
PCI dry (MJ/kg <sub>cipp</sub> )		16,01		17,17
$\alpha$ stech. (kg <sub>aria</sub> /kg <sub>cipp</sub> )		6,487		6,179

Sembra comunque improbabile che tali differenze possano essere percepite dalla simulazione in ASPEN che lavora per raggiungere l'equilibrio chimico totale delle reazioni coinvolte senza richiedere di specificare i componenti principali del legno, quali: il contenuto di cellulosa, emicellulosa e soprattutto lignina che costituisce la parte del legno più difficile da convertire (fig. 12). Legni resinosi, o molli o ad alto contenuto d'acqua dovrebbero tra l'altro comportarsi diversamente in un processo di gassificazione reale.

### 7.1.1 Modello base a reattore unico

Le simulazioni con questo modello (fig. 43) sono state condotte per verificare l'influenza del mezzo gassificante e dei parametri operativi di gassificazione sulle caratteristiche e sulle composizioni dei syngas in uscita dal gassificatore. La tab. 23 mostra i parametri di input e output delle differenti simulazioni. L'ossigeno come mezzo di gassificazione non è stato preso in considerazione perché ritenuto troppo oneroso e complica allo stesso tempo anche l'impiantistica (ASU, N<sub>2</sub> in eccesso, ecc.).

*Tabella 23 – Parametri e valori di input e output considerati nelle simulazioni con modello base a reattore unico.*

INPUT	Mezzo gassificante		Aria Vapore Aria + vapore
	Temperatura di gassificazione	(°C)	400 500 600
	Pressione uscita gassificatore	(bar)	1 6
	Temperatura mezzo gassificante	(°C)	350 500
OUTPUT	PCI syngas		(MJ/kg) e (MJ/Nm <sup>3</sup> )
	Conversione carbonio		(%) e (C residuo)
	cold gas efficiency CGE		(%)
	Composizione molare e massica syngas		(% mol) e (% peso) dry (ash+char+tar) free
	Produzione molare e massica syngas e singolo componente		(kmol/h) e (kg/h)
	Produzione specifica syngas		(kg/kg <sub>cipp</sub> ) e (Nm <sup>3</sup> /kg <sub>cipp</sub> )

La fig. 49 mostra il PCI del syngas, ottenuto con i diversi mezzi di gassificazione indicati in legenda, in funzione dei diversi parametri caratteristici del processo e cioè il rapporto stechiometrico ( $R_{\text{stech}}$ ) per l'aria, il rapporto vapore su biomassa (S/B) per il vapore e il rapporto di gassificazione (GR) per l'aria + vapore. Da tenere presente che i tre indici non sono correlabili direttamente tra loro anche se in figura sono indicati con la stessa scala.

L'intervallo per ciascuno dei tre rapporti è stato scelto in modo da simulare condizioni a cavallo del valore che mediamente si trova in letteratura come tipico del diverso processo di gassificazione. Le temperature indicate in legenda sono quelle del syngas in uscita dal gassificatore, ma trattandosi di un reattore unico sono anche quelle di gassificazione alle quali l'equilibrio viene calcolato. Le simulazioni sono state condotte solitamente a pressione atmosferica, salvo dove indicato diversamente.

Il PCI è calcolato su base dry e indicato come tar free in quanto con questo modello la composizione del syngas è esente da tar evidentemente per la tipologia di reattore che ASPEN porta all'equilibrio chimico totale con conversione quasi unitaria del carbonio. Per questo il modello è stato modificato, come già riportato in precedenza, predisponendone un altro in cui i vari stadi del processo di gassificazione sono stati separati (punto 7.1.3).

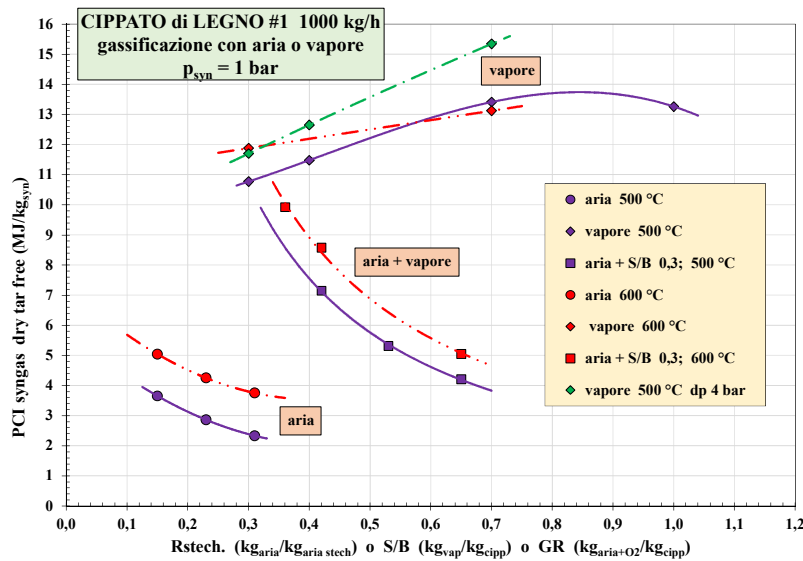


Figura 49 – Andamenti del PCI del syngas in funzione dei diversi indici di gassificazione tipici dei differenti agenti gassificanti.

Si può notare che il vapore consente di ottenere il più alto PCI del syngas, mentre l'aria quello più basso poiché l'azoto dell'aria stessa "diluisce" il syngas. L'uso di aria + vapore rappresenta ovviamente una situazione intermedia. L'aumento del PCI al diminuire del rapporto stechiometrico è quindi collegato alla diversa quantità d'azoto (aria) immessa nel gassificatore. Nel caso del vapore il PCI raggiunge un valore massimo con S/B di 0,7, dato che conferma le indicazioni della letteratura. In questo assetto spingere la gassificazione

oltre tale valore è quindi poco produttore, anche perché risulta da dati sperimentali che solo il 10 % del vapore partecipa effettivamente al processo.

L'aumento di temperatura del syngas in uscita gassificatore consente di aumentare il PCI, a meno della gassificazione con vapore che per i valori tipici di S/B raggiunge comunque il suo valore massimo anche a temperature inferiori. Da notare che le simulazioni effettuate variando le temperature dei mezzi gassificanti (sia aria che vapore) non hanno prodotto risultati significativamente diversi da quelli di fig. 49 e quindi tali condizioni non sono state ulteriormente provate. Ciò può essere legato al fatto che in un reattore unico la temperatura d'equilibrio a cui sono effettuati i calcoli è quella interna al gassificatore risultando quindi ininfluenza quella dell'agente gassificante anche se diversa.

In definitiva si può affermare che più alte temperature, più bassi rapporti stechiometrici e l'uso di aria + vapore come mezzo gassificante consentono di aumentare il contenuto d'idrogeno, e quindi il PCI, oltre che a diminuire il contenuto di tar (punto 5; tab. 15 e 16).

Poiché usando aria come mezzo gassificante si ottiene un syngas con PCI basso, anche in un gassificatore semplice come l'updraft risulterebbe necessario utilizzare come mezzi gassificanti aria e vapore contemporaneamente, se si vuole produrre un syngas a più alto potere calorifico. Va comunque ricordato che OPRA non richiede espressamente per la sua turbina tipo OP16-C valori particolarmente alti di PCI del syngas, ritenendo più significativo garantire un più alto rapporto  $H_2/CO$ , una temperatura inferiore e una pressione superiore del gas in alimento di quelle specificate in tab. 21.

In ogni caso è opinione comune che, in caso di syngas a basso PCI, sia meglio utilizzare una torcia pilota per l'avvio della turbina a gas (OPRA indica che ciò è necessario fino al 25 % del carico elettrico di turbina) in quanto è più opportuno ed economico che installare un sistema addizionale di trattamento del syngas o modificare il gassificatore per aumentare il contenuto d'idrogeno.

Ad Harboøre (PCI tipico del syngas:  $5,6 \pm 0,1$  MJ/Nm<sup>3</sup>) il mezzo gassificante è aria umida, inizialmente saturata a 65 °C e poi surriscaldata a 150 °C prima di entrare nel gassificatore tramite la grata di fondo. L'aria umida consente di usare l'ossigeno per la combustione parziale del carbonio, in modo da fornire il calore necessario a sostenere il processo, mentre il vapore d'acqua è impiegato per fornire vapore alla zona di gassificazione (riduzione) dove reagisce molto rapidamente con il carbonio per formare  $H_2$  e  $CO$ , componenti che contribuiscono ad innalzare il PCI. Ciò equivale quindi a esercire il gassificatore in una condizione in cui il mezzo gassificante sia aria + vapore, di cui si è riportato poco sopra.

In riferimento quindi alla situazione aria + vapore di fig. 49, in cui la portata di vapore era fissa (300 kg/h con S/B 0,3) e quella dell'aria variabile (andamenti in verticale), sono state simulate anche condizioni in cui la quantità d'aria fosse fissa variando la portata di vapore (andamenti in orizzontale). Come si può notare in fig. 50, l'aumento del PCI al diminuire dell'aria porta ogni curva, per estrapolazione, ai punti delle curve ottenute con solo vapore come mezzo gassificante. Dalla griglia così ottenuta è possibile scegliere la condizione migliore, intesa come quantità d'aria + vapore, per avere ossigeno sufficiente per generare

calore necessario a sostenere il processo e contemporaneamente disporre di vapore in quantità utile per modificare la composizione del syngas a favore di più alte concentrazioni di H<sub>2</sub> e CO. Gli stessi dati sperimentali sono ripresentati in fig. 51 in cui il PCI è funzione del rapporto H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>. L'aumento del PCI all'aumentare di tale rapporto è ben visibile, così come si nota la scarsa influenza del vapore alla più alta portata d'aria (punti rossi).

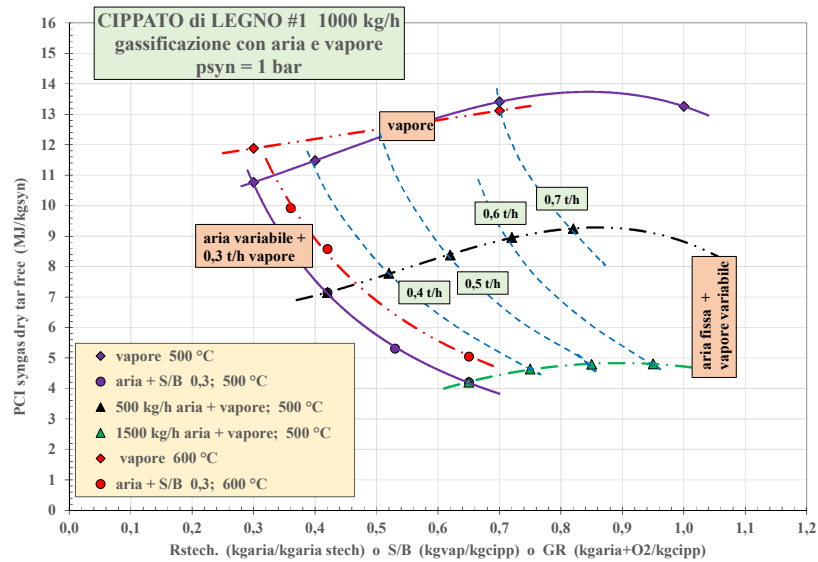


Figura 50 – Andamento del PCI del syngas in funzione dei diversi Indici di gassificazione relativi ai differenti mezzi gassificanti.

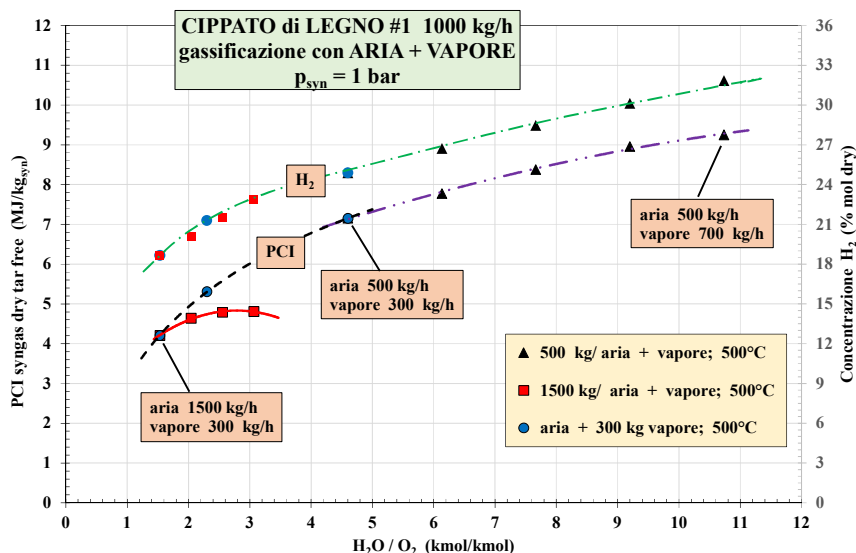


Figura 51 – Andamento del PCI del syngas in funzione del rapporto H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>, usando vapore o (aria + vapore) come mezzi gassificanti.

In questo caso occorre però considerare anche l'umidità dell'aria, in quanto per alte portate d'aria la quantità di vapore in essa contenuta non è sicuramente trascurabile. Poiché la percentuale di vapore che partecipa alla gassificazione è contenuta (10 %), l'aggiunta di ulteriore vapore non produce benefici, ma diluisce semplicemente il syngas.

Nella stessa fig. 51 sono riportate anche le concentrazioni d'idrogeno, associate ai diversi valori del rapporto  $H_2O/O_2$ , che sono il fattore principale per la determinazione del PCI del syngas. In questo caso l'andamento è simile a quello del PCI ed è quindi ben evidente che nel caso dei punti rossi (alta portata d'aria e vapore) l'appiattimento del PCI è dovuto alla diluizione da parte del vapore.

Un'analoga considerazione è valida anche per i cippati ad alto contenuto d'umidità. Infatti, ad Harboøre, l'iniezione di vapore è ritenuta necessaria solo per alimenti a bassa umidità, richiesti per incrementare la potenzialità del gassificatore (punto 6.1.4.1), mentre per cippati umidi è sufficiente il vapore d'acqua contenuto nell'aria e nella biomassa.

Sebbene il gassificatore oggetto di questo studio sia del tipo atmosferico, sono state effettuate anche simulazioni con pressioni più alte. I risultati indicano che l'aumento della pressione in uscita gassificatore (6 bar con  $\Delta p_{\text{gass}}$  4 bar; fig. 49) consente di aumentare ulteriormente il PCI anche nel caso dell'uso del vapore, ma ciò avviene, come evidenziato dalle figure seguenti, a scapito del contenuto di CO e  $H_2$  (fig. 56 e 57) con aumento invece della  $CO_2$  e della concentrazione di  $CH_4$  (rapporto  $H_2/CH_4$  molto basso) (fig. 58 e 59). Entrambi questi ultimi parametri potrebbero dare qualche problema in fase di combustione nella TG, specialmente la  $CO_2$  che influenza la fiamma e diminuisce la sua velocità laminare di propagazione. Questi aspetti sono ripresi nel punto seguente 7.3.1 relativo alle simulazioni del ciclo di turbina a gas in cui sono evidenziate le minori prestazioni della turbina con syngas ottenuto con vapore come mezzo gassificante.

La fig. 52 riporta la produzione massica di syngas e quella specifica in funzione dei soliti parametri caratteristici delle diverse gassificazioni con l'uso dei tre mezzi di gassificazione precedentemente introdotti, alle due temperature di riferimento. Come si può notare la temperatura in uscita gassificatore non produce sostanziali differenze in tutti i casi simulati. Inoltre il vapore fa registrare i valori più bassi principalmente per la minore massa introdotta nel gassificatore. Infatti la fig. 53, che mostra le produzioni in funzione della portata massica totale in ingresso al gassificatore, evidenzia differenze minime tra i diversi casi valutati, differenze che sono praticamente riconducibili alla quantità di carbonio residuo. Infine è opportuno ripresentare i risultati ottenuti mettendo a confronto il PCI del syngas con le rispettive produzioni (fig. 54). Le differenze sopra discusse sono ben evidenti; in particolare, a parità di produzione, il PCI del syngas cresce con la concentrazione di vapore utilizzata.

La fig. 55 mostra le percentuali di conversione del carbonio e i rendimenti a gas freddo (CGE) in funzione dei soliti parametri che caratterizzano i diversi tipi di gassificazione, alle due diverse temperature di simulazione. Le maggiori conversioni si ottengono alla più alta temperatura per tutti i casi simulati. Tale risultato sembra ovvio tenuto presente che



ASPEN porta all'equilibrio totale il sistema di reazioni considerate, le cui costanti d'equilibrio crescono all'aumentare della temperatura.

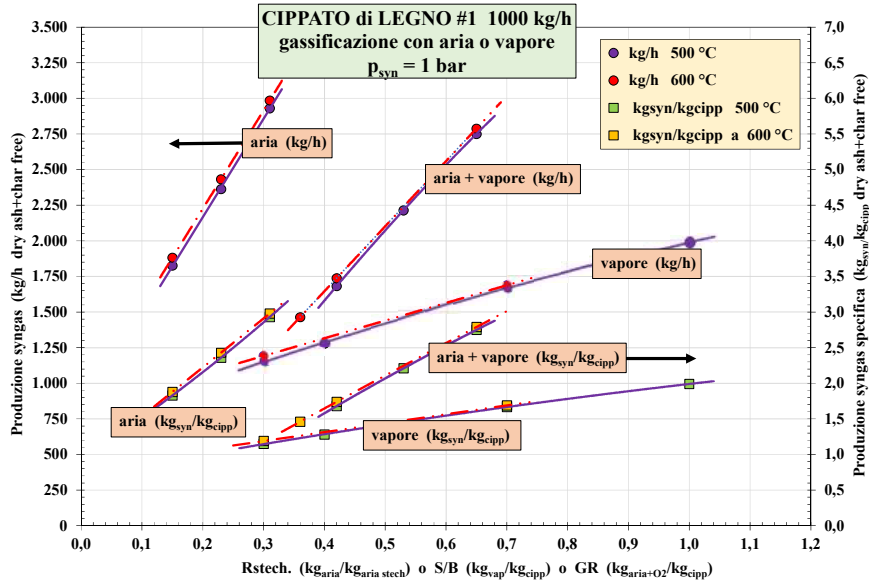


Figura 52 – Andamenti delle produzioni globali e specifiche di syngas in funzione dei differenti indici di gassificazione.

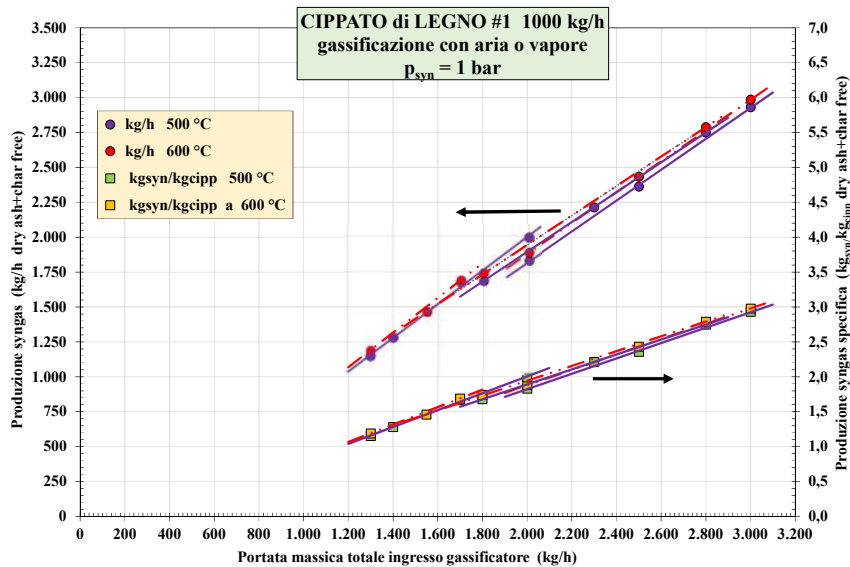


Figura 53 – Andamenti delle produzioni globali e specifiche di syngas in funzione della portata globale in ingresso al gassificatore.

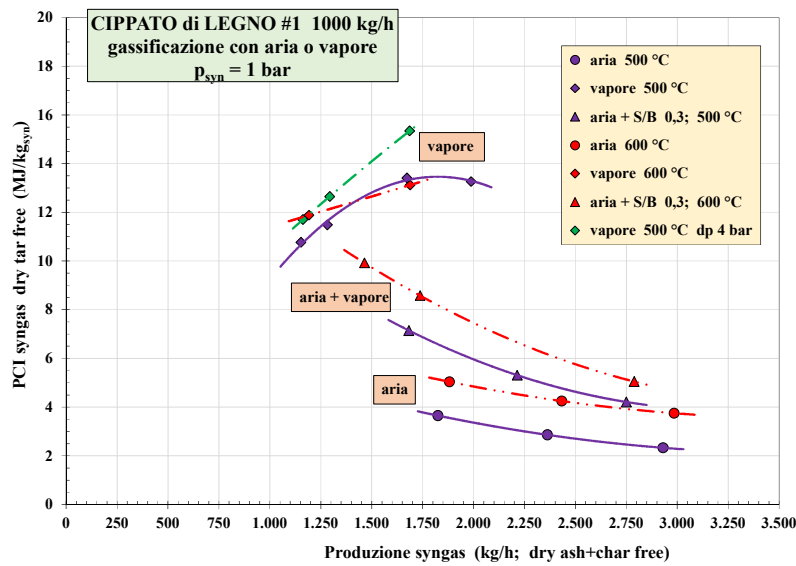


Figura 54 – PCI del syngas in funzione della produzione dello stesso syngas per diverse condizioni di gassificazione.

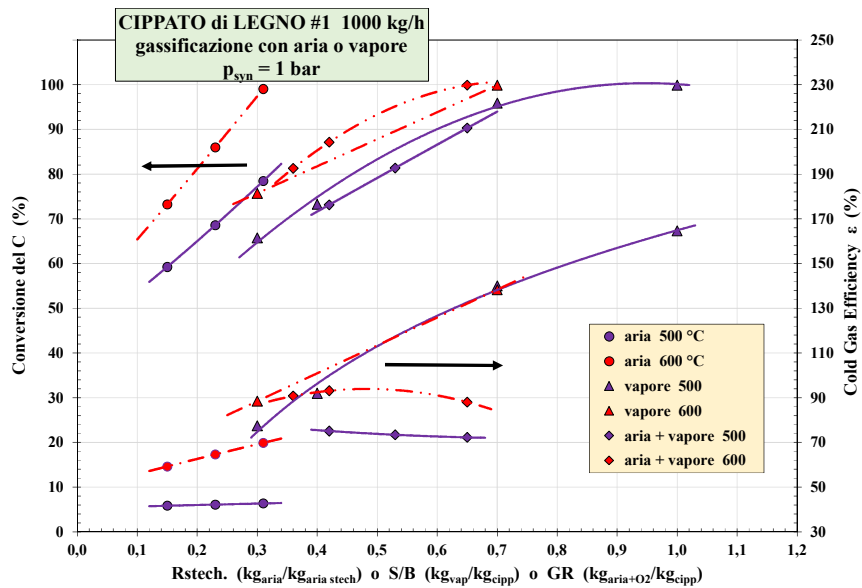


Figura 55 – Valori della conversione del C e della cold gas efficiency in funzione dei differenti indici di gassificazione.

