



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DELLA TUSCIA DI VITERBO

**DIPARTIMENTO DI SCIENZE E TECNOLOGIE PER L'AGRICOLTURA, LE
FORESTE, LA NATURA E L'ENERGIA**

Corso di Dottorato di Ricerca in

Ingegneria dei Sistemi Agrari e Forestali - XXVII Ciclo.

**Valorizzazione energetica delle potature di nocciolo mediante gassificazione in un reattore
a letto fisso di tipo Imbert**

(s.s.d. AGR/09)

Tesi di dottorato di:

Dott. Ing. Leonardo Longo

Coordinatore del corso:

Prof. Massimo Cecchini

Tutore:

Prof. Ing. Danilo Monarca

Co-tutore:

Dott. Andrea Colantoni

4 maggio 2015

RIASSUNTO

Il presente lavoro ha riguardato la valorizzazione energetica della biomassa ritraibile dalle potature del nocciolo, in un'ottica di sviluppo delle risorse del territorio, coerentemente con la vocazione corilicola del Viterbese. A tal proposito è stato studiato l'impiego di un reattore prototipale a letto fisso di tipo Imbert per la gassificazione del biotriturato, ottenuto a seguito dell'essiccamento e successiva triturazione delle potature di nocciolo. I risultati ottenuti mostrano la capacità del sistema di gassificazione di produrre un syngas avente caratteristiche in linea con i dati di letteratura. Dalla sperimentazione condotta si evince che le percentuali in volume di monossido di carbonio ed idrogeno variano rispettivamente dal 14% al 17% e dal 13% a poco meno del 17% mentre il contenuto di metano si è mantenuto mediamente al di sotto del 2%. Il potere calorifico inferiore del syngas è risultato oscillare in un intervallo tra i 3,85 MJ/Nm³ e i 4,46 MJ/Nm³.

Parole chiave: *biomassa, gassificazione, valorizzazione energetica, potature di nocciolo, reattore Imbert.*

ABSTRACT

In the present work the energy recovery of residual biomass from hazelnut pruning has been studied, in order to enhance the local resources according to the strong local hazelnut production. As a consequence, the use of a fixed bed Imbert prototype reactor for the gasification of biomass, obtained after drying and subsequent shredding of hazelnut pruning, has been investigated. The results are in good agreement with literature data in terms of syngas energy properties. In more detail, experiments have shown that the percentage by volume of carbon monoxide and hydrogen varies from 14% to 17% and from 13% to a value slightly lower than 17%, respectively, while the average methane content is less than 2% by volume. The lower heating value of syngas ranges from 3,85 MJ/Nm³ to 4,46 MJ/Nm³.

Keywords: *biomass, gasification, energy recovery, hazelnut pruning, Imbert reactor.*

SOMMARIO

INTRODUZIONE.....	5
OBIETTIVO DELLA TESI.....	8
CAPITOLO 1 - IL RECUPERO ENERGETICO DEI RESIDUI AGRICOLI.....	9
1.1 LA BIOMASSA.....	9
1.2 I RESIDUI AGRICOLI.....	10
1.3 LE CARATTERISTICHE DELLA BIOMASSA LIGNOCELLULOSICA	13
1.3.1 I COSTITUENTI DELLA BIOMASSA LEGNOSA	13
1.3.2 LE PROPRIETA' FISICHE.....	16
1.3.3 LE PROPRIETA' TERMODINAMICHE	17
1.3.4 IL POTERE CALORIFICO	18
1.4 LA CONVERSIONE ENERGETICA DELLA BIOMASSA.....	21
1.4.1 I PROCESSI BIOCHIMICI	22
1.4.2 I PROCESSI TERMOCHIMICI	27
CAPITOLO 2 - LA GASSIFICAZIONE DELLA BIOMASSA	33
2.1 IL PROCESSO DI GASSIFICAZIONE	33
2.1.1 LE REAZIONI DI PROCESSO.....	34
2.1.2 I PARAMETRI OPERATIVI	35
2.1.3 L'INFLUENZA DELLA BIOMASSA	37
2.1.4 I CATALIZZATORI DI PROCESSO	40
2.2 I SISTEMI DI GASSIFICAZIONE	42
2.2.1 I SISTEMI A LETTO FISSO	44
2.2.2 I SISTEMI A LETTO FLUIDO.....	47
2.2.3 I SISTEMI A LETTO TRASCINATO	49
2.3 I TRATTAMENTI DI PULIZIA E GLI USI DEL SYNGAS	50
2.3.1 I SISTEMI DI PULIZIA DEL SYNGAS	51
2.3.2 LE APPLICAZIONI DEL SYNGAS.....	53
2.4 LE APPLICAZIONI DEL BIOCHAR.....	55
CAPITOLO 3 - LA NORMATIVA PER L'UTILIZZAZIONE ENERGETICA DELLE BIOMASSE	58
3.1 LA NORMATIVA SULLE FONTI ENERGETICHE RINNOVABILI	58
3.1.1 FORME INCENTIVANTI PER LA PRODUZIONE DI ENERGIA ELETTRICA DA BIOMASSE.....	58

3.1.2 FORME INCENTIVANTI PER LA PRODUZIONE DI ENERGIA TERMICA DA BIOMASSE	60
3.2 IL RUOLO DEL TESTO UNICO AMBIENTALE	61
3.2.1 I RESIDUI DI POTATURA	61
3.3 IL CASO DEL BIOCHAR.....	62
CAPITOLO 4 - MATERIALI E METODI.....	64
4.1 LA REALIZZAZIONE DEL BIOTRITURATO.....	64
4.2 LA CARATTERIZZAZIONE DELLA BIOMASSA.....	65
4.2.1 DETERMINAZIONE DELL'UMIDITA'	66
4.2.2 DETERMINAZIONE DEL POTERE CALORIFICO.....	66
4.2.3 DETERMINAZIONE DEL CONTENUTO TOTALE DI CARBONIO, IDROGENO E AZOTO.....	69
4.2.4 DETERMINAZIONE DEL CONTENUTO DI CENERI.....	70
4.3 IL PROTOTIPO DI GASSIFICAZIONE IMBERT	71
4.3.1 LE PROVE DI GASSIFICAZIONE	73
4.4 LA CARATTERIZZAZIONE DEL SYNGAS.....	77
CAPITOLO 5 - RISULTATI E DISCUSSIONE.....	79
5.1 LE CARATTERISTICHE DEL BIOTRITURATO DI NOCCIOLO	79
5.2 I RISULTATI DELLE PROVE DI GASSIFICAZIONE	82
5.2.1 LE CARATTERISTICHE ENERGETICHE DEL SYNGAS PRODOTTO	83
5.2.2 LE CARATTERISTICHE DEL CHAR E DEL RESIDUO SOLIDO.....	86
5.3 IL PROTOTIPO DOWNDRAFT EQUICORRENTE.....	88
5.3.1 RISULTATI E CONFRONTO CON IL PROTOTIPO IMBERT	90
5.4 CONFRONTO CON LO STATO DELL'ARTE.....	92
CONCLUSIONI.....	96
BIBLIOGRAFIA	99

INTRODUZIONE

Il soddisfacimento della richiesta energetica associato ad un utilizzo appropriato delle risorse a disposizione è una tematica di estrema attualità e di carattere mondiale ed è interconnessa con aspetti quali lo sviluppo demografico ed economico e la salvaguardia dell'ambiente soprattutto in termini di contenimento delle emissioni di gas serra. Le stime sulla crescita della popolazione mondiale e su quella del prodotto interno lordo globale indirizzano verso una previsione di incremento della domanda mondiale di energia primaria, con una copertura da fonte rinnovabile che, tenendo conto degli interventi di politica energetica messi in atto in questi anni, passerà dal 13% del 2011 sino al 18% previsto per il 2035 [1]. In particolare, riguardo alla produzione di energia elettrica, è stato stimato che al 2040 la copertura da fonti fossili scenderà, dal 68% del 2012, al 55% mentre quella da fonti rinnovabili salirà dal 21% al 33%. Il rimanente 12% sarà in coperto dal nucleare [2].

A livello comunitario, in considerazione di due differenti comunicazioni della Commissione Europea (*COM/2011/112 Roadmap for moving to a competitive low-carbon economy in 2050* e *COM/2011/885 Energy Roadmap*), ci si è posti il problema di delineare un percorso di decarbonizzazione a favore di una produzione energetica basata sull'uso di fonti rinnovabili che si pone come obiettivo al 2050 la riduzione delle emissioni di gas serra dell'80% rispetto ai valori del 1990. La scelta di sviluppare un sistema energetico basato sull'uso delle fonti rinnovabili si inserisce coerentemente nel contesto dello sforzo globale per la mitigazione del cambiamento climatico, al fine di evitare incrementi delle temperature medie globali oltre i 2°C entro la fine del secolo. Di non secondaria importanza sarebbero poi i vantaggi connessi alla riduzione dell'inquinamento atmosferico e dei relativi costi sanitari oltre alla riduzione della vulnerabilità energetica legata alle fluttuazioni dei prezzi delle fonti fossili, favorendo al contempo la nascita di nuovi settori di sviluppo per l'economia e l'occupazione [3].

Attualmente a livello europeo sono vincolanti gli obiettivi di medio termine definiti nel *Pacchetto Clima-Energia* denominato anche *Pacchetto 20-20-20* che impongono al 2020: la riduzione delle emissioni di gas serra del 20% rispetto a quelle del 1990, con la possibilità di salire al 30% se nell'ambito di un accordo globale; l'incremento della produzione da fonte rinnovabile per una quota pari al 20% sul

consumo finale lordo di energia e la riduzione dei consumi energetici del 20% rispetto al valore tendenziale nel 2020, attraverso interventi volti all'efficienza energetica [3].

In ambito nazionale l'ultimo rapporto del Gestore dei Servizi Energetici (GSE) relativo alla situazione energetica nazionale evidenzia come la copertura da fonti rinnovabili, nel 2013, sia risultata pari al 38,6% rispetto alla produzione lorda complessiva. Se consideriamo l'aliquota di energia prodotta da fonte rinnovabile rispetto al consumo interno lordo, nel 2013, è possibile notare come la percentuale di copertura scenda al 31,3%, ciò in conseguenza del fatto che il nostro Paese non è autosufficiente dal punto di vista energetico e necessita quindi di importare energia elettrica dall'estero [4]. Dai dati elaborati dal GSE è possibile constatare (figura 1) come negli ultimi anni sia stato sempre crescente il contributo, alla produzione di energia da fonti rinnovabili, da parte della risorsa solare, eolica e ad opera delle bioenergie.

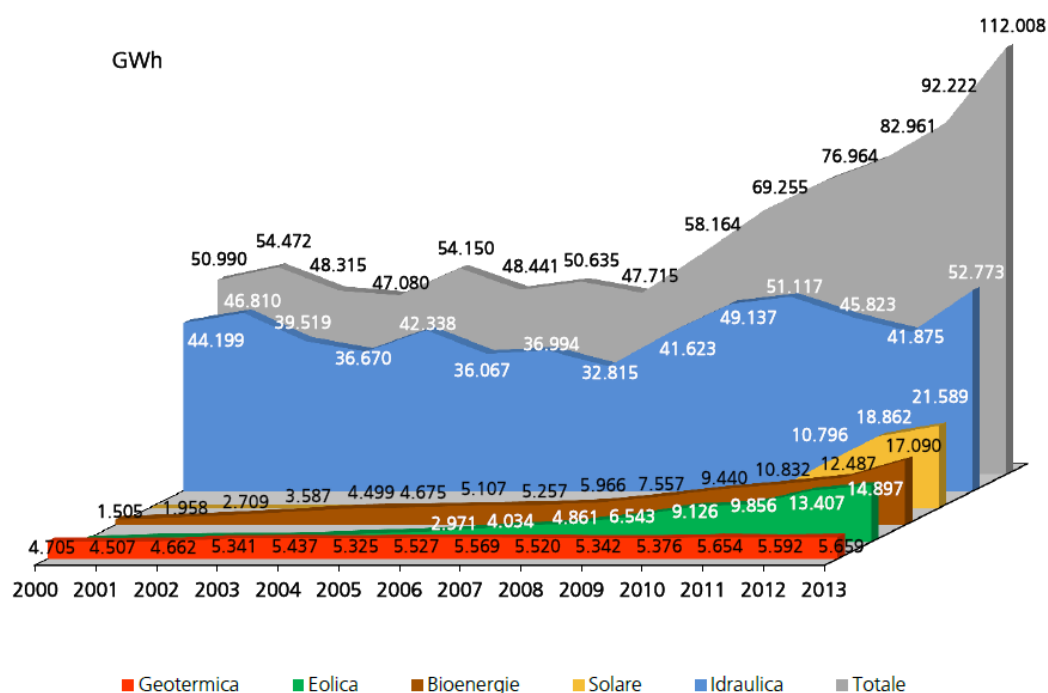


Figura 1: Andamento della produzione di energia elettrica da fonti rinnovabili in Italia [4].

Le bioenergie derivano dall'impiego di biomassa come risorsa energetica e, nell'ambito delle biomasse, sono comprese a pieno titolo le cosiddette colture energetiche dedicate erbacce ed arboree. L'intenso sviluppo di queste colture a livello globale, soprattutto in relazione alla produzione di biocombustibili, ha determinato l'insorgere di problematiche connesse all'occupazione di suolo in competizione con le

colture a finalità alimentare con conseguenti questioni di carattere etico, sociale ed economico [5]. Da questa competizione è ovviamente esente per sua natura la biomassa residuale proveniente dal comparto agricolo, ottenuta principalmente a seguito dalle operazioni di cura e manutenzione che ordinariamente necessitano le varie colture agronomiche.

Le biomasse possono essere impiegate in processi di conversione energetica di natura termochimica o biochimica, con produzione di biocombustibili quali biodiesel e bioetanolo. La scelta del tipo di processo dipende dalle caratteristiche della biomassa a disposizione. La biomassa di tipo lignocellulosica, in particolare quella proveniente da colture arboree, trova ampio impiego nell'ambito dei processi termochimici quali combustione, pirolisi e gassificazione [6].

Confrontando la biomassa di origine legnosa con i combustibili di origine fossile è innegabile la sua convenienza in termini di costo di energia primaria. A conferma di ciò, agli inizi del 2015, il costo dell'energia primaria del cippato con tenore idrico del 35% è risultato pari a 26 €/MWh e quello del pellet era intorno ai 65 €/MWh. In entrambi i casi comunque inferiore al costo del gasolio agricolo e per serre pari a 82 €/MWh o del GPL domestico pari a 250 €/MWh. In merito a ciò è da sottolineare che l'andamento del costo dell'energia primaria del cippato e del pellet è risultato, negli ultimi cinque anni, sostanzialmente costante soprattutto se riferito a quello del GPL caratterizzato invece da una continua crescita [7].

Oggigiorno la biomassa residuale proveniente dal comparto agricolo è destinata, in funzione della tipologia, principalmente ad interrimento o bruciatura a bordo campo [8]. Tuttavia in alcuni casi può risultare conveniente sviluppare un meccanismo di valorizzazione energetica dei suddetti residui con il vantaggio quindi di trasformare un problema in una risorsa utile per migliorare il reddito agricolo dell'attività.

A livello locale, la zona del Viterbese è caratterizzata da una forte vocazione nella coltivazione del nocciolo (*Corylus Avellana L.*), soprattutto nella porzione meridionale della Tuscia. In Italia la coltivazione del nocciolo è concentrata per oltre il 97% nelle regioni della Campania, Lazio, Piemonte e Sicilia (figura 2), la provincia di Viterbo, con 18.400 ha, copre oltre il 27% della superficie in produzione dedicata alla corilicoltura a livello nazionale [9].

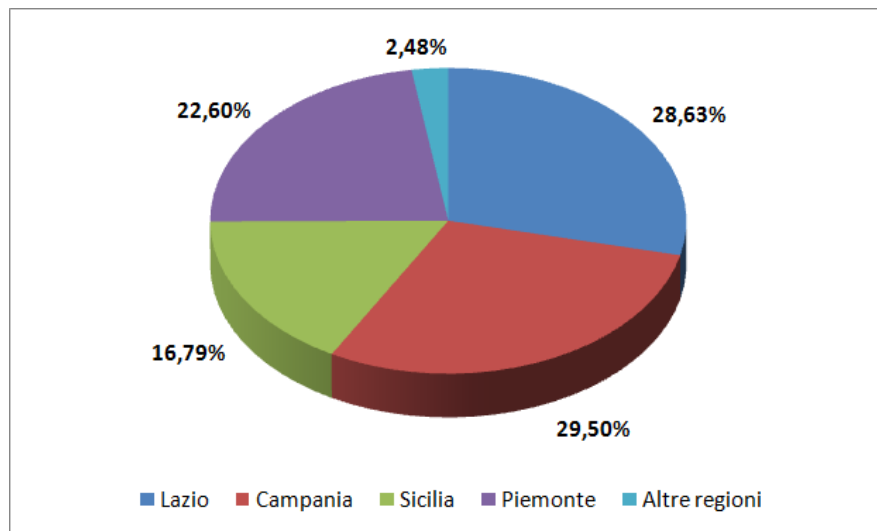


Figura 2: Distribuzione della superficie in produzione dedicata alla coltivazione del nocciolo in Italia [9].

In un'ottica quindi di valorizzazione delle risorse del territorio, coerentemente con la vocazione corilicola del Viterbese, il lavoro svolto ha analizzato la possibilità di attuare un recupero energetico della biomassa ritraibile dalle potature del nocciolo mediante il processo della gassificazione.

OBIETTIVO DELLA TESI

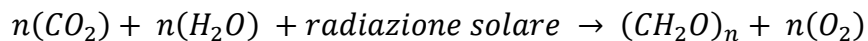
L'obiettivo della tesi è stato quello di valutare la possibilità di impiegare il biotriturato, ottenuto dall'essiccamento e successiva triturazione delle potature del nocciolo, nell'ambito del processo di gassificazione attraverso l'uso di un reattore prototipale a letto fisso di tipo Imbert. In tal senso sono state analizzate le caratteristiche dei flussi in ingresso al sistema, la biomassa, ed in uscita, il syngas e il residuo solido.

Nello specifico è stata studiata la composizione chimica e il potere calorifico del syngas, ponendo particolare attenzione all'andamento del contenuto delle specie di interesse dal punto di vista energetico, quali monossido di carbonio, idrogeno e metano, al variare delle condizioni al contorno in termini di portata d'aria introdotta nel reattore. Da ciò è stato possibile effettuare una valutazione qualitativa delle caratteristiche energetiche del syngas ai fini di un suo impiego per la produzione di energia elettrica.

CAPITOLO 1 - IL RECUPERO ENERGETICO DEI RESIDUI AGRICOLI

1.1 LA BIOMASSA

Con il termine biomassa si intendono tutte quelle sostanze caratterizzate da una matrice organica¹, di origine vegetale o animale, che hanno come finalità la produzione di energia. La biomassa è di per sé una forma di accumulo dell'energia solare che avviene attraverso il processo di fotosintesi durante il quale i vegetali convertono l'energia solare radiante in energia chimica, immagazzinandola sotto forma di molecole complesse a base di carbonio, idrogeno e ossigeno [6]:



Le biomasse possono essere suddivise in residuali e non residuali [6]. Nel primo caso, si hanno differenti settori di provenienza:

- *agricolo e forestale*, ovvero i residui provenienti dalle attività agricole, quali la potatura, e dall'utilizzazione e gestione dei boschi;
- *zootecnico*, ovvero i reflui delle attività di allevamento, impiegati nella produzione di biogas;
- *industriale*, ovvero gli scarti delle industrie della carta, della lavorazione del legno e dell'agroalimentare;
- *rifiuti urbani*, ovvero i residui delle operazioni di manutenzione del verde pubblico e la sola frazione organica dei rifiuti solidi urbani (RSU).

Nel secondo caso si fa riferimento alla coltivazione delle cosiddette colture “dedicate” ovvero specie vegetali, erbacee ed arboree, coltivate per scopi energetici e raggruppabili in:

- *colture da carboidrati*, caratterizzate da un elevato contenuto zuccherino;
- *colture oleaginose*, con elevato contenuto in olio vegetale che può essere impiegato per la produzione di biodiesel;

¹ Non sono da considerare biomasse i materiali e le sostanze, appartenenti alla chimica del carbonio, come le materie plastiche ed i combustibili fossili.