I valori di conversione tipici riportati in letteratura per il cippato di legno sono compresi tra 65 e 80 %. I risultati ottenuti in queste simulazioni sono quindi generalmente più alti, ma ancora una volta va tenuto in considerazione che ASPEN porta all'equilibrio totale il sistema di reazioni considerando un tempo di residenza nel gassificatore sufficientemente lungo per raggiungere tale risultato. E' quindi evidente che il carbonio residuo sia ridotto al minimo possibile compatibilmente con la quantità di reagente disponibile (ossigeno e/o

vapore) che risulta determinante per il completamento delle reazioni, essendo cioè il fattore limitante per la completa trasformazione del carbonio. Nelle condizioni di simulazione più spinte la conversione è praticamente totale (100 %) essendo nullo il C residuo.

Meno facilmente interpretabili sono i risultati relativi alle CGE, ma ciò è essenzialmente dovuto al modo di esprimere tale parametro perché, a parità di alimentazione, questo indice è funzione del prodotto tra la portata di syngas e il suo PCI secondo la seguente espressione dove G è la portata massica. L'aumento della temperatura innalza comunque il valore di tale parametro.

$$(16) \quad CGE = \frac{(G_{syn} * PCI_{syn})}{(G_{cipp} * PCI_{cipp})} \times 100$$

Sebbene la condizione di pressione maggiore a quella atmosferica non sia inerente lo scopo di questo studio, tuttavia dalle simulazioni effettuate nel solo caso del vapore come agente gassificante è risultato che la conversione del carbonio non sia praticamente influenzata dalla pressione, secondo quanto appena sopra riportato a proposito delle costanti di velocità, che sono funzione essenzialmente della temperatura tramite la classica espressione di Arrhenius. La CGE risulta invece maggiore a causa del più alto PCI del syngas che caratterizza tale condizione, essendo la sua produzione praticamente costante.

Per quanto riguarda la composizione dei syngas ottenuti nelle varie simulazioni si possono considerare le fig. 56÷60 seguenti. In generale si può affermare che gli andamenti, e in alcuni casi anche le concentrazioni, sono in linea con quanto riportato in letteratura. Per questo si può fare riferimento alla tab. 16, precedentemente riportata (punto 5), che mostra in modo qualitativo l'influenza dei diversi parametri operativi. In base a tale tabella, l'aumento della temperatura produce un aumento del CO e dell'H<sub>2</sub>, mentre un effetto opposto è dato dall'aumento della pressione (fig. 56 e 57).

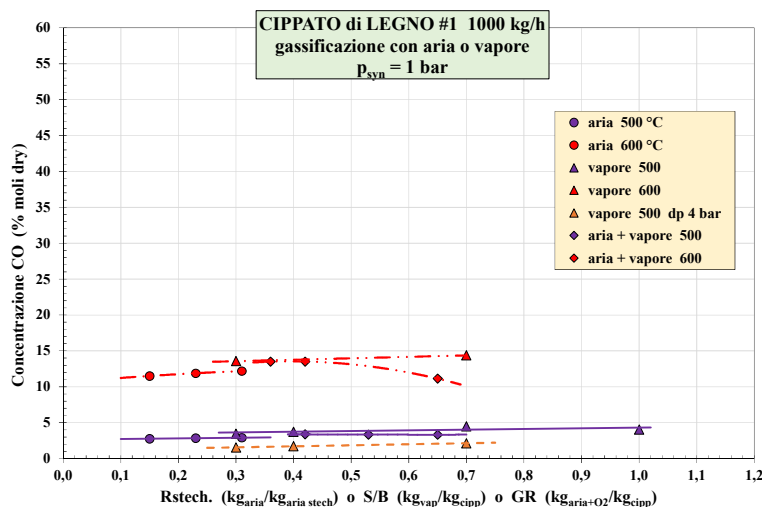


Figura 56 – Andamenti della produzione di CO in funzione dei diversi indici di gassificazione.

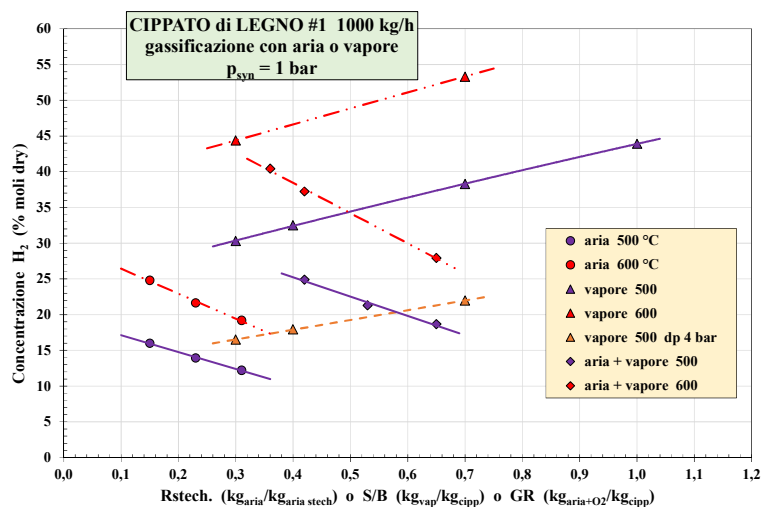


Figura 57 - Andamenti della produzione di H<sub>2</sub> in funzione dei diversi indici di gassificazione.

Tale comportamento sembra molto più pronunciato per l'H<sub>2</sub>, ma ciò è dovuto solamente al fatto che nelle figure i composti sono riportati come % molare, con l'idrogeno notoriamente caratterizzato da un basso peso molecolare. Considerando quindi il peso le differenze non sono così importanti.

Per quanto riguarda il CO i diversi mezzi di gassificazione sembrano non avere un particolare effetto sulla sua produzione, ad entrambe le temperature del syngas in uscita dal gassificatore. Tale situazione va confrontata con la produzione di CO<sub>2</sub> (fig. 58) con la quale il CO è in equilibrio e con quella dell'H<sub>2</sub> (fig. 57).

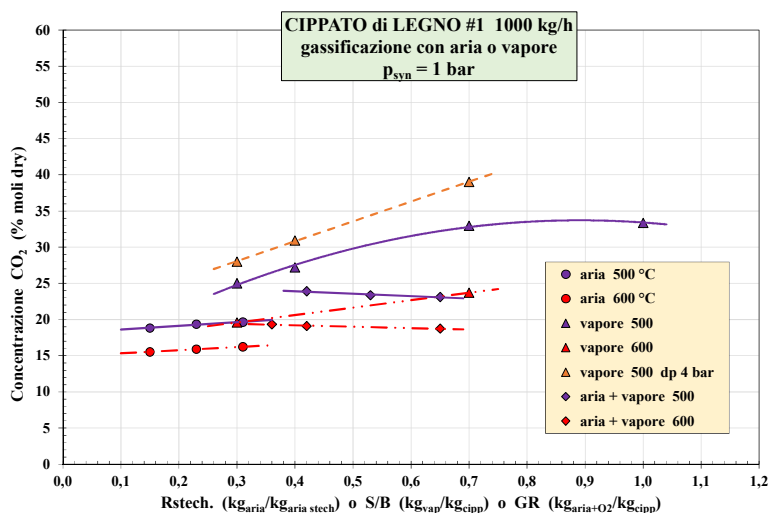


Figura 58 – Andamenti della produzione di CO<sub>2</sub> in funzione dei diversi indici di gassificazione.

Infatti (punto 4.3.4)<sup>(112,132)</sup> sebbene la reazione più veloce di tutte sia quella char-ossigeno ( $C + 0,5O_2 \rightarrow CO$ ), la reazione char-vapore ( $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ ), più lenta di quella precedente, è però la più importante reazione di gassificazione. Per questo, alcuni modelli considerano anche l'effetto inibente sulla formazione del CO da parte dell'idrogeno la cui presenza riduce fortemente le reazioni water-gas e quindi la velocità di gassificazione in vapore<sup>(29)</sup>. Il maggiore contenuto d'idrogeno e di CO<sub>2</sub> nel caso del vapore come mezzo gassificante giustificerebbero quindi il particolare andamento della produzione di CO.

Vale la pena citare anche la reazione di water-gas shift ( $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ ) che è importante perché aumenta il contenuto d'idrogeno nei prodotti di gassificazione sfavorendo quello del CO<sup>(72)</sup>. Questa reazione viene spesso considerata come pre-stadio nella produzione di syngas nel flusso discendente di un gassificatore dove il rapporto H<sub>2</sub>/CO nel gas prodotto è critico.

Infine, sempre per quanto riguarda la CO<sub>2</sub>, le concentrazioni risultano più alte a più bassa temperatura (fig. 58). Ciò può dipendere sempre dalla reazione di water-gas shift il cui prodotto all'equilibrio diminuisce con la temperatura perché questa reazione è caratterizzata da una costante d'equilibrio più alta a più bassa temperatura. Tuttavia all'aumentare della temperatura la velocità della reazione aumenta, ma evidentemente, nelle condizioni dei casi simulati, tale aumento non è sufficiente. Per ultimo, sempre in base alla tab. 16, resta confermato che l'aumento di pressione produce un aumento della sua concentrazione.

Per quanto riguarda il CH<sub>4</sub> (fig. 59) presenta andamenti simili a quelli della CO<sub>2</sub> perché è associato allo sviluppo dell'H<sub>2</sub> secondo quanto sopra riportato, avendo una maggior concentrazione alla più bassa temperatura e ovviamente nelle condizioni riducenti cioè di minore stechiometria. La pressione agisce anch'essa in modo analogo di quanto ottenuto nel caso dell'idrogeno e conformemente a quanto riportato nella tab. 16.

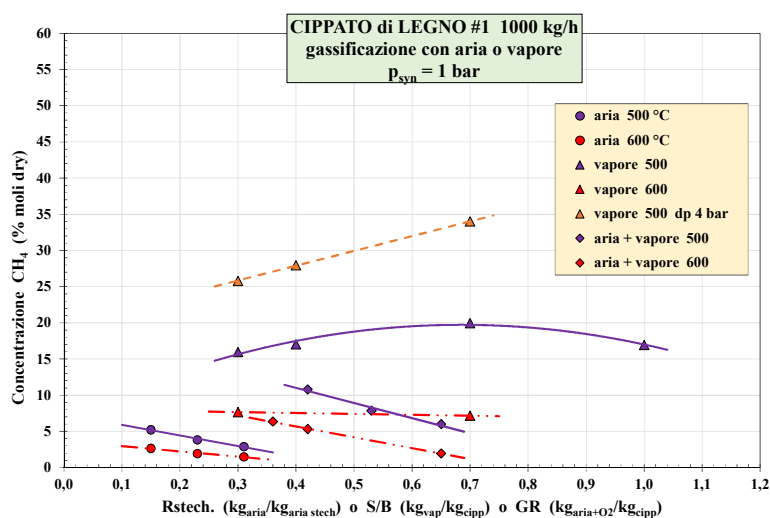


Figura 59 - Andamenti della produzione di CH<sub>4</sub> in funzione dei diversi indici di gassificazione.

A parità di condizioni di gassificazione, la concentrazione dell'azoto nel syngas, che è ovviamente funzione dell'uso e della quantità dell'aria come agente gassificante, si riduce all'aumentare della temperatura semplicemente a causa dell'aumento delle concentrazioni degli altri componenti il syngas.

Come ultima elaborazione la fig. 60 mostra il rapporto  $H_2/CH_4$  che, analogamente a quello  $H_2/CO$ , costituisce un indice utile per valutare il comportamento alla combustione del syngas (punto 7.3.1). Come già riportato in precedenza la maggior presenza della  $CO_2$  ed il minore rapporto  $H_2/CH_4$  che caratterizzano il caso del syngas prodotto con vapore rappresenterebbero le condizioni per una minore prestazione in fase di combustione nella turbina a gas e conseguentemente minori rendimenti elettrici.

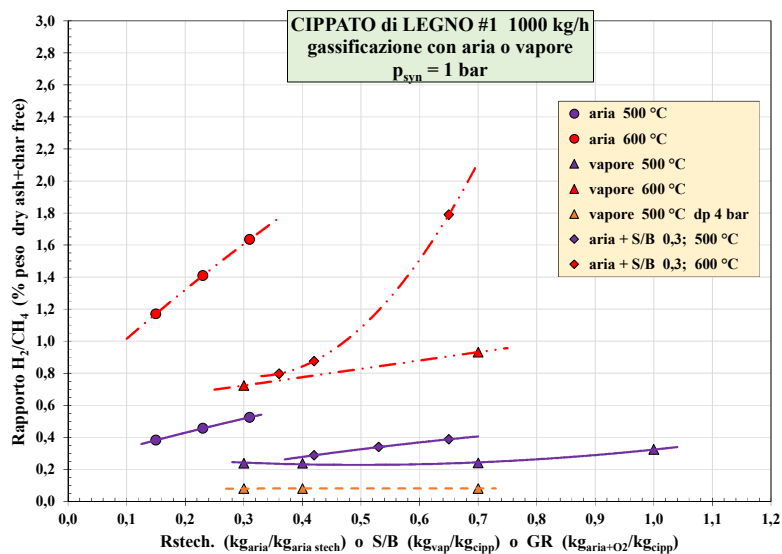


Figura 60 - Andamenti del rapporto  $H_2/CH_4$  in funzione dei diversi indici di gassificazione.

### 7.1.2 Validazione del modello a reattore unico

Sebbene questo modello non sia in grado di simulare correttamente tutte le condizioni riguardanti un impianto reale, e in particolare modo non dà indicazioni della presenza di tar di nessun tipo, i risultati ottenuti con le diverse simulazioni sono stati comunque confrontati con le prestazioni dell'impianto di Harboøre quale riferimento. La tab. 24 riporta, per due diverse potenze, i principali parametri operativi, le composizioni e le caratteristiche del syngas prodotto nei due casi. Da notare che i tre indici che caratterizzano il processo simulato con Aspen, e cioè GR,  $R_{stech}$  e  $H_2O/O_2$  sono stati tenuti praticamente costanti a quelli ricavati dai dati di Harboøre. Inoltre, in rosso sono evidenziati i valori dei parametri non disponibili dai rapporti di Harboøre, ma calcolati in modo indiretto con altri dati di processo. In particolare:

Tabella 24 – Parametri operativi, composizione e caratteristiche del syngas prodotto ad Harboøre e ottenuto dalle simulazioni con Aspen utilizzando il modello a reattore unico.

		Harboøre #1	Harboøre #2	Aspen #1	Aspen #2
Input termico	(MW <sub>th</sub> )	5,20	19,10	5,20	18,73
<b>Cippato</b>					
portata	(kg/h) wet	1880	7500	1975	7500
umidità	(%)	42	45	42	45
PCI	(MJ/kg) wet	9,96	9,17	9,48	8,99
	(MJ/kg) dry	17,17	16,67	16,35	16,35
C	(% peso) dry	50,00	50,00	50,00	50,00
H	(% peso) dry	6,17	6,00	6,00	6,00
O	(% peso) dry	42,64	42,81	39	39
N	(% peso) dry	0,19	0,17	3,75	3,75
ash	(% peso) dry	1,00	1,02	1,25	1,25
<b>Agente gassificante</b>					
portata	(Nm <sup>3</sup> /h) wet	830	3300	830	3300
temperatura	(°C)	65	25	65	25
acqua	(kg/h)	130	800	130	800
Aria umida	(Nm <sup>3</sup> /h) wet	1060	4300	1060	4335
T aria umida	(°C)	150	120	150	120
<b>Parametri operativi</b>					
T gassific.	(°C)	(601)	(635)	600	600
T uscita gass.	(°C)	75	75	600	600
GR	(kg <sub>(vap+O2)</sub> /kg <sub>cipp</sub> )	0,74	0,70	0,72	0,70
R <sub>stech</sub>	(kg <sub>aria</sub> /kg <sub>aria stech</sub> )	0,0875	0,087	0,083	0,087
H <sub>2</sub> O/O <sub>2</sub>	(mol/mol)	8,17	7,69	8,46	7,69
<b>Prodotti</b>					
Syngas	(Nm <sup>3</sup> /h) dry	1760	7050	2846	10878
	(Nm <sup>3</sup> /kg <sub>cipp</sub> ) dry	1,61	1,71	2,48	2,64
PCI syngas	(MJ/Nm <sup>3</sup> <sub>syn</sub> ) dry	7,95	8,87	7,23	6,10
H <sub>2</sub> O	(% vol) tar free	(58,7)	(55,5)	19,85	19,67
Tar pesanti	(kg/h)	100	400	(-) (-)	(-) (-)
PCI tar pesanti	(MJ/kg) dry	27	27		
Tar leggeri	(kg/h)	103	410	(-) (-)	(-) (-)
PCI tar leggeri	(MJ/kg) dry	14	14		
Tar totali	(% energia cippato)	12,81	13,25	(-) (-)	(-) (-)
solidi	(g/Nm <sup>3</sup> <sub>syn</sub> )	2,0	1,5	(-) (-)	(-) (-)
ash	(kg/h) dry	18,8	42	14,22	51,6
TOC in ash	(%) dry	3	1	0	0
Waste water	(kg/h)	1200	2800		
Conversione C	(%)	97	99	100	96,40
CGE	(%)	52,64	66,84	79,64	78,00
<b>Syngas pulito</b>					
H <sub>2</sub>	(% vol) dry tar free	19,0	18,7	38,16	39,51
CO	(% vol) dry tar free	22,8	25,0	12,94	11,23
CH <sub>4</sub>	(% vol) dry tar free	5,3	6,1	4,15	2,97
CO <sub>2</sub>	(% vol) dry tar free	11,9	10,0	20,46	21,20
N <sub>2</sub>	(% vol) dry tar free	40,7	39,7	24,29	25,10
Balance O <sub>2</sub>	(% vol) dry tar free	0,3	0,5	0	0
PCI	(MJ/Nm <sup>3</sup> <sub>syn</sub> ) dry	5,60	6,52	7,23	6,10
	(MJ/kg <sub>syn</sub> ) dry	5,69	6,38	7,97	6,78
PM	(kg/kmol)	27,32	25,83	20,35	20,18
Tar e polveri	(mg/Nm <sup>3</sup> )	< 25	29	0	0
T <sub>syngas finale</sub>	(°C)	40	33	50 - 30	50 - 30

- la temperatura di gassificazione è stata ricavata dal rapporto  $CO/CO_2$ , secondo l'equazione (13) riportata al punto 4.3.4, risultando di  $600\div 650$  °C. Le simulazioni con Aspen riportate in tabella sono quindi effettuate a tale temperatura. Questa temperatura è congruente con il tipico profilo in un reattore updraft in cui la temperatura media nella zona di gassificazione è di circa 600 °C (fig. 17). L'influenza di questo parametro è già stata discussa al punto 7.1.1 e risulta in linea con le indicazioni qualitative di tab. 16
- la concentrazione d'acqua nel syngas in uscita dal reattore è calcolata considerando saturo il syngas a 75 °C. Tale alta concentrazione è congruente con l'alta umidità in ingresso al gassificatore del cippato e considerando che solo una piccola parte partecipa effettivamente al processo. Nel caso di Harboøre si stima che il  $26\div 27$  % sia reagito contro circa il 49 % delle simulazioni con Aspen. Tale differenza giustifica la diversità nelle composizioni dei syngas, in particolare per quanto riguarda l' $H_2$  e il CO
- la conversione del carbonio è data come complemento al TOC nelle ceneri, considerando che il carbonio inorganico sia praticamente inesistente data anche la bassa concentrazione delle ceneri che caratterizza il cippato e che quindi il carbonio totale (TC) non reagito coincida con il TOC. Questa assunzione considera anche che ad Harboøre tutto il tar sia riciclato al reattore e che venga quindi trasformato e non utilizzato come per il teleriscaldamento e la pulizia del syngas (punto 5.2.5).

Dall'analisi dei risultati riportati in tabella si può principalmente evidenziare che:

- Aspen non indica alcuna produzione di tar, nemmeno specificando le specie più semplici tipo gli alcoli. E' evidente la caratteristica di Aspen di essere un modello d'equilibrio totale in cui il tempo di residenza è sufficientemente lungo perché questo avvenga e la conversione sia la massima possibile con i parametri specificati
- Ciò risulta anche dalla produzione di syngas che nel caso di Aspen è circa il 55 % in più per entrambe le potenzialità del gassificatore. Ad essa è legata anche il valore della CGE che per Harboøre risulta sempre minore tenuto conto del modo con cui è calcolata (eq. (16) con base PCI e tar free). Tali valori aumentano rispettivamente a 74,72 % e 90,92 % se si considera il PCI del syngas includendo il contributo dei tar
- La conversione del C è praticamente totale se si considera che alla più alta potenzialità l' $R_{stech}$  è leggermente minore. Questo fatto è in linea con i risultati delle altre simulazioni da cui risulta che la quantità d'aria è il parametro più importante del processo, anche se i rapporti GR e  $H_2O/O_2$  sono ugualmente significativi
- Rispetto ad Harboøre, la concentrazione d' $H_2$  nel gas pulito, ottenuto dalle simulazioni, è circa il doppio coerentemente con una percentuale d'acqua reagita che è ugualmente circa il doppio di quella in Harboøre, come indicato poco sopra
- La  $CO_2$  è anch'essa circa il doppio di quella registrata ad Harboøre. Ciò va confrontato con le concentrazioni di CO e  $CH_4$  che sono invece circa la metà. Come riportato in precedenza (punti 4.3.4 e 7.1.1) va considerato che alcuni modelli tengono presente l'effetto inibente sulla formazione del CO da parte dell'idrogeno la cui presenza riduce fortemente le reazioni di water-gas e quindi la velocità di gassificazione in presenza di vapore. Il maggiore contenuto d' $H_2$  e di  $CO_2$  in questo



caso giustificerebbe quindi la minore produzione di CO. Per questo aspetto si può citare anche la reazione di water-gas shift ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ) che è importante poiché consuma il CO

- Sebbene non indicate in tabella, altre simulazioni in cui l'umidità del cippato è stata ridotta della metà hanno consentito di verificare quanto riportato in tab. 16, e cioè che le concentrazioni di  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}_2$  si sono ridotte a favore di quelle di CO e  $\text{CH}_4$  che sono invece aumentate. Analogamente la riduzione della temperatura a 500 °C ha fatto registrare una forte diminuzione delle concentrazioni di  $\text{H}_2$  e CO a favore di quelle della  $\text{CO}_2$  e del  $\text{CH}_4$ . In questo caso la quantità d'acqua in uscita è ugualmente aumentata in modo significativo indicando una minore reazione per questo agente.