- *colture da biomassa lignocellulosica*, con elevato contenuto di sostanza secca impiegate soprattutto in processi termochimici.

1.2 I RESIDUI AGRICOLI

Il comparto agricolo è una importante risorsa in termini di biomassa da poter destinare a scopi energetici, in questo ambito sono compresi sia i residui derivanti dalle operazioni di gestione delle colture destinate a fini alimentari sia le colture destinate esclusivamente ad un impiego nel settore della produzione di energia. Relativamente ai residui agricoli, bisogna tuttavia sottolineare che non tutti i sottoprodotti derivanti dalla coltivazione delle colture sono adeguati ad un impiego in ambito energetico: ciò dipende principalmente da questioni di natura quantitativa, in termini di disponibilità, e qualitativa, in termini di caratteristiche chimico-fisiche ed energetiche, oltre a questioni di natura economica quali, in primo luogo, i costi necessari per la raccolta e il trasporto. Tra i principali residui agricoli, di interesse a fini energetici, [10] ritroviamo:

- *paglie dei cereali autunno-vernini (frumento tenero e duro, orzo, avena, segale)*: sono i residui che rimangono in campo dopo la trebbiatura e rappresentano il principale sottoprodotto dei cereali coltivati per la produzione di granella;
- *stocchi, tutoli e brattee di mais da granella*: gli stocchi possono essere recuperati successivamente alla raccolta della granella. Il loro recupero può avvenire sia nel periodo primaverile sia in quello tardo-autunnale, in quest'ultimo caso si hanno problematiche connesse all'elevato tasso di piovosità che genera un aumento di umidità del prodotto riducendone la qualità oltre a rendere difficoltosa la transitabilità dei campi. I tutoli e le brattee di mais vengono raccolti direttamente dalla mietitrebbiatrice in quantitativi variabili in funzione sia delle condizioni della coltura al momento della trebbiatura sia delle caratteristiche costruttive della barra di raccolta;
- *paglia di riso*: è un residuo che presenta un recupero difficoltoso in quanto la raccolta, che si attua successivamente a quella del prodotto principale, si effettua nel periodo autunnale, ovvero in un periodo ad elevata piovosità, su terreni caratterizzati da un'importante difficoltà di drenaggio delle acque;

- *sottoprodotti delle colture arboree da frutto*: sono residui che si ottengono dalle operazioni di potatura dei frutteti che si eseguono nel periodo di riposo vegetativo con tempistiche e modalità variabili in funzione del tipo di coltura. La biomassa residuale ottenuta viene allontanata dal campo al fine di evitare lo sviluppo di possibili fitopatologie ed il suo impiego per fini energetici è legato alla possibilità di procedere alla raccolta del materiale ovvero ad aspetti quali la densità d'impianto, la modalità di potatura e la pendenza del terreno.

Di seguito (tabella 1) sono riportate le attuali destinazioni d'uso e le principali caratteristiche chimico-fisiche (tabella 2) dei suddetti residui.

Tabella 1: Attuale destinazione dei residui delle principali colture arboree ed erbacee [8].

Coltura	Residuo	Utilizzo	Utilizzo/inutilizzo (%)
Frumento tenero e duro	Paglia	Lettiera per animali	40-50
		Alimentazione animali	5-10
		Industria cartaria	5-10
Orzo	Paglia	Bruciatura in campo	30-50
		Lettiera per animali	40-50
		Bruciatura in campo	50-60
Avena	Paglia	Alimentazione animale	40-60
		Bruciatura in campo	40-60
Riso	Paglia	Lettiera per animali	20-30
		Bruciatura in campo	70-80
Mais da granella	Stocchi	Lettiera per animali	40-50
		Alimentazione animali	10-20
	Tutoli	Interramento	70-80
Vite	Sarmenti	Interramento	30-40
		Bruciatura in campo	30-40
		Fascine da ardere	20-40
Olivo	Legna	Energia	90-100
	Rami e frasche	Bruciatura in campo	90-100
Fruttiferi (melo, pero, pesco)	Rami	Interrati (in pianura)	10-20
		Bruciatura in campo	80-90
Fruttiferi a guscio (mandorlo, nocciolo, noce)	Rami	Bruciatura in campo	90-100

Tabella 2: Principali caratteristiche chimico-fisiche dei residui colturali [10].

Sottoprodotto agricolo	Umidità alla raccolta (%)	Produzione media (t/ha)	Rapporto C/N	PCI (MJ/kg_{ss})
Paglia di frumento tenero	14-20	3-6	120-130	17,2-17,6
Paglia di frumento duro	14-20	3-5	110-130	17,2-17,6
Paglia di altri cereali autunno-vernini	14-20	3-5,5	60-65	13,8-14,2
Paglia di riso	20-30	3-5	60-65	15,5-15,9
Stocchi di mais	40-60	4,5-6	40-60	16,7-18,0
Tutoli e brattee di mais	30-55	1,5-2,5	70-80	16,7-18,0
Sarmenti di vite	45-55	3-4	60-70	18,0-18,4
Frasche di olivo	50-55	1-2,5	30-40	18,4-18,8
Residui fruttiferi	35-45	2-3	47-55	18,0-18,4

Uno dei principali aspetti da tenere in considerazione nella destinazione d'uso da attribuire ai residui agricoli è il loro ruolo agronomico, ovvero al possibilità di un loro impiego direttamente in campo al fine di evitare l'impoverimento di sostanza organica dei suoli in conseguenza di un eccessivo asporto degli stessi residui: l'interramento costituisce, soprattutto nel caso di residui da colture erbacee, una fonte di fertilità chimica, fisica e biologica per il terreno. La scelta del tipo di impiego da attribuire al residuo dipende sia dalla tipologia del residuo sia dalle condizioni del terreno. I residui di potatura vengono raccolti e asportati dal campo, i residui del mais vengono di norma lasciati in campo e interrati mentre l'interramento della paglia può provocare uno scompenso nell'equilibrio chimico del terreno a causa dell'elevato rapporto C/N con la conseguente necessità di arricchimento del suolo mediante composti azotati di origine chimica. Le caratteristiche chimiche dei residui influenzano anche la possibilità di un loro impiego in ambito energetico: un alto contenuto in cenere, che nel caso dei residui fruttiferi e della paglia può superare il 10% in peso su base secca, può infatti provocare problematiche connesse agli impianti di produzione di energia a causa di formazione di scorie e depositi oltre che determinare emissioni di particolato. Altro aspetto da tenere in considerazione sono le quantità di residuo disponibili, ovvero la produttività per unità di superficie, che di norma è talmente modesta da non giustificarne la raccolta e il trasporto. In tal senso è anche importante la distribuzione dei residui sul territorio, la loro stagionalità e la possibilità di stoccaggio del prodotto [8,10].

1.3 LE CARATTERISTICHE DELLA BIOMASSA LIGNOCELLULOSICA

Con il termine lignocellulosica si intende la parte fibrosa non amidacea di una pianta, costituita principalmente da cellulosa, emicellulosa e lignina. Queste sostanze non sono facilmente digeribili da parte dell'uomo, quindi, tale tipo di biomassa, non rientrando nella catena alimentare dell'uomo, può essere impiegata in ambito energetico [11].

1.3.1 I COSTITUENTI DELLA BIOMASSA LEGNOSA

I componenti principali delle biomasse vegetali sono gli estrattivi, i componenti delle fibre e delle pareti cellulari, e le ceneri.

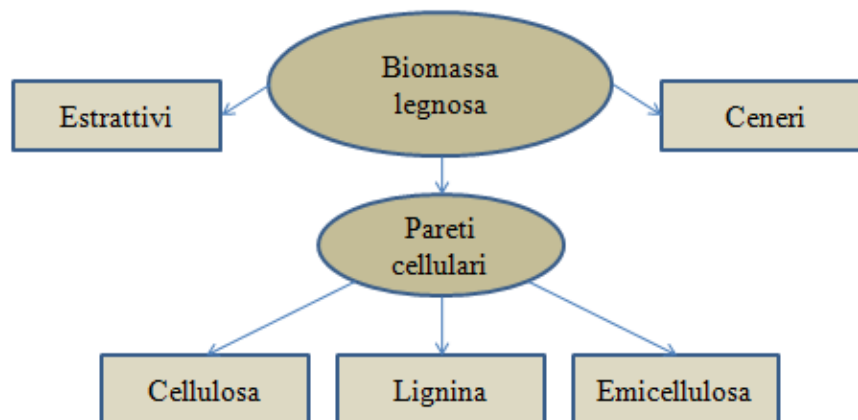


Figura 3: Principali costituenti delle biomasse legnose [adattato da 11].

Gli estrattivi sono sostanze presenti nei tessuti animali o vegetali ed includono principalmente proteine, oli, amido e zuccheri. Le pareti cellulari forniscono sostegno strutturale alla pianta: una tipica parete cellulare è composta di carboidrati e lignina. I carboidrati sono presenti soprattutto nelle fibre di cellulosa e di emicellulosa le quali conferiscono solidità alla struttura della pianta mentre la lignina ha il ruolo di mantenere unite le fibre. Relativamente alle ceneri, queste rappresentano la componente inorganica della biomassa [11]. La composizione polimerica delle pareti cellulari e degli altri costituenti di una biomassa può variare notevolmente ma consta sostanzialmente di cellulosa, emicellulosa e lignina. [12].

Tabella 3: Contenuto su base secca di cellulosa, emicellulosa e lignina di alcune biomasse [12].

Biomassa	Lignina (%)	Cellulosa (%)	Emicellulosa (%)
Bagassa da canna da zucchero	24	39	26
Pula di riso	22	38	18
Guscio di noce di cocco	30	20	49
Paglia di grano	19	35	25
Stelo di cotone	21	35	39
Sansa di oliva	20	34	15
Fibra di cocco	33	46	15

La cellulosa è un polimero a catena lunga con formula generica $(C_6H_{10}O_5)_n$ e di elevato grado di polimerizzazione pari a circa 10.000. Ha una struttura di tipo cristallino che le conferisce grande solidità ed è formata per la maggior parte di D-glucosio. E' altamente insolubile ed è il componente principale del legno: costituisce tra il 40-44% del suo peso secco. Ha un potere calorifico di poco superiore ai 16 MJ/kg [10,11].

L'emicellulosa, a differenza della cellulosa che ha una struttura cristallina, forte e resistente all'idrolisi, ha una struttura molecolare piuttosto debole e dalla configurazione amorfa e casuale. E' costituita da un gruppo di carboidrati con struttura a catena ramificata, con un basso grado di polimerizzazione, di circa 100-200 e rappresentabile con formula generica $(C_5H_8O_4)_n$. La maggior parte delle emicellulose contiene residui di zuccheri semplici come il D-xilosio, il D-glucosio, il D-galattosio, l'L-arabinosio, l'acido D-glucuronico e il D-mannosio. Costituisce tra il 20-30% del peso secco del legno. Ha un potere calorifico modesto [10,11].

La lignina è un polimero complesso altamente ramificato di fenilpropano, è parte integrante della parete secondaria delle cellule vegetali e conferisce rigidità alla pianta. Si tratta di un polimero tridimensionale composto da 4-propenilfenolo, 4-propenil-2-metossifenolo e 4-propenil-2,5-dimetossifenolo. Agisce come legante per le fibre di cellulosa, è altamente insolubile e costituisce il 18-25% del peso secco di un legno duro arrivando al 25-35% per un legno tenero. Ha un elevato potere calorifico pari a circa 25 MJ/kg. La lignina è il componente principale della lamella mediana che ha il compito di mantenere unite le cellule vegetali tra loro adiacenti. Relativamente alla parete cellulare secondaria, questa è suddivisa in tre strati, S1, S2 e S3, ognuno con differente contenuto in cellulosa, emicellulosa e lignina. Lo strato S2 è quello di maggiore spessore e con la

maggiore concentrazione di cellulosa mentre lo stato S3 mostra la più alta concentrazione di emicellulosa [10,11].

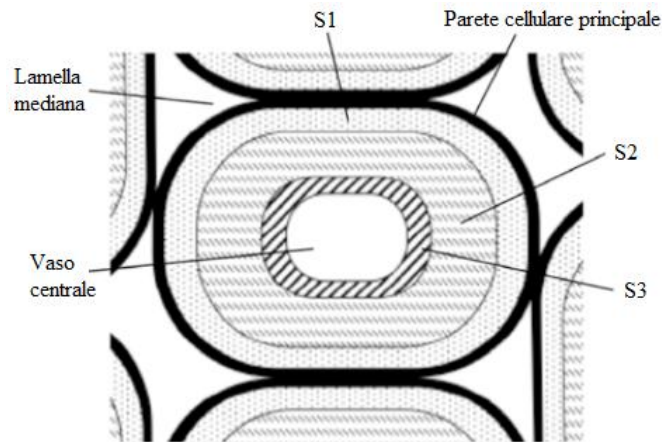


Figura 4: Schematizzazione della parete cellulare secondaria [11].

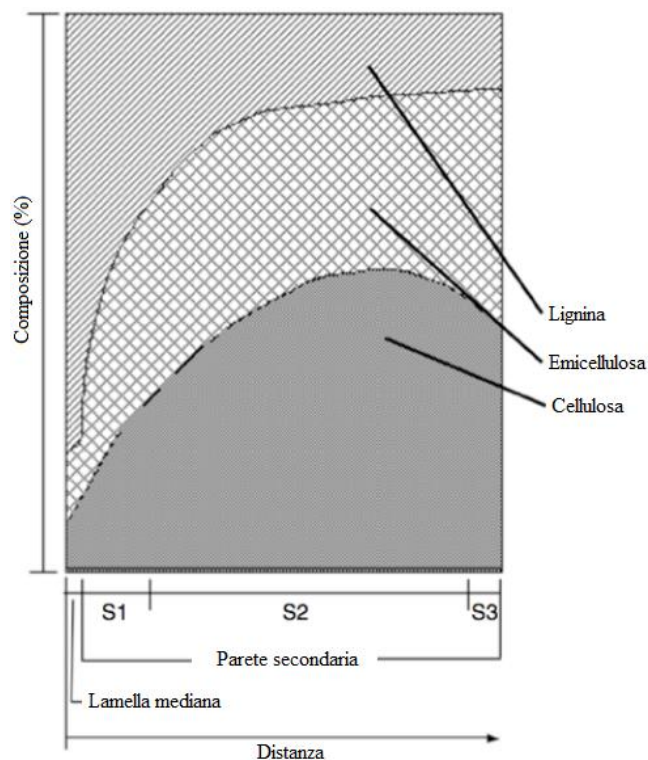


Figura 5: Distribuzione di cellulosa, emicellulosa e lignina nella parete cellulare secondaria [11].

In merito alla composizione elementare della biomassa, tra i principali elementi dei composti organici vi sono il carbonio (C), l'ossigeno (O), l'idrogeno (H), l'azoto (N) e lo zolfo (S) mentre la parte inorganica della biomassa costituisce le ceneri. Queste ultime rappresentano i residui solidi inorganici che si ottengono in seguito alla completa

combustione della biomassa, i componenti principali sono: silice, alluminio, ferro e calcio, oltre a possibili piccole quantità di magnesio, titanio, sodio e potassio [11]. La biomassa è caratterizzata anche dalla presenza di materia volatile (MV) che è data dai vapori condensabili e non condensabili che si sprigionano quando il combustibile viene riscaldato e da un certo contenuto di carbonio fisso (CF) che rappresenta la massa rimanente a meno della materia volatile, della cenere e dell'umidità della biomassa [11,13]. Le quantità degli elementi presenti nella biomassa e soprattutto il loro rapporto sono molto importanti al fine di verificarne il valore come combustibile, di particolare interesse sono il rapporto H/C e O/C che influiscono sul potere calorifico della biomassa. Le problematiche connesse al rilascio di composti a base di zolfo nelle emissioni in atmosfera, a seguito di processi di combustione, sono di norma trascurabili nel caso delle biomasse lignocellulosiche in conseguenza del basso contenuto di zolfo che le caratterizza [10,11].

1.3.2 LE PROPRIETA' FISICHE

Le proprietà fisiche della biomassa, fondamentali ai fini dell'impiego della stessa in ambito energetico con particolare riferimento ai processi termochimici e alla gassificazione, sono l'umidità e la densità reale, apparente, di mucchio e di crescita della biomassa [10,11].

Il tenore di umidità (U) della biomassa è dato dalla differenza di peso tra il campione fresco (B_u) e quello essiccato (B_s) e può essere calcolato sia su base secca (U_s), sia su base umida (U_u):

$$U_s = \frac{B_u - B_s}{B_s} \quad [-] \quad ; \quad U_u = \frac{B_u - B_s}{B_u} \quad [-]$$

Tali rapporti sono di norma espressi in termini percentuali e noti rispettivamente come umidità e tenore idrico della biomassa.

La densità reale (ρ_r) rappresenta il peso per unità di volume occupato dal costituente solido della biomassa:

$$\rho_r = \frac{\text{Massa totale della biomassa}}{\text{Volume solido della biomassa}} \quad \left[\frac{kg}{m^3} \right]$$

La densità apparente (ρ_a) si basa sul volume apparente della biomassa che include il volume dei pori e delle microcavità oltre a quello della parte solida. La densità apparente considera i pori interni di una particella di biomassa ma non il volume interstiziale presente tra le particelle di biomassa compattate insieme:

$$\rho_a = \frac{\text{Massa totale della biomassa}}{\text{Volume apparente della biomassa inclusi solidi e pori interni}} \quad \left[\frac{kg}{m^3} \right]$$

La densità di mucchio (ρ_b) si basa sullo spazio globale occupato da una quantità o da un gruppo di particelle di biomassa, in particolare il volume di mucchio include il volume interstiziale tra le particelle e dipende quindi dalla modalità con cui è stata compattata la biomassa:

$$\rho_b = \frac{\text{Massa totale delle particelle di biomassa}}{\text{Volume complessivo occupato dalle particelle di biomassa}} \quad \left[\frac{kg}{m^3} \right]$$

La densità di crescita della biomassa indica la disponibilità di biomassa per unità di superficie, è definita come la quantità totale di materia organica vivente presente al di sopra del terreno ed è espressa in tonnellate di biomassa secca per unità di superficie.

1.3.3 LE PROPRIETA' TERMODINAMICHE

Le proprietà termodinamiche della biomassa assumono un ruolo fondamentale nei processi di conversione termochimica, in questo ambito sono di particolare interesse: la conduttività termica, la capacità termica massica e la temperatura di autoignizione della biomassa [11].

La conduttività termica della biomassa dipende da parametri quali il contenuto di umidità, la porosità e la temperatura della biomassa stessa. Inoltre dato che la biomassa è un materiale anisotropo la conduttività termica lungo le fibre risulta essere differente a seconda che si consideri la loro sezione longitudinale o trasversale.

La capacità termica massica di una biomassa è influenzata dall'umidità e dalla temperatura. In un intervallo di temperatura compreso tra 0 e 106°C, per la maggior parte delle specie legnose e in condizioni anidre, la capacità termica massica è una funzione lineare della temperatura.

La temperatura di autoignizione rappresenta quella soglia oltre la quale la reazione di combustione diventa autoalimentata, tale soglia è tanto più bassa quanto più è volatile il combustibile. Essa dipende, oltre che dal tipo di combustibile, da molteplici altri fattori quali la pressione parziale dell'ossigeno, la dimensione delle particelle, la velocità di riscaldamento e il contesto termico di ogni particella.

Tabella 4: Temperatura di autoignizione di alcuni combustibili [11].