Per le diverse ragioni sopra riportate è chiaro che una simulazione più coerente con la realtà deve imporre delle condizioni che limitino il raggiungimento dell'equilibrio totale. Per questo è stato predisposto un altro modello in cui i vari stadi della gassificazione sono stati separati e per i quali è possibile specificare condizioni operative diverse. I risultati ottenuti con questo modello sono presentati di seguito.

### 7.1.3 Modello a più reattori

Il modello qui utilizzato è già stato riportato in fig. 44 al punto 6.1.4.1. In questa fase sono state eseguite ulteriori simulazioni con l'intento di validare il codice ASPEN per quanto riguarda la produzione del tar e per verificare la composizione e la qualità del syngas. Per un confronto più immediato con le precedenti simulazioni, l'umidità del cippato in queste prime valutazioni è stata mantenuta al 20 % in ingresso al processo, conseguente cioè di un possibile pre trattamento della biomassa stessa.

Le simulazioni qui descritte si riferiscono alla gassificazione con aria e vapore quali mezzi gassificanti secondo quanto già discusso ai punti 7.1.1 e 7.1.2 precedenti. Il rapporto GR considerato come base è stato di circa 0,8 ( $\text{kg}_{(\text{vap}+\text{O}_2)}/\text{kg}_{\text{cipp}}$ ), ottenuto con 500 kg/h di aria e 700 kg/h di vapore con un'alimentazione di 1000 kg/h di cippato, in modo da produrre a 500 °C un syngas con PCI maggiore di 9 MJ/kg<sub>syn</sub> (fig. 50). Nonostante in fig. 45 sia ben evidente la gran varietà di sostanze che possono rappresentare il tar, per semplicità questo inquinante in uscita dal pirolizzatore è stato specificato di volta in volta appartenere a una sola categoria, e cioè del tipo IPA, con formula  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}$  e peso molecolare di 228 kg/kmol, o benzene  $\text{C}_6\text{H}_6$  di peso molecolare 78 kg/kmol o infine una serie di tar primari (metanolo, etanolo, acido acetico, formaldeide, ecc.), forse più congruenti con un gassificatore updraft, scelti come base per le simulazioni finali nel caso della validazione del modello sui risultati di Harboöre. .

Inizialmente è stata variata la percentuale di carbonio alimentata a COMBCHAR e a PRODTAR nell'ottica di simulare una diversa conversione del carbonio, per quanto riguarda il COMBCHAR, e una differente frazione di alimento soggetta a pirolisi per il PRODTAR. In quest'ultimo reattore, diversamente dal combustore, oltre al carbonio viene alimentata anche una certa percentuale dell'intera biomassa, mentre la rimanente parte viene alimentata a PRODSYN. Inoltre una parte dell'aria, pari al 20 %, è stata dirottata al

reattore PRODSYN in modo da simulare che una quota di questo agente raggiunga comunque lo stadio di riduzione del processo. In tale modo la stechiometria in COMBCHAR si riduce, favorendo la produzione di calore anche in PRODSYN; inoltre la fase di combustione non si completa solo nella parte finale del gassificatore e la condizione di una suddivisione netta di questi due stadi è quindi evitata. Questa condizione è stata poi abbandonata nella fase finale di validazione del modello, alimentando quindi tutto l'agente gassificante al combustore, per avere a disposizione nel combustore stesso una quantità di ossidante sufficiente a garantire la fornitura di calore per sostenere il processo e mantenere le condizioni di carbonio nelle ceneri a valori simili a quelli di Harboøre.

La fig. 61 riporta il PCI del syngas in base dry (ash+tar+char) free in funzione della portata in pirolisi espressa come percentuale di carbonio alimentato a PRODTAR. Tale base fa riferimento al fatto che il syngas prodotto passa comunque per una sezione di pulizia in cui il tar e il particolato vengono rimossi a valore di specifica per l'alimento in turbina a gas.

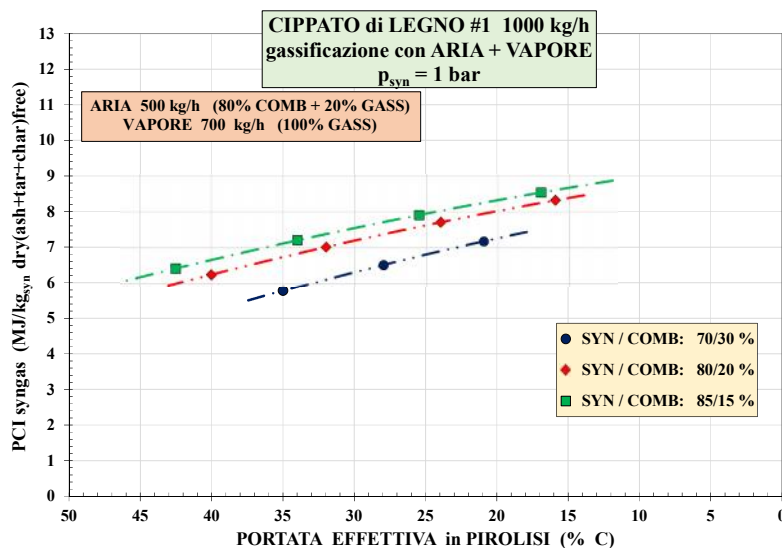


Figura 61 - Andamento del PCI del syngas in funzione della percentuale effettiva in pirolisi del carbonio.

I tre andamenti in figura si riferiscono a diverse percentuali di carbonio alimentate al COMBCHAR, come da legenda. È evidente che per una più alta percentuale di C in pirolisi corrisponde un più basso PCI in tutte le condizioni. Ciò è dovuto alla maggiore produzione di tar che si ottiene in queste condizioni (fig.62). È inoltre evidente che al tendere a zero della portata in pirolisi il PCI tende al valore massimo già ottenuto nelle precedenti simulazioni (> 9 MJ/kg<sub>syn</sub>) in cui i vari stadi del processo di gassificazione avvenivano in un unico reattore.

Per quanto riguarda il tar, la quantità prodotta (kg/h) è in ogni condizione una funzione lineare rispetto alla quantità di C alimentato al reattore di pirolisi. La retta di regressione ha

un fattore  $R^2$  pari a 1 e quindi i punti sono perfettamente correlati con l'equazione indicata in figura. Tuttavia la concentrazione in peso, seppure su base secca, varia a seconda dei casi in quanto risulta legata anche alla produzione delle altre specie chimiche, in particolare alla quantità d'acqua residua. In questo caso, le curve di regressione con il più alto indice  $R^2$  (0,999) sono delle potenze con formula  $(0,20 x^{1,12})$ . Il fattore è comunque leggermente più alto (1,155) nel solo caso caratterizzato da 30 % di C al combustore.

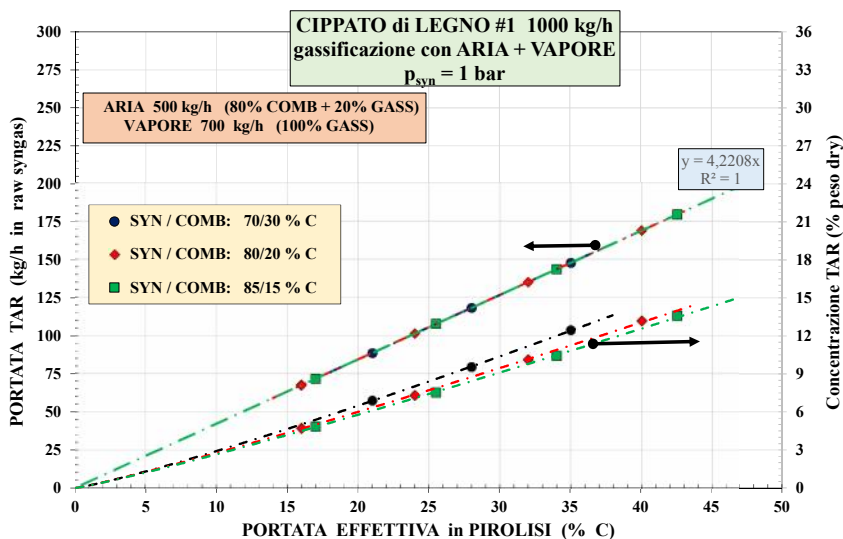


Figura 62 - Andamento della quantità di tar in funzione della percentuale effettiva in pirolisi del carbonio.

Queste ultime simulazioni permettono quindi di ottenere maggiori informazioni, soprattutto per quanto riguarda la presenza di tar nel syngas la cui produzione, o quella di specie riducenti ( $CH_4$ ), risulta più rispondente alle condizioni effettivamente presenti in un gassificatore reale. Tuttavia, occorre ancora studiare in modo più approfondito la produzione del tar e in particolare di  $CH_4$  in quanto i due componenti non sono presenti contemporaneamente in queste simulazioni con ASPEN. Infatti specificando in uscita al pirolizzatore la produzione di  $CH_4$  il tar non viene emesso, cioè come se supponendo di avere  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  oltre agli altri componenti usuali ( $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$  e  $H_2$ ), il carbonio coinvolto nella formazione del tar sia nullo perché già tutto consumato. Ciò è congruente con quanto osservato nelle simulazioni in cui il carbonio residuo uscente da COMBCHAR è stato ricircolato a PRODSYN. La maggiore disponibilità di carbonio in tale reattore permette infatti una maggiore produzione di  $CO$  e  $CO_2$  e in modo minore di  $CH_4$ , tenendo presente che i tre componenti sono comunque in equilibrio tra loro secondo le classiche reazioni del processo di gassificazione (v. punto precedente).

Come esempio dei risultati, le fig.63÷65 mostrano la portata in kg/h rispettivamente di  $H_2$ ,  $CO$  e  $CO_2$  nel syngas e le rispettive concentrazioni in volume su base secca. Come si può notare, all'aumentare della percentuale di carbonio alimentato al pirolizzatore, le quantità

dei tre componenti scendono, giustificando quindi la diminuzione del PCI, mentre una minore quantità di C al combustore produce ovviamente una maggiore quantità dei tre gas.

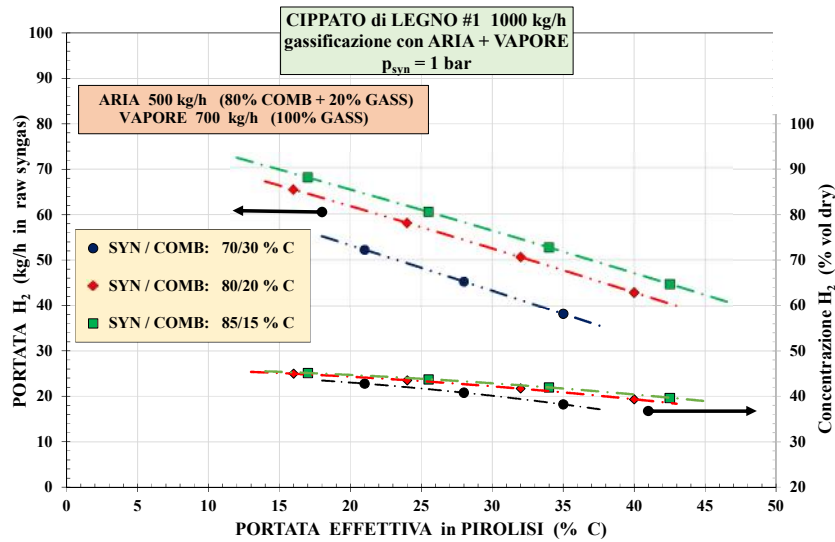


Figura 63 - Portata di idrogeno in raw syngas in funzione della percentuale effettiva in pirolisi del carbonio.

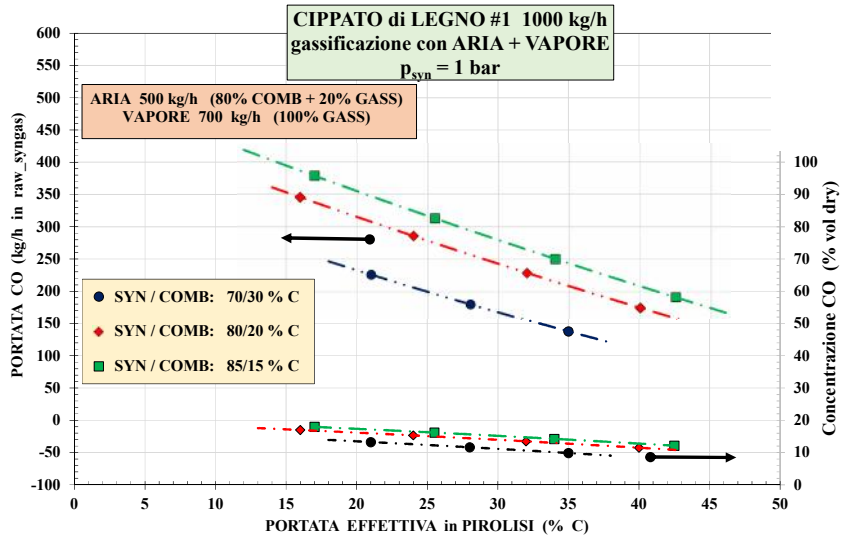


Figura 64 - Portata di CO in raw syngas in funzione della percentuale effettiva in pirolisi del carbonio.

Tuttavia i valori e gli andamenti delle concentrazioni non sono molto variabili, per ogni specie rappresentata, anche se la riduzione dell'H<sub>2</sub> e l'aumento del CO, auspicabili per avere un syngas che sia rappresentativo di quello prodotto nell'impianto di Harboøre, richiede condizioni contrastanti. Infatti, nel caso dell'H<sub>2</sub> (minore produzione) occorre una maggior portata di C in fase di pirolisi, scaricando di conseguenza lo stadio vero e proprio

di gassificazione, mentre l'opposto è necessario per il CO (maggiori quantitativi). Oltre a questo rimane comunque il fatto che la composizione del syngas è ancora troppo lontana per essere paragonata a quella che caratterizza la produzione di Harboøre. Per questo è richiesto l'imposizione di altre condizioni operative, che saranno descritte di seguito.

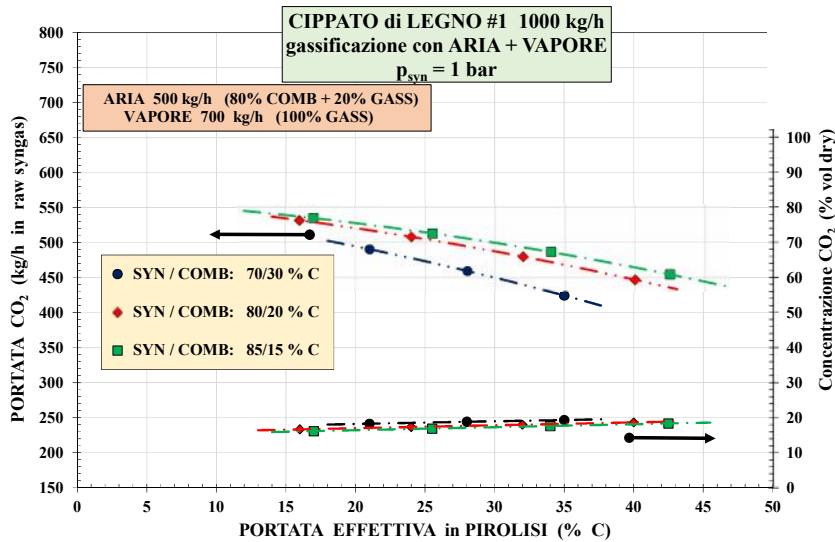
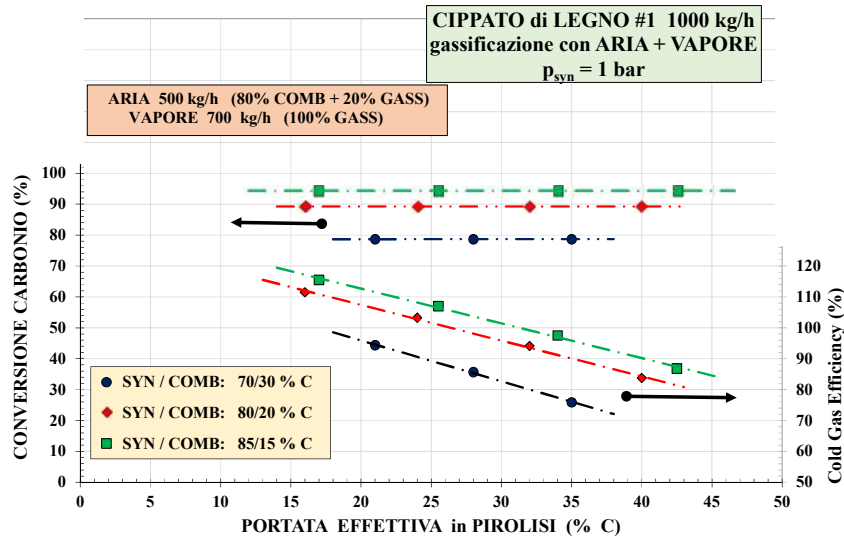


Figura 65 - Portata di CO<sub>2</sub> in raw syngas in funzione della percentuale effettiva in pirolisi del carbonio.

Infine, per questa prima fase, la fig. 66 mostra la conversione del carbonio e le CGE per le tre diverse situazioni corrispondenti alla diversa percentuale di carbonio alimentata a COMBCHAR. La minor conversione all'aumentare del carbonio fornito al combustore è legata al fatto che la quantità d'aria immessa al COMBCHAR è fissa anche se sotto stechiometrica in tutte tre le condizioni. Inoltre, è ovvio che la conversione non è funzione della quantità di C fornito allo stadio di pirolisi. In queste condizioni si registra quindi una maggiore quantità di carbonio residuo che viene scaricato assieme alle ceneri in ASHSPLIT. Tale quantità può essere utilizzata per produrre calore da dedicare a diversi scopi, quali ad esempio l'essiccazione preventiva del cippato, l'evaporazione dell'acqua nel processo di pulizia del syngas, il preriscaldamento dell'aria di gassificazione (fig. 43), ecc.. Tuttavia, un impiego forse più adatto è riciclarla al gassificatore dove potrebbe fornire il calore necessario al processo (punto 5.2.5).

In conclusione, resta confermato da questa prima fase di simulazione con reattori multipli che la composizione del syngas non è ancora in linea con quella di riferimento, nonostante questo modello consenta di valutare il tar almeno per quanto riguarda il suo quantitativo. Infatti ad Harboøre<sup>(109)</sup> si registra una quantità di tar pari a 80 g/Nm<sup>3</sup><sub>syngas</sub> che costituisce circa il 7,5 % in peso rispetto al cippato umido alimentato sia per il gassificatore da 5,2 MW<sub>th</sub> che per quello da 19,1 MW<sub>th</sub> (tab. 24). Considerando quindi la fig. 62 e tenuto conto che l'alimentazione è stata tenuta costante a 1.000 kg/h, tale valore è legato ad una

percentuale di C alimentato al pirolizzatore pari al 15÷20 %. Tale condizione costituisce perciò la base per le simulazioni della fase successiva di seguito descritta.



*Figura 66 - Conversione globale del carbonio e Cold Gas Efficiency (CGE) in funzione della percentuale effettiva in pirolisi del carbonio.*

Per la fase finale di questo studio, oltre a imporre la condizione di cui sopra relativa alla produzione di tar (15 % di C effettivo al pirolizzatore), sono state specificate anche le seguenti condizioni in parte tratte da quelle di Harboøre:

- Utilizzo della sola aria umida come agente gassificante, considerata saturata a 75 °C e preriscaldata a 150 °C prima dell'immissione dalla grata del reattore
- Il cippato non è pretrattato riguardo al suo contenuto d'umidità che risulta quindi del 42÷45 %, come da tab. 24; tale contenuto d'acqua dovrebbe compensare la mancanza di vapore
- L'aria viene immessa totalmente al combustore, lasciando che il calore necessario per sostenere il processo venga fornito dai gas combustibili ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ) in uscita dal COMBCHAR stesso
- La quantità di C al combustore (30 % del totale) è quindi conseguente a quanto sopra e tale da ridurre al 5 % il suo contenuto nelle ceneri; l'eventuale residuo viene anch'esso ricircolato a PRODSYN. Ad Harboøre la percentuale di TOC nelle ceneri è rispettivamente dell'1 % e del 3 % per le due potenzialità di gassificazione già indicate in tab. 24. Per questo aspetto si veda quanto riportato al punto 7.1.2
- Le condizioni migliori per ottenere un syngas la cui composizione sia analoga a quella di Harboøre richiedono che il carbonio venga ripartito tra pirolizzatore, gassificatore e combustore rispettivamente con percentuali di 15, 55 e 30 %

- Le temperature medie imposte al combustore, al gassificatore e al pirolizzatore sono rispettivamente pari a 900 °C, 800 °C e 400 °C in modo da rispettare il tipico profilo di temperatura lungo un gassificatore updraft e tali da ottenere un rapporto CO/CO<sub>2</sub> e una concentrazione d'H<sub>2</sub> e di CO<sub>2</sub> analoghe a quelle di Harboøre
- Il tar è supposto formato da specie idrocarburiche più leggere, quali: etilene, propilene, metanolo, etanolo, formaldeide e acido acetico; si considera quindi solo tar primario come emerso da un'analisi eseguita appena sopra il letto di un gassificatore updraft di prova<sup>(132)</sup>.

Queste condizioni, che hanno di fatto portato a simulare i risultati ottenuti ad Harboøre, sono state determinate e applicate progressivamente, cioè a mano a mano che i risultati delle simulazioni risultavano approssimare quelli dell'impianto di riferimento.

La fig. 67, ad esempio, mostra l'ottenimento dello stesso rapporto CO/CO<sub>2</sub> di Harboøre a seguito del passaggio dal modello a reattore unico a quello con reattori multipli, seguito dall'aumento della temperatura di gassificazione, dalla riduzione della quantità di C al pirolizzatore a favore del gassificatore e dalla riduzione della stechiometria.