Combustibile	Temperatura di autoignizione (°C)	Materia volatile nel combustibile (secca e priva di ceneri %)
Paglia di grano	220	72,0
Legno di pioppo	235	75,0
Eucalipto	285	64,0
Carbone altamente volatile	670	34,7
Carbone mediamente volatile	795	20,7
Antracite	930	7,3

1.3.4 IL POTERE CALORIFICO

Il potere calorifico di un combustibile si distingue in superiore (PCS) e inferiore (PCI). Il primo rappresenta la quantità di calore che si rende disponibile a seguito della combustione completa, a pressione costante, dell'unità di massa o di volume del combustibile quando i prodotti di combustione siano riportati alla temperatura iniziale del combustibile e del comburente. Il potere calorifico inferiore è dato dal potere calorifico superiore diminuito del calore di condensazione del vapor d'acqua, formatosi durante la combustione. Nell'ambito dell'uso delle biomasse nei processi termochimici, i prodotti di combustione raramente vengono raffreddati a temperature tali da permettere la condensazione del vapor d'acqua e quindi il recupero del calore latente di vaporizzazione [11].

Il PCI e il PCS sono tra loro legati dalla seguente relazione:

$$PCI = PCS - h_g \cdot \left(\frac{9H}{100} + \frac{U}{100} \right) \quad \left[\frac{kJ}{kg} \right]$$

dove H e U rappresentano rispettivamente la percentuale di idrogeno ed umidità sul campione tal quale mentre h_g rappresenta il calore latente di vaporizzazione. Dalla

definizione di PCI è possibile notare che l'aumento del tenore idrico nella biomassa ne determina una riduzione in termini di potere calorifico inferiore. Relativamente alle biomasse legnose è possibile fare riferimento alla relazione di Hartmann [14]:

$$PCI_w = \frac{18,5 \cdot (100 - w) - 2,44 \cdot w}{100} \cdot 0,278 \quad \left[\frac{kWh}{kg} \right]$$

che esprime il PCI in funzione del contenuto idrico (w), in considerazione del fatto che in condizioni anidre, sia per latifoglie che per le conifere, il potere calorifico è pari a 18,5 MJ/kg. Il valore di 2,44 MJ/kg rappresenta il calore latente di vaporizzazione dell'acqua. In figura 6 è proposto l'andamento del PCI in funzione del tenore idrico secondo la relazione di Hartmann.

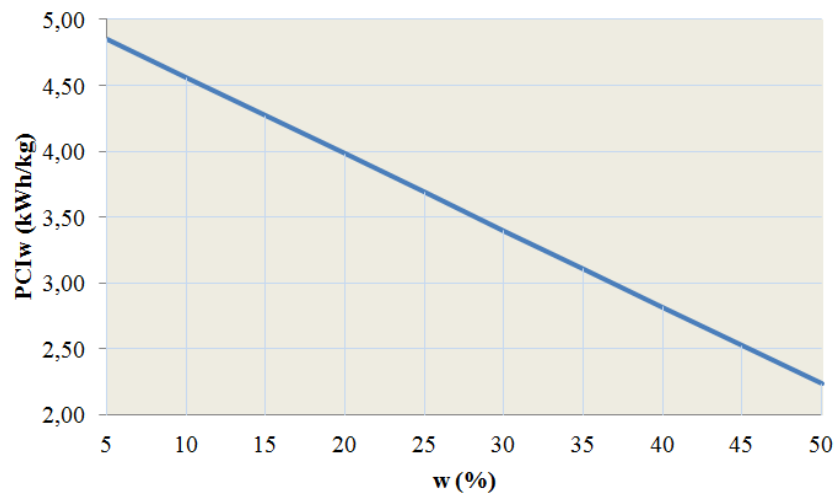


Figura 6: Andamento del PCI del legno in funzione del contenuto idrico [14].

Per la determinazione del potere calorifico della biomassa si può fare riferimento a correlazioni di natura empirica quale quella proposta di seguito tra PCS e componenti del combustibile [15]:

$$PCS = 349,1 \cdot C + 1178,3 \cdot H + 100,5 \cdot S - 103,4 \cdot O - 15,1 \cdot N - 21,1 \cdot CEN \quad \left[\frac{kJ}{kg} \right]$$

con C, H, S, O, N, CEN che rappresentano rispettivamente le percentuali in massa su base secca di carbonio, idrogeno, zolfo, ossigeno, azoto e ceneri. La suddetta relazione è valida nei seguenti intervalli:

- $0,00\% \leq C \leq 92,25\%$;
- $0,43\% \leq H \leq 25,15\%$;
- $0,00\% \leq S \leq 94,08\%$;

- $0,00\% \leq O \leq 50,00\%$;
- $0,00\% \leq N \leq 5,60\%$;
- $0,00\% \leq CEN \leq 71,40\%$;
- $4,745 \text{ MJ/kg} \leq PCS \leq 55,345 \text{ MJ/kg}$;

Un ulteriore metodo empirico per la determinazione del PCS sfrutta il rapporto stechiometrico (SR), ovvero la massa teorica di aria necessaria alla combustione completa di 1 kg di combustibile [16]:

$$PCS = 3226 \cdot SR \quad \left[\frac{kJ}{kg} \right]$$

Il potere calorifico della biomassa è strettamente connesso al tipo di biomassa in esame ovvero agli elementi che la costituiscono. In particolar modo [13] al diminuire dei rapporti H/C e O/C, quindi all'aumentare del contenuto di carbonio, si ha un aumento del potere calorifico del combustibile e della sua età geologica (figura 7). Per la maggior parte delle biomasse il rapporto H/C può essere espresso come funzione lineare del rapporto O/C [11]:

$$\frac{H}{C} = 1,4125 \cdot \left(\frac{O}{C} \right) + 0,5004 \quad [-]$$

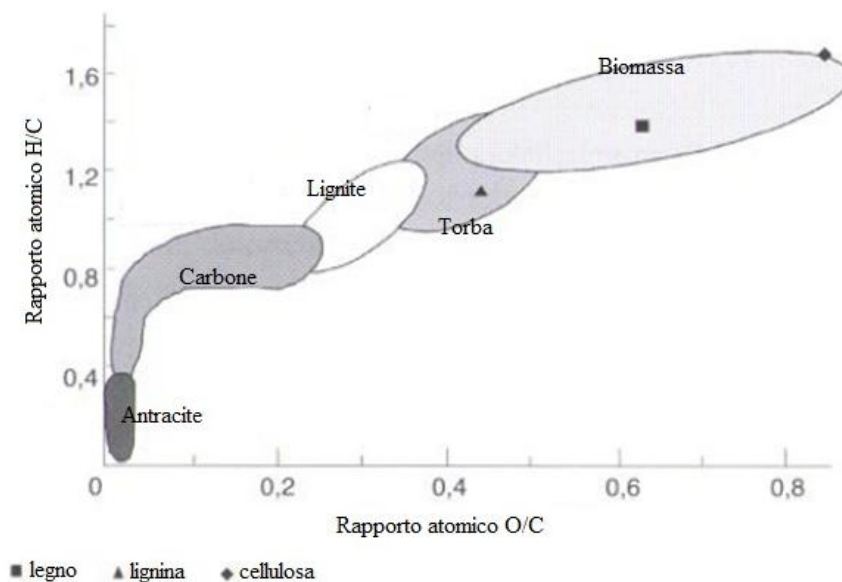


Figura 7: Classificazione dei combustibili secondo i rapporti H/C e O/C [adattato da 11].

Di seguito (tabella 5) è riportata la composizione chimico-fisica e il contenuto energetico di alcune biomasse e di combustibili fossili di uso comune.

Tabella 5: Composizione e potere calorifico, su base secca, di differenti biomasse e combustibili [15].

Combustibile	CF (%)	MV (%)	CEN (%)	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	S (%)	PCS (MJ/kg)
Guscio di noce di cocco	22,10	77,19	0,71	50,22	5,70	43,37	0,00	0,00	20,50
Legno di abete Douglas	12,60	87,30	0,10	50,64	6,18	43,00	0,06	0,02	20,38
Corteccia di quercia	-	-	5,30	49,70	5,40	39,30	0,20	0,10	19,42
Legno di Western Hemlock	15,20	84,80	2,20	50,40	5,80	41,40	0,10	0,10	20,05
Legno di eucalipto	17,30	81,60	1,10	48,18	5,92	44,18	0,39	0,01	19,23
Stelo di cotone	19,90	62,90	17,20	39,47	5,07	38,09	1,25	0,02	15,83
Lolla di riso	14,90	69,30	15,80	38,92	5,10	37,89	2,17	0,12	15,67
Segatura	-	-	5,83	47,13	5,86	40,35	0,65	0,16	19,97
Compensato di legno	15,77	82,14	2,09	48,13	5,87	42,46	1,45	0,00	18,96
Bagassa	14,95	73,78	11,27	44,80	5,35	39,55	0,38	0,01	17,33
RSU	-	-	12,00	47,60	6,00	32,90	1,20	0,30	19,88
Fanghi di depurazione	-	-	71,40	14,20	2,10	10,50	1,10	0,70	4,75
Rifiuti animali	-	-	23,50	35,10	5,30	38,70	2,50	0,40	13,40
Torba	-	-	3,00	56,00	5,00	35,00	1,00	0,00	20,67
Antracite	90,60	1,34	8,06	86,78	1,63	1,96	0,65	0,92	31,84
Gasolio	-	-	-	86,50	13,20	0,00	0,00	0,00	45,70
Metano	-	-	-	74,85	25,15	0,00	0,00	0,00	55,35

1.4 LA CONVERSIONE ENERGETICA DELLA BIOMASSA

La trasformazione della biomassa per la produzione di bioenergia può essere effettuata attraverso processi termochimici o biochimici (figura 8). La scelta tra le due tecniche di conversione dipende in primo luogo dalle caratteristiche chimico-fisiche della biomassa che si intende trasformare con particolare riferimento al rapporto tra carbonio e azoto (C/N) e al tenore di umidità alla raccolta [6,11,17].

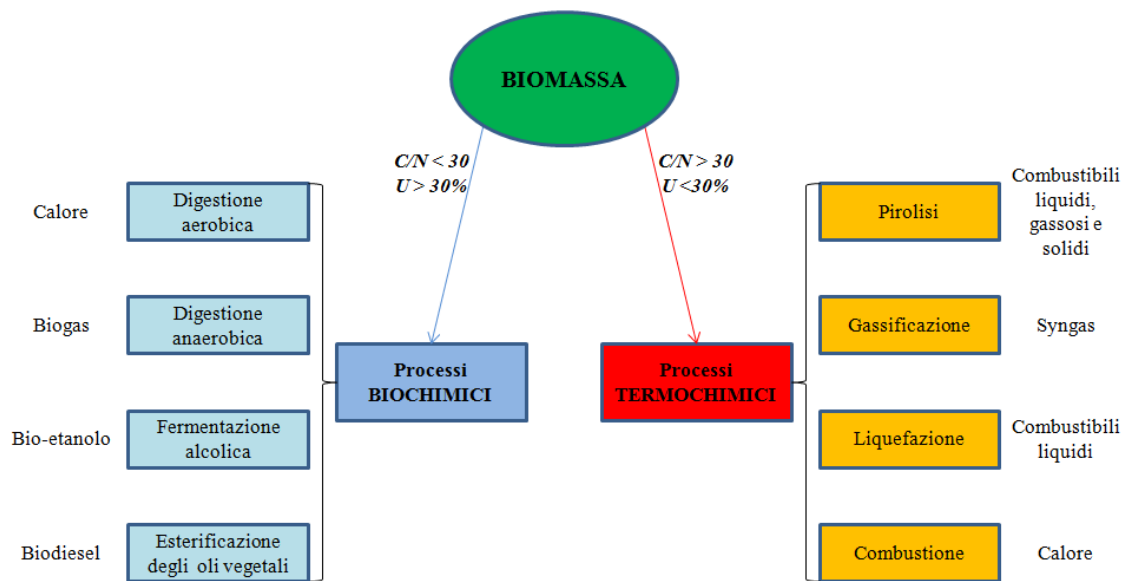


Figura 8: Principali processi di conversione delle biomasse e relativi prodotti [adattato da 6, 11, 17].

1.4.1 I PROCESSI BIOCHIMICI

I processi biochimici si basano su reazioni chimiche attuate da enzimi, funghi ed altri microorganismi che, in opportune condizioni, si formano nella biomassa. Tra questi processi ritroviamo la digestione anaerobica ed aerobica, la fermentazione alcolica per la produzione di bioetanolo e l'esterificazione degli oli vegetali per la produzione di biodiesel [6].

Digestione anaerobica

In ambito energetico è di particolare interesse il processo di digestione anaerobica per la produzione di biogas. La produzione di biogas è influenzata dal contenuto di solidi volatili (SV) della biomassa, i quali rappresentano la frazione organica della sostanza secca. In tabella 6 è riportata la resa di biogas delle biomasse comunemente impiegate nella digestione anaerobica [18].

La digestione anaerobica consiste nella degradazione del substrato organico in prodotti più semplici (figura 9), in condizioni di assenza di ossigeno. Le temperature di processo variano, in funzione dei tipi di microorganismi coinvolti, da 10°C a 55°C e con tempi di digestione crescenti, al diminuire della temperatura, dai 15 ai 90 giorni. Per garantire la crescita e lo sviluppo dei differenti gruppi di microorganismi, l'ambiente di reazione deve mantenere un pH compreso tra 7 e 7,5 [18,19].

Tabella 6: Resa in biogas delle biomasse impiegate per la produzione di biogas [18].

Tipologia di biomassa	Resa in biogas (m ³ /t _{SV})
Deiezioni animali (suini, bovini, avi-cunicoli)	200 - 500
Residui colturali (paglia, collietti di barbabietola)	350 - 400
Scarti organici dell'agro-industria (siero, scarti vegetali, lieviti, fanghi e reflui di distillerie)	400 - 800
Scarti organici di macellazione (grassi, contenuto stomacale ed intestinale, sangue)	550 - 1000
Fanghi di depurazione	250 - 350
Frazione organica dei rifiuti organici	400 - 600
Culture energetiche (mais, sorgo zuccherini, erba)	550 - 750

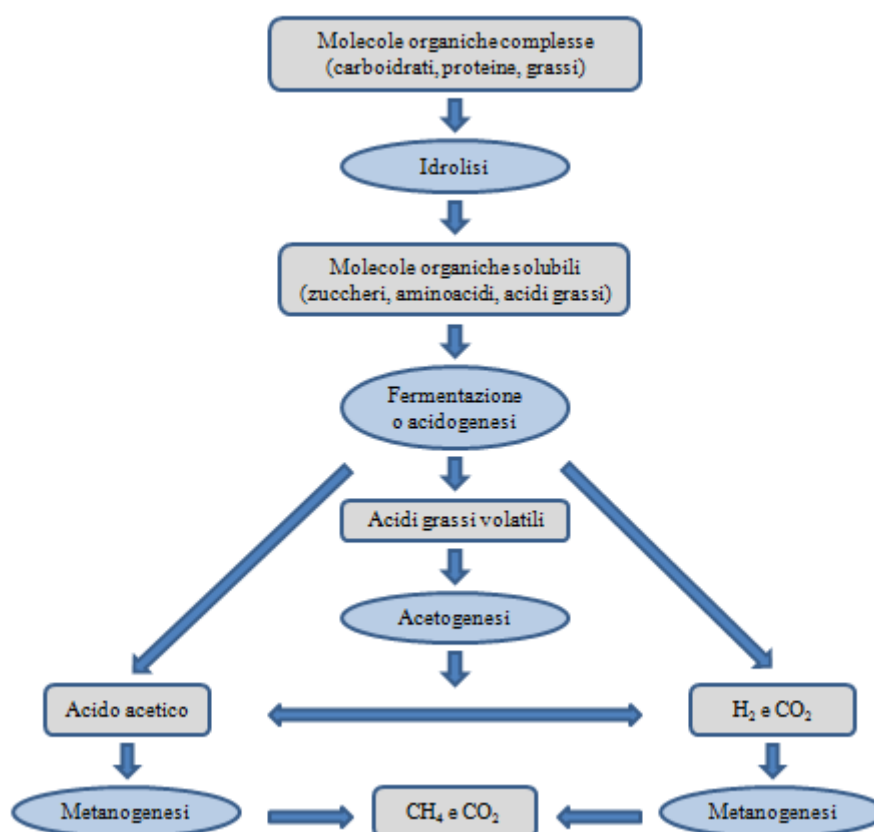


Figura 9: Schema di processo, adattato da [19].

Il biogas è principalmente composto da CH₄ e CO₂ e può essere impiegato, previo trattamento di pulizia, in sistemi di cogenerazione per la produzione combinata

di calore ed energia elettrica. Altro prodotto del processo è il digestato che, in determinate condizioni, può essere impiegato come ammendante in ambito agronomico. In tabella 7 viene illustrata la composizione di biogas ottenuta da prove di laboratorio di tipo batch riguardanti la co-digestione di liquami suini con substrati di origine vegetale, l'esperimento è stato caratterizzato da una temperatura di processo di circa 35°C, un pH di circa 8 e un tempo di ritenzione idraulica di 30 giorni.

Tabella 7: Composizione del biogas ottenuto da liquami suini in co-digestione con substrati vegetali [20].

Substrato	Resa in biogas (m³/kg SV)	Resa in CH₄ (m³/kg SV)	CH₄ (%)	CO₂ (%)
Liquame suino	0,46 ± 0,03	0,33 ± 0,03	71,5 ± 1,2	28,5 ± 1,2
Liquame suino e residui da colza	0,51 ± 0,04	0,34 ± 0,03	65,9 ± 3,2	34,1 ± 3,2
Liquame suino e residui da girasole	0,39 ± 0,03	0,26 ± 0,02	65,0 ± 2,9	35,0 ± 2,9
Liquame suino e residui da mais	0,46 ± 0,02	0,30 ± 0,01	63,1 ± 2,0	36,9 ± 2,0

Fermentazione alcolica

Altro processo biochimico di conversione della biomassa è quello della fermentazione alcolica (figura 10) per la produzione di bioetanolo a partire da biomasse vegetali ricche di amido quali mais, sorgo, grano e orzo e da biomasse zuccherine quali la canna da zucchero, la bietola e taluni frutti [6,21]. In particolare la biomassa viene dapprima polverizzata, successivamente ridotta in una miscela acquosa e quindi addizionata con glucoamilasi in modo da convertire l'amido liquefatto in zuccheri fermentabili da cui ottenere bioetanolo [21].

Il bioetanolo è un combustibile liquido con un potere calorifico inferiore di circa 26,7 MJ/kg e il suo processo di produzione genera, come sottoprodotti, anidride carbonica e residui di distillazione che risultano essere sostanze altamente nutrienti da poter impiegare nella produzione di farine per mangimi animali. Il bioetanolo può essere prodotto a partire anche da biomasse lignocellulosiche quali paglia, stocchi di mais e scarti legnosi. In questo caso è però necessario un pretrattamento di idrolisi mediante l'impiego di acido solforico in modo da ridurre la cellulosa e l'emicellulosa in zuccheri semplici che possano essere aggrediti dai batteri del lievito, avviando in tal modo il processo di fermentazione [6,21,22]. L'uso di biomasse lignocellulosiche produce residui di distillazione caratterizzati dalla presenza di lignina [22]. La tabella 8 riporta la resa di etanolo in riferimento a differenti biomasse [23].

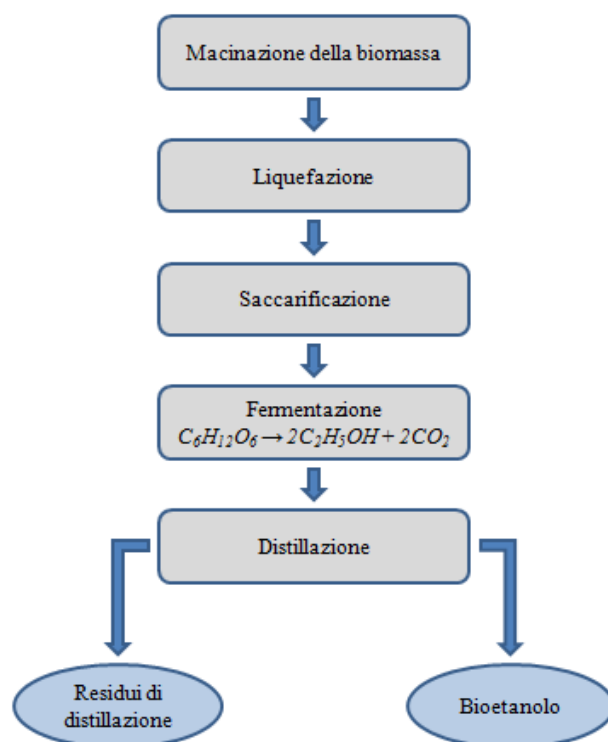


Figura 10: Principali fasi del processo di produzione del bioetanolo [adattato da 6, 21, 22].

Tabella 8: Resa in etanolo di differenti colture e dei relativi residui, su base secca [23].

Biomassa	Sostanza secca (%)	Carboidrati (%)	Resa in etanolo (L/kg _{ss})
Orzo	88,7	67,10	0,41
Paglia di orzo	81,0	70,00	0,31
Mais	86,2	73,70	0,46
Paglia del mais	78,5	58,29	0,29
Avena	89,1	65,60	0,41
Paglia di avena	90,1	59,10	0,26
Riso	88,6	87,50	0,48
Paglia di riso	88,0	49,33	0,28
Sorgo	89,0	71,60	0,44
Paglia di sorgo	88,0	61,00	0,27
Grano	89,1	35,85	0,40
Paglia di grano	90,1	54,00	0,29
Canna da zucchero	26,0	67,00	0,50
Bagassa	71,0	67,15	0,28

Esterificazione degli oli vegetali

Altro combustibile liquido è il biodiesel che si ottiene a partire dall'esterificazione degli oli vegetali. Tale processo (figura 11) si basa sulla reazione di transesterificazione nella quale l'olio vegetale, ottenuto dalla spremitura e/o pressatura dei semi di piante oleaginose quali girasole, colza, soia, palma, jatropha o cocco, viene fatto reagire con alcol metilico, in presenza di opportuni catalizzatori quali idrossido di potassio o soda caustica, riducendo in tal modo i trigliceridi presenti nell'olio in esteri metilici ovvero in biodiesel [21].

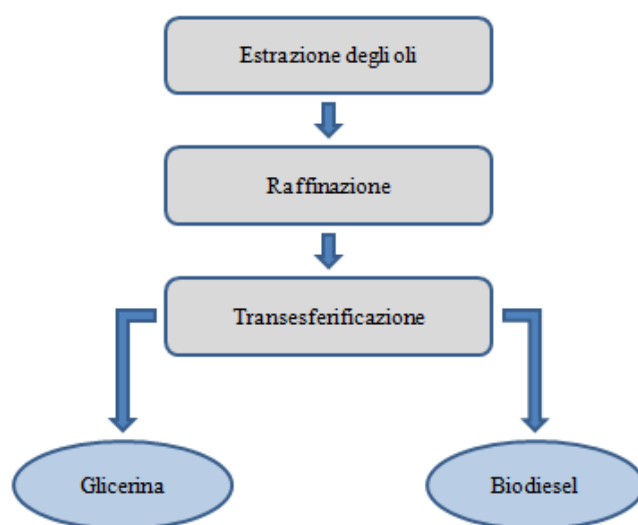


Figura 11: Fasi principali del processo di produzione del biodiesel [adattato da 6,21].

In tabella 9 sono riportate le principali caratteristiche dei biodiesel ottenuti da differenti biomasse vegetali, confrontate con i rispettivi oli vegetali [24].

Tabella 9: Principali caratteristiche di oli vegetali e biodiesel ottenuti da differenti biomasse [24].

Combustibile	Densità (kg/m ³)	Viscosità a circa 27°C (mm ² /s)	Numero di cetano (-)	Potere calorifico (MJ/kg)
Olio da girasole	918	58,5	37,1	39,5
Estere metilico da girasole	878	10,3	45,5	40,6
Olio di semi del cotone	912	50,1	48,1	39,6
Estere metilico da semi del cotone	874	11,1	45,5	40,6
Olio di soia	914	65,4	38,0	39,6
Estere metilico da olio di soia	872	11,1	37,0	39,8
Olio di mais	915	46,3	37,6	37,8
Olio di colza	914	39,2	37,6	37,6

Digestione aerobica

La digestione aerobica, o compostaggio, consiste nella metabolizzazione delle sostanze organiche contenute nella biomassa ad opera di microorganismi che operano in presenza di ossigeno. Tali batteri convertono la biomassa in un prodotto solido noto come digestato, liberando CO_2 e H_2O e producendo al contempo un elevato riscaldamento del substrato. Il calore prodotto può essere trasferito all'esterno mediante opportuni scambiatori di calore, permettendo in tal modo di disporre di un certo quantitativo di energia termica [6,21].

1.4.2 I PROCESSI TERMOCHIMICI

I processi termochimici si basano sull'azione del calore che permette lo sviluppo delle reazioni necessarie alla trasformazione della materia in energia. Nell'ambito di questi processi un ruolo fondamentale lo assume il potere calorifico della biomassa che dipende dal contenuto di umidità, è quindi necessario prevedere, per la biomassa impiegata, un pretrattamento di essiccazione al fine di sfruttare in maniera efficace l'energia chimica in essa contenuta. Le biomasse maggiormente indicate sono la legna ed i suoi scarti di lavorazione quali la segatura e i trucioli, le colture lignocellulosiche quali l'eucalipto, la robinia, il salice e la canna comune, i sottoprodotti colturali di tipo lignocellulosico ovvero paglia di cereali, residui di potatura della vite e dei fruttiferi e scarti di lavorazione tra cui pula, gusci e noccioli [6]. I processi termochimici di riferimento sono la combustione, la pirolisi, la liquefazione e la gassificazione [11]. Quest'ultima sarà affrontata in maniera approfondita nel successivo capitolo.

Combustione

La combustione diretta consiste nell'ossidazione completa della biomassa in H_2O e CO_2 con conseguente rilascio di calore nei fumi di combustione, rendendo in tal modo disponibile energia termica che, attraverso scambiatori di calore, può essere trasferita ad opportuni fluidi quali acqua o oli diatermici, da impiegare nella produzione di energia elettrica. Il processo in esame (figura 12) avviene a temperature comprese tra i 700°C e i 1400°C , all'interno di opportuni forni e in condizioni di eccesso d'aria [6].

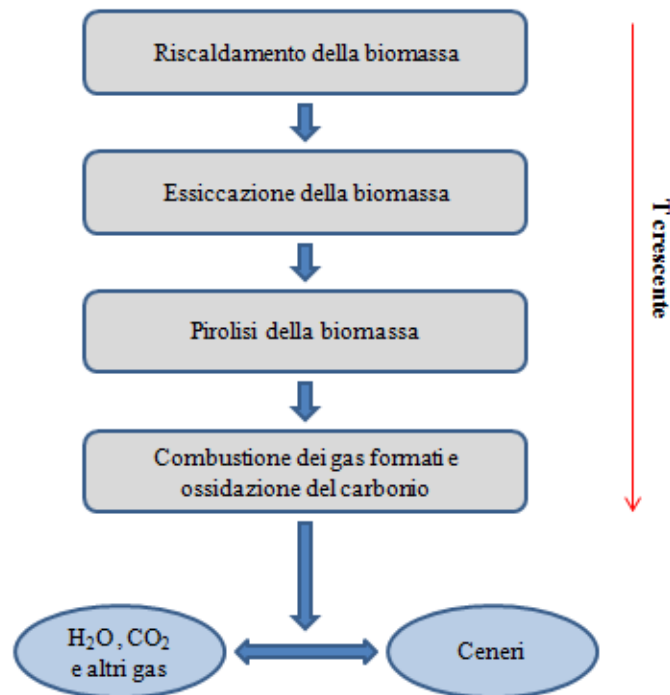


Figura 12: Fasi del processo di combustione diretta [adattato da 6].

Il quantitativo d'aria, la relativa modalità di distribuzione, la portata di biomassa che può essere trattata, dipendono dalla tecnologia di riferimento utilizzata (tabella 10).

Tabella 10: Principali forni per la combustione della biomassa [adattato da 6].

Tecnologia	Caratteristiche
A tamburo rotante	Cilindro rotante attorno al proprio asse, dotato di leggera inclinazione rispetto all'orizzontale (1-3%) per favorire la movimentazione della biomassa. Eccessi d'aria anche superiori al 150%. Capacità di circa 4-5 t/h
Ad aria controllata	Presenza di due camere di combustione per il controllo dell'immissione dell'aria. Difetto d'aria nella prima camera (40-70%) ed eccesso d'aria nella seconda (50-100%). Capacità inferiore a 1 t/h.
A griglia	Presenza di una griglia, fissa o mobile, dove viene disposto il letto di biomassa. Quantitativi d'aria all'incirca stechiometrici introdotti al di sotto della griglia mentre al di sopra viene inviata l'aria necessaria alla combustione e al controllo della temperatura. Capacità sino a 1000 t/giorno
A letto fluido	Combustore di forma cilindrica alimentato con biomassa di pezzatura fino a 50-60 mm e mantenuta in sospensione mediante un flusso d'aria inviato dalla base del cilindro. Eccessi d'aria variabili dal 20% al 70%. Carico del letto da 1 a 5 MW_{th}/m².

Pirolisi

A differenza della combustione, caratterizzata dall'uso di eccessi d'aria rispetto al quantitativo stechiometrico, la pirolisi è un processo nel quale viene fornito calore alla biomassa in assenza di agenti ossidanti o in ridottissima quantità, nel qual caso si parla di parziale gassificazione [25].

A seconda delle temperature raggiunte, delle caratteristiche e della velocità con la quale viene riscaldata la biomassa e del tempo di permanenza dei gas durante il processo si ha una differente ripartizione dei prodotti di processo tra la fase solida, liquida e gassosa. In particolare la maggior produzione di frazione solida o biochar si ottiene a basse temperature e basse velocità di riscaldamento della biomassa, la frazione liquida o bio-olio è favorita anch'essa a basse temperature ma per un'alta velocità di riscaldamento e per brevi tempi di permanenza dei gas mentre la frazione gassosa è preponderante alle alte temperature [25,26].

Tabella 11: Ripartizione dei prodotti in funzione delle condizioni di processo [25,26].

Processo	Condizioni	Frazione liquida (%)	Frazione solida (%)	Frazione gassosa (%)
Pirolisi lenta o carbonizzazione	Temperatura intorno a 400°C e tempi di residenza della biomassa estremamente lungo (>60 s)	30	35	35
Pirolisi intermedia	Temperatura intorno a 500°C e tempi di residenza dei gas caldi moderati (10-20 s)	50	20	30
Pirolisi veloce	Temperatura intorno a 500°C e tempi di residenza dei gas caldi brevi (<2 s)	75	12	13
Gassificazione	Temperatura superiore a 800°C e tempi di residenza dei gas caldi elevati	5	10	85

Il bio-olio, la cui composizione è fortemente influenzata dalle caratteristiche della biomassa impiegata, è caratterizzato dalla presenza di composti organici ossigenati contenenti acidi organici, alcoli, fenoli, carboidrati e oligomeri derivati dalla lignina. La presenza di un importante contenuto d'acqua, variabile dal 20% al 30% in massa nel caso di pirolisi veloce, ne determina un potere calorifico compreso tra 16 MJ/kg e 19 MJ/kg [25,27].

La frazione gassosa è caratterizzata dalla presenza di sostanze combustibili quali idrogeno, monossido di carbonio e composti, a base di carbonio ed idrogeno, tra cui il metano e mostra un potere calorifico intorno ai 6 MJ/kg [27].

La frazione solida ha un potere calorifico variabile dai 18 MJ/kg sino a valori superiori ai 28 MJ/kg, in funzione del tipo di biomassa e delle condizioni del processo di pirolisi. Il residuo solido, caratterizzato da un elevato contenuto in carbonio, può essere impiegato sia in ambito energetico per la produzione di energia sia in ambito agronomico come ammendante per terreni [27,28].

In tabella 12 sono evidenziati gli effetti della variazione della temperatura sul potere calorifico delle frazioni liquida e solida ottenute dalla pirolisi² di biomasse residuali di origine vegetale.

Tabella 12: Contenuto energetico delle frazioni solida e liquida per differenti temperature di pirolisi [28].

Biomassa	T (°C)	Potere calorifico della frazione liquida (MJ/kg)	Potere calorifico dei residui solidi (MJ/kg)
Paglia di riso	400	18,43	20,43
	500	20,43	20,74
	700	5,06	22,48
Bagassa di canna da zucchero	400	3,79	24,57
	500	4,43	24,80
	700	3,72	25,24
Guscio di noce di cocco	400	7,75	26,18
	500	8,99	25,97
	700	10,32	26,89

Liquefazione idrotermica

La liquefazione idrotermica è un processo di conversione della biomassa in bio-olio, in presenza di un solvente, solitamente l'acqua, un alcol o l'acetone, e di catalizzatori tra cui carbonato o idrossido di sodio o potassio, acidi organici ed inorganici, anidride carbonica [29,30]. Tale processo è caratterizzato da temperature che possono variare dai 250°C sino ai 550°C e la migliore resa in bio-olio si ha per valori di temperatura intorno ai 300°C (figura 13).

² Condizioni del processo di pirolisi: granulometria della biomassa < 0,5 mm; tempo di permanenza: 8 min; flusso di azoto: 1000 cm³/min; velocità di riscaldamento: 200°C/min; temperatura di condensazione : -10°C.

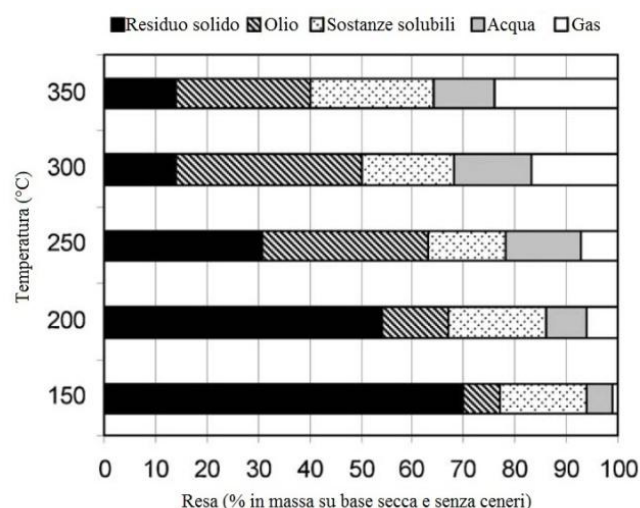


Figura 13: Resa dei prodotti di liquefazione idrotermica di biomassa legnosa al variare della temperatura [30].

Le pressioni di processo sono elevate e variabili dai 5 ai 20 MPa a differenza del processo di pirolisi dove variano da 0,1 a 0,5 MPa. Il bio-olio che si ottiene dal processo di liquefazione idrotermica mostra un potere calorifico variabile tra i 30 e i 36 MJ/kg [29]. La resa di bio-olio dipende, oltre che dalla temperatura e dalla pressione, anche da altri fattori tra cui il tipo di biomassa e di solvente impiegato (tabella 13). Relativamente alle caratteristiche della biomassa, a un maggior contenuto di cellulosa ed emicellulosa corrisponde una maggiore produzione di bio-olio, mentre la lignina mostra maggiore difficoltà ad essere degradata e permane nella frazione solida residua. In merito alla granulometria, la riduzione della dimensione delle particelle di biomassa ne migliora il processo di liquefazione idrotermica [30].

Tabella 13: Effetti di differenti solventi e condizioni operative sulla produzione di bio-olio [30].

Tipo di biomassa	Tipo di solvente	Temperatura (°C)	Resa in bio-olio (%)
Cannuccia di palude	Metanolo	240	39
	Etanolo	243	54
Gambo del verbasco	Metanolo	300	61
	Etanolo	300	43
	Acqua	375	17
Paglia di riso	Etanolo e Acqua	300	38
	2-propanolo e Acqua	300	40
Tutolo di mais	Acqua	302	75

Ulteriori parametri che influenzano il processo in esame sono la velocità di riscaldamento e il tempo di residenza. Elevate velocità di riscaldamento favoriscono la frammentazione della biomassa ed inibiscono la formazione di char a favore di una maggiore produzione di bio-olio. Il tempo di permanenza della biomassa influisce sulla sua conversione e sulla composizione dei prodotti: al ridursi del tempo di permanenza viene favorita la produzione della frazione liquida [30].

CAPITOLO 2 - LA GASSIFICAZIONE DELLA BIOMASSA

2.1 IL PROCESSO DI GASSIFICAZIONE

La gassificazione è un processo termochimico di trasformazione della biomassa, ed in generale un combustibile solido o liquido che, mediante una ossidazione parziale ad elevata temperatura, superiore agli 800°C, viene convertito in un combustibile gassoso noto come syngas e in piccole quantità di residuo solido costituito da char e ceneri [31,32].

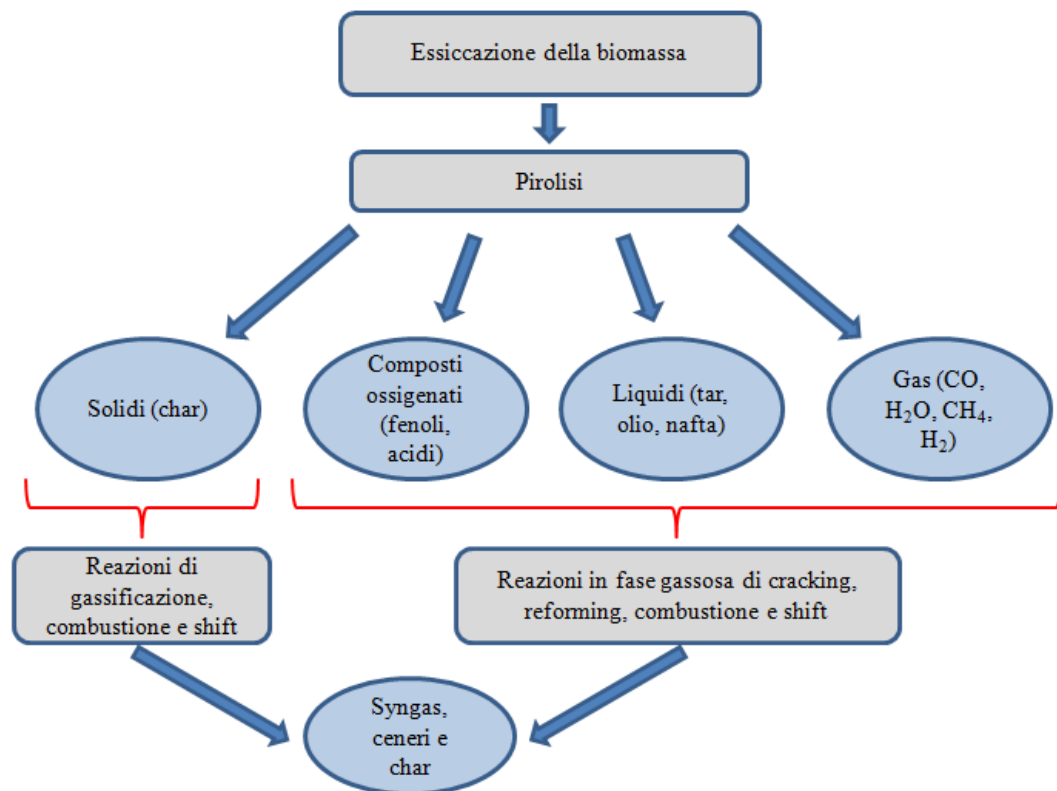


Figura 14: Potenziali percorsi di gassificazione della biomassa [adattato da 11].

In particolare, dal processo di decomposizione termica della biomassa si ottiene un gas caratterizzato dalla presenza di CO, CO₂, N₂ in caso di gassificazione con aria, H₂O, H₂, CH₄, tar³, composti inorganici, char⁴ e ceneri. La composizione del syngas prodotto dipende dalle condizioni termodinamiche del processo di gassificazione, dalla

³Miscela di composti organici, ovvero idrocarburi (C_nH_m) ad alto peso molecolare e condensabili.