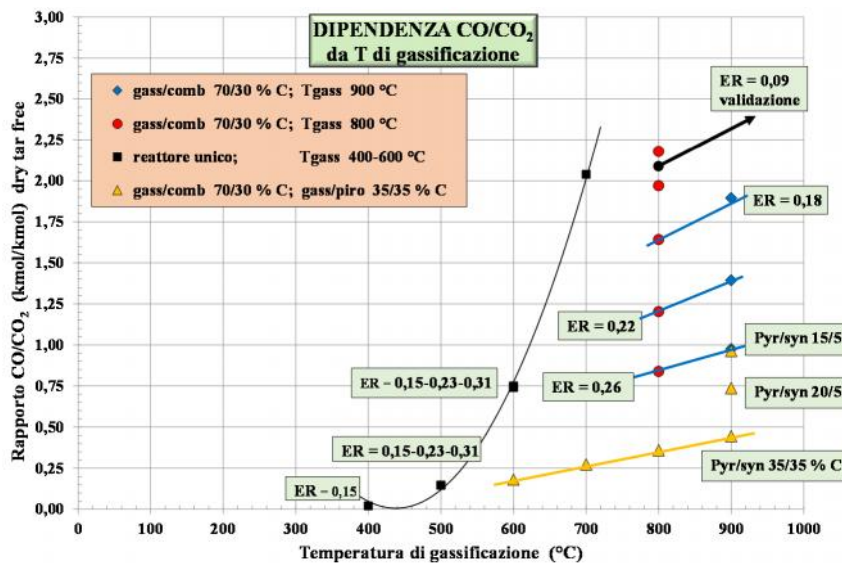


Figura 67 – Valori del rapporto CO/CO<sub>2</sub>, presenti nei syngas delle simulazioni e ad Harboøre, in funzione della temperatura di gassificazione.

Andamenti simili sono stati registrati per la produzione di CO, e inversi per quella della CO<sub>2</sub>, ottenendo rapporti tra le due specie come rappresentati nella stessa fig. 67. I valori assoluti dei due componenti, anche se in rapporto simile a quello di Harboøre, possono non essere in linea con quanto ottenuto presso quell'impianto. Questo, in particolare, è il caso del reattore unico con temperatura di gassificazione posta a 600 °C e 700 °C. Sempre in questo caso, i diversi valori di CO e CO<sub>2</sub> risultano però in uguale rapporto per le diverse condizioni di stechiometria simulate.

Infine, la fig. 68 mostra la temperatura d'equilibrio a cui si portano le particelle di cippato calcolata secondo l'eq. (13) e date in funzione del rapporto molare CO/CO<sub>2</sub> (punto 4.3.4). Come si può notare tale temperatura è compresa tra 600 °C e 650 °C giustificando quindi una temperatura di gassificazione adottata di almeno 800 °C.

La fig. 69 mostra invece la correlazione dei valori di tale temperatura calcolata rispettivamente dalla formula e dal modello in Aspen. La buona correlazione è evidente.

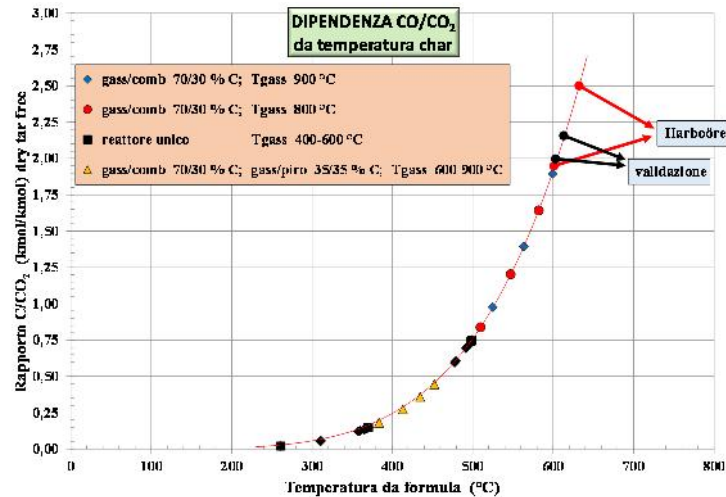


Figura 68 - Valori del rapporto CO/CO<sub>2</sub>, in funzione della temperatura delle particelle di cippato.

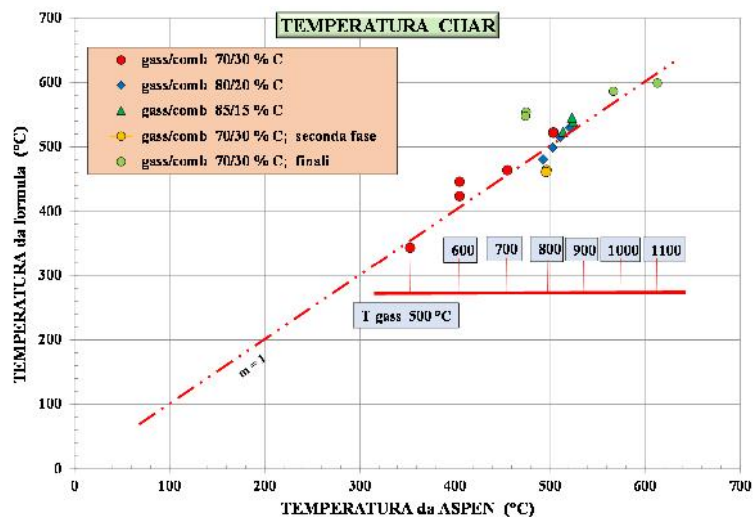


Figura 69 – Correlazione tra le temperature delle particelle di cippato calcolate con la formula (13) e da Aspen.



#### 7.1.4 Validazione del modello a più reattori

Come nel caso del modello precedente, i risultati ottenuti in questa fase sono stati confrontati con le prestazioni dell'impianto di Harboöre. La tab. 25 riporta gli stessi parametri già indicati nel modello precedente. Anche per questo modello i tre indici che caratterizzano il processo, e cioè GR,  $R_{\text{stech}}$  e  $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$  sono stati tenuti praticamente costanti a quelli ricavati dai dati di Harboöre. In rosso sono sempre evidenziati i valori dei parametri non disponibili dai rapporti di Harboöre, ma calcolati in modo indiretto con altri dati di processo (v. punto 7.1.3).

I valori indicati nelle prime due colonne della tabella sono stati ottenuti da rapporti B&W Volund<sup>(109)</sup> relativi a campagne limitate nel tempo. La stessa B&W Volund ha indicato intervalli più ampi, mostrati nell'ultima colonna della tabella, considerando cioè periodi di produzione più lunghi<sup>(110)</sup>. Va infatti tenuto presente che la variabilità della composizione è soggetta a condizioni di funzionamento che non dipendono dal processo di gassificazione, ma che in effetti lo determinano. Tra queste condizioni si possono sicuramente citare: la non omogeneità del cippato, l'umidità variabile dello stesso in alimento, la stagionalità in genere di funzionamento, le differenti necessità di utilizzo del syngas, ecc..

Da notare la non perfetta coincidenza delle concentrazioni dei syngas con quelle di riferimento, anche se risulta contenuta per ogni specie chimica. In particolare la concentrazione dell' $\text{H}_2$  risulta più alta (3÷4 %) rispetto a quella di riferimento, mentre quella del  $\text{CH}_4$  rimane sempre più bassa anche con questo modello a più reattori. Inoltre la produzione di tar continua ad essere sottostimata e di conseguenza i valori dei PCI su base dry tar free sono sovrastimati, con valori di CGE più alti rispetto a quelli di riferimento.

Poiché la diminuzione della produzione di  $\text{H}_2$  passa attraverso la modifica di alcuni parametri di processo, quali la diminuzione della temperatura di gassificazione, l'aumento della stechiometria e la diminuzione del rapporto  $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$  (tab. 16), le simulazioni effettuate modificando tali parametri, oltre ad essere caratterizzate da indici di gassificazione diversi rispetto a quelli di Harboöre, hanno portato alla diminuzione dell' $\text{H}_2$ , ma anche allo stesso tempo alla maggiore produzione di  $\text{CO}_2$  a scapito di quella del  $\text{CO}$ . Inoltre, anche i tar si sono ridotti dipendendo anch'essi, come l' $\text{H}_2$ , dagli stessi parametri.

Poiché la produzione di syngas è anch'essa sovrastimata (+ 35 %), ciò è sicuramente da imputare al fatto che Aspen, come più volte riportato in precedenza, è un codice zero dimensionale, all'equilibrio seppure non stechiometrico in quanto basato sulla minimizzazione dell'energia libera di Gibbs. In pratica, con questo codice è possibile solo stimare la massima produzione possibile di syngas considerando che non sono tenuti presenti aspetti importanti quali: tempo effettivo di residenza, distribuzioni di temperatura e delle specie chimiche all'interno del gassificatore, geometrie del reattore, cinetiche di reazione, velocità relative dei flussi di gas e solido in controcorrente, ecc..

In conclusione, anche con un gassificatore semplice quale quello a letto fisso updraft, non è possibile ottenere una previsione più precisa dei risultati, ma richiede l'uso di codici più sofisticati come quelli cinetici o CFD (punto 6.1).

Tabella 25 – Parametri operativi, composizione e caratteristiche del syngas prodotto ad Harboöre e ottenuto dalle simulazioni con Aspen utilizzando il modello a più reattori.

		Harboöre #1	Harboöre #2	Aspen #1	Aspen #2	
Input termico	(MW <sub>th</sub> )	5,20	19,10	5,20	18,73	
<b>Cippato</b>						
Portata	(kg/h) wet	1880	7500	1975	7500	
Umidità	(%)	42	45	42	45	
PCI	(MJ/kg) wet	9,96	9,17	9,48	8,99	
	(MJ/kg) dry	17,17	16,67	16,35	16,35	
C	(% peso) dry	50,00	50,00	50,00	50,00	
H	(% peso) dry	6,17	6,00	6,00	6,00	
O	(% peso) dry	42,64	42,81	39	39	
N	(% peso) dry	0,19	0,17	3,75	3,75	
Ash	(% peso) dry	1,00	1,02	1,25	1,25	
<b>Agente gassificante</b>						
Portata	(Nm <sup>3</sup> /h) wet	830	3300	830	3300	
Temperatura	(°C)	65	25	65	25	
Acqua	(kg/h)	130	800	130	800	
Aria umida	(Nm <sup>3</sup> /h) wet	1060	4300	1060	4335	
T aria umida	(°C)	150	120	150	120	
<b>Parametri operativi</b>						
T char	(°C)	(601)	(635)	604	617	
T uscita gass.	(°C)	75	75	360	362	
GR	(kg <sub>(vap+O2)</sub> /kg <sub>cipp</sub> )	0,74	0,70	0,72	0,70	
R <sub>stech</sub>	(kg <sub>aria</sub> /kg <sub>aria stech</sub> )	0,0875	0,087	0,083	0,087	
H <sub>2</sub> O/O <sub>2</sub>	(mol/mol)	8,17	7,69	8,46	7,69	
<b>Prodotti</b>						
Syngas	(Nm <sup>3</sup> /h) dry	1760	7050	2368	9980	
	(Nm <sup>3</sup> /kg <sub>cipp</sub> ) dry	1,61	1,71	2,07	2,29	
PCI syngas	(MJ/Nm <sup>3</sup> <sub>syn</sub> ) dry	7,95	8,87	6,84	7,08	
H <sub>2</sub> O	(% vol) tar free	(58,7)	(55,5)	42,09	40,22	
Tar pesanti	(kg/h)	100	400			
PCI tar pesanti	(MJ/kg) dry	27	27			
Tar leggeri	(kg/h)	103	410	60,1	228,5	
PCI tar leggeri	(MJ/kg) dry	14	14	19,7	19,7	
Tar totali	(% energia cippato)	12,81	13,25	6,31	14,98	
Solidi	(g/Nm <sup>3</sup> <sub>syn</sub> )	2,0	1,5			
Ash	(kg/h) dry	18,8	42	13,6	49,6	
TOC in ash	(%) dry	3	1	5	5	
Waste water	(kg/h)	1200	2800			
Conversione C	(%)	97	99	95	95	
CGE	(%) dry	74,73	90,94	86,48	99,38	
<b>Syngas pulito</b>						Ref. (110)
H <sub>2</sub>	(% vol) dry tar free	19,0	18,7	22,6	22,03	16-19
CO	(% vol) dry tar free	22,8	25,0	21,1	22,38	27-33
CH <sub>4</sub>	(% vol) dry tar free	5,3	6,1	2,2	2,24	4-7
CO <sub>2</sub>	(% vol) dry tar free	11,9	10,0	11,7	11,39	6-10
N <sub>2</sub>	(% vol) dry tar free	40,7	39,7	42,4	41,96	31-47
Balance O <sub>2</sub>	(% vol) dry tar free	0,3	0,5	0	0	< 0,5
PCI	(MJ/Nm <sup>3</sup> <sub>syn</sub> ) dry tar free	5,60	6,52	6,34	6,57	6,5-8,0
	(MJ/kg <sub>syn</sub> ) dry tar free	5,69	6,38	5,47	5,79	
PM	(kg/kmol)	27,32	25,83	25,98	25,42	
Tar e polveri	(mg/Nm <sup>3</sup> )	< 25	29	0	0	
T <sub>syngas</sub> finale	(°C)	40	33	50 o 30	50 o 30	

## 7.2 Sezione di pulizia del syngas

Con riferimento alla fig. 47, relativa al diagramma di flusso di un sistema semplice di pulizia del syngas (punto 6.1.4.2), l'efficienza di separazione del ciclone in ingresso può essere posta pari al 90 % calcolando tale valore in base alle concentrazioni medie di particolato ( $1\div 2 \text{ g/Nm}^3_{\text{syn}}$ ; tab. 11) tipicamente contenute nel syngas in uscita da un updraft gassificato con aria. Tuttavia nelle simulazioni è stato impostato, in maniera cautelativa, un grado di cattura del particolato al ciclone pari al 50 %. Ciò dovrebbe tener conto che le particelle più fini non dovrebbero essere catturate da tale dispositivo, anche se di tipo multistadio. Nel calcolo è stato tenuto conto che le ceneri e il C residuo in uscita dal combustore siano già stati sottratti nel separatore ASHSPLIT e il rimanente riciclato al gassificatore PRODSYN. Un ulteriore abbattimento del particolato è ottenuto poi con lo scrubber ad acqua.

Lo scambiatore di calore previsto nello schema consente di simulare condizioni diverse per quanto riguarda la temperatura del syngas in ingresso allo scrubber (ovvero in uscita gassificatore). In mancanza di dati precisi utili per validare le simulazioni in ASPEN, anche se dal gassificatore di Harboøre è comunque indicata una certa quantità di tar e particolato (tab. 24), è possibile impostare condizioni che tengano conto dei dati di fig. 70 in cui sono riportati il quantitativo di tar e il suo punto di rugiada in funzione della temperatura di gassificazione/pirolisi. Da tale figura è evidente come alle più basse temperature di gassificazione si producano quantitativi significativi di tar, essenzialmente primari, che sono caratterizzati però da un basso punto di condensazione.

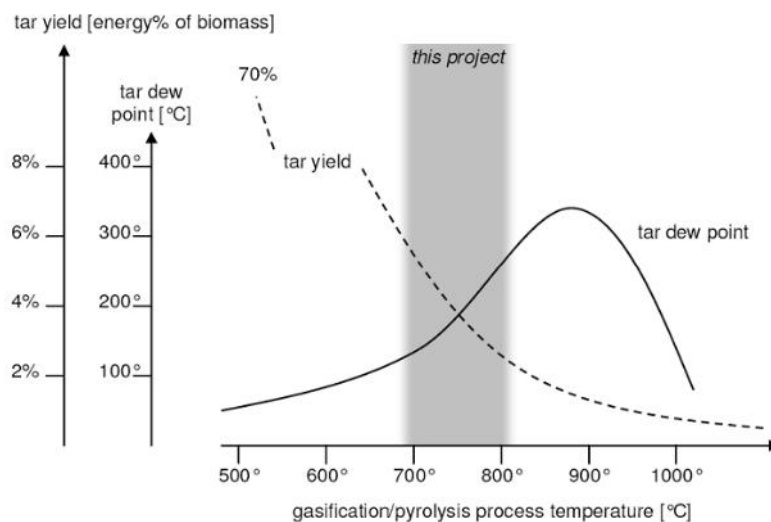


Figura 70 – Effetto della temperatura sulla produzione di tar e sul suo punto di rugiada.

Sebbene la problematica inerente la temperatura di condensazione del tar debba tenere conto dello specifico tipo di gassificatore e dei parametri di funzionamento con cui viene

esercizio (punto 4.5.2 e fig. 25), si può in ogni caso affermare che anche per un semplice updraft, temperature alte di gassificazione permettono una conversione primaria del tar più alta (e quindi una sua più bassa concentrazione), ma innalzano allo stesso tempo la relativa temperatura di rugiada. Quest'ultimo aspetto è di rilevante importanza per quanto riguarda possibili condensazioni/depositi del tar a valle del gassificatore. Lo scambiatore in ingresso scrubber permette quindi di simulare temperature del syngas più o meno alte rispetto a quelle di condensazione, valutando così l'efficacia di abbattimento del tar con il sistema proposto in ASPEN. Nelle simulazioni effettuate sono state prese in considerazione due temperature in ingresso scrubber: 500 e 150°C, rappresentative di syngas ottenuto da gassificatori funzionanti rispettivamente ad alta o bassa temperatura.

Per quanto riguarda i parametri di input per lo scrubber, poiché la possibilità di impatto tra particelle e liquido cresce via via che le particelle abbiano dimensioni maggiori e la velocità relativa tra i due flussi sia più alta (in questo caso c'è una minore disponibilità delle particelle a seguire le linee di flusso del gas aumentando così la probabilità di impatto), è stata specificata una velocità relativa tra gas e acqua di 1 m/s con una perdita di carico di 0,1 bar.

L'efficienza del sistema dipende anche dal rapporto tra le portate di liquido e gas. Al di sotto di 0,3 l/m<sup>3</sup> la quantità di liquido iniettato non è sufficiente a garantire la presenza di un numero di gocce sufficiente ad avere una buona azione ripulente. Per rapporti oltre 1,5 l/m<sup>3</sup> non si ottengono invece significativi miglioramenti dell'azione pulente. Poiché con rapporti liquido/gas più elevati (compresi tipicamente tra 2,5 e 5,5 l/m<sup>3</sup>) si favorisce anche l'adsorbimento di specie gassose, in quanto si accresce la superficie di contatto tra liquido e gas, le simulazioni sono state limitate a rapporti massimi di 1,0 l/m<sup>3</sup>.

Ad Harboøre<sup>(109 a) e b)</sup>, la quantità d'acqua prodotta dal sistema di pulizia del syngas è pari a circa 1.200 e 3.000 kg/h, rispettivamente per i gassificatori da 6,0 e 22,9 MW<sub>th</sub>. Tali quantità corrispondono a rapporti L/G di 0,55 e 0,29 l/m<sup>3</sup>. Questi rapporti sono stati ottimizzati per ottenere la massima efficienza d'abbattimento del tar senza aggravare il sistema di trattamento delle acque reflue che deve recuperare il tar per essere riutilizzato e quindi contenere i tempi e i costi di tale trattamento.

Infine, la temperatura in uscita del syngas dal demister è stata considerata essere 50 °C o 30 °C, in modo da verificare l'importanza di gestire tale dispositivo sicuramente sotto la temperatura di rugiada dell'acqua. Ad Harboøre la temperatura finale del syngas, prima cioè di essere alimentato ai motori, è normalmente di 40 °C.

Nelle condizioni qui riportate, con una temperatura del syngas in ingresso allo scrubber di 500 °C (syngas non raffreddato e temperatura superiore a quella di condensazione) e con portate di acqua di 2.000 kg/h (L/G ~ 0,8 kg/m<sup>3</sup> per il gassificatore da 5,2 MW<sub>th</sub>), l'abbattimento del particolato allo scrubber è pari al 60 % in peso, mentre quello del tar risulta di poco superiore (~ 65 % in peso). Tali riduzioni sono ovviamente funzione della granulometria dei solidi/liquidi, della quantità d'acqua e del tipo di nebulizzazione usata. Le simulazioni sono state effettuate specificando ad Aspen una distribuzione granulometrica delle particelle di tar secondo le tre classi normalmente utilizzate per i

combustibili solidi, e cioè di 300, 150 e 75 mesh con quantità rispettivamente di 20, 30 e 50 %. Le riduzioni ottenute consentono di valutare una quantità di tar residua inferiore a 10 mg/Nm<sup>3</sup><sub>syngas</sub>, in linea cioè con quanto richiesto dalle specifiche della turbina a gas e del compressore (tab. 12 e punto 5.1). Si tenga presente che si può calcolare<sup>(109,110)</sup> per Harboøre una quantità di tar residua nel syngas in alimento ai motori di 25 e 30 mg/Nm<sup>3</sup> rispettivamente per i due reattori indicati in tab. 25.

Il successivo impiego del demister indicato nel diagramma di flusso, in sostituzione dell'ESP installato ad Harboøre, è comunque in grado di abbattere totalmente il tar e il particolato e quasi totalmente l'acqua trascinati dal flusso del syngas. Il syngas in alimento alla TG contiene quindi una percentuale d'acqua residua pari all'11 % o al 4% in peso, in funzione della temperatura a cui è esercito il demister (50 °C o 30 °C). L'abbattimento relativo all'acqua risulta quindi rispettivamente del 53 e dell'87%.

Analoghe simulazioni sono state eseguite nelle stesse condizioni operative di cui sopra, a meno della temperatura dei flussi di syngas e tar in ingresso allo scrubber, posta in questo caso pari a 150 °C, cioè nell'ipotesi che il syngas sia ottenuto con gassificatori a bassa temperatura e/o venga raffreddato prima del trattamento. I rendimenti di abbattimento allo scrubber ottenuti sono più alti perché temperature così basse risultano vicine o inferiori a quella di condensazione di alcuni composti del tar (fig. 46), facilitandone quindi la sua rimozione, ed evitando un eccessivo consumo per evaporazione dell'acqua allo scrubber. Di conseguenza il demister risulta ancora più efficiente nel trattenere l'acqua trascinata in quanto meno caricato.

## 7.3 Sezione di produzione elettrica (TG + ORC)

### 7.3.1 Ciclo turbogas (TG)

Come prima fase d'analisi di questa sezione è stata simulata (fig. 48) la TG di OPRA versione OP 16 che sviluppa, in condizioni ISO, 1.900 kW<sub>el</sub> con rendimento del 26,4 % utilizzando metano come combustibile (punto 5.2.3; fig. 35÷37)<sup>(113)</sup>. La simulazione con Aspen ha permesso di ottenere praticamente gli stessi dati indicati da OPRA (tab. 26) utilizzando valori usuali di rendimento isoentropico e meccanico rispettivamente di  $\eta_{iso}$  0,83 e  $\eta_{mecc}$  0,99 per il compressore aria e di  $\eta_{iso}$  0,85 e  $\eta_{mecc}$  0,99 per la turbina.

Tabella 26 - Validazione della TG OPRA OP 16 con codice ASPEN.

	m CH <sub>4</sub>	m scarico	$\beta$	Input termico	Prod. elettrica	$\eta$ elettr.	TIT	TOT
	(kg/s)	(kg/s)		(kWh)	(kWh)		(°C)	(°C)
	DATI PROGETTO			DATI STIMATI				
OPRA	0,155	8,7	6,7	7450	1900	26,4	970	580
ASPEN	0,155	8,7	6,7	7450	1896	25,4	973	583

E' stata eseguita un'analisi di sensibilità sulle prestazioni della turbina, in funzionamento con CH<sub>4</sub>, variando il solo rapporto di compressione (da 2 a 12 bar) e mantenendo inalterati gli altri dati, in previsione di utilizzare condizioni diverse di funzionamento con syngas. Sono state registrate le variazioni di:

- Produzione in kWh<sub>el</sub>
- Rendimento elettrico
- TIT
- Temperatura allo scarico
- Temperatura dell'aria in uscita compressore.

I risultati ottenuti in questo assetto base sono congiuntamente riportati, per un utile confronto, nelle figure seguenti relative alle simulazioni con syngas.

La seconda fase ha avuto come obiettivo la valutazione del comportamento della turbina esercita con syngas come combustibile. Sebbene OPRA<sup>(132)</sup> abbia reso disponibili alcune informazioni sul comportamento della sua macchina anche a carichi parziali, con syngas a PCI di 5,7 MJ/kg, le simulazioni sono state limitate al solo carico nominale. Le prime simulazioni sono state effettuate con lo scopo di valutare l'intervallo di prestazioni entro cui potrebbe essere esercita la turbina. Nelle simulazioni sono state considerate due diverse composizioni di syngas ottenibile da cippato di legno. I due syngas (tab. 14; punto 5) costituiscono un possibile esempio di composizioni estreme, soprattutto per quanto riguarda il PCI del syngas, ottenibili con due diverse tecnologie di gassificazione. La prima è conseguente all'uso di un gassificatore avanzato (tipo a flusso trascinato) che permette di ottenere syngas a più alto potere calorifico (fino a 16 MJ/kg<sub>dry</sub>) utilizzando vapore come mezzo gassificante. La seconda, ottenuta con un più classico letto fisso updraft utilizzando solo aria, è invece caratterizzata da un PCI del syngas compreso tra 4 e 6 MJ/ kg<sub>dry</sub>.

In queste simulazioni sono state inoltre considerate uguali a zero le concentrazioni delle generiche specie C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> notoriamente attribuibili al tar. Tale assunzione deriva dal fatto che il syngas va comunque trattato, indipendentemente dal tipo di gassificazione adottata, in quanto le specifiche riguardanti il particolato ed il tar per l'uso del syngas in TG, o in motori a gas, sono molto stringenti (tab. 12 al punto 4.5.1).

Infine, nelle composizioni di riferimento non sono state considerate sostanze quali potassio, sodio, cloro e zolfo alle quali occorrerebbe porre particolare attenzione in quanto sono sostanze di nutrimento delle piante e quindi presenti nel legno e nell'umidità ad esso associata. Esse formano sali volatili tramite eutettici basso fondenti nelle ceneri e possono dare formazione di depositi, a temperature inferiori a 650 °C, specialmente a valle del combustore di turbina. I possibili disallineamenti dei componenti rotanti porterebbero a danneggiamenti gravi della macchina o quanto meno a fermate non programmate per manutenzione. La pulizia da tali depositi potrebbe inoltre essere difficoltosa vista la natura morfologica degli stessi (vetrosi e duri, ben ancorati).

I due syngas sono stati simulati come alimento alla TG OP16 mantenendo costante il valore dell'input termico (circa 7,5 MJ/s, lo stesso che con CH<sub>4</sub>) e variando il rapporto di compressione dell'aria.

Quale esempio di queste simulazioni, la fig. 71 seguente mostra l'andamento della produzione elettrica ed il relativo rendimento alimentando i due tipi di syngas in condizioni ottimali di portata d'aria (come meglio specificato di seguito) e senza considerare l'uso del compressore per il syngas. Nella stessa figura sono riportate per confronto anche le simulazioni relative all'alimentazione con CH<sub>4</sub>.

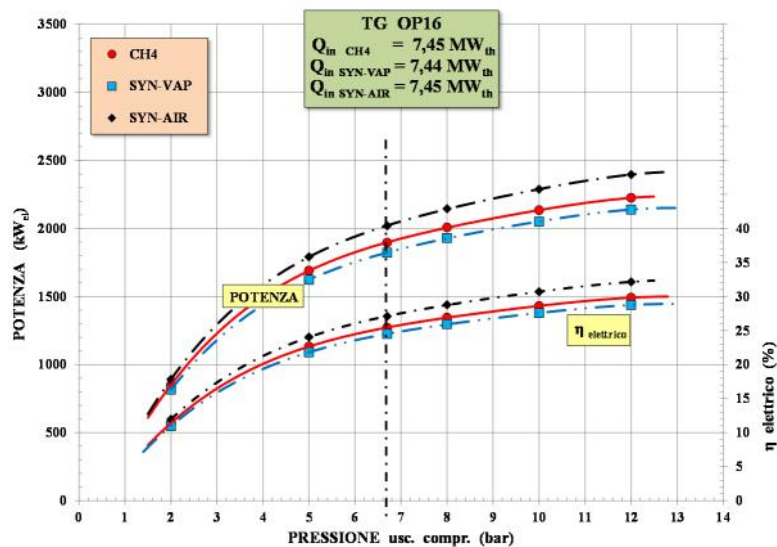


Figura 71 - Produzione e rendimento elettrico della TG OP16 esercita con syngas di tab. 14 e con CH<sub>4</sub>.

Va tenuto presente che i casi simulati considerano di mantenere costante:

- la TIT per non compromettere l'integrità strutturale dei materiali di turbina
- la portata e la temperatura dei gas esausti in uscita dal diffusore di turbina per non modificare, nell'ipotesi di inserire una sezione di recupero termico, le condizioni di funzionamento degli scambiatori/recuperatori posti a valle della turbina stessa.

A parità di input termico ne consegue che la portata d'aria alla TG sarà proporzionalmente inferiore nel caso dei due syngas per compensare il relativo aumento di portata degli stessi syngas. In questa ipotesi, per non modificare le condizioni di funzionamento del compressore dell'aria di cui è dotata la TG OP 16, si può pensare di spillare semplicemente una quota d'aria da mandare, per esempio, all'essiccazione del cippato di legno, in modo da garantire contemporaneamente la minore portata d'aria necessaria per la combustione del syngas e la stessa portata di gas esausti allo scarico turbina. Nel caso di syngas ottenuto con aria la quantità d'aria in eccesso dal compressore potrebbe essiccare il cippato di legno riducendo l'acqua in esso contenuta del 30 % (~ 1.700 MJ/h), consentendo di avere un'umidità residua del 15÷20 % come richiesto da molti sistemi di gassificazione.

Come si può notare dalla fig. 71, la produzione di energia elettrica e i relativi rendimenti, in funzionamento con syngas, sono poco diversi da quelli ottenuti bruciando metano. Le maggiori prestazioni, seppure contenute, nel caso di syngas ottenuto con aria sono sicuramente da imputare anche alla presenza di una maggiore quantità assoluta di “combustibile” (essenzialmente H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> con portate maggiori) rispetto al caso di syngas prodotto con vapore. Va comunque tenuto presente che la combustione di miscele CO/H<sub>2</sub> presenta caratteristiche diverse da quella del gas naturale (punto 5.2; fig. 27 e 28) per cui è prevedibile che le diverse composizioni daranno differenti risultati per quanto riguarda l’instabilità di combustione, blow-off, flash-back e la struttura di fiamma. Inoltre, la presenza di CO<sub>2</sub> nel combustibile influenza la fiamma e la sua velocità di propagazione laminare. Quindi, in definitiva, la maggior CO<sub>2</sub> (49,09 % in peso vs. 19,00 %) ed il minore rapporto H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (4,22 mol/mol vs 16,00 mol/mol) per il syngas da vapore potrebbero giustificare le minori prestazioni e gli andamenti ottenuti nella simulazione con ASPEN.

In alcuni casi, i costruttori di TG, tra cui OPRA stessa, specificano il rapporto H<sub>2</sub>/CO come problematico per la combustione del syngas, richiedendo valori maggiori di 0,7 mol/mol (tab. 21 punto 5.2.3). Questo rapporto dovrebbe comunque assumere lo stesso significato di quello H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> in quanto le velocità laminari di fiamma del CO e del CH<sub>4</sub> sono dello stesso ordine di grandezza (punto 5.1). Per completezza d’informazione i due syngas oggetto di simulazione sono caratterizzati da rapporti H<sub>2</sub>/CO pari a 1,34 mol/mol e 0,76 mol/mol rispettivamente per il vapore e per l’aria. Questi aspetti andrebbero in ogni caso approfonditi specie se si considera che la versione in uso di ASPEN Plus è del tipo zero dimensionale, ovvero opera in condizioni adiabatiche e in stato stazionario considerando i gas come ideali.

Sebbene dalle simulazioni dello stadio di gassificazione precedentemente riportata (punto 7.1) siano stati ottenuti syngas con composizione diversa da quelle di riferimento, in particolare con una maggior concentrazione d’H<sub>2</sub>, essi sono comunque in linea con quelli attesi nel caso di utilizzo di (aria + vapore) come mezzo gassificante. Infatti i valori dei diversi parametri che caratterizzano i syngas simulati (concentrazioni chimiche, PCI, densità, produzioni specifiche, ecc.) risultano intermedi tra quelli relativi alla gassificazione con solo aria e quelli con solo vapore (tab. 15; punto 5).

Per questo si può considerare che i risultati delle simulazioni relative a questa fase siano applicabili anche ai syngas descritti al punto precedente. Di seguito si continua quindi a presentare i risultati delle simulazioni ottenuti con i due syngas di composizione estrema, in quanto risulta più utile confrontare le eventuali differenze di prestazioni della turbina nei due casi, piuttosto che utilizzare le caratteristiche dei syngas ottenuti al punto precedente, avendo comunque verificato che le simulazioni con i syngas di tab. 25 risultano compresi in tale intervallo.

La fig. 72 mette in evidenza che la TIT, e conseguentemente la TOT, sono inferiori nel caso dei syngas rispetto alla combustione con CH<sub>4</sub>, a parità di temperatura dell’aria, coerentemente con quanto riportato al punto 5.2 e nonostante le imposizioni sopra riportate relative al mantenimento delle temperature TIT e delle portate allo scarico della turbina. E’



evidente che per rispettare tali condizioni è necessario alimentare i syngas con input termico maggiore (e quindi portata) rispetto a quello di riferimento del metano.

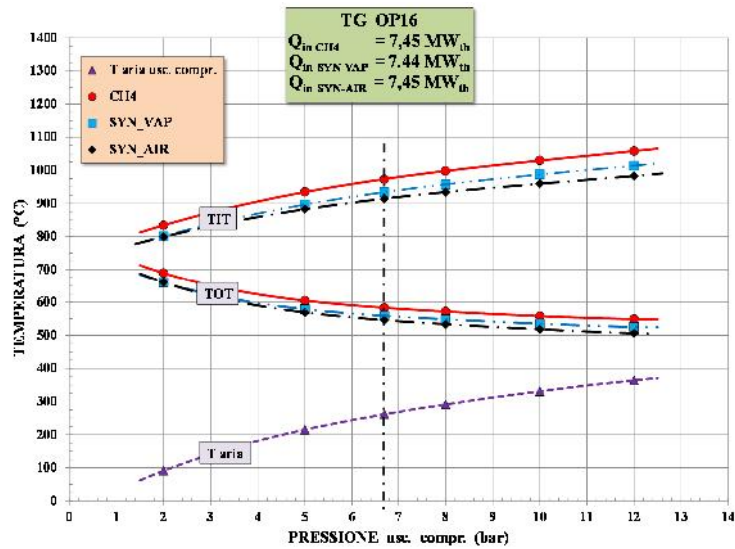


Figura 72 – Andamenti delle temperature in ingresso (TIT) e uscita turbina (TOT) e dell’aria in uscita compressore.

Le fig. 73 e 74 mostrano, rispettivamente, l’influenza della temperatura dell’aria sulla produzione elettrica e la dipendenza diretta della TIT dalla stessa temperatura. Ciò indicherebbe che un aumento delle prestazioni possono essere ottenute aumentando la temperatura di preriscaldamento dell’aria alimentata al combustore di turbina o di quella del syngas a valori paragonabili o maggiori della temperatura dell’aria stessa.

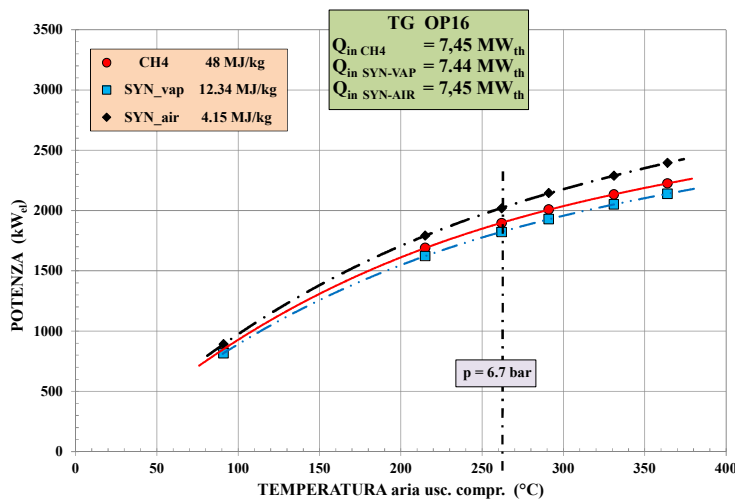


Figura 73 - Andamenti delle produzioni elettriche in funzione della temperatura dell’aria in uscita compressore, nel caso di utilizzo del CH<sub>4</sub> e dei syngas di tab. 14.

La tab. 27 mostra i risultati ottenuti nelle simulazioni secondo i quali la compressione del syngas, con aumento della sua temperatura in ingresso al combustore della TG, consentirebbe quindi di aumentare le prestazioni del sistema.

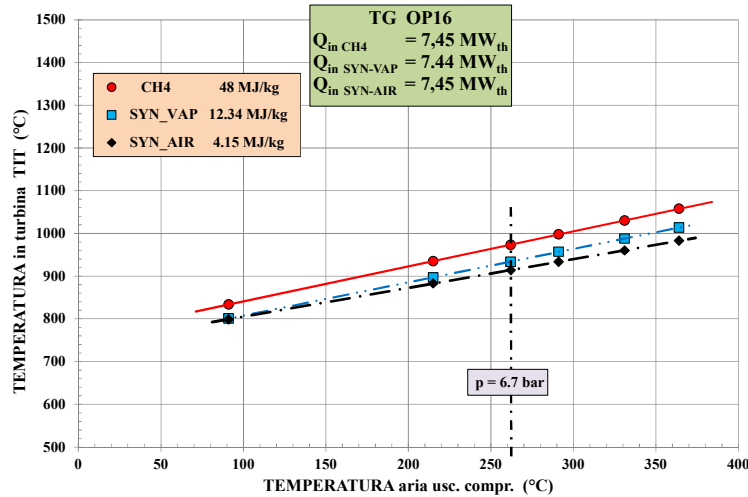


Figura 74 - Andamenti delle temperature in ingresso turbina in funzione di quella dell'aria in uscita compressore, nel caso di utilizzo del CH<sub>4</sub> e dei syngas di tab. 14.

Tabella 27 – Risultati delle simulazioni con i syngas di tab. 14 in funzione di diverse temperature dei syngas in alimento al combustore della TG OP 16.

(\*) SYN\_VAP 7,44 MW<sub>th</sub>  
 PCI = 12,34 MJ/kg<sub>dry</sub>;  $\dot{m}_{syn} = 0.6028 \text{ kg/s} = 2170 \text{ kg/h}$ ;  $\dot{m}_{aria} = 29150 \text{ kg}_{aria}/\text{h}$   
 $\dot{m}_{aria} = 13,43 \text{ kg}_{aria}/\text{kg}_{SYNVAP}$ ;  $\dot{m}_{g, exaus} = 8.70 \text{ kg/s} = 31320 \text{ kg/h}$

T <sub>syn</sub> (°C)	W <sub>el</sub> netta (kW <sub>el</sub> )	η <sub>el</sub> (%)	T <sub>aria,usc. comp.</sub> (°C)	TIT (°C)	T <sub>scarico TG</sub> (°C)
			(6,7 bar)		
<b>15 (ISO)</b>	<b>1821</b>	<b>24.48</b>	<b>262</b>	<b>934</b>	<b>559</b>
200	1877	25.23	262	950	571
300	1908	25.65	262	960	578
400	1941	26.09	262	970	585

(\*) SYN\_AIR 7,45 MW<sub>th</sub>  
 PCI = 4.15 MJ/kg<sub>dry</sub>;  $\dot{m}_{syn} = 1.796 \text{ kg/s} = 6465 \text{ kg/h}$ ;  $\dot{m}_{aria} = 24855 \text{ kg}_{aria}/\text{h}$   
 $\dot{m}_{aria} = 3.85 \text{ kg}_{aria}/\text{kg}_{SYNVAP}$ ;  $\dot{m}_{g, exaus} = 8.70 \text{ kg/s} = 31320 \text{ kg/h}$

T <sub>syn</sub> (°C)	W <sub>el</sub> netta (kW <sub>el</sub> )	η <sub>el</sub> (%)	T <sub>aria,usc. comp.</sub> (°C)	TIT (°C)	T <sub>scarico TG</sub> (°C)
			(6,7 bar)		
<b>15 (ISO)</b>	<b>2019</b>	<b>27.09</b>	<b>262</b>	<b>914</b>	<b>546</b>
200	2142	28.74	262	951	573
300	2210	29.65	262	971	588
400	2280	30.59	262	992	604

Infine, le fig. 75 e 76 mostrano rispettivamente la variazione di produzione elettrica e i relativi rendimenti conseguenti all'introduzione del compressore del syngas ( $\eta_{iso}$  0,83 e  $\eta_{mecc}$  0,99). Si nota che le maggiori diminuzioni riscontrate sono relative al syngas da aria in quanto la maggior portata di syngas, necessaria in questo caso per mantenere l'input termico in ingresso TG costante a  $7,45 \text{ MW}_{th}$ , innalza l'assorbimento del compressore del syngas significativamente, con conseguente minore produzione elettrica netta e più basso rendimento elettrico (a pari assorbimento del compressore dell'aria:  $2.178 \text{ kW}$ ). Inoltre, il minore rapporto aria/syngas aumenta il valore della TIT e ovviamente anche quella della TOT.

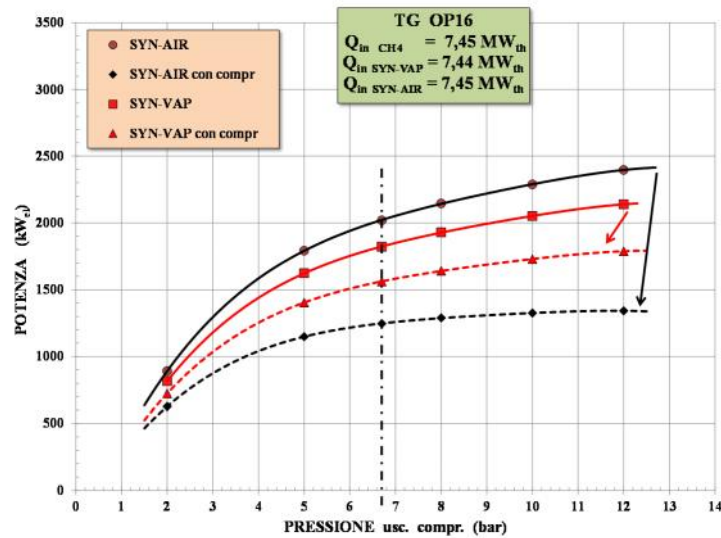


Figura 75 - Variazione della produzione elettrica conseguente all'introduzione del compressore del syngas.

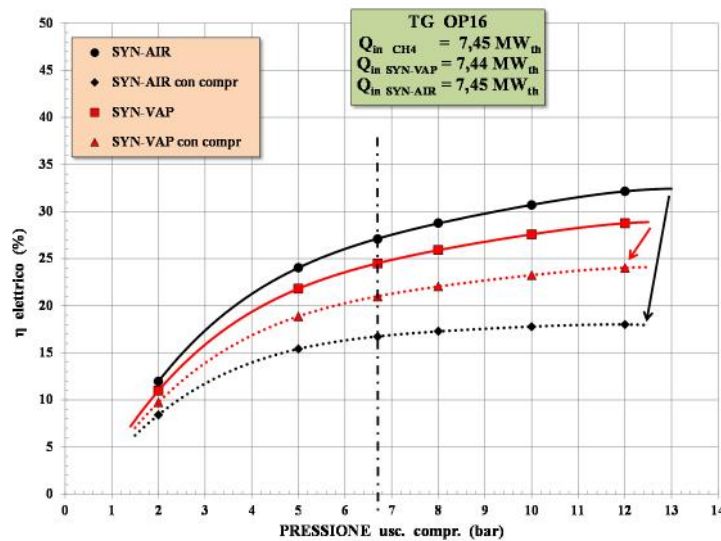


Figura 76 - Variazione del rendimento elettrico conseguente all'introduzione del compressore del syngas.

In presenza del compressore del syngas, una più alta temperatura del syngas in ingresso al suo compressore rispetto a quella ISO (syngas non raffreddato) riduce ulteriormente le prestazioni a causa dell'assorbimento del compressore del syngas ancora maggiore. Tale aspetto è comune ad entrambi i syngas di tab. 14. Inoltre, le TIT risultano, forse, pericolosamente fuori valore per garantire l'integrità strutturale dei materiali di turbina. La tab. 28 mostra i risultati ottenuti nelle condizioni sopra riportate. Come si può notare, gli andamenti relativi alla produzione elettrica e alle diverse temperature sono ovviamente inversi a quelli mostrati in tab. 26 e relativi al caso di syngas non compresso.