⁴Residuo carbonioso costituito principalmente dal carbonio fisso della biomassa, oltre ad una certa quantità di idrocarburi, idrogeno e ossigeno, sostanze volatili e ceneri.

tecnologia di riferimento, a letto fisso, fluido o trascinato, dalle caratteristiche chimico-fisiche della biomassa impiegata e dal tipo agente ossidante o medium utilizzato [33]. I principali passaggi che caratterizzano il processo di gassificazione sono: il preriscaldamento ed essiccazione della biomassa, sino ad una temperatura di 100-200°C; la pirolisi, ovvero la decomposizione termica della biomassa in assenza di ossigeno o aria, sino ad una temperatura di 500°C e mediante la quale si ha produzione di composti quali idrocarburi gassosi, char e tar; l'ossidazione e la riduzione dei prodotti di pirolisi [34,35].

2.1.1 LE REAZIONI DI PROCESSO

Le principali reazioni chimiche del processo di gassificazione (tabella 14) sono quelle associate alle fasi di ossidazione e riduzione, in particolare quelle che coinvolgono il char prodotto durante la pirolisi e caratterizzato da un elevato contenuto in carbonio.

La maggior parte delle reazioni di gassificazione è di natura endotermica ed associata alla fase di riduzione. Durante questa fase le reazioni avvengono in assenza di ossigeno o in condizioni comunque sub stechiometriche e a temperature comprese tra gli 800-1000°C. Tali reazioni sono sostanzialmente quelle che coinvolgono il char prodotto da pirolisi ed in particolare la reazione di Boudouard, di water-gas e di idrogassificazione che, a differenza delle due precedenti, risulta esotermica. In fase gassosa è di particolare importanza la reazione di water gas shift, lievemente esotermica, e che può avvenire, in funzione della temperatura, nella direzione dei prodotti o dei reagenti [11,34].

Il calore necessario alla fase di riduzione e a quelle di essiccazione e di pirolisi, viene fornito dalle reazioni esotermiche associate alla fase di ossidazione, con particolare riferimento a quella di combustione parziale e totale del char con conseguente produzione di CO₂ e a quella di ossidazione dell'idrogeno, contenuto nella biomassa, con conseguente produzione di H₂O [34].

Tabella 14: Reazioni caratteristiche del processo di gassificazione a 25°C[11,34].

Tipo di reazione	Reazione
Reazioni del carbonio	
R1: reazione di Boudouard	$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 172 \text{ kJ/mol}$
R2: reazione water-gas	$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2 + 131 \text{ kJ/mol}$
R3: reazione di idrogassificazione	$C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4 - 75 \text{ kJ/mol}$
R4: reazione di ossidazione parziale	$C + 0,5O_2 \rightarrow CO - 111 \text{ kJ/mol}$
R5 reazione di ossidazione completa	$C + O_2 \rightarrow CO_2 - 394 \text{ kJ/mol}$
Reazioni di ossidazione dei gas	
R6: reazione di ossidazione del monossido di carbonio	$CO + 0,5O_2 \rightarrow CO_2 - 284 \text{ kJ/mol}$
R7: reazione di ossidazione del metano	$CH_4 + 2O_2 \leftrightarrow CO_2 + 2H_2O - 803 \text{ kJ/mol}$
R8: reazione di ossidazione dell'idrogeno	$H_2 + 0,5O_2 \rightarrow H_2O - 242 \text{ kJ/mol}$
Reazione di shift, metanazione e steam reforming	
R9: reazione di water gas shift	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 - 41 \text{ kJ/mol}$
	$2CO + 2H_2 \rightarrow CH_4 + CO_2 - 247 \text{ kJ/mol}$
R10: reazioni di metanazione	$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O - 165 \text{ kJ/mol}$
	$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O - 206 \text{ kJ/mol}$
	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2 + 206 \text{ kJ/mol}$
R12: reazione di steam reforming	$CH_4 + 0,5O_2 \rightarrow CO + 2H_2 - 36 \text{ kJ/mol}$

2.1.2 I PARAMETRI OPERATIVI

Il processo di gassificazione è influenzato da aspetti di natura termodinamica, quali la temperatura e la pressione, dal tipo di agente gassificante in uso e dal suo quantitativo rispetto alla biomassa impiegata e dal tempo di permanenza della stessa biomassa nel reattore di gassificazione [36].

Le condizioni termodinamiche

Le condizioni termodinamiche influiscono sulla cinetica delle reazioni del processo di gassificazione e quindi sulla composizione e sulle caratteristiche del syngas prodotto. In particolare al crescere della temperatura si ha una maggiore efficienza di conversione della biomassa e quindi di produzione di syngas, alla quale è associata una riduzione nella produzione di tar. L'eliminazione dei tar per via termica è nota come *cracking termico* ed avviene a temperature superiori ai 1100°C, attraverso questo processo è possibile convertire i tar in idrocarburi di minor peso molecolare. Per

temperature al di sopra di 750-800°C si ha un incremento della produzione di H_2 ed una riduzione di CH_4 a seguito delle reazioni di steam reforming e water-gas. A temperature superiori agli 850-900°C risultano essere preponderanti le reazioni di steam reforming e di Boudouard, favorendo in tal modo la produzione di CO. In generale l'incremento della temperatura favorisce un syngas con elevato contenuto in CO e H_2 e bassa concentrazione di CO_2 , H_2O e CH_4 [11,35,36]. Al contrario l'incremento della pressione, variabile fino ai 70 bar in funzione della tecnologia impiegata, favorisce quelle reazioni che avvengono con diminuzione del numero di moli, provocando quindi, nel syngas, un aumento del contenuto di CO_2 , H_2O e CH_4 ed una riduzione di quello di CO e H_2 . Relativamente al contenuto di tar, questo diminuisce all'aumentare della pressione [11,36].

Il medium di gassificazione

L'agente gassificante normalmente impiegato nel processo di gassificazione è l'aria, ma è possibile ricorrere anche ad altri medium quali miscele ad alto tenore di ossigeno, vapore o anidride carbonica [34]. Il tipo di medium utilizzato influenza in maniera determinante il potere calorifico del syngas, nel caso di aria si oscilla in un intervallo tra i 4 e i 6 MJ/Nm³, con l'ossigeno è possibile ottenere un gas con potere calorifico tra i 10 e i 15 MJ/Nm³ mentre mediante l'impiego di vapore si può giungere sino ai 20 MJ/Nm³ [37,38]. Da quanto appena scritto si evince che l'uso di aria provoca, rispetto agli altri medium, la produzione di un syngas più povero dal punto di vista energetico, ciò è dovuto sia all'elevato contenuto di azoto che si determina nel syngas prodotto sia in conseguenza dell'avanzamento delle reazioni di ossidazione, avanzamento necessario per portare lo stesso azoto alle temperature di gassificazione [39]. L'uso di ossigeno favorisce la presenza di CO e CO_2 mentre l'impiego di vapore determina un prodotto gassoso caratterizzato da un maggiore rapporto H/C [11].

Il parametro operativo correlato all'uso di aria come agente ossidante è il rapporto di equivalenza (ER) tra la portata d'aria introdotta nel reattore di gassificazione e quella richiesta per la combustione stechiometrica della biomassa impiegata. La portata d'aria in ingresso è strettamente connessa agli altri parametri di processo, da essa infatti dipende il grado di combustione e quindi la temperatura raggiunta durante la gassificazione. Un incremento della portata di aria determina un aumento della temperatura di processo e quindi un maggior livello di conversione della biomassa implicando in tal modo la riduzione del tempo di permanenza del combustibile. Al

contempo, l'elevato grado di combustione conseguente all'aumento della portata d'aria, causa la riduzione del contenuto energetico del syngas prodotto a seguito dell'incremento dell'aliquota di energia che, contenuta nella biomassa, viene consumata per la fase di ossidazione. Il valore di ER influenza in maniera importante la quantità e la qualità del syngas prodotto e, con riferimento alla gassificazione di biomassa, può variare in un intervallo compreso tra 0,2 e 0,4. L'incremento del valore di ER determina una maggiore resa di syngas con un aumento del contenuto di CO₂, H₂O e CH₄ e da una riduzione della concentrazione di CO e H₂ [35,36].

Il parametro operativo connesso all'impiego di vapore è il rapporto (S/B) tra la quantità di vapore introdotta nel reattore e la biomassa. L'uso di vapore come medium provoca l'aumento della pressione parziale di H₂O all'interno della camera di gassificazione favorendo in tal modo le reazioni di water gas, water gas shift e di reforming del metano con conseguente aumento della produzione di H₂, ciò purché si operi a temperature superiori ai 750-800°C. All'aumentare del rapporto S/B si ha un incremento dell'efficienza di conversione della biomassa, una riduzione nella produzione di tar e un syngas caratterizzato da un aumento del contenuto di CO₂, H₂O e H₂ ed una diminuzione della concentrazione di CO e CH₄ [35,36].

L'uso del vapore può essere combinato con quello dell'ossigeno, in tal caso il parametro operativo di riferimento (GR) è dato dalla quantità della miscela gassosa introdotta nel reattore rispetto a quella della biomassa.

In tabella 15 sono mostrati gli effetti dei parametri ER, GR, e S/B, sulle caratteristiche energetiche e composizione del syngas ottenuto dalla gassificazione di cippato di pino in un reattore a letto fluido bollente [40].

Tabella 15: Caratteristiche, su base secca, del syngas prodotto con differenti agenti gassificanti [40].

Parametro	Aria (ER=0,3)	Vapore e O₂ (GR=0,9)	Vapore (S/B=0,9)
H ₂ (% vol.)	8-10	25-30	53-54
CO (% vol.)	16-18	43-47	21-22
PCI (MJ/m ³)	4,5-6,5	12,5-13,0	12,7-13,3

2.1.3 L'INFLUENZA DELLA BIOMASSA

Le proprietà della biomassa influiscono in maniera importante sull'efficacia del processo di gassificazione e sui relativi prodotti. In tal senso sono cruciali sia i

trattamenti adibiti a rendere la biomassa adeguata al processo in termini di granulometria ed umidità sia la tipologia e la composizione della biomassa impiegata [35,36].

L'influenza dell'umidità e della granulometria

La biomassa impiegata nei processi di gassificazione è di norma caratterizzata da un contenuto di umidità inferiore al 15% ed una granulometria variabile, funzione della tecnologia di conversione impiegata, in genere compresa in un intervallo tra 20 e 80 mm. Tenori di umidità superiori al 30% provocano problemi connessi all'avvio del processo oltre a determinare un gas con un basso potere calorifico in relazione al fatto che parte del calore prodotto viene impiegato per l'evaporazione dell'eccessivo tenore di umidità. In particolare un elevato contenuto di umidità riduce la temperatura raggiunta nella zona di ossidazione, causando a sua volta la rottura incompleta degli idrocarburi rilasciati dalla zona di pirolisi. Altresì l'aumento dei livelli di umidità in corrispondenza della presenza di CO nel gas favorisce la produzione di H₂ mediante la reazione di water gas shift e, per idrogenazione diretta, l'incremento del contenuto di CH₄ nel gas. Tuttavia il guadagno in termini di H₂ e CH₄ non compensa la perdita di energia dovuta al minor contenuto di CO e al basso potere calorifico che caratterizzano il syngas ottenuto [37]. Relativamente alla granulometria della biomassa, al diminuire delle dimensioni delle particelle e ad un incremento della loro porosità, e quindi ad una maggiore superficie per unità di massa a disposizione per interagire con l'agente gassificante, si ha una maggiore velocità di trasferimento di calore alla biomassa, una sua maggiore efficienza di gassificazione e quindi di conversione del carbonio. In particolare ad una riduzione delle dimensioni delle particelle è associato un incremento di produzione di gas combustibili quali CH₄ e CO, con conseguente incremento del potere calorifico del syngas prodotto [35,36].

L'influenza della tipologia del combustibile e della composizione della biomassa

I prodotti del processo di gassificazione sono fortemente influenzati dai costituenti della biomassa quali cellulosa, emicellulosa e lignina. Da questo punto di vista la cellulosa e lo xilano, polisaccaride appartenente alla categoria delle emicellulose, mostrano una maggiore efficienza di conversione rispetto alla lignina. In particolare la gassificazione della cellulosa, rispetto a quella dello xilano e della lignina,

produce un syngas con una resa maggiore in termini di CO e CH₄ e minore relativamente a CO₂ e H₂ [35].

Il contenuto di ceneri, che risulta essere di norma molto basso, ha un ruolo determinante nella possibilità di impiego della biomassa stessa, soprattutto in caso di presenza di metalli alcalini come il potassio o alogenuri metallici come il cloro. Tali componenti possono infatti dare luogo, durante il processo, all'interno dei gassificatori, a malfunzionamenti e a fenomeni di corrosione [11]. Di particolare rilievo è la problematica connessa al superamento della temperatura di fusione delle ceneri, intorno ai 1100°C, che si può verificare durante la fase di ossidazione. In tal caso le ceneri, fondendo tra loro, generano agglomerati inerti con dimensioni tali da poter provocare problemi di intasamento nel sistema di gassificazione [37,39].

La tabella seguente indica la composizione tipica di un syngas ottenuto dalla gassificazione con aria di biomassa legnosa avente un tenore idrico intorno al 20%, in un reattore di tipo downdraft.

Tabella 16: Composizione del syngas ottenuto dalla gassificazione di biomassa legnosa [34].

Parametro	H ₂ (% vol.)	CO ₂ (% vol.)	CH ₄ (% vol.)	CO (% vol.)	N ₂ (% vol.)	PCI (MJ/Nm ³)
Valore	12 – 20	9 – 15	2 – 3	17 – 22	50 – 54	5,0 – 5,9

Altre caratteristiche fondamentali della biomassa sono il contenuto di materia volatile e di carbonio fisso che rappresentano due indicatori della facilità con cui la biomassa può essere gassificata. In particolar modo ad un elevato contenuto di materia volatile è associata una maggiore reattività del combustibile ovvero una sua maggiore facilità di conversione allo stato gassoso e minore produzione di char. Il char che si ottiene dopo la fase di pirolisi è in gran parte costituito dal carbonio fisso del combustibile di partenza e, nel caso si tratti di biomassa legnosa, risulta essere più poroso e reattivo se confrontato con quello dei carboni. In particolare (figura 15) la reattività del char da biomassa confrontato con quello di torba, aumenta con il livello di conversione della biomassa e tale comportamento può essere attribuito all'attività catalitica dei metalli alcalini costituenti il char da biomassa [11].

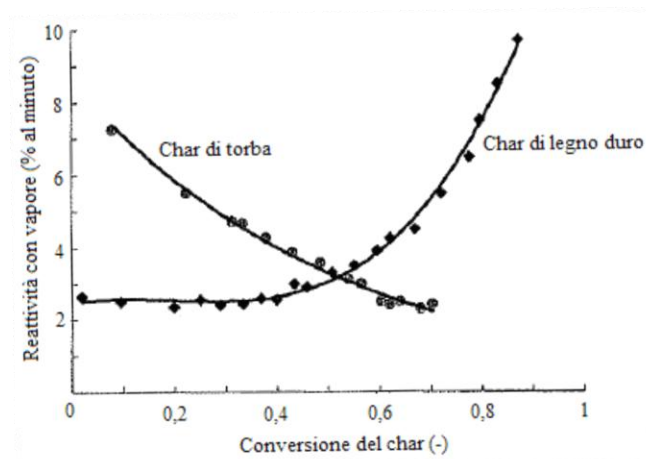


Figura 15: Reattività del char di torba e di legno duro al variare del livello di conversione [11].

2.1.4 I CATALIZZATORI DI PROCESSO

L'uso di catalizzatori, nel processo di gassificazione, è principalmente legato alla rimozione del tar e alla riduzione del metano a vantaggio di un syngas ricco in CO e H₂. Il loro impiego può avvenire, nel caso di un letto fluido, come catalizzatori primari ovvero direttamente nel reattore di gassificazione, o come catalizzatori secondari in condizioni di post-gassificazione all'interno di un reattore secondario. Nel primo caso si ha una maggiore efficacia per quanto riguarda la rimozione del tar rispetto alla riduzione del metano mentre la seconda opzione ha il vantaggio di non dipendere dalle condizioni operative del reattore di gassificazione. I principali catalizzatori impiegati per il reforming del metano sono a base di metalli alcalini o di nichel mentre nel caso del tar possono essere impiegati anche catalizzatori a base di dolomite o olivina [41,42].

La dolomite (MgCO₃, CaCO₃) è estremamente efficace per il reforming del tar. Può essere impiegata sia come catalizzatore primario che secondario, le migliori prestazioni si hanno in caso di impiego di dolomite calcinata in un reattore secondario con temperature superiori agli 800°C e anidride carbonica quale medium. In particolare a 800°C e con l'impiego di CO₂ l'efficienza di conversione del naftalene giunge sino al 96% mentre con l'uso di vapore d'acqua in luogo dell'anidride carbonica si raggiungono efficienze minori, sino al 79% [42].

L'olivina (MgSiO₄, FeSiO₄) ha proprietà catalitiche efficaci quanto la dolomite calcinata nell'ambito della rimozione dei tar ed è spesso impiegata direttamente nei

reattori di gassificazione a letto fluido come catalizzatore primario. I metalli alcalini (K_2CO_3 , Na_2CO_3) sono di norma impiegati come catalizzatori primari e, a differenza della dolomite, sono efficaci sia per il reforming dei tar che del metano, mostrano però una maggiore difficoltà di recupero e possono generare problemi connessi alla formazione di agglomerati. In tabella 17 viene evidenziata l'influenza che l'uso di carbonato di potassio determina sulla composizione del syngas ottenuto a seguito della gassificazione di biomassa legnosa mediante vapore, con rapporto S/B pari ad uno, effettuata a pressione atmosferica e alla temperatura di 750°C [42].

Tabella 17: Effetti dell'impiego di K_2CO_3 come catalizzatore primario sulla composizione del syngas [42].

Elemento (% vol.)	Senza catalizzatore	Con K_2CO_3 (pari al 17% in massa)
H ₂	42,7	52,4
CO	24,6	21,8
CH ₄	8,7	3,2
CO ₂	21,6	21,4
C ₂₊	2,4	1,2

I catalizzatori a base di nichel sono efficaci sia per la rimozione del tar che del metano presenti nel syngas, vengono impiegati come catalizzatori secondari a temperature intorno ai 780°C ma hanno la problematica connessa al fatto che tendono a disattivarsi in presenza di depositi di carbonio [41,42]. Relativamente al reforming del metano mediante anidride carbonica, l'uso di catalizzatori composti da carburo di silicio e nichel (Ni/SiC)⁵ hanno mostrato, ad una temperatura di funzionamento di circa 800°C, un'efficienza di conversione della CO₂ e del CH₄ pari rispettivamente al 96% e al 94% [41]. La temperatura alla quale opera il catalizzatore è un parametro che influenza in maniera determinante le caratteristiche del gas, ciò si evince dalla tabella seguente dove è possibile apprezzare la variazione della composizione del syngas, ottenuto dalla gassificazione di biomassa mediante vapore, ad opera dell'impiego del catalizzatore Harshaw 3266 a base di nichel e testato a differenti temperature [42].

Tabella 18: Influenza della temperatura sull'attività del catalizzatore Harshaw 3266 a base di nichel [42].

Temperatura (°C)		Composizione syngas (% vol.)					
Gassificazione	Catalizzatore	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂₊	
560 – 540	550 – 560	29,5	10,8	25,5	34,3	0,1	
740 – 770	740 – 760	53,1	28,3	3,1	15,5	0,1	

⁵ Il catalizzatore in questione ha un contenuto di nichel pari al 7% in massa.

Per avere migliori prestazioni in termini di reforming del tar e del metano è possibile intervenire con più tipologie di catalizzatori in maniera combinata, di particolare efficacia è l'impiego di dolomite o alcali come catalizzatori primari integrati con catalizzatori secondari a base di nichel [41,42].

2.2 I SISTEMI DI GASSIFICAZIONE

I sistemi di gassificazione sono classificati in funzione del loro assetto fluidodinamico ovvero in base alla modalità di contatto gas-solido. In tal senso esistono tre differenti tecnologie di gassificazione: a letto fisso, a letto fluido e a letto trascinato ognuna delle quali differisce dall'altra in relazione al tipo di alimentazione e granulometria del combustibile, alle condizioni termodinamiche e al medium impiegato oltre che al possibile campo di applicazione [11,36].

Tabella 19: Caratteristiche delle differenti tecnologie di gassificazione [adattato da 11, 34, 36, 40].

Parametro	Letti fissi	Letti fluidi	Letti trascinati
Granulometria combustibile (mm)	5 - 50	3 - 4	0,05 – 0,1
Tolleranza materiali fini	Scarsa	Buona	Ottima
Tolleranza materiali a grana grossa	Ottima	Buona	Scarsa
Alimentazione	Secca	Secca	Secca/slurry ⁶
Tipo di combustibile	Carbone di basso rango ⁷ e biomassa	Carbone di basso rango e biomassa	Ogni tipo di carbone, non adatto alle biomasse
Tempo di residenza	Da qualche decina di minuti all'ora	Qualche decina di minuti	Qualche secondo
Tipo di ossidante	Aria/ossigeno	Aria/ossigeno	Ossigeno
Tipo di moderatore ⁸	Vapore	Vapore	Acqua/vapore
T gas in uscita (°C)	450 – 650 ⁹	800 - 1000	1200 - 2000
Contenuto di tar nel gas (g/Nm ³)	Fino a 150	10-30	Sostanzialmente assente
Tipo di ceneri	Secche/fuse	Secche	Fuse
Campo di applicazione (MW _{th})	0,01 - 10	5 - 100	> 50

⁶ Miscela di carbone, acqua e opportuni agenti chimici fluidificanti.

⁷ Grado di maturazione del carbone: i carboni di basso rango sono quelli di recente formazione e, rispetto a quelli di alto rango, mostrano un'elevata umidità e un minor contenuto di carbonio.

⁸ Elemento di controllo della temperatura di processo.

⁹ Per particolari tipologie di letto fisso è possibile raggiungere temperature del gas in uscita sino a 1250°C.

La seguente figura permette di apprezzare i flussi di combustibile, medium e syngas, caratteristici delle tre tecnologie proposte, con i rispettivi profili di temperatura all'interno del reattore di gassificazione [39].

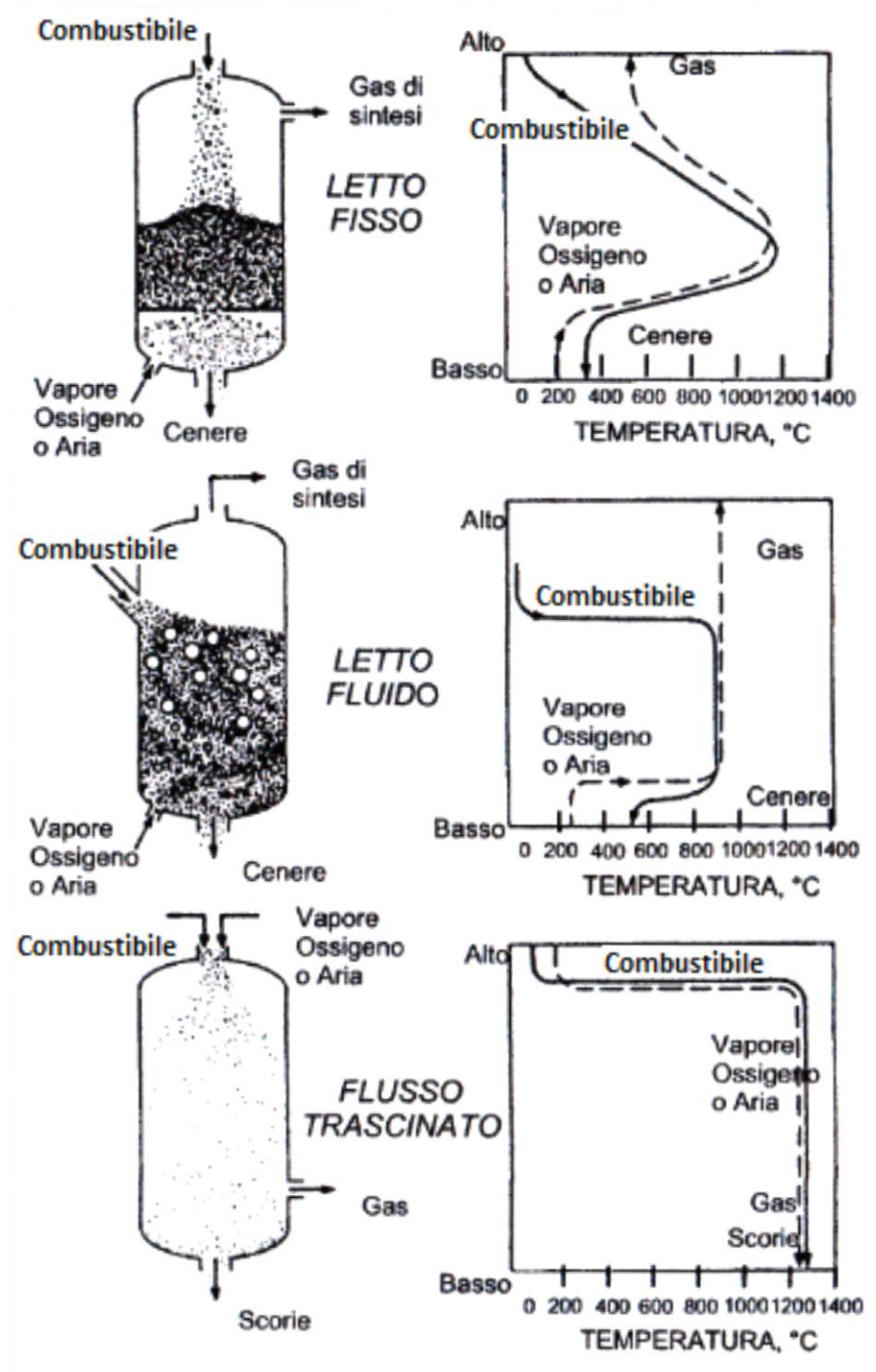


Figura 16: Schema dei flussi di materia e relativi profili di temperatura [39].

Sulla composizione e sul potere calorifico del syngas influiscono una serie di fattori, tra cui il tipo di biomassa e di medium (*vedi par. 2.1.2 e 2.1.3*), e accanto ai quali un ruolo fondamentale viene svolto dalla tecnologia scelta per il processo. La seguente tabella permette di osservare le differenti composizioni del syngas in relazione all'uso di reattori a letto fisso e fluido, abbinati all'impiego di differenti medium [40].

Tabella 20: Composizione del syngas ottenuto da letti fissi e fluidi con l'uso di diversi medium [40].

Tipo di reattore	Medium	H₂	CO	CO₂	CH₄	N₂	U.M.
Letto fisso (downdraft)	Aria	17	21	13	1	48	% vol. su base secca
Letto fisso (downdraft)	Ossigeno	32	48	15	2	3	% vol. su base secca
Letto fisso (updraft)	Aria	11	24	9	3	53	% vol. su base secca
Letto fluido (bollente)	Aria	9	14	20	7	50	% vol. su base secca
Letto fluido (circolante)	Aria	14,1	18,7	14,7	3,5	47,7	% vol. su base secca
Letto fluido (circolante)	Vapore	34,2	27,2	22,7	11,1	4,8	% vol. su base secca
Letto fluido (bollente)	Vapore	52	23	18	7	-	% vol. su base secca

2.2.1 I SISTEMI A LETTO FISSO

I sistemi a letto fisso sono caratterizzati dal fatto che il combustibile, inserito dalla sommità del reattore, fluisce dall'alto verso il basso, sino al raggiungimento di una griglia. Il medium può essere immesso con differenti modalità in funzione delle quali si hanno differenti configurazioni: updraft, downdraft e crossdraft.

Il principale vantaggio di questo tipo di tecnologia è la sua semplicità costruttiva e di gestione oltre ad un'elevata capacità di conversione del carbonio [34]. Tuttavia sia la miscelazione della biomassa che il trasferimento di calore sono abbastanza limitati rendendo, in tal modo, difficoltosa una distribuzione uniforme del combustibile, della temperatura e della composizione del gas, con il rischio di formazione di agglomerati da parte del combustibile [11]. Il funzionamento di questi reattori avviene a pressione atmosferica o lievemente superiore e sono caratterizzati da una bassa velocità del flusso di gas da che ne consegue un basso trasporto di ceneri [34,38].

Tabella 21: Caratteristiche dei gassificatori a letto fisso ad aria e alimentati con biomassa legnosa [11]

Parametro	Updraft	Downdraft	Crossdraft
Granulometria combustibile (mm)	5 - 50	3 - 4	0,05 – 0,1
Tenore idrico massimo (%)	60	25	20
T gas in uscita (°C)	200 - 400	700	1250
Contenuto di tar nel gas (g/Nm ³)	30 - 150	0,015 - 3	0,01 - 0,1

Nei gassificatori di tipo updraft (figura 17) il medium impiegato, aria, ossigeno o vapore, si muove in controcorrente, dal basso verso l'alto, rispetto al combustibile. In particolare il syngas fuoriesce dalla parte alta del reattore mentre il medium entra dalla parte bassa, al di sotto di una griglia, venendo in tal modo a contatto con il letto incandescente delle ceneri. In funzione delle temperature raggiunte nella zona di combustione che possono variare dai 1200°C sino ai 1800°C, le ceneri prodotte possono essere secche o fuse [11].

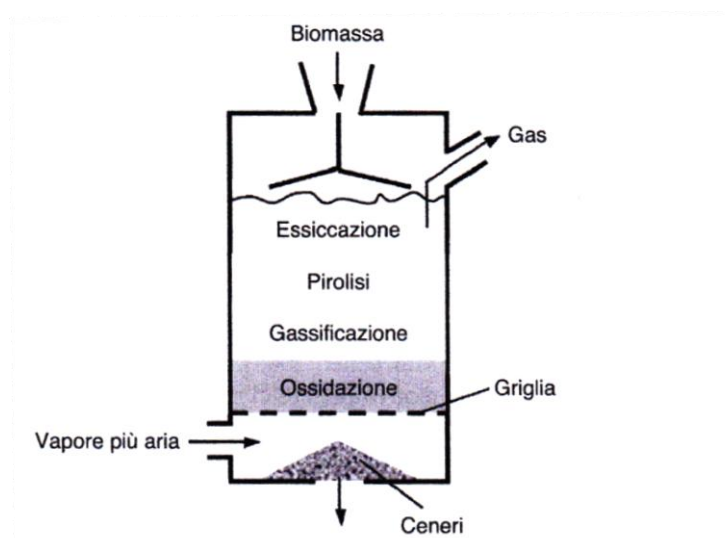


Figura 17: Schema di un gassificatore updraft [11].

A differenza dei precedenti, i gassificatori downdraft (figura 18) sono reattori equicorrenti. Il medium impiegato è di norma aria e viene introdotto mediante opportuni ugelli, all'interno del letto, ad una certa altezza al di sotto del punto di introduzione della biomassa, superiormente alla zona di combustione caratterizzata da temperature comprese tra i 1200°C e i 1400°C. Il gas prodotto fluisce verso il basso e fuoriesce dopo aver attraversato il letto di ceneri calde, ovvero una zona a temperatura tale da disporre

di condizioni favorevoli per il cracking termico, ottenendo quindi un syngas con un ridotto contenuto di tar [11].

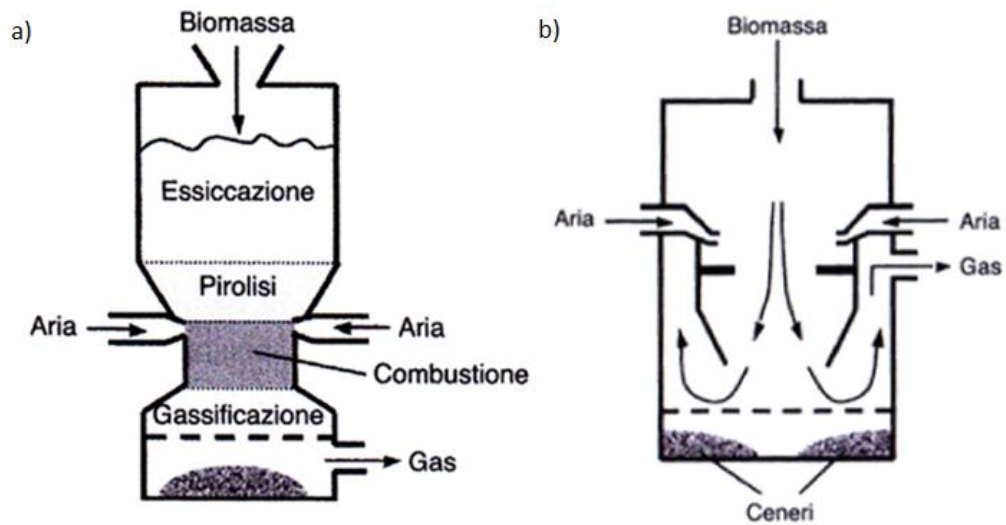


Figura 18: Schema di un gassificatore downdraft con reattore a gola (a) e di tipo Imbert (b) [11].

I gassificatori crossdraft (figura 19) sono del tipo equicorrente con l'aria immessa lateralmente mediante un apposito ugello posto al di sopra della griglia.

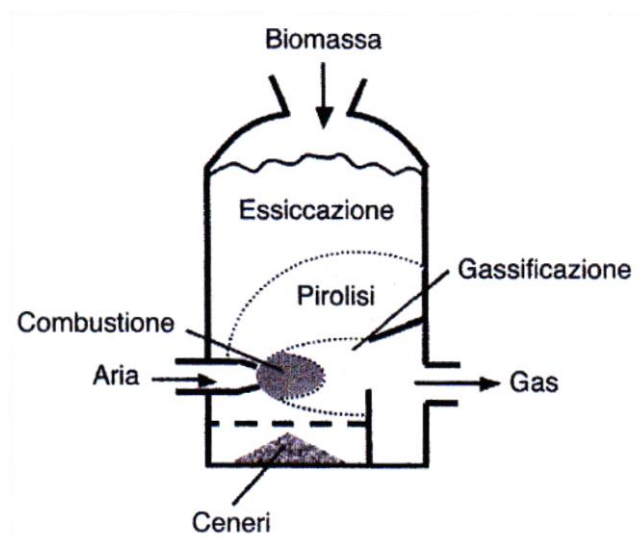


Figura 19: Schema di un gassificatore crossdraft [11].

Di fronte all'ugello si genera la zona di combustione con temperature superiori ai 1500°C. Il syngas viene prelevato lateralmente, in posizione opposta al punto di ingresso dell'aria, ed è caratterizzato da un limitato contenuto di tar [11].

2.2.2 I SISTEMI A LETTO FLUIDO

La peculiarità di questi sistemi consiste nel cosiddetto letto fluido ovvero nella presenza di uno strato di solidi granulari, di norma sabbia, che, per contatto, riscaldano rapidamente, fino alla temperatura del letto, le particelle di combustibile introdotte e mantenute in sospensione per mezzo del flusso dell'agente gassificante immesso ad una appropriata velocità detta di fluidizzazione. I gassificatori a letto fluido sono caratterizzati da un eccellente grado di miscelazione gas-solidi e da un'elevata inerzia termica del letto, fattori che rendono questa tecnologia abbastanza indifferente alla qualità del combustibile impiegato, inoltre l'uniformità della temperatura riduce il rischio di agglomerazione del combustibile. Tali sistemi operano in un intervallo di temperature comprese tra gli 800°C e i 1000°C, evitando in tal modo il fenomeno di fusione e agglomerazione delle ceneri ma hanno la problematica connessa alla produzione di un syngas con elevato contenuto di particolato. Le pressioni di funzionamento possono variare da quella atmosferica fino ai 30 bar [11,34,36].

Nei gassificatori a letto fluido bollente (figura 20) il combustibile viene introdotto dalla sommità o lateralmente mentre il medium, che può essere aria, ossigeno, vapore o loro miscuglio, viene introdotto dal fondo del reattore, attraverso una griglia, generando bolle che fluidizzano il letto mediante un flusso a pistone. La velocità di fluidizzazione varia in un intervallo compreso tra 0,5 e 1 m/s e determina un limitato asporto di materiale solido che viene comunque recuperato per mezzo di un ciclone [11].

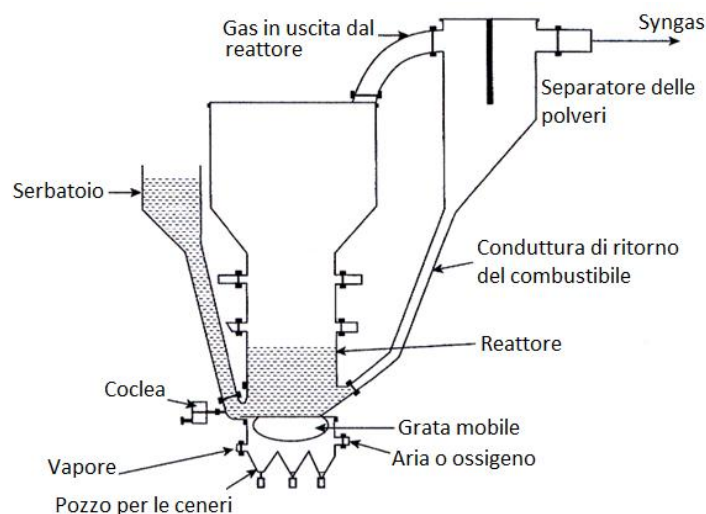


Figura 20: Schema del gassificatore Winkler a letto fluido bollente [11].

I letti fluidi circolanti, a differenza dei precedenti, sono caratterizzati da una maggiore velocità di fluidizzazione, variabile tra i 3,5 e i 5,5 m/s e che determina un continuo riciclo di materiale solido, un'intensa miscelazione gas-solidi ed un maggiore tempo di residenza delle particelle di biomassa all'interno del reattore. In particolare il gas e il materiale solido in uscita dal reattore (figura 21) attraversano un ciclone dal quale, mediante una condotta di ritorno, i solidi vengono catturati e rimessi in circolo alla base del reattore [11].

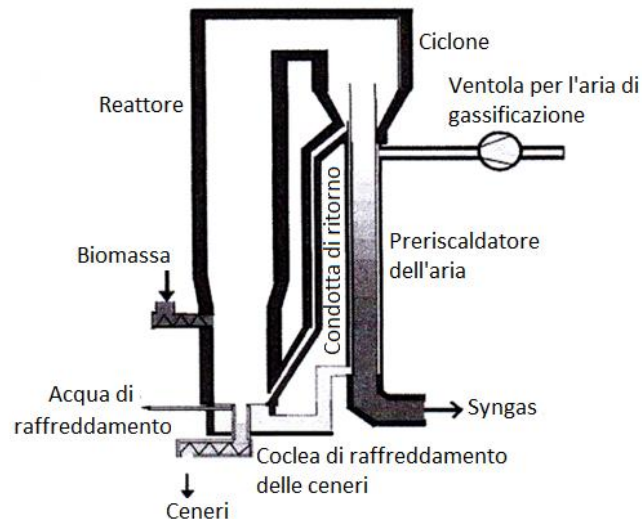


Figura 21: Schema di un gassificatore a letto fluido circolante [11].

Di particolare interesse è il sistema a doppio letto fluido, a circolazione esterna o interna (figura 22), che permette di ovviare al problema connesso all'impiego di aria come medium e la conseguente diluizione del syngas con l'azoto.

La configurazione a circolazione esterna prevede di separare il reattore di combustione da quello di gassificazione. In particolare il reattore a letto fluido circolante funge da combustore ed è alimentato da aria e dal char e tar provenienti dal reattore a letto fluido bollente che funge da gassificatore. L'energia termica necessaria allo svolgimento del processo di gassificazione viene fornita dal flusso di materiale inerte che, contenuto nel reattore di combustione, viene riscaldato e quindi raccolto ed inviato, per mezzo di un ciclone, al reattore a letto fluido bollente.

La configurazione a circolazione interna prevede un unico reattore a letto fluido diviso in due camere comunicanti mediante una finestra posta sul basso. Le camere, essendo fluidizzate a velocità differenti, hanno densità diverse e, poiché è identica l'altezza dei letti, è differente la pressione idrostatica sul fondo con la conseguenza di

generare un flusso continuo della biomassa e del materiale inerte dalla camera a maggiore densità verso quella a minore densità. Tale configurazione permette di aumentare il tempo di residenza dei solidi nel letto oltre a garantire una distribuzione uniforme delle particelle di biomassa all'interno del reattore ottenendo, in tal modo, una maggiore resa di gassificazione ed una minore concentrazione di solidi fini nel syngas.