Tabella 28 – Risultati delle simulazioni con i syngas di tab. 14 in funzione di diverse temperature dei syngas in alimento al combustore della TG OP 16.

(*) SYN_VAP 7,44 MW <sub>th</sub> PCI = 12,34 MJ/kg dry; $\dot{m}_{syn} = 0.6028 \text{ kg/s} = 2170 \text{ kg/h}$ ; $\dot{m}_{aria} = 29150 \text{ kg}_{aria}/\text{h}$ $\dot{m}_{aria} = 13,43 \text{ kg}_{aria}/\text{kg}_{SYNVAP}$ ; $\dot{m}_{g, exaus} = 8.70 \text{ kg/s} = 31320 \text{ kg/h}$							
T <sub>syn</sub> (°C)	W <sub>el netta</sub> (kW <sub>el</sub> )	η <sub>el</sub> (%)	W <sub>comp syn</sub> (kW) (6,7 bar)	T <sub>syngas usc. comp.</sub> (°C)	T <sub>aria,usc. comp.</sub> (°C) (6,7 bar)	TIT (°C)	T <sub>scarico TG</sub> (°C)
<b>15</b>	<b>1561</b>	<b>20.99</b>	<b>211</b>	<b>230</b>	<b>262</b>	<b>953</b>	<b>573</b>
200	1527	20.53	339	514	262	981	594
300	1511	20.31	407	662	262	997	605
400	1498	20.14	474	806	262	1013	617

(*) SYN_AIR 7,45 MW <sub>th</sub> PCI = 4.15 MJ/kg dry; $\dot{m}_{syn} = 1.796 \text{ kg/s} = 6465 \text{ kg/h}$ ; $\dot{m}_{aria} = 24855 \text{ kg}_{aria}/\text{h}$ $\dot{m}_{aria} = 3.85 \text{ kg}_{aria}/\text{kg}_{SYNVAP}$ ; $\dot{m}_{g, exaus} = 8.70 \text{ kg/s} = 31320 \text{ kg/h}$							
T <sub>syn</sub> (°C)	W <sub>el netta</sub> (kW <sub>el</sub> )	η <sub>el</sub> (%)	W <sub>comp syn</sub> (kW) (6,7 bar)	T <sub>syngas usc. comp.</sub> (°C)	T <sub>aria,usc. comp.</sub> (°C) (6,7 bar)	TIT (°C)	T <sub>scarico TG</sub> (°C)
<b>15</b>	<b>1246</b>	<b>16.72</b>	<b>511</b>	<b>249</b>	<b>262</b>	<b>961</b>	<b>581</b>
200	1147	15.39	828	558	262	1027	629
300	1098	14.73	995	718	262	1062	655
400	1050	14.09	1161	874	262	1098	682

Tuttavia occorre ricordare che la compressione del syngas deve avvenire in condizioni di sicurezza (ATEX per protezione da esplosione) trattandosi comunque di un combustibile contenente H<sub>2</sub> e CO. Sul mercato esistono pochi dispositivi in grado di affrontare correttamente questo problema. Tra questi quello della VPT<sup>(132)</sup>, del tipo a viti con lobi rotanti a doppio albero, prevede che il syngas sia prima pulito e raffreddato a circa 45 °C e alla fine della compressione venga raffreddato a 80 °C prima di essere inviato alla turbina alla pressione minima di 11 bar. Conseguentemente, nel caso più comune di gassificatore atmosferico, i risultati sopra riportati devono essere limitati ad un incremento massimo della temperatura del syngas pari a soli 100 °C.

Da ultimo sono state simulate condizioni con input termico maggiore, seppure modesto (8,185 MW<sub>th</sub>), in ingresso al TG rispetto a quello base, o un maggior preriscaldamento dell'aria, con l'intento di aumentare le prestazioni in termini di produzione elettrica e di conseguenza di rendimento elettrico. La maggiore produzione ottenuta, da 1.246 a 1.399 kW<sub>el</sub>, e il rendimento relativamente più alto, da 16,7 a 17,2 %, portano inevitabilmente all'aumento della TIT (1.022 °C) in quanto nelle condizioni base con 7,45 MW<sub>th</sub> di input termico risulta già pari a 961 °C, prossima cioè a quella di riferimento con CH<sub>4</sub> (970 °C).

A conclusione di questa fase è stata effettuata una simulazione nelle condizioni di riferimento di Harboøre, utilizzando i dati del syngas già riportati in tab. 27 e riferiti al gassificatore da 5,2 MW<sub>th</sub>. I risultati sono discussi al punto 7.4 seguente relativo all'analisi energetica.

### 7.3.2 Ciclo Rankine organico (ORC)

Con riferimento alla fig. 48, che mostra il diagramma di flusso della sezione TG + ORC realizzato in Aspen, è previsto che lo scarico della turbina alimenti un ciclo ORC a scambio diretto secondo la tecnologia Turboden (fluido MM; punto 5.3).

In queste simulazioni, lo scarico di turbina è stato considerato costante sia in termini di portata che di temperatura dei gas esausti, come già riportato al punto precedente. Tale condizione è sicuramente ottenibile se il PCI del syngas è sufficientemente alto da non modificare sostanzialmente i componenti e le condizioni operative della TG OP 16. Tuttavia, almeno in condizioni ISO, le differenze sono piccole (tab. 27) e possono essere trascurate. Questa assunzione è accettabile tenuto anche in considerazione che le efficienze, come fornite da OPRA stessa<sup>(132)</sup>, mostrano poca differenza tra l'uso del metano ed il syngas anche con grandi diversità del potere calorifico. A conferma di questo si veda anche la fig. 76.

Secondo tale ipotesi è possibile quindi dimensionare uno scambiatore/generatore così che funzioni in modo ottimale in ogni condizione di esercizio. Sulla base di queste assunzioni, la quantità di calore scambiata è di circa 4,1 MW<sub>th</sub> con temperature residue al camino dei gas combustibili di circa 150 °C. La potenzialità del generatore è in grado quindi di far produrre alla turbina ORC circa 920 kWh<sub>el</sub> ( $\eta_{iso}$  0,80 e  $\eta_{mecc}$  0,96).

Il calore residuo trasportato dal fluido MM a valle del rigeneratore richiede una condensazione ad acqua il cui salto di temperatura è stato impostato a 15 °C (da 20 a 35 °C). Parte del quantitativo totale d'acqua (circa 185 m<sup>3</sup>/h) può essere convenientemente usato in altre zone del sistema integrato, quale lo scrubber nel trattamento di pulizia del syngas e come alimento dello scambiatore di produzione del vapore per la gassificazione.

La fig. 77 mostra l'andamento delle temperature, lato caldo e lato freddo, per i tre scambiatori del ciclo ORC. Nella stessa figura sono riportati anche i delta-T per una più facile lettura dei differenti pitch-point impostati nei calcoli.

Il rendimento elettrico del solo ciclo ORC è risultato pari a circa il 22 % della potenza scaricata dalla TG e scambiata in GENV, mentre la quantità di calore in uscita dal

condensatore è ovviamente circa il 78 % essendo tale percentuale riferita a condizioni ideali, non considerando cioè le diverse perdite del ciclo. Tali perdite possono essere valutate solo con un'analisi exergetica puntuale che in assenza di una definizione precisa del processo e dei componenti costituenti il ciclo integrato non è possibile qui effettuare.

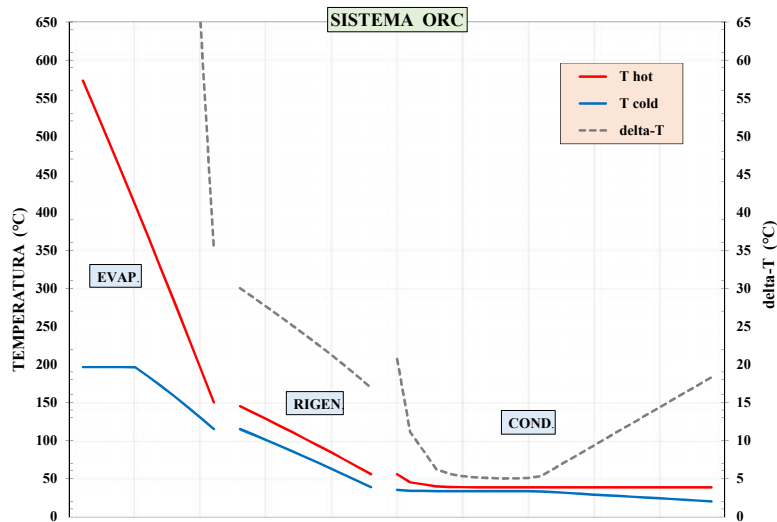


Figura 77 - Andamenti delle temperature dei fluidi lato caldo e lato freddo relativi agli scambiatori del ciclo ORC simulato in ASPEN.

Come nel caso precedente, anche per questa attività i risultati sono meglio discussi al punto 7.4 seguente relativo alla analisi energetica.

## 7.4 Analisi energetica

Prima di presentare i risultati ottenuti in condizioni di riferimento per il sistema CHP integrato oggetto di questo studio, può essere interessante riportare anche i risultati inerenti la produzione di syngas con solo vapore o solo aria, come già discussi al punto precedente, in quanto costituiscono verosimilmente i due casi estremi di prestazioni.

Con solo vapore e in assenza del compressore del syngas (massima produzione totale netta: 2.810 kWh<sub>el</sub>), il rendimento elettrico totale è di circa 37 % di cui circa il 25 % dalla TG e circa il 12 % dal ciclo ORC. In presenza del compressore syngas i valori si riducono rispettivamente a 2.480 kWh<sub>el</sub> netti totali con rendimento complessivo di circa 33 %.

Nel caso di syngas prodotto con aria e compressore del syngas presente (condizioni di minima produzione totale netta), i valori scendono a 2.170 kWh<sub>el</sub> e il relativo rendimento al 28,7 %.

Per quanto riguarda invece il sistema CHP integrato in oggetto, oltre a quanto già riportato e discusso ai punti precedenti, in particolare relativamente al compressore del syngas, alla TG e al sistema ORC, occorre aggiungere che la potenza termica in gioco viene qui

considerata generare solo energia elettrica escludendo quindi altri impieghi come energia termica (teleriscaldamento, calore di processo, ecc.).

Inoltre il calore prodotto dal raffreddamento del syngas in uscita dal compressore (fig. 48) viene dissipato senza alcun recupero, anche se un possibile impiego, ad esempio come preriscaldamento del fluido vettore del sistema ORC, è sempre possibile.

L'input totale di calore alla TG è il dato base per l'analisi energetica da cui discende ogni calcolo. Quindi la produzione di syngas è stata determinata in modo da fornire alla turbina la quantità richiesta di potenza termica per il suo massimo carico nominale.

In assenza di un progetto reale di riferimento, in cui le diverse macchine sono ben definite, non è possibile effettuare un'analisi approfondita dell'intero sistema CHP che è oggetto di questo studio. Tuttavia le perdite di conversione del gassificatore e della TG relative all'input termico totale sono state poste pari al 2 % come calore dissipato, sulla base di esperienze presenti in letteratura<sup>(109,132,133)</sup>. Sono state considerate inoltre perdite di calore pari alla diminuzione dell'1 % dei valori di temperatura sia per il syngas in uscita dal gassificatore che per il gas esausto in uscita dalla TG. Infine, per quanto riguarda i consumi degli ausiliari sono stati determinati<sup>(109,132)</sup> con una percentuale ragionevole (30 %) relativa alle macchine almeno più importanti. Tra queste i compressori (aria e syngas) costituiscono circa l'80 % dei consumi. Gli altri ausiliari (pompe, raffreddatore ad aria, ecc.) sono stati quindi valutati pari al 6 %.

In base alle simulazioni relative alla sezione di gassificazione, alla pulizia del syngas e al sistema TG + ORC, la tab. 29 mostra i principali dati di progetto per il sistema CHP integrato oggetto di questo studio, mentre la tab. 30 riassume le prestazioni del sistema. Sebbene con le incertezze e le assunzioni di cui sopra, nel caso di syngas prodotto nelle condizioni di riferimento di Harboøre (tab. 25) il rendimento elettrico globale lordo è pari al 34,5 % di cui circa il 23,9 % dalla TG e circa il 10,6 % dal ciclo ORC. Quest'ultima efficienza sale al 22,5 % se riferita al calore rigenerato dallo scarico della turbina a gas.

In definitiva si può generalmente concludere che un'efficienza netta del 24,4 % (34,5 % lorda) è piuttosto alta rispetto a quella che caratterizza gli impianti CHP convenzionali<sup>(10,24,40,57)</sup>. Solitamente l'efficienza netta di impianti CHP in cui venga bruciata biomassa è all'incirca compresa tra il 15 e 20 %. Va tenuto presente comunque che il funzionamento in modalità solo elettrico ha il vantaggio di un'efficienza elettrica maggiore soprattutto al modulo ORC e l'impianto può funzionare a pieno carico costantemente in quanto non vi sono necessità di fornire calore all'esterno. Va inoltre considerato, anche se non trattato in questo studio, che i rendimenti elettrici sono ovviamente minori a carico parziale sia per la turbina a gas che per il sistema ORC. Per pura indicazione è stato riportato<sup>(132)</sup> che carichi parziali di TG inferiori al 50 % non sono raccomandati, in quanto i rendimenti sono più che dimezzati, e dovrebbero quindi essere evitati.

Tabella 29 - Dati di progetto per il sistema CHP integrato con gassificatore atmosferico ad aria.

GASSIFICATORE	Potenza termica in ingresso	(kW <sub>th</sub> ) rel. PCI	8.700
	PCI cippato (H <sub>2</sub> O 42 %)	(kJ/kg) wet	9.480
	Portata cippato	(kg/h) wet	3.305
	Ceneri	(kg/h)	24
	Perdite di conversione (2 %)	(kW <sub>th</sub> )	174
	Portata syngas	(kg/s) dry	1,10
	PCI syngas usc. gass.	(kJ/kg) dry	5.900
	Temperatura syngas usc. gass.	(°C)	360
	Potenza termica totale usc. gass.	(kW <sub>th</sub> )	8.526
Pulizia	Temperatura syngas dopo pulizia	(°C)	45
	Perdite di calore syngas per pulizia tar	(kW <sub>th</sub> )	431
	Perdite di calore syngas per raffreddamento	(kW <sub>th</sub> )	495
TURBINA a GAS	Potenza termica totale in ingresso	(kW <sub>th</sub> )	7.600
	Temperatura syngas ingr. turbina	(°C)	80
	PCI syngas ingr. Turbina	(kJ/kg) dry	5,47
	Pressione syngas ingr. turbina	(barg)	11
	Portata syngas ingr. turbina	(kg/s)	1,39
	Portata aria ingr. turbina	(kg/s)	7,31
	Perdite di conversione (2 %)	(kW <sub>th</sub> )	152
	Potenza elettrica TG (lorda)	(kW <sub>el</sub> )	2.080
	Potenza termica gas esausti	(kW <sub>th</sub> )	5.551
	Portata gas esausti	(kg/s)	8,70
	Temperatura gas esausti	(°C)	580
	Perdite di calore gas esausti (1 % di T)	(kW <sub>th</sub> )	29
	Temperatura gas esausti ingr. ORC	(°C)	577
ORC	Potenza termica GENV	(kW <sub>th</sub> )	4.086
	Perdite di conversione ORC	(kW <sub>th</sub> )	29
	Potenza elettrica turbina (lorda)	(kW <sub>el</sub> )	920
	Potenza termica condensatore (lorda)	(kW <sub>th</sub> )	3.137
	Temperatura fluido org. ingr. turbina	(°C)	197
	Temperatura fluido org. usc. turbina	(°C)	145
	Temperatura fluido org. ingr. GENV	(°C)	115
	Temperatura gas esausti al camino	(°C)	150
	Contenuto termico gas esausti al camino	(kW <sub>th</sub> )	1.436



Tabella 30 – Prestazioni del sistema integrato CHP ricavate da tab. 28 e riferite alla potenza d'ingresso del cippato.

SISTEMA GLOBALE	Potenza elettrica totale lorda	(kW <sub>el</sub> )	3.000
	Consumo elettrico ausiliari (6 % potenza)	(kW <sub>el</sub> )	180
	Consumo elettrico compressore syngas	(kW <sub>el</sub> )	695
	Potenza elettrica totale netta	(kW <sub>el</sub> )	2.125
	Potenza termica totale in uscita	(kW <sub>thl</sub> )	4.602
	Efficienza elettrica totale lorda	(%)	34,5
	Efficienza elettrica totale netta	(%)	24,4
	Efficienza termica totale	(%)	52,9
	Efficienza totale CHP lorda	(%)	87,4
	Efficienza totale CHP netta	(%)	77,3

Infine, la fig. 78 mostra un diagramma semplificato di Sankey per l'intero ciclo combinato, costruito con i dati già presentati nelle tab. 29 e 30 e tenuto conto delle assunzioni relative alle perdite come sopra riportato.

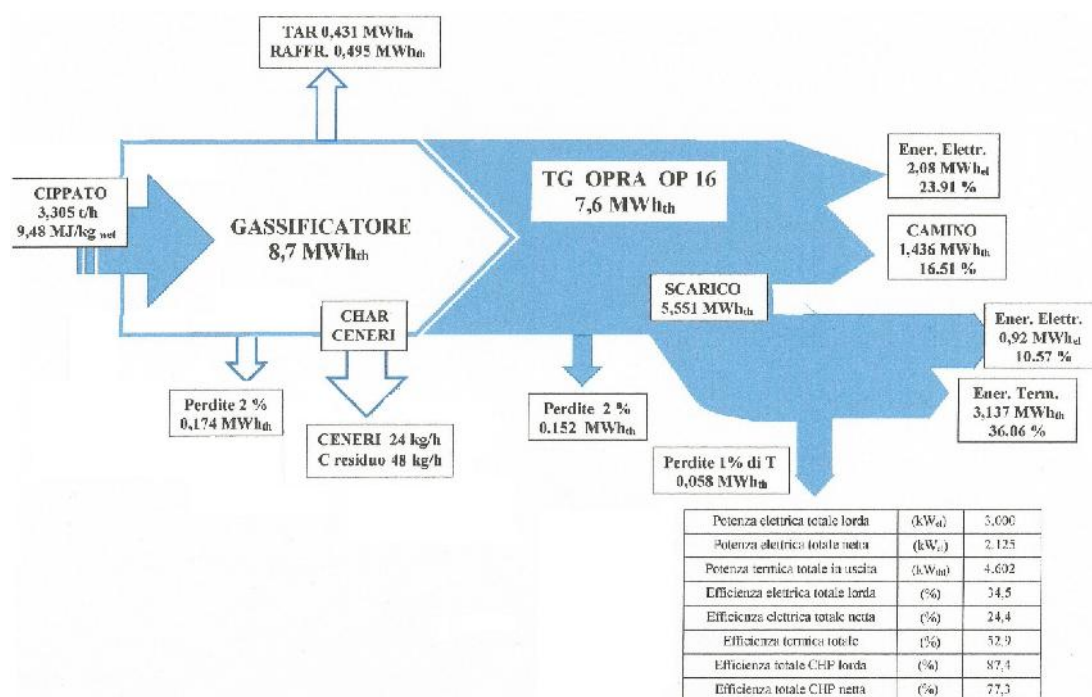


Figura 78 –Diagramma di Sankey per il ciclo combinato oggetto di questo studio.

Come esempio interessante di confronto per un progetto CHP integrato ad un gassificatore si può citare quanto presentato da Baxter Engineering Ltd in collaborazione con OPRA<sup>(133)</sup> il cui schema semplificato è dato in fig. 79. In base a tale schema è possibile produrre una potenza elettrica globale di 2.464 kWh con rendimento elettrico del 33,5 %.

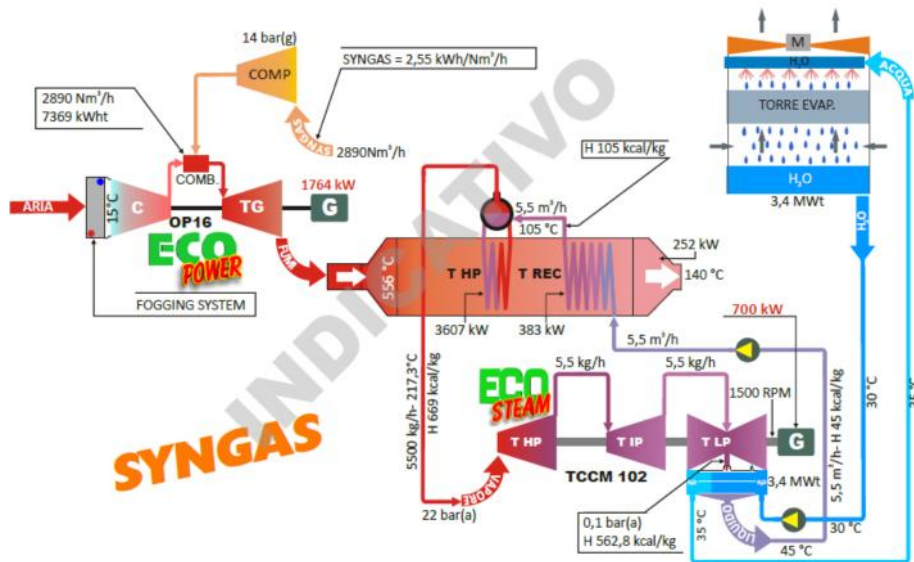


Figura 79 – Sistema combinato Energy Plus di ECO Power funzionante a syngas<sup>(144)</sup>.

Secondo tale schema la turbina è alimentata a syngas ( $\text{PCI } 9,18 \text{ MJ/Nm}^3$ ) ed è dotata di un nuovo combustore in grado di ricevere e bruciare una quantità di syngas maggiore 5÷6 volte quella del metano. La fiamma è di tipo diffusivo e non premiscelato per garantire una corretta combustione ed eliminare le problematiche dovute alla elevata temperatura di combustione del syngas.

Il sistema prevede un dispositivo *fogging* per mantenere la temperatura dell'aria comburente della turbina intorno a 15 °C.

Diversamente da quanto previsto in questo studio, i gas esausti dalla turbina consentono, tramite un generatore indiretto, di produrre 5.500 kg/h di vapore saturo a 22 bar che alimenta una turbina a vapore multistadio a condensazione tipo TCCM 102. Il vapore esce dalla turbina a 0,1 bar e viene condensato a 45 °C tramite un condensatore alimentato da acqua a 30 °C proveniente da una torre evaporativa. Il liquido entra poi nella sezione di recupero della caldaia indiretta e si riscalda fino a 105 °C prima di essere di nuovo vaporizzato a 22 bar.