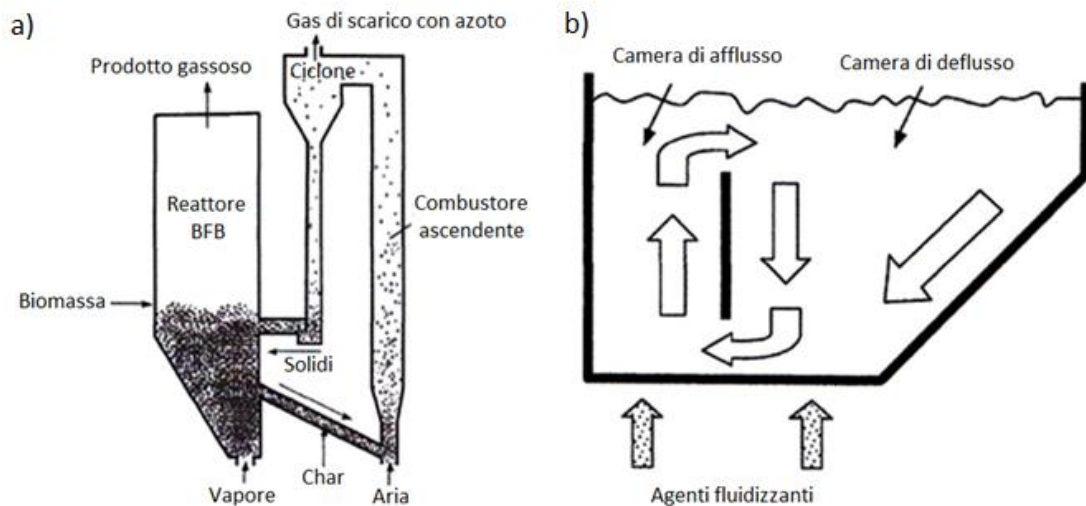


Figura 22: Schema di un gassificatore a letto fluido con circolazione esterna (a) e interna (b) [11].

2.2.3 I SISTEMI A LETTO TRASCINATO

La tecnologia dei sistemi a letto trascinato è difficilmente applicabile alle biomasse in quanto, dato il breve tempo di residenza del combustibile, questo deve essere polverizzato al fine di un suo efficace impiego e la polverizzazione di particelle fibrose, quali sono quelle delle biomasse vegetali, è un procedimento difficoltoso. A ciò va aggiunta la problematica connessa al fatto che le ceneri della biomassa, una volta fuse a causa dell'elevata temperatura di processo, mostrano un'elevata aggressività nei confronti del rivestimento refrattario del gassificatore.

I sistemi a letto trascinato sono caratterizzati da pressioni di funzionamento comprese tra i 20 e i 70 bar mentre le temperature, generalmente superiori ai 1000°C, possono giungere sino ai 2500°C, permettendo di ottenere un gas privo di tar e con una concentrazione di metano molto bassa. Questa tecnologia è anche caratterizzata da tassi di conversione del carbonio estremamente elevati [11].

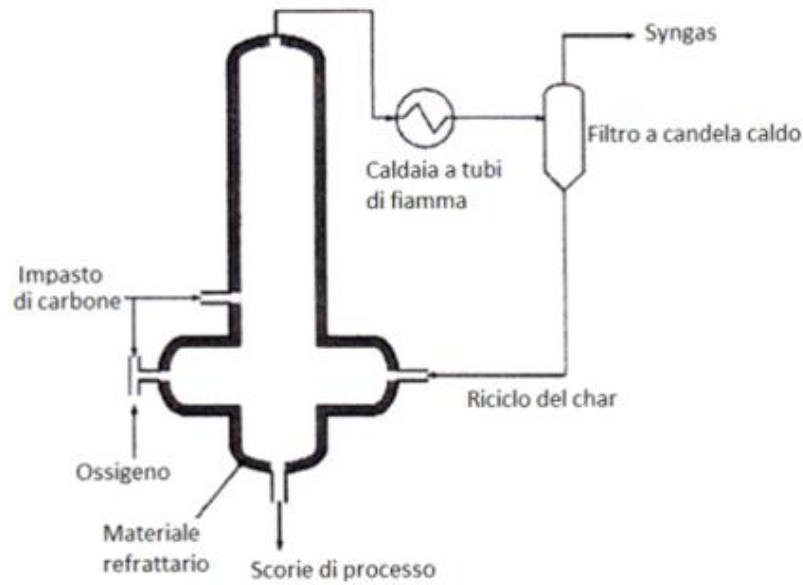


Figura 23: Schema di un gassificatore a flusso trascinato di tipo side-fed [11].

I gassificatori a flusso trascinato sono reattori cilindrici equicorrenti dove il combustibile polverizzato viene trascinato dal medium all'interno del reattore. Sono possibili due configurazioni: top-fed con flusso verso il basso e side-fed (figura 23) con flusso verso l'alto. Nella prima configurazione il combustibile polverizzato e gli agenti gassificanti sono introdotti, attraverso un ugello, dalla parte alta del reattore mentre il prelievo del gas avviene lateralmente, dalla parte bassa del reattore. Nel secondo caso il combustibile polverizzato e gli agenti gassificanti sono iniettati mediante ugelli orizzontali posti nella sezione inferiore del reattore mentre il gas viene prelevato dalla parte alta.

2.3 I TRATTAMENTI DI PULIZIA E GLI USI DEL SYNGAS

Il syngas, ottenuto dal processo di gassificazione, necessita di opportuni trattamenti di pulizia e di condizionamento ai fini del suo efficace e corretto utilizzo nelle tecnologie predisposte per la produzione di energia elettrica e calore quali motori a combustione interna, turbine a gas, celle a combustibile o come materia prima per la sintesi di combustibili liquidi e sostanze chimiche [35, 36, 43].

2.3.1 I SISTEMI DI PULIZIA DEL SYNGAS

I principali trattamenti di pulizia del syngas riguardano la rimozione del particolato e del tar, quest'ultima facilitata dall'impiego di opportuni catalizzatori (*vedi par. 2.1.4*), oltre che di composti indesiderati quali quelli alcalini e quelli contenenti azoto e zolfo [35,36]. Relativamente ai composti azotati, l'azoto costituente la biomassa provoca la presenza, nel gas, di ammoniaca e azoto molecolare mentre lo zolfo porta alla formazione di acido solfidrico e biossido di zolfo. Tuttavia è da sottolineare il fatto che il contenuto di zolfo nelle biomasse è di norma trascurabile [36]. In tabella 22 sono riportate le caratteristiche dei sistemi di rimozione del particolato, attualmente presenti in commercio, con particolare riferimento alle efficienze di rimozione in relazione alle diverse granulometrie (d_p).

Tabella 22: Principali caratteristiche dei sistemi di rimozione delle particelle solide [36].

Tecnologia	Campo di applicazione (μm)	Efficienza di rimozione (%)	T massima ($^{\circ}\text{C}$)
Cycloni	> 10	80% per $d_p < 20 \mu\text{m}$ 95% per $d_p > 50 \mu\text{m}$	1000
Filtri a manica	$> 0,5$	95-99% per $d_p < 5 \mu\text{m}$	250
Torri di lavaggio	> 3	50% per $d_p < 3 \mu\text{m}$ 98% per $d_p > 5 \mu\text{m}$	500
Scrubber Venturi	$> 0,3$	90-99% per $d_p < 5 \mu\text{m}$	250
ESP	$> 0,001$	80-99% per ogni d_p	500

I sistemi di maggiore efficacia sono i filtri elettrostatici (ESP) che mostrano un'elevata efficienza di rimozione per ogni granulometria ma il loro elevato costo iniziale e di gestione ne precludono l'uso solo in impianti di gassificazione di grande taglia. Relativamente ai filtri a manica, questi hanno la problematica connessa al fatto che sono sensibili a gas aggressivi e all'umidità oltre ad essere soggetti al rischio di intasamento e di incendio. Quindi, nell'ambito dei processi di gassificazione, i sistemi di pulizia del syngas maggiormente usati sono i cycloni e i precipitatori ad umido (figura 24).

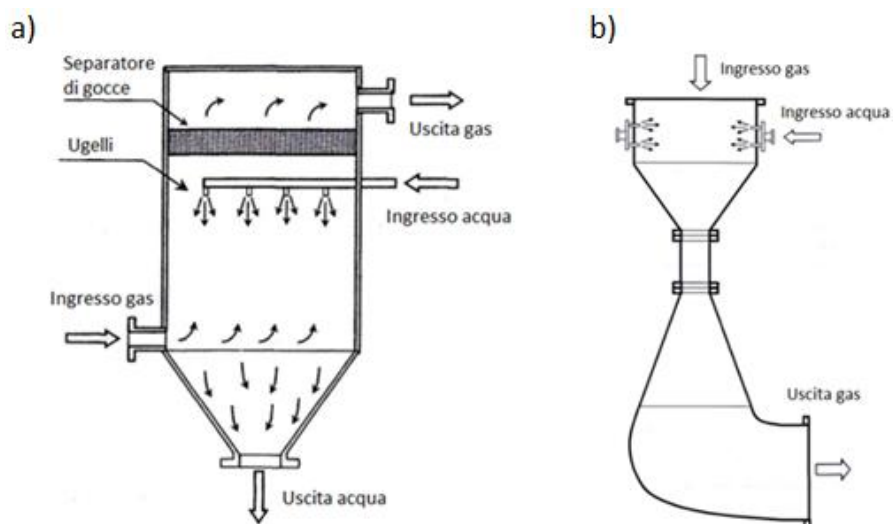


Figura 24: Schema di una torre di lavaggio (a) e di uno scrubber Venturi (b) [36].

I cicloni vengono impiegati per la rimozione delle particelle grossolane dal syngas ad alta temperatura in modo da ridurre il carico inquinante della miscela gassosa, rendendone più efficace la successiva fase di filtraggio realizzata, a temperature minori, dai precipitatori ad umido. I precipitatori ad umido sono impiegati per la rimozione della frazione fine e degli altri composti indesiderati tra cui il tar, i metalli alcalini e i composti gassosi solubili in acqua quali l'ammoniaca. La rimozione dei composti dello zolfo può avvenire anch'essa mediante i precipitatori ad umido con l'ausilio di opportuni sorbenti a base di calcio quali carbonato di calcio, ossido di calcio o dolomite, o sorbenti a base di magnesio, potassio o sodio.

La possibilità di realizzare l'intero trattamento di pulizia del syngas ad alta temperatura, senza quindi doverne effettuare il raffreddamento, può essere attuato ricorrendo all'impiego di filtri costituiti da materiali ceramici porosi in grado di operare sino a 950°C e caratterizzati da un'efficienza di rimozione delle polveri superiore al 99%. Per la rimozione dei composti dello zolfo possono essere impiegati sorbenti a base di ossidi metallici quali ossidi di zinco e di ferro, in grado di operare con temperature superiori ai 600°C e con efficienze di rimozione sino al 97%. La rimozione dell'ammoniaca ad alta temperatura può essere attuata mediante l'uso di catalizzatori a base di ferro o nichel o mediante l'uso della dolomite [35,36].

2.3.2 LE APPLICAZIONI DEL SYNGAS

Il syngas può essere impiegato per la produzione combinata di energia elettrica e calore (CHP), per la produzione di miscele ad alto tenore di idrogeno o per la sintesi di sostanze quali idrocarburi e metanolo [35,43].

Produzione di energia elettrica e calore

Il gas derivante dalla gassificazione della biomassa con aria, dato il suo basso contenuto energetico, può essere impiegato direttamente in combustori per la produzione di energia termica da poter utilizzare nella generazione di vapore e quindi di energia elettrica mediante turbine a vapore. Syngas con maggiore contenuto energetico, ottenuto impiegando altri tipi di medium e caratterizzato da una sostanziale assenza di catrami e polveri, può invece essere utilizzato efficacemente nei motori a gas.

Il syngas può essere impiegato anche come combustibile all'interno di cicli combinati. Un sistema basato sulla gassificazione della biomassa, integrata in un ciclo combinato (BIGCC), comporta la combustione del syngas caldo all'interno di una turbina a gas, generando in tal modo energia elettrica e fumi di scarico caldi la cui energia termica viene recuperata per produrre vapore e quindi energia elettrica supplementare tramite una turbina a vapore. Il rendimento complessivo di un sistema BIGCC è di circa l'83% mentre quello associato alla sola produzione di energia elettrica è pari a circa il 33%.

Il syngas può essere utilizzato anche in celle a combustibile a carbonati fusi (MCFC) o a ossidi solidi (SOFCs) in assetto cogenerativo. Le MCFC permettono di raggiungere rendimenti di produzione dell'energia elettrica anche superiori al 50% mentre le SOFCs mostrano rendimenti elettrici intorno al 46%. Tali sistemi necessitano di un combustibile ad alto tenore di idrogeno anche se le SOFCs, più tolleranti alle impurità, possono operare con una miscela di idrogeno e monossido di carbonio. L'uso di celle a combustibile in luogo di motori a combustione interna è motivato dal fatto che queste mostrano efficienze superiori, arrivando sino al 60%, mentre nei motori a combustione interna si hanno efficienze che variano tra il 20% e il 38% [35,43].

Produzione di idrogeno

La produzione di idrogeno si ottiene dalla conversione del metano e monossido di carbonio, presenti nel syngas, in idrogeno per mezzo delle reazioni di water-gas e di

reforming del metano (vedi par. 2.1.1 e 2.1.4). L'importanza della produzione di idrogeno è connessa al suo uso, non solo come fonte energetica per le celle a combustibile, ma anche per la sintesi di sostanze quali l'ammoniaca, prodotti petroliferi e metanolo. Per la produzione di una miscela ad alto tenore di idrogeno è necessaria la rimozione dell'anidride carbonica che può essere effettuata direttamente nel reattore di gassificazione o a valle di esso, agendo sul flusso di gas. In entrambi i casi si impiega l'ossido di calcio come elemento adsorbente della CO₂ che permette di convertire l'anidride carbonica in carbonato di calcio, rimuovendola in tal modo dal syngas [35,43].

Produzione di idrocarburi, metanolo e dimetiletere

Un syngas ricco in monossido di carbonio e idrogeno può essere impiegato per la produzione di combustibili liquidi a base di idrocarburi attraverso la reazione di Fischer-Tropsch (FT). L'ambiente di reazione richiede temperature comprese tra 180°C e 250°C, ciò permette di evitare il ricorso alla pulizia del syngas ad alta temperatura, più complessa di quella a freddo comunemente impiegata. La reazione di Fischer-Tropsch è estremamente sensibile nei confronti del rapporto H₂/CO che deve essere intorno a 2/1 oltre che alla presenza, nel syngas, di CO₂ e contaminanti quali H₂S. Il syngas può essere impiegato anche per la sintesi del metanolo e del dimetiletere (DME). In particolare il metanolo può essere ottenuto mediante idrogenazione della CO o CO₂ mentre il dimetiletere si ottiene a partire dalla disidratazione del metanolo prodotto [43].

In tale ambito la rimozione dei composti dello zolfo è di particolare importanza data la loro capacità sia di inibire i catalizzatori impiegati per lo sviluppo della reazione di Fischer-Tropsch e per la rimozione del tar sia di ostacolare l'utilizzazione del syngas nella sintesi del metanolo o per il suo uso in celle a combustibile [35].

Tabella 23: Reazioni di sintesi degli idrocarburi, del metanolo e del dimetiletere [35,43].

Prodotto	Reazione	Catalizzatori
Metano, benzine, diesel, nafta, kerosene	$CO + 2H_2 \rightarrow -CH_2- + H_2O$	A base di cobalto, ferro o rutenio
Metanolo	$CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$	A base di rame, ossido di zinco e allumina
	$CO_2 + 3H_2 \rightarrow CH_3OH + H_2O$	
Dimetiletere	$2CH_3OH \rightarrow C_2H_6O + H_2O$	

Il syngas può essere anche convertito biologicamente in prodotti quali acidi organici, alcoli, come butanolo e etanolo, e poliesteri per mezzo di un processo di

fermentazione realizzato da batteri anaerobi. In tal senso la maggior parte dei batteri, adibiti alla fermentazione del syngas, sono tolleranti ai composti dello zolfo e poco sensibili al rapporto CO/H₂. Inoltre un processo di conversione biologica non necessita di alte temperature e pressioni. Per contro la conversione biologica mostra delle crucialità legate al basso tasso di crescita dei microrganismi e al mantenimento delle condizioni anaerobiche [35,43].

2.4 LE APPLICAZIONI DEL BIOCHAR

Il biochar è un prodotto solido carbonioso che si ottiene principalmente dai processi di pirolisi (*vedi par 1.4.2*). Tuttavia anche nell'ambito della gassificazione è possibile gestire il processo in modo da avere, in concomitanza con l'output principale che rimane sempre la produzione di syngas, anche la produzione di biochar.

In relazione ai diversi processi termochimici e alle relative temperature si hanno differenti tassi di produzione del char: passando da un minimo intorno al 10% in massa dei prodotti, tipico della gassificazione, sino al 60% nel caso di carbonizzazione idrotermica condotta a circa 180°C [44]. Uno dei principali parametri che influenza le caratteristiche del biochar è la temperatura di processo: incrementi di temperatura da 300°C a 800°C mostrano incrementi del contenuto di carbonio dal 56% al 93% ed una riduzione nella produzione di biochar dal 67% al 26%. Per incrementi di temperatura da 400°C a 900°C sono stati rilevati incrementi della superficie massica da 120 m²/g a 460 m²/g [26].

Gli impieghi del biochar sono molteplici e sono strettamente connessi alle sue caratteristiche chimico-fisiche ovvero alla sua qualità, di particolare importanza è la presenza di elementi quali i metalli pesanti che possono precluderne determinati utilizzi soprattutto in ambito agronomico. Tra i possibili campi di applicazione del biochar abbiamo quello di [44,45]:

- *catalizzatore* nell'ambito dei processi di rimozione del tar dal syngas, per la produzione di biodiesel e per la reazione di Fischer-Tropsch;
- *ammendante* per terreni abbinato al sequestro e stoccaggio del carbonio;
- *sorbente* di contaminanti organici e di metalli pesanti, per la depurazione delle acque e la bonifica dei suoli;

- *combustibile* in alimentazione per celle a combustibile a carbone diretto (DCFC);

Catalizzatore nei processi di rimozione del tar

Il biochar può essere utilizzato nell'ambito della rimozione del tar, direttamente come catalizzatore o come supporto ad altri catalizzatori. L'attività catalitica del biochar è strettamente legata alle sue caratteristiche, soprattutto in termini di dimensione dei pori, di superficie massica e di contenuto di minerali. Diversi studi hanno mostrato l'efficacia del biochar nella rimozione del tar, in particolare relativamente alla conversione di composti quali il toluene e il naftalene. Il biochar prodotto da pirolisi lenta della corteccia di pino, ha mostrato, impiegato ad una temperatura di 900°C e in presenza di vapore, una capacità di conversione del toluene fino al 94% paragonabile a quella dei catalizzatori a base di nichel o olivina. Altri studi evidenziano efficienze di rimozione del naftalene fino al 90%. Il biochar può essere impiegato anche come supporto per altri catalizzatori, ad esempio con catalizzatori a base di nichel e ferro, migliorando l'attività catalitica e nel complesso il processo di reforming del tar [44].

Ammendante per terreni

L'uso del biochar come ammendante comporta, oltre alla riduzione delle emissioni di gas a effetto serra ad opera dello stoccaggio di carbonio solido nel terreno, il miglioramento della fertilità del suolo, favorendo la crescita delle piante e riducendo la necessità di impiego dei fertilizzanti. In particolare tra gli effetti positivi sulla produttività agricola vi è l'aumento della capacità di ritenzione idrica del suolo, del pH nei terreni acidi, della capacità di scambio cationico del suolo (CEC) e della disponibilità di nutrienti, infatti, ad opera dell'aumento della capacità di scambio cationico, si riduce la perdita dei nutrienti derivante dal dilavamento del suolo prodotto dalle acque. Il biochar inoltre stimola positivamente l'attività microbica nel terreno e in particolare determina un miglioramento dello sviluppo dei funghi micorrizici, di fondamentale importanza nel ciclo dei nutrienti, e della carica microbica totale [44].