## 8. Conclusioni

Scopo di questa tesi è stato quello di studiare e valutare il processo di gassificazione delle biomasse, con particolare riferimento al cippato di legno. L'analisi svolta ha riguardato i diversi tipi di gassificatori esistenti, con taglie comprese tra 1 e 5 MW<sub>el</sub>, con lo scopo di scegliere la tipologia più adatta al caso in esame.

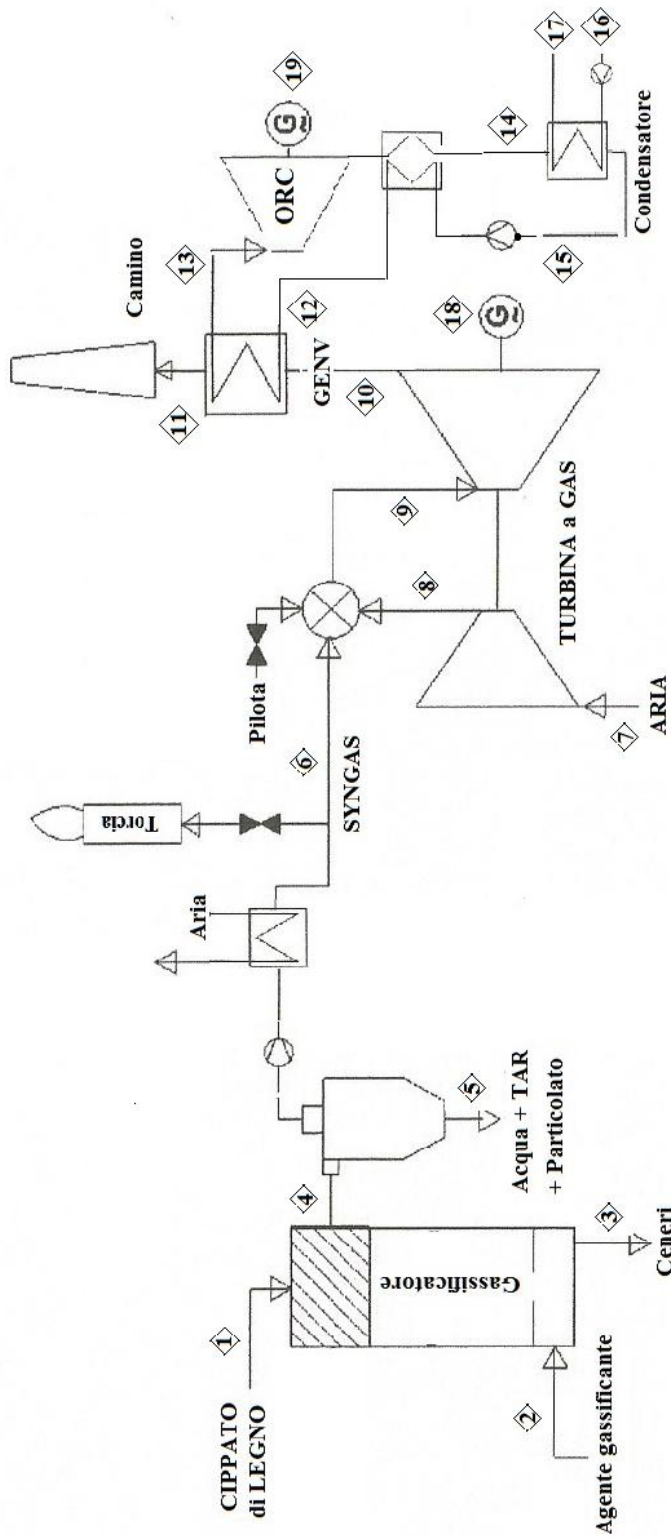
E' stato quindi definito e simulato un sistema integrato di gassificazione di biomassa, costituita da cippato di legno, per la produzione di syngas adatto per essere alimentato ad una turbina a gas i cui scarichi possano essere inviati ad un ciclo Rankine organico. Sono stati discussi gli aspetti tecnici per la definizione di un tale sistema CHP integrato, tenendo presente che la turbina a gas di riferimento (OP 16 di OPRA) e il ciclo ORC (di Turboden) sono già ben definiti e commercializzati da entrambe le società. La fig. 80 mostra lo schema di principio di quanto simulato con indicati i più importanti dispositivi e le principali interconnessioni, ma senza mostrare i dettagli delle unità di scambio termico. I particolari di questo sistema sono discussi al punto 5.2 a cui si rimanda.

Le simulazioni dell'intero sistema integrato CHP, effettuate con ASPEN PLUS V8.2, sono state suddivise, per semplicità di rappresentazione, nelle tre sezioni principali, rispettivamente relative alla gassificazione, alla pulizia del syngas e alla sezione di produzione elettrica (TG + ORC).

La versione del codice utilizzata è di tipo "zero dimensionale", effettua cioè calcoli all'equilibrio chimico e termodinamico sul principio della minimizzazione dell'energia libera di Gibbs. L'approccio semplificato di questo modello si è basato sulle quattro reazioni di gassificazione più importanti, quali la Boudouard, le water-gas, l'idrogassificazione e la water-gas shift.

Le simulazioni hanno fatto riferimento ad un gassificatore a letto fisso tipo updraft, considerata la tipologia più semplice e idonea allo scopo di questo studio. Per questo è stato individuato come impianto di riferimento, su cui validare le simulazioni, quello di Harboøre (B&W Volund) di cui si dispongono dati sufficienti allo scopo.

Il diagramma di flusso finale per il processo di gassificazione predisposto rappresenta i vari stadi che costituiscono il processo, e cioè: essiccazione, devolatilizzazione, pirolisi, gassificazione e combustione, con i diversi componenti di Aspen collegati opportunamente tra loro. I calcoli all'equilibrio termodinamico, cioè indipendenti dalla geometria del gassificatore, sono stati utili per studiare l'influenza dei parametri relativi al combustibile e al processo di gassificazione. Infatti, anche se l'equilibrio chimico o termodinamico non può essere raggiunto nel gassificatore reale, questo modello ha comunque fornito con una ragionevole previsione la composizione, il PCI e la massima quantità ottenibile di syngas considerando solo le reazioni sopra specificate.



	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
T	(°C)	25	150	900	360	40	80	15	262	970	580	115	197	56	38,5	20	35		
P	(bar)	1	1	1	1	11	1	6,7	6,7	1	1	8,72	8,72	0,11	0,11	3	3		
m	(kg/s) wet	0,92	0,3	0,007	1,22	0,45	1,39	7,31	7,31	8,7	8,7	14,15	14,15	14,15	14,15	55,6	55,6		
m PCI	(kW <sub>th</sub> )	8700			8526	7600				5551		4086				3137		2080 el	920 el
C	(% w dry)	50								1436									
H	(% w dry)	6																	
O	(% w dry)	39	21 vol					21 vol	21 vol										
N	(% w dry)	3,75	79 vol					79 vol	79 vol										
ceneri	(% w dry)	1,25																	
H <sub>2</sub> O	(% w)	42																	
CO	(% vol dff)				21,6	21,6													
CO <sub>2</sub>	(% vol dff)				11,5	11,5													
CH <sub>4</sub>	(% vol dff)				2,2	2,2													
H <sub>2</sub>	(% vol dff)				22,3	22,3													
H <sub>2</sub> O	(% vol dff)				40	<10													
tar	(kg/h)			105	104,92	0,08													
particolato	(kg/h)			6,8	6,8	0													
ceneri	(kg/h)	24	24																
C residuo	(kg/h)		48																

Figura 80 – Schema di principio generale dell'intero sistema integrato gassificatore-CHP oggetto di questo studio

La pulizia o trattamento del syngas è stata ritenuta indispensabile per poter alimentare il syngas al combustore della turbina a gas, in quanto i valori di specifica sono troppo restrittivi per pensare di bruciare direttamente il syngas, né si può pensare di ridurre il tar, ai valori di concentrazione desiderati, semplicemente con la riduzione primaria di tale inquinante, all'interno cioè del processo di gassificazione.

La scelta del ciclo di pulizia, in parte analogo a quello predisposto ad Harboöre, è conseguente al fatto che un tale ciclo di pulizia, oltre ad essere particolarmente economico, considera che i cicloni sono dispositivi efficaci nel rimuovere le particelle più grossolane e possono operare in un ampio intervallo di temperature. Essi possono anche rimuovere i tar condensati, mentre l'acqua nello scrubber permette di separare il particolato più fine e i tar presenti in fase vapore nel syngas.

La difficoltà inerente la simulazione di un tale sistema, anche se semplice nel suo complesso, è legata alla definizione di una distribuzione granulometrica che in assenza di dati sperimentali di riferimento può solo essere scelta in base a dati di letteratura, come effettuato in questo caso.

ASPEN Plus si è rivelato utile anche per la simulazione del modello per la turbina a gas e il sistema ORC in quanto questo codice contiene tutti i blocchi necessari a simulare pienamente un ciclo combinato Heat and Power (CHP), incluse le turbine ad espansione per la produzione di potenza elettrica. Poiché le turbine a gas scaricano a temperature relativamente elevate, nel caso in esame è stato inserito un recupero termico, impiegando un ciclo Rankine organico (ORC), a valle della turbina stessa, in modo da incrementare la produzione e il rendimento elettrico dell'intero ciclo. In questo studio è stato previsto di operare in condizioni di massima e sola produzione elettrica. Quindi è stata esclusa la possibilità di generare calore per un'eventuale utilizzo esterno e in definitiva per una remunerazione dello stesso.

Le simulazioni sono state condotte verificando l'influenza del mezzo gassificante e dei parametri operativi di gassificazione sulle caratteristiche e sulle composizioni dei syngas in uscita dal gassificatore. L'ossigeno come mezzo di gassificazione non è stato preso in considerazione perché è stato ritenuto troppo oneroso e complica allo stesso tempo anche l'impiantistica. Dai risultati ottenuti si può notare la non perfetta coincidenza delle concentrazioni dei syngas con quelle di riferimento, anche se risulta contenuta per ogni specie chimica. In particolare la concentrazione dell' $H_2$  risulta più alta, mentre quella del  $CH_4$  rimane più bassa. Inoltre la produzione di tar è sottostimata e di conseguenza i valori dei PCI su base dry tar free sono sovrastimati, con valori di conversione del carbonio e di CGE più alti rispetto a quelli di riferimento. In pratica, con questo codice è possibile solo stimare la massima produzione possibile di syngas considerando che non sono tenuti presenti aspetti importanti quali: tempo effettivo di residenza, distribuzioni di temperatura e delle specie chimiche all'interno del gassificatore, geometrie del reattore, cinetiche di reazione, velocità relative dei flussi di gas e solido in controcorrente, ecc.. Quindi, anche con un gassificatore semplice come quello a letto fisso updraft, non è possibile ottenere una previsione precisa dei risultati, che richiede invece l'uso di codici più sofisticati come quelli cinetici o CFD.

Per quanto riguarda la pulizia del syngas sono stati utilizzati gli stessi parametri operativi di Harboøre ottenendo abbattimenti di polveri e tar praticamente totali. E' evidente quindi che tali parametri sono stati ottimizzati per ottenere la massima efficienza d'abbattimento del tar senza aggravare il sistema di trattamento delle acque reflue che deve recuperare il tar per essere riutilizzato e quindi contenere i tempi e i costi di tale trattamento. Resta così confermato che anche sistemi semplici sono in grado di ottenere i risultati voluti, anche se ciò dovrebbe dipendere dalla tipologia dei tar, aspetto che non è definibile a priori e quindi di difficile simulazione.

Per la sezione di produzione di energia elettrica va considerato che il rapporto  $H_2/CH_4$ , analogamente a quello  $H_2/CO$ , costituisce un indice utile per valutare il comportamento alla combustione del syngas per via delle diverse velocità laminari di fiamma che caratterizzano tali componenti. La maggior presenza di  $CO_2$  ed il minore rapporto  $H_2/CH_4$  rappresenterebbero le condizioni per una minore prestazione in fase di combustione nella turbina a gas e conseguentemente minori rendimenti elettrici.

Nelle simulazioni sono state considerate due diverse composizioni di syngas ottenibile da cippato di legno, in modo da valutare l'intervallo di prestazioni entro cui potrebbe essere esercitata la turbina a gas. I due syngas costituiscono un possibile esempio di composizioni estreme, soprattutto per quanto riguarda il PCI del syngas, ottenibili con due diverse tecnologie di gassificazione. I due syngas sono stati simulati come alimento alla TG OP 16 mantenendo costante il valore dell'input termico (circa 7,5 MJ/s, lo stesso che con metano) e variando il rapporto di compressione dell'aria. I risultati ottenuti mostrano che i dati di base, bruciando cioè metano, per quanto riguarda la produzione di energia elettrica ( $1.900 \text{ kWh}_{el}$ ) e i relativi rendimenti (26,4 %), sono poco diversi dal funzionamento con syngas.

In assenza di un progetto reale di riferimento, in cui le diverse macchine siano ben definite, non è possibile effettuare un'analisi energetica approfondita dell'intero sistema CHP che è oggetto di questo studio. Tuttavia le perdite di conversione del gassificatore e della TG relative all'input termico totale sono state valutate come calore dissipato sulla base di esperienze presenti in letteratura; allo stesso modo sono state considerate anche le perdite di calore sia per il syngas in uscita dal gassificatore che per il gas esausto in uscita dalla TG, mentre i consumi degli ausiliari sono stati determinati con una percentuale ragionevole relativa alle macchine almeno più importanti.

Sebbene con le incertezze e le assunzioni di cui sopra, nel caso di syngas prodotto nelle condizioni di riferimento di Harboøre la produzione elettrica totale è di circa  $3.000 \text{ kWh}_{el}$  ( $TG 2.080 \text{ kWh}_{el} + 920 \text{ kWh}_{el}$  da ORC); il rendimento elettrico lordo è pari al 34,5 % di cui circa il 23,9 % dalla TG e circa il 10,6 % dal ciclo ORC. Da queste percentuali si ottiene un'efficienza netta del 24,4 % che è piuttosto alta rispetto a quella che caratterizza gli impianti CHP convenzionali. Solitamente l'efficienza netta di questi impianti in cui venga bruciata biomassa è all'incirca il 15÷20 %. Va tenuto presente comunque che il funzionamento in modalità solo elettrico ha il vantaggio di un'efficienza elettrica maggiore soprattutto al modulo ORC. L'impianto può infatti funzionare a pieno carico costantemente in quanto non vi sono necessità di fornire calore all'esterno.

La compressione del syngas, necessaria per un gassificatore atmosferico, è una penalizzazione del sistema in quanto richiede che il syngas sia prima pulito, raffreddato e poi compresso in modo da rispettare le specifiche introdotte dal costruttore della turbina. Questo gassificatore è quindi caratterizzato da una più bassa efficienza elettrica rispetto a quello pressurizzato che per contro richiede dispositivi particolari per le tenute e un compressore dell'aria per la pressurizzazione del reattore stesso.

Un ulteriore approfondimento per questo lavoro potrebbe consistere nella valutazione economica in termini di costo e di redditività per lo schema di impianto analizzato. Per questo si potrebbe utilizzare il metodo di calcolo comunemente impiegato per impianti CHP alimentati a biomassa<sup>(134)</sup>, tenendo comunque presente che prezzi e costi specifici possono cambiare significativamente, così come alcune incertezze (ad es. rimozione del tar, uso di catalizzatori, ecc.) in quanto sono funzione del sito e delle condizioni al contorno del progetto.

Potrebbe essere interessante anche ampliare la simulazione del processo di gassificazione in modo di migliorare l'accuratezza delle previsioni, valutando la variazione dei prodotti in funzione della temperatura, ma anche degli altri parametri di processo. Una valida alternativa all'utilizzo di un modello zero dimensionale potrebbe essere l'integrazione del codice Aspen con un modello cinetico. Si aumenterebbero così l'accuratezza delle simulazioni e il numero di variabili con le quali costruire l'analisi. Infine, sarebbe interessante valutare la correttezza del modello globale tramite risultati sperimentali ottenuti da prove in campo.

## Riferimenti

- (1) D. Simbeck: "Gasification Opportunities in Alberta", Seminar on Gasification Technologies sponsored by Alberta Government and GTC, Edmonton, 2007.
- (2) T.B. Johansson, H. Kelly, A.K.N. Reddy and R.H. Williams: "Renewable Energy, Sources for fuels and electricity", ISBN 1-55963-139-2.
- (3) K.W. Kwant and H. Knoef: "Status of gasification in countries participating in the IEA biomass gasification and GasNet activity", September 2002, BTG (NL).
- (4) Ministero delle Politiche Agricole: "National Programme on Renewable Energies from Biomass", ottobre 1998.
- (5) Delibera del Comitato Interministeriale per la Pianificazione Economica (CIPE) del 19 novembre 1998: "Approval of the Guidelines for the National Politics and Measures of the Greenhouse Gas Reduction".
- (6) ENEA, approvato dal CIPE in agosto 1999: "National White Paper on Renewable Energy Sources".
- (7) Leggi: D.L. 79/99 del 16 marzo 1999: "Liberalizzazione del mercato elettrico"; decreto 401/99 "Incentivi per l'uso di residui dell'agricoltura e della forestazione per la loro conversione in calore e/o potenza elettrica"; decreto 11/11/99 "Certificati verdi".
- (8) Decreto del Presidente del Consiglio dei Ministri: "Regolamentazione dei combustibili riguardanti l'ambiente e le caratteristiche tecniche degli impianti di combustione (inclusi la gassificazione e la pirolisi)", 8 marzo 2002.
- (9) M. Berton: "Come si applicano gli incentivi per la produzione di energia elettrica da impianti di gassificazione alimentati a biomasse legnose", 2° Info Syngas: "Syngas: l'enfant terrible", centro fiera Montichiari, 24 gennaio 2014.
- (10) J. Rezaian, N.P. Cheremisinoff: "Gasification Technologies. A Primer for Engineers and Scientists", CRC Press Taylor & Francis group, 2005.
- (11) "Advanced Conversion Technology (Gasification) for Biomass Projects", preparato da Juniper per Renewables East, June 2007.
- (12) M.A. Elliot Ed.: "Chemistry of Coal Utilization" 2<sup>nd</sup> supplementary volume, Wiley-Interscience, 1981. S. Ergun, M. Mentser: "Chemistry and Physics of Carbon", P.L. Walker Jr. Ed. vol. 1, Marcel Dekker, N.Y. 1965.
- (13) J.L. Johnson: "Kinetics of Bituminous Coal Char Gasification with gases containing Steam and Hydrogen", American Chemical Society, Div. Fuel Chemistry, 73(1) pp 228-268, April 1973.
- (14) S. Dasappa, P.J. Paul, H.S. Mukunda, U. Shrinivasa: "Wood-Char Gasification: Experiments and Analysis on Single Particles and Packed Beds", 27<sup>th</sup> International Symposium on Combustion, The Combustion Institute pp 1335-1342, 1998.
- (15) S.S. Sadaka, A.E. Ghaly, M.A. Sabbah: "Two Phase Biomass Air-Steam Gasification Model for Fluidized Bed Reactors: Part I – Model Development", Biomass and Bioenergy 22, pp 439-462, 2002.
- (16) <http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/03/ctua/posters/poster-eddings.pdf>.
- (17) R.H. Joaquin: "Kinetic and Hydrodynamic Study of Waste Wood Pyrolysis for its Gasification in Fluidized Bed Reactor" European Foundation for Power Engineering, 2002.
- (18) U.S. Department of Energy, DOE: <http://www.netl.doe.gov/coalpower/gasification/models>.
- (19) D. Gray, g: Tomlinson: "Opportunities for Petroleum Coke Gasification under Tighter Sulfur Limits for Transportation Fuels", 2000 Gasification Technologies Conference, San Francisco, CA, 8-11 October 2000.
- (20) L. David: "Technology Gasification Converts a Variety of Problem Feedstock and Wastes", Oil and Gas Journal, 27 May, 1996.
- (21) [http://www.eere.energy.gov/biopower/bplib/library/li\\_gasification.htm](http://www.eere.energy.gov/biopower/bplib/library/li_gasification.htm).
- (22) D.J. White: "Gasification. The key to a cleaner future", Financial Times Energy, ISBN 1 84083 217 7, 2000.
- (23) R.F. Probst, R.E. Hicks: "Synthetic Fuels", McGraw-Hill, 1982.