Sorbente di sostanze contaminanti

La capacità di rimozione delle sostanze contaminanti presenti nei suoli dipende da aspetti quali la microporosità e la superficie massica: il biochar, a differenza dei carboni attivi, ha superficie massica non elevata, in genere minore di 200 m²/g, il che ne è un limite. Tuttavia tale aspetto è controbilanciato dall'elevato numero di gruppi

ossigenati, quali quelli carbossilici, idrossilici e fenolici, presenti sulla superficie del biochar e per mezzo dei quali è favorita l'attività di rimozione dei contaminanti [44].

Combustibile nelle celle DCFC

Il biochar può essere impiegato direttamente in alimentazione alle celle a combustibile DCFC che operano la produzione di energia elettrica a partire da combustibili solidi carboniosi. In particolare è stato osservato che la potenza per unità di superficie della cella è pari al 60-70% rispetto a quella ottenuta con l'impiego di carbone. Il biochar può essere impiegato anche nelle celle a combustibile microbico (MFC), per la realizzazione degli elettrodi o come catalizzatore [44].

CAPITOLO 3 - LA NORMATIVA PER L'UTILIZZAZIONE ENERGETICA DELLE BIOMASSE

3.1 LA NORMATIVA SULLE FONTI ENERGETICHE RINNOVABILI

La normativa di riferimento, a livello nazionale, sull'energia da fonte rinnovabile è il D.Lgs. 28/2011 e s.m.i. che riguarda l'attuazione della Direttiva Europea 2009/28/CE sulla promozione dell'energia da fonti rinnovabili [46]. Come precisato nel D.Lgs. 28/2011, per l'Italia la quota complessiva di energia da fonti rinnovabili sul consumo finale lordo di energia da conseguire nel 2020 è pari al 17% e la quota di energia da fonti rinnovabili in tutte le forme di trasporto dovrà essere, sempre per il 2020, pari almeno al 10% del consumo finale di energia nel settore dei trasporti.

La finalità del D.Lgs. 28/2011 è quella di definire gli strumenti, i meccanismi, gli incentivi e il quadro istituzionale, finanziario e giuridico, necessari per il raggiungimento degli obiettivi fissati per il 2020 in merito alla copertura da fonti rinnovabili e tra le quali risultano le biomasse, definite all'art. 2 comma 1 lett. e, come: *“la frazione biodegradabile dei prodotti, rifiuti e residui di origine biologica provenienti dall'agricoltura (comprendente sostanze vegetali e animali), dalla silvicoltura e dalle industrie connesse, compresa la pesca e l'acquacoltura, gli sfalci e le potature provenienti dal verde pubblico e privato, nonché la parte biodegradabile dei rifiuti industriali e urbani”*.

3.1.1 FORME INCENTIVANTI PER LA PRODUZIONE DI ENERGIA ELETTRICA DA BIOMASSE

La questione relativa all'incentivazione della produzione di energia elettrica da fonti rinnovabili è affrontata al Capo II del Titolo V del D.Lgs. 28/2011: *“Regimi di sostegno per la produzione di energia elettrica da fonti rinnovabili”*. In tal senso è di riferimento il D.M. 6/7/2012, in attuazione dell'art. 24 del D.Lgs. 28/2011, che stabilisce le modalità di incentivazione della produzione di energia elettrica, da impianti alimentati da fonti rinnovabili, diverse da quella solare fotovoltaica, mediante incentivi

da applicare agli impianti nuovi, integralmente ricostruiti, riattivati, oggetto di intervento di potenziamento o di rifacimento, aventi potenza non inferiore a 1 kW ed entrati in esercizio¹⁰ in data successiva al 31 dicembre 2012 [47].

Nella Tabella 1.A all'Allegato 1 del D.M. 6/7/2012 sono riportati i sottoprodotti utilizzabili negli impianti a biomassa e a biogas, ai fini dell'accesso ai meccanismi incentivanti ovvero:

1. sottoprodotti di origine animale non destinati al consumo umano;
2. sottoprodotti provenienti da attività agricola, di allevamento, di gestione del verde e da attività forestale;
3. sottoprodotti provenienti da attività alimentari e agroindustriali;
4. sottoprodotti provenienti da attività industriali.

In particolare, con riferimento ai sottoprodotti provenienti da attività agricola, di allevamento, di gestione del verde e da attività forestale, ritroviamo:

- effluenti zootecnici;
- paglia, pula, stocchi, fieni e trucioli da lettiera;
- residui di campo delle aziende agricole;
- sottoprodotti derivati dall'espianto;
- sottoprodotti derivati dalla lavorazione dei prodotti forestali e dalla gestione del bosco;
- potature, ramaglie e residui dalla manutenzione del verde pubblico e privato.

Nella Tabella 1.1 dell'Allegato 1 del D.M. 6/7/2012, per gli impianti adibiti alla produzione di energia da biomasse, tra cui sono contemplati anche i sistemi di gassificazione, è riportata la tariffa incentivante di base, impiegata per il calcolo della tariffa incentivante onnicomprensiva o degli incentivi, e variabile in funzione della potenza dell'impianto.

In particolare vengono privilegiati impianti di piccola taglia, con una tariffa incentivante di base pari a 257 €/MWh in caso di potenze installate inferiori ai 300 kW a fronte dei 145 €/MWh previsti per impianti con potenze superiori ai 5000 kW.

¹⁰ Per gli impianti entrati in funzione entro il 31 dicembre 2013 erano disponibili forme incentivanti quali i Certificati Verdi (CV).

3.1.2 FORME INCENTIVANTI PER LA PRODUZIONE DI ENERGIA TERMICA DA BIOMASSE

La questione relativa all'incentivazione della produzione di energia termica da fonti rinnovabili è affrontata al Capo III del Titolo V del D.Lgs. 28/2011: "*Regimi di sostegno per la produzione di energia termica da fonti rinnovabili e per l'efficienza energetica*". In tal senso sono di riferimento i decreti ministeriali di attuazione dell'art. 28 e degli artt. 29 e 30 del D.Lgs. 28/2011. Nel primo caso si fa riferimento alle forme incentivanti proposte col cosiddetto Conto Termico [48]. Nel secondo caso si fa riferimento ai Certificati Bianchi (CB) o Titoli di Efficienza Energetica (TEE) [49].

Il Conto Termico prevede, nell'ambito degli interventi per la produzione di energia termica da biomassa, incentivi legati alla sostituzione¹¹ di impianti di climatizzazione invernale o di riscaldamento delle serre e dei fabbricati rurali esistenti con generatori di calore alimentati a biomassa aventi una potenza termica nominale al focolare fino a 1000 kW. Per l'ottenimento degli incentivi devono essere soddisfatti determinati requisiti in merito alle caratteristiche dell'impianto, rendimento ed emissioni in atmosfera, e al tipo di biomassa impiegata. La modalità di calcolo degli incentivi da corrispondere per l'intervento effettuato sono riportati nell'Allegato 2 del decreto, in particolare i parametri che influiscono nella determinazione dell'entità dell'incentivo sono la potenza dell'impianto e le caratteristiche in termini di emissioni oltre alla zona climatica dove viene effettuato l'intervento e alla quale sono associate un determinato numero di ore di funzionamento dell'impianto [48].

I Certificati Bianchi sono titoli negoziabili che attestano il conseguimento di risparmi energetici¹² negli usi finali di energia attraverso interventi e progetti di incremento di efficienza energetica. Nel novero dei possibili interventi contemplati per il rilascio dei certificati bianchi vi sono quelli legati all'impiego delle biomasse quale ad esempio l'installazione di impianti di riscaldamento alimentati a biomassa legnosa nel settore della serraicoltura. I Certificati Bianchi, rilasciati a seguito dell'intervento di efficientamento, vengono poi acquistati dai soggetti obbligati per legge a disporre annualmente di un determinato quantitativo di Titoli di Efficienza Energetica. Con

¹¹ La sostituzione riguarda impianti alimentati con gasolio, olio combustibile, carbone o biomassa e per le sole aziende agricole è permessa la nuova installazione in deroga alla sostituzione. Sempre per le aziende agricole, sotto determinate condizioni riportate Allegato 2 del presente Decreto, è possibile la sostituzione di impianti alimentati a GPL.

¹² 1 TEE = 1 tep risparmiato.

riferimento al periodo 2008-2013, il prezzo medio dei certificati bianchi sul mercato dei Titoli di Efficienza Energetica, organizzato dal Gestore dei Mercati Energetici (GME), ha mostrato un incremento da poco meno di 70 €/tep a oltre 104 €/tep [49,50].

3.2 IL RUOLO DEL TESTO UNICO AMBIENTALE

Nell'ambito della normativa ambientale nazionale, il testo di riferimento è il D.Lgs. 152/06 e s.m.i. o Testo Unico Ambientale [51]. In merito all'utilizzazione delle biomasse nel settore energetico è di particolare interesse la Parte quarta e quinta del suddetto decreto.

Nella Parte quarta viene affrontata la tematica della gestione dei rifiuti e in tal senso è significativo il fatto che, con riferimento all'art. 185 comma 1 lett. f, venga sostanzialmente sancita l'esclusione delle biomasse residuali, provenienti dal settore agroforestale, dal campo di applicazione della gestione dei rifiuti ed in particolare: *“... paglia, sfalci e potature, nonché altro materiale agricolo o forestale naturale non pericoloso utilizzati in agricoltura, nella selvicoltura o per la produzione di energia da tale biomassa mediante processi o metodi che non danneggiano l'ambiente né mettono in pericolo la salute umana”*.

Nella Parte quinta sono invece riportate le modalità di autorizzazione alle emissioni in atmosfera per tutti gli impianti che producono emissioni tra cui quelli a biomassa. Nella Sezione 4 della Parte seconda dell'Allegato X vengono definite le biomasse combustibili consentite per la combustione diretta, pirolisi o gassificazione e tra queste ritroviamo il materiale vegetale prodotto da trattamento esclusivamente meccanico di coltivazioni agricole non dedicate e quello prodotto da interventi selvicolturali, da manutenzione forestale e da potatura.

3.2.1 I RESIDUI DI POTATURA

La biomassa residuale ottenuta dalle operazioni di potatura può quindi essere impiegata nell'ambito di processi di conversione energetica e sino all'entrata in vigore del D.L. 91/2014 ne era vietata la bruciatura a bordo campo [52]. Allo stato attuale è consentita la combustione a bordo campo dei residui in quanto il D.L. 91/2014

interviene nel D.Lgs. 152/06 all'art. 182, relativo allo smaltimento dei rifiuti, con l'introduzione del comma 6-bis dove viene permessa, sotto determinate condizioni di natura quantitativa e in determinate condizioni ambientali, la bruciatura a bordo campo dei residui di potatura e in particolare: *“Le attività di raggruppamento e abbruciamento in piccoli cumuli e in quantità giornaliere non superiori a tre metri steri per ettaro dei materiali vegetali di cui all'articolo 185 comma 1 lett. f, effettuate nel luogo di produzione, costituiscono normali pratiche agricole consentite per il reimpiego dei materiali come sostanze concimanti o ammendanti, e non attività di gestione dei rifiuti. Nei periodi di massimo rischio per gli incendi boschivi, dichiarati dalle regioni, la combustione di residui vegetali agricoli e forestali è sempre vietata. I comuni e le altre amministrazioni competenti in materia ambientale hanno la facoltà di sospendere, differire o vietare la combustione del materiale di cui al presente comma all'aperto in tutti i casi in cui sussistono condizioni meteorologiche, climatiche o ambientali sfavorevoli e in tutti i casi in cui da tale attività possano derivare rischi per la pubblica e privata incolumità e per la salute umana, con particolare riferimento al rispetto dei livelli annuali delle polveri sottili (PM10)”*.

3.3 IL CASO DEL BIOCHAR

La gassificazione e la pirolisi della biomassa hanno tra i prodotti di processo il biochar, una delle sue possibili applicazioni è quella in ambito agronomico. Ciò è tuttavia subordinato all'inserimento di questo prodotto nella lista dei fertilizzanti che possono essere commercializzati. In Italia la norma di riferimento per la commercializzazione e quindi l'uso dei fertilizzanti ovvero concimi, ammendanti e correttivi, è il D.Lgs. 75/2010 e s.m.i. [53]. In particolare i fertilizzanti commerciabili sono classificati e caratterizzati dal punto di vista chimico-fisico e tossicologico secondo metodi ufficiali e in laboratori certificati. Inoltre uno degli aspetti fondamentali sottolineati nella normativa è la tracciabilità del prodotto e in tal senso gli stessi fertilizzanti sono inseriti in un apposito registro e la stessa azienda produttrice deve essere iscritta nel registro dei fabbricanti di fertilizzanti.

Per l'inserimento del carbone vegetale, ottenuto da biomassa lignocellulosica, tra gli ammendanti commercializzabili è necessario fare riferimento al comma 2 dell'art. 10

dove è esplicitato che: *“La domanda di inserimento di nuovi prodotti o la richiesta di definizione di nuovi tipi deve essere inoltrata al Ministero delle politiche agricole alimentari e forestali, corredata della necessaria documentazione tecnica, di cui all'allegato 10, nonché della specifica indicazione dei metodi di analisi. ...”*. Nell’Allegato 10 sono richieste le informazioni relative al tipo di ammendante da inserire, nello specifico le caratteristiche del processo produttivo impiegato, delle matrici di partenza e dei prodotti. In tal senso esistono innumerevoli tipi di biochar in funzione del tipo di biomassa di partenza e di processo termochimico impiegato e, stando alla normativa vigente, ogni singolo tipo di biochar dovrebbe essere caratterizzato, descritto e approvato.

CAPITOLO 4 - MATERIALI E METODI

4.1 LA REALIZZAZIONE DEL BIOTRITURATO

La biomassa impiegata nei test di gassificazione è il biotriturato ottenuto dalle operazioni di potatura del nocciolo effettuate nel periodo invernale, tra fine novembre e fine febbraio, durante la fase di riposo vegetativo della coltura. Lo studio ha coinvolto 26 aziende corilicole della Toscana per un'estensione complessiva di circa 115 ha.



Figura 25: Residui di potatura del nocciolo a bordo campo.

Le potature in questione, polloni e ramaglie, una volta posizionate a bordo campo, sono state raccolte per mezzo di un trattore dotato di forca e quindi caricate su di un rimorchio per essere trasportate all'impianto di trasformazione delle biomasse (figura 26).



Figura 26: Fasi di raccolta, carico e scarico delle potature di nocciolo.

Il biotriturato è stato realizzato successivamente ad un periodo di essiccamento all'aperto della durata di 6 mesi, compreso tra fine marzo e fine settembre, ciò con la

finalità di ottenere una riduzione del tenore idrico delle stesse potature. La triturazione dei polloni e delle ramaglie di nocciolo è stata effettuata mediante un biotrituratore industriale (figura 27). Il biotriturato ottenuto è stato raccolto in sacchi di polietilene (LDPE) e stoccato in ambiente chiuso presso i magazzini dell'Università degli Studi della Tuscia.



Figura 27: Biotrituratore modello BIO-1250 della Caravaggi Macchine Industriali.

4.2 LA CARATTERIZZAZIONE DELLA BIOMASSA

Le analisi di caratterizzazione della biomassa sono state condotte ad Orte presso il laboratorio del Centro Interdipartimentale di Ricerca e Diffusione delle Energie Rinnovabili dell'Università degli Studi della Tuscia (CIRDER) ed hanno riguardato la determinazione del contenuto di umidità, del potere calorifico, del contenuto totale di carbonio, idrogeno e azoto e del contenuto di ceneri.

Per il prelievo e il trasporto dei campioni, ai fini delle analisi di caratterizzazione della biomassa, sono stati impiegati opportuni contenitori in vetro a chiusura ermetica al fine di poter preservare le caratteristiche del campione, con particolare riferimento al tenore idrico.

Presso lo stesso laboratorio sono state condotte anche le analisi per la caratterizzazione del char e del residuo solido ottenuti dalle prove di gassificazione.

4.2.1 DETERMINAZIONE DELL'UMIDITA'

La determinazione del contenuto di umidità è stata eseguita secondo la normativa UNI-EN 14774-1:2009 e si basa sulla determinazione della variazione di massa che il campione di biocombustibile solido subisce a seguito del processo di essiccazione a cui viene sottoposto per mezzo di una stufa (figura 28).



Figura 28: Stufa per la determinazione dell'umidità.

In particolare il campione viene posto all'interno di vaschette resistenti al calore e alla corrosione e, una volta pesato mediante una bilancia con precisione di 0,1 g, viene alloggiato all'interno della stufa. La temperatura di essiccazione è di circa 105°C e la prova risulta essere conclusa una volta che il campione ha raggiunto la costanza di massa. Terminata la prova, i campioni sono stati prelevati dalla stufa e alloggiati all'interno di campane contenenti sali necessari al mantenimento dell'essiccazione del campione. Per la procedura dettagliata si rimanda alla normativa di riferimento [54].

4.2.2 DETERMINAZIONE DEL POTERE CALORIFICO

La determinazione del potere calorifico è stata eseguita secondo la normativa UNI-EN 14918:2010 e si basa sulla variazione di temperatura prodotta a seguito della combustione del campione di biocombustibile solido con ossigeno all'interno di una bomba calorimetrica. Lo strumento impiegato per determinazione del potere calorifico superiore è il calorimetro della Parr, modello 6200 (figura 29).



Figura 29: Calorimetro modello 6200 della Parr Instrument Company.

Per l'esecuzione della prova, il campione di biomassa è stato dapprima triturato in un mulino a coltelli e successivamente vagliato mediante un setaccio con aperture di 1 mm (figura 30).



Figura 30: Fasi di trasformazione del campione in segatura.

Dalla segatura ottenuta sono state realizzate, mediante l'uso di una pressa e di una bilancia con risoluzione di 0,1 mg, pasticche di biomassa con massa di circa 1g (figura 31).



Figura 31: Fasi di realizzazione della pasticca di biomassa.

Le pasticche di biomassa, posizionate all'interno di un crogiolo, sono state quindi collocate all'interno della bomba calorimetrica ponendo attenzione che fossero a contatto con il filo metallico che permette di avviare il processo di combustione del campione.

Successivamente la bomba è stata chiusa, riempita con ossigeno in pressione e quindi inserita nel cestello presente all'interno del calorimetro e contenente circa 2000 g di acqua ad una temperatura di 25°C (figura 32).

A questo punto la bomba è stata collegata agli elettrodi, necessari per la combustione del filo metallico e quindi della pasticca di biomassa.



Figura 32: Fasi di preparazione della bomba calorimetrica.

Terminata la procedura di preparazione del campione è stata avviata la prova. In particolare a seguito della combustione del campione si verificherà una variazione di temperatura della camicia d'acqua, presente tra la bomba ed il cestello, attraverso la quale lo strumento determinerà il potere calorifico superiore del campione. Il valore ottenuto dovrà essere opportunamente corretto in considerazione di una serie di aspetti tra cui, in primo luogo, il quantitativo di filo metallico consumato durante la prova. Partendo dal valore del potere calorifico superiore è stato possibile calcolare il potere calorifico inferiore. Per la procedura dettagliata si rimanda alla normativa di riferimento [55].

4.2.3 DETERMINAZIONE DEL CONTENUTO TOTALE DI CARBONIO, IDROGENO E AZOTO

La determinazione del contenuto totale di carbonio, idrogeno e azoto è stata eseguita secondo la normativa UNI-EN 15104:2011 e si basa sull'analisi dei gas prodotti dalla combustione del campione di biocombustibile solido da analizzare. Lo strumento impiegato è l'analizzatore CHN-2000 (figura 33).



Figura 33: Analizzatore CHN-2000 della LECO.

Per l'esecuzione della prova sui campioni di biomassa essiccata, sono stati utilizzati i campioni provenienti dalla prova di determinazione dell'umidità che, analogamente alla