- (24) D. Klass: "Biomass for Renewable Energy and Chemicals", Academic Press, 1998.
- (25) D. Milborrow, G. Hartnell, N. Cutts: "Renewable Energy in the EU", Financial Times Energy, ISBN 1 85334 835 X, 1998.
- (26) <http://www.cis.tugraz.at/amft/science/pyrolyse/pyrolyse.en.html>
- (27) C. Di Blasi: "Modeling Chemical and Physical Processes of Wood and Biomass Pyrolysis", Elsevier: Progress in Energy and Combustion Science, 34 (1), pp 47, February 2008.
- (28) C. Di Blasi: "Combustion and Gasification Rates of Lignocellulosic Chars", Elsevier: Progress in Energy and Combustion Science, 35 (2), pp 121-140, April 2009.
- (29) M.J. Antal: "A Review of the Vapor Phase Pyrolysis of Biomass Derived Volatile Matter", Elsevier, Fundamentals of Thermo Chemical Biomass Conversion, pp 511, 1985.
- (30) C. Di Blasi, G. Signorelli, C. Di Russo, G. Rea: "Product Distribution from Pyrolysis of Wood and Agricultural Residues", Ind. Eng. Chem. Res. 38 (6) pp 2216, 1999.
- (31) M.L. Boroson, J.B. Howard, J.P. Longwell, W.A. Peters: "Heterogeneous Cracking of Wood Pyrolysis Tars over Fresh Wood Char Surfaces", Energy Fuels 3 (6) pp 735, 1989.
- (32) F. Mermoud, S. Salvador, L. Van de Steene, F. Golfier: "Influence of the Pyrolysis Heating Rate on the Steam Gasification Rate of Large Wood Char Particles", Fuel 85 (10-11) pp 1473, August 2006.
- (33) <http://www.netl.doe.gov/cctc/factsheets/wabash/wabashdemo.html>
- (34) K. Raghunathan, B.K. Gullet: "Role of Sulfur in Reducing PCDD and PCDF Formation", Environmental Science and Technology 30 (6) pp 1827, June 1996.
- (35) L. Salinas, P. Bork, E. Timm: "Gasification of Chlorinated Feeds", Gasification Technologies Conference, San Francisco, CA, October 1999.
- (36) [http://www.nihe.org/hcept\\_tool/dioxin.html](http://www.nihe.org/hcept_tool/dioxin.html)
- (37) EPRI: "Summary Report: Trace Substance Emissions from a Coal-Fired Gasification Plant", U.S. Department of Energy, June 1998.
- (38) Wood Handbook, USDA Forest Service, Forest Products Laboratory, Technical report FPL-FTR-113, Madison, WI, 1999.
- (39) P.C.A. Bergman, A.R. Boersma, J.H.A. Kiel, M.J. Prins, K.J. Ptasinski, F.J.J.G. Janssen: "Torrefaction for Entrained-flow Gasification of Biomass", Energy Research Centre of The Netherlands, ECN Report ECN-C-05-067, 2005.
- (40) P. Basu: "Biomass Gasification and Pyrolysis. Practical Design and Theory", Elsevier Inc., 2010.
- (41) R.B. Miller: "Structure of wood" in: (38) "Wood Handbook—Wood as an Engineering Material", USDA Forest Service, Forest Products Laboratory, Technical report FPL-FTR-113, Madison, WI, 1999.
- (42) T. Milne: "Pyrolysis: the Thermal Behavior of Biomass below 600 °C", Chapter 5 in: T.B. Reed Ed. "Encyclopedia of Biomass Thermal Conversion", 3rd ed. Biomass Energy Foundation Press, pp 96÷131, 2002.
- (43) J.P. Diebold, A.V. Bridgwater: "Overview of Fast Pyrolysis of Biomass for the Production of Liquid Fuels", in: A.V. Bridgwater, D.G.B. Boocock ed.: "Developments in Thermochemical Biomass Conversion", Blackie Academic & Professional, pp. 5÷27, 1997.
- (44) J.M. Jones, M. Nawaz, L.I. Darvell, A.B. Ross, M. Pourkashanian, A. Williams: "Towards Biomass Classification for Energy Applications", in: A.V. Bridgwater, D.G.B. Boocock ed.: "Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion", vol. 1. CPL Press, pp. 331÷339, 2006.
- (45) M.J. Prins, K.J. Ptasinski, F.J.J.G. Janssen: "Thermodynamics of Char-gas Reactions: First and Second Law Analysis", Chemical Engineering Science 58, pp. 1003-1011, 2003.
- (46) A. Gomez-Barea, B. Leckner: "Modeling of Biomass Gasification in Fluidized Bed", Progress in Energy and Comb. Science, 36 pp. 444÷509, 2010.
- (47) H.E. Desch, J.M. Dinwoodie: "Timber: its Structure, Properties and Utilization", Macmillan Press 6th ed., 1981.
- (48) O. Kitani, C.W. Hall: "Biomass Handbook" Gordon & Breach Science Publishers, 1989.
- (49) H. Thunman, B. Leckner: "Thermal Conductivity of Wood - Models for Different Stages of Combustion", Biomass and Bioenergy, 23 (1) pp 47–54 2002.

- (50) B.M. Jenkins, "Physical Properties of Biomass", in (45) pp 876, 1989.
- (51) T. Grotkjær, K. Da-Johansen, A.D. Jensen, P. Glarborg: "An Experimental Study of Biomass Ignition", *Fuel* 82 (1), pp. 825–833, 2003.
- (52) H.J. Mühlen, F. Sowa: "Factors Influencing the Ignition of Coal Particles – Studies with a Pressurized Heated-grid Apparatus", *Fuel* 74 (11), pp. 1551–1554, 1995.
- (53) V. Mettanant, P. Basu, J. Butler: "Agglomeration of Biomass Fed Fluidized Bed Gasification and Combustor", *Canadian Journal of Chemical Engineering*, paper #971, Montreal, August 2009.
- (54) S. Gaur, T.B. Reed: "An Atlas of Thermal Data for Biomass and Other Fuels", National Renewable Energy Laboratory, NREL, NREL/TP-433-7965, 1995.
- (55) S.A. Channiwala, P.P. Parikh: "A Unified Correlation for Estimating HHV of Solid, Liquid and Gaseous Fuels", *Fuel* 81, pp 1051-1063, 2002.
- (56) S.V. Vassilev, D. Baxter, L.K. Andersen, C.G. Vassileva: "An Overview of the Chemical Composition of Biomass", *Fuel* 89, pp. 913–933, 2010.
- (57) H.A.M. Knoef ed. "Handbook Biomass Gasification", BTG Publisher, Enschede, The Netherlands, pp. 32, 239–241, 2005.
- (58) H.E.M. Stassen: "Small-scale Biomass Gasifiers for Heat and Power. A Global Review"; World Bank Technical Paper No. 296, Washington D.C., 1995
- (59) R.F. Probstein, R.E. Hicks: "Synthetic Fuels", Dover Publications, pp. 63, 98–99, 162, 169, 2006.
- (60) P. Basu: "Combustion and Gasification in Fluidized Beds", Taylor & Francis, pp. 355–357, 2006.
- (61) I. Narváez, A. Orió, M.P. Aznar, J. Corella: "Biomass Gasification with Air in an Atmospheric Bubbling Fluidized Bed. Effect of Six Operational Variables on the Quality of the Produced Raw Gas", *Industrial Engineering Chemistry and Research* 35 (7), pp. 2110–2120, 1996.
- (62) M.T. Lim, Z. Alimuddin: "Bubbling Fluidized Bed Gasification: Performance, Process Findings and Energy Analysis", *Renewable Energy* 33 (10), pp. 2339–2343, 2008.
- (63) J. Corella, J.M. Toledo, G. Molina: "A Review on Dual Fluidized-Bed Biomass Gasifiers", *Industrial Engineering Chemistry and Research* 46 (21), pp. 6831–6839, 2007.
- (64) S. Kern, C. Pfeifer, H. Hofbauer: "Gasification of Wood in a Dual Fluidized Bed Gasifier: Influence of Fuel Feeding on Process Performance", *Chemical Engineering Science* 90 284–298, 2013.
- (65) K. Kud, E. Yoshida: "The Decomposition Process of Wood Constituents in the Case of Carbonization I: the Decomposition of Carbohydrate and Lignine in Mizunara", *J. of the Japan Wood Research Society* 3(4), pp. 125–127, 1957.
- (66) M. Barrio, J.E. Hustod: "CO<sub>2</sub> Gasification of Birch Char and the Effect of CO Inhibition on the Calculation of Chemical Kinetics" in: A.V. Bridgwater (ed.); *Progress in Thermochemical Biomass Conversion*; vol. 1 Blackwell Science, pp. 47–60, 2001
- (67) J.M. Encinar, J.F. Gonzalez, J.J., Rodriguez, M.J., Ramiro: "Catalyzed and Unanalyzed Steam Gasification of Eucalyptus Char: Influence of Variables and Kinetic Study", *Fuel* 80 (14), pp. 2025–2036, 2001.
- (68) T. Lilledahl, K. Sjoström: "Modeling of Char-gas Reaction Kinetics", *Fuel* 76 (1), pp. 29–37, 1997.
- (69) H. Risnes, L.H. Sørensen, J.E. Hustad: "CO<sub>2</sub> Reactivity of Chars from Wheat, Spruce and Coal". in: A.V. Bridgwater ed.: "Progress in Thermochemical Biomass Conversion", vol. 1. Blackwell Science, pp. 61–72, 2001.
- (70) M. Barrio, B. Göbel, H. Risnes, U. Henriksen, J.E. Hustad, L.H. Sørensen: "Steam Gasification of Wood Char and the Effect of Hydrogen Inhibition on the Chemical Kinetics", in: A.V. Bridgwater ed.: "Progress in Thermochemical Biomass Conversion", vol. 1. Blackwell Science, pp. 32–46, 2001.
- (71) L.D. Smoot, P.J. Smith: "Coal Combustion and Gasification", Plenum Chemical Engineering Series, pp. 88–89, 1985.

- (72) L. Petersen, J. Werther: "Experimental Investigation and Modeling of Gasification of Sewage Sludge in the Circulating Fluidized Bed", *Chemical Engineering and Processing* 44 (7), pp. 717–736, 2005.
- (73) P.L. Walker, F. Rusinko, L.G. Austin: "Gas Reactions of Carbon", *Advances in Catalysis* 11, pp. 133–221, 1959.
- (74) T.B. Reed: "Kinetics of Char Gasification Reactions Above 500 °C", *Encyclopedia of Biomass Thermal Conversion*, 3rd ed. Biomass Energy Foundation Press, chapter 7, pp. II–289, 2002.
- (75) A. Gomez-Barea, B. Leckner, M. Campoy: "Conversion of Char in CFB Gasifiers", in: J. Werther, W. Nowak, K. Wirth, E. Hartge, eds.: "Circulating Fluidized Bed Technology", vol. 10. Tu-Tech Innovation GmbH, Hamburg, pp. 727–732, 2008.
- (76) P. Basu: "Burning Rate of Carbon in Fluidized Beds", *Fuel* 56 (4), pp. 390–392, 1977.
- (77) J.R. Arthur: "Reactions Between Carbon and Oxygen", *Transactions of the Faraday Society* 47, pp. 164–178, 1951.
- (78) K.H. van Heek, H.J. Muhlen: "Chemical Kinetics of Carbon and Char Gasification", in: J. Lahaye, P. Ehrburger eds.: "Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity", Kluger Academic Publisher, pp. 1–34, 1990.
- (79) A. Zolin, A. Jensen, P.A. Jensen, F. Frandsen, K.D. Johansen: "The Influence of Inorganic Materials on the Thermal Deactivation of Fuel Chars", *Energy and Fuels* 15 (5), pp. 1110–1122, 2001.
- (80) L. Devi, K.J. Ptasinski, F.J.J.G. Janssen: "A Review of the Primary Measures for Tar Elimination in Biomass Gasification Processes", *Biomass and Bioenergy* 24 (2), pp. 125–140, 2003.
- (81) J.P.A. Neeft, H.A.M. Knoef, U. Zielke, K. Sjöström, P. Hasler, P.A. Simell, M.A. Dorrington, N. Abatzoglou, S. Deutch, C. Greil, G.J. Buffinga, C. Brage, M. Soumalainen: "Guideline for Sampling an Analysis of Tar and Particles in Biomass Producer Gas", Version 3.1; Energy project EEN5-1999-00507 (tar protocol), 1999.
- (82) T.A. Milne, R.J. Evans, N. Abatzoglou: "Biomass Gasifier Tars: Their Nature, Formation, and Conversion", NREL/TP-570-25357, 1998.
- (83) R.J. Evans, T.A. Milne: "Chemistry of Tar Formation and Maturation in the Thermochemical Conversion of Biomass" in: A.V. Bridgwater, D.G.B. Boocock eds.: "Developments in Thermochemical Biomass Conversion", vol. 2, Blackie Academic & Professional, pp. 803–816, 1997.
- (84) J. Delgado, M.P. Aznar, J. Corella: "Calcined Dolomite, Magnesite, and Calcite for Cleaning Hot Gas from a Fluidized Bed Biomass Gasifier with Steam: life and usefulness", *Industrial and Engineering Chemistry Research* 35 (10), pp. 3637–3643, 1996.
- (85) D. Sutton, B. Kelleher, J.R.H. Ross: "Review of Literature on Catalysts for Biomass Gasification", *Fuel Processing Technology* 73 (3), pp. 155–173, 2001.
- (86) D. Dayton: "A Review of the Literature on Catalytic Biomass Tar Destruction", National Renewable Energy Laboratory, NREL Report TP-510-32815, 2002.
- (87) R.A. Knight: "Experience with Raw Gas Analysis from Pressurized Gasification of Biomass", *Biomass and Bioenergy*, 18 (1), pp. 67–77, 2000.
- (88) J. Gil, J. Corella, M.P. Aznar, M.A. Caballero: "Biomass Gasification in Atmospheric and Bubbling Fluidized Bed: Effect of the Type of Gasifying Agent on the Product Distribution", *Biomass and Bioenergy* 17 (5), pp. 389–403, 1999.
- (89) C.M. Kinoshita, Y. Wang, J. Zhou: "Tar Formation under Different Biomass Gasification Conditions", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 29 (2), pp. 169–181, 1994.
- (90) J. Herguido, J. Corella, J. Gonzalez-Saiz: "Steam Gasification of Lignocellulosic Residues in a Fluidized Bed at a Small Pilot Scale: Effect of the Type of Feedstock", *Industrial and Engineering Chemistry Research* 31 (5), pp. 1274–1282, 1992.
- (91) M.P. Aznar, J. Delgado, J. Corella, J.A. Borque, I.J. Campos: "Steam Gasification in Fluidized Bed of a Synthetic Refuse Containing Chlorine with a Catalytic Gas Cleaning at high Temperature", in: A.V. Bridgwater, D.G.B. Boocock eds.: "Developments in

- Thermochemical Biomass Conversion*”, Blackie Academic and Professional, pp. 1194–1208, 1997.
- (92) X.A. García, N.A. Alarcón, A.L. Gordon: “Steam Gasification of Tars Using a CaO Catalyst Source”, *Fuel Processing Technology* 58 (2), pp. 83–102, 1999.
- (93) S.K. Chembukulam, A.S. Dandge, N.L. Kovilur, R.K. Seshagiri, R. Vaidyeswaran: “Smokeless Fuel from Carbonized Sawdust”, *Industrial and Engineering Chemistry, Product Research and Development* 20 (4), 714–719, 1981.
- T. Bui, R. Loof, S.C. Bhattacharya: “Multi-stage Reactor for Thermal Gasification of Wood”, *Energy* 19 (4), pp. 397–404, 1994.
- (94) C. Frau, E. Loria, A. Madeddu, M. Fadda: “Studio tecnico-economico sull’applicabilità del processo di co-gassificazione di carbone e biomasse con produzione di energia elettrica nel preesistente impianto di gassificazione Sotacarbo da 5 MW<sub>th</sub>”, *Accordo di programma Ministero dello Sviluppo Economico, ENEA Progetto 2.2, Report Ricerca di Sistema Elettrico, settembre 2012*.
- (95) A. Di Nardo, G. Calchetti, C. Mongiello: “Progetto di una camera di combustione per turbogas alimentata a syngas di tipo trapped-vortex” ENEA, *Report RdS/2011/295, settembre 2011*.
- (96) T. Lieuwen et al.: “Burner Development and Operability Issues Associated with Steady Flowing Syngas Fired Combustors”, *Combust. Sci. and Tech.* 180, pp. 1167–1190, 2008.
- (97) S. Gadde et al.: “Syngas Capable Combustion Systems Development for Advanced Gas Turbines”, *Proceedings of ASME Turbo Expo 2006*, pp. 1–8.
- (98) F. Delattin et al.: “Comparison of Natural Gas and Partially Reformed Natural Gas Combustion in a Modified 100 kW<sub>e</sub> Micro Turbine”, *Combust. Sci. and Tech.* 180, pp. 110, 2008.
- (99) S. Karellas, J. Karl, E. Kakaras: “An Innovative Biomass Gasification Process and Its Coupling with Micro Turbine and Fuel Cell System”, *Energy* 33 (2), pp. 284–291, 2008.
- (100) P. McKendry: “Energy Production from Biomass” part 3: Gasification technologies. *Bioresource Technology* 83 (1), pp. 55–63, 2002.
- (101) J. Han, H. Kim: “The Reduction and Control Technology of Tar During Biomass Gasification/Pyrolysis: An Overview”, *Renewable and Sustainable Energy Review* 12 (2) pp. 397–416, 2008.
- (102) L.P.L.M. Rabou: “Biomass Tar Recycling and Destruction in a CFB Gasifier”, *Fuel* 84 (5), pp. 577–581, 2005.
- (103) S.C. Bhattacharya, A.H.M. Mizanur Rahman Siddique, H.L. Pham: “A Study on Wood Gasification for Low-tar Production”, *Energy* 24 (4), pp. 285–296, 1999.
- (104) L. Wang, C.L. Weller, D.D. Jones, M.A. Hanna: “Contemporary Issues in Thermal Gasification of Biomass and Its Application to Electricity and Fuel Production”, *Biomass and Bioenergy* 32 (7), pp. 573–581, 2008.
- (105) H.A.III Long, T. Wang: “Case Studies for Biomass/Coal Co-gasification in IGCC Applications”, *Proceedings of ASME Turbo Expo 2011, Vancouver (Canada), June 6–10, 2011*.
- (106) J. Feroso, W.G. Plaza, B. Arias, C. Pevida, F. Rubiera, J.J. Pis: “Co-gasification of Coal with Biomass and Petcoke in a High Pressure Gasifier”, *Proceedings of 1<sup>st</sup> Spanish National Conference on Advances in Materials Recycling and Eco-energy, Madrid (Spain), November 12–13, 2009*.
- (107) S. Bengtsson: “The CHRISGAS Project”; *Biomass and Bioenergy* 35, S2–S7; 2011.
- (108) “Biomass IGCC at Värnamo, Sweden”; *GCEP Energy Workshop* 9(16); 27 April, 2004.
- (109) B. Teislev: a) “Harbore – Woodchips Updraft Gasifier and 1500 kW Gas-Engines Operating at 32% Power Efficiency in CHP Configuration”, *Babcock & Wilcox Volund R&D Centre*; b) “A Status Report on the Babcock Volund Biomass Gasification Project” June 2002. c) [www.volund.dk](http://www.volund.dk); agosto 2014.
- (110) B&W Volund: “Up-date on Gasification Technology”; *IAE Bioenergy*; October 2010. R. Heeb: “Updraft Gasification: A Status on the Harboöre Technology”, *B&W Volund, Konversion von Biomassen, DGMK Tagungsbericht 2010-2*.

- (111) T. Elsenbruch: "Latest Developments in the Use of Wood Gas in Gas Engines", IDGTE Toronto, Canada, 12 June 2008.
- (112) A. Frassoldati, T. Faravelli, E. Ranzi: "The Ignition, Combustion and Flame Structure of Carbon Monoxide/Hydrogen Mixtures. Note 1: Detailed Kinetic Modeling of Syngas Combustion also in Presence of Nitrogen Compounds", *International Journal of Hydrogen Energy* 32, pp. 3471 ÷ 3485, 2007.
- (113) A. Yontem: "OPRA Combustion Technology", OPRA Turbines BV; September 2014,
- (114) [www.opraturbines.com](http://www.opraturbines.com)
- (115) Official Journal of the European Union: DIRECTIVE 2010/75/EU of the EUROPEAN PARLIAMENT and of the COUNCIL; 24 November 2010 on industrial emissions (integrated pollution prevention and control). L 334/17, 17.12.2010.
- (116) [www.turboden.it](http://www.turboden.it)
- (117) I. Obemberger, G. Thek: "Combustion and Gasification of Solid Biomass for Heat and Power Production in Europe. State of the Art and Relevant Future Developments", *Proceedings of the 8<sup>th</sup> European Conference on Industrial Furnaces and Boilers*, Vilamoura, Portugal, April 2008.
- (118) M.L.D. Souza-Santos: "Solid Fuels Combustion and Gasification", CRC Press 2004.
- (119) X.T. Li, J.R. Grace, A.P. Watkinson, C.J. Lim, A. Ergüdenler: "Equilibrium Modeling of Gasification: a Free Energy Minimization Approach and its Application to a Circulating Fluidized Bed Coal Gasifier", *Fuel* 80 (2), pp. 195÷207, 2001.
- (120) B. Guo, Y. Shen, D. Li, F. Zhao: "Modelling Coal Gasification with a Hybrid Neural Network", *Fuel* 76 (12), pp. 1159÷1164, 1997.
- (121) F.J. Zeleznik, S. Gordon: "Calculation of Complex Chemical Equilibria", *Industrial and Engineering Chemistry* 60 (6), pp. 27÷57, 1968.
- (122) C.R. Altafini, P.R. Wander, R.M. Barreto: "Prediction of the Working Parameters of a Wood Waste Gasifier through an Equilibrium Model", *Energy Conversion and Management* 44 (17), pp. 2763÷2777, 2003.
- (123) S.R.A. Kersten: "Biomass Gasification in Circulating Fluidized Beds", Dissertation, Twente University, Twente University Press, 2002.
- (124) P. Kaushal, T. Pröll, H. Hofbauer: "Model for Biomass Char Combustion in the Riser of a Dual Fluidized Bed Gasification Unit: Part 1 - Model Development and Sensitivity Analysis", *Fuel Processing Technology* 89 (7), pp. 651÷659, 2008.
- (125) B.V. Babu, A.S. Chaurasia: "Pyrolysis of Biomass: Improved Models for Simultaneous Kinetics and Transport of Heat, Mass and Momentum", *Energy Conversion and Management* 45 (9–10), pp. 1297–1327, 2004.
- (126) N. Syred, K. Kurniawan, T. Griffith, T. Galton, R. Ray: "Development of Fragmentation Models for Solid Fuel Combustion and Gasification as Subroutines for Inclusion in CFD Codes", *Fuel* 86 (14), pp. 2221÷2231, 2007.
- (127) Y. Wang, L. Yan: "CFD Studies on Biomass Thermochemical Conversion", *International Journal of Molecular Sciences* 9 (6), pp. 1108÷1130, 2008.
- (128) M. Overmann, S. Gerber, F. Behrendt: "Euler-Euler and Euler-Lagrange Modelling of Wood
- (129) Gasification in Fluidized Beds", in J. Werther, W. Nowak, K. Wirth, E. Hartge (Eds.); "Circulating Fluidized Bed Technology", vol. 9. Tu-Tech Innovation GmbH, Hamburg, pp. 733÷738, 2008.
- (130) Q. Miao, J. Zhu, X.L. Yin, C.Z. Wu: "Modeling of Biomass Gasification in Circulating Fluidized Beds" in: J. Werther, W. Nowak, K. Wirth, E. Hartge (Eds.); "Circulating Fluidized Bed Technology", vol. 9. Tu-Tech Innovation GmbH, pp., pp. 685÷690, 2008.
- (131) R. Zwart, S. van der Heijden, R. Emmen, J.D. Bentzen, J. Ahrenfeldt, P. Stoholm, J. Krogh: "Tar Removal from Low-Temperature Gasifiers", *Era-Net Bioenergy*, ECN-E-10-008, 2010.
- (132) "Measured data from a pilot plant scale updraft gasifier"; BIOS, July 2013.
- (133) ECO Power N. 01 2014, Baxter Engineering Ltd, [www.baxterenergy.com](http://www.baxterenergy.com).
- (134) VDI Guideline 2067: "Economic Calculation of Heat Consuming Installations; Operating and Economic Fundamentals" VDI Verlag GmbH (ed.), Dusseldorf, Germany 1983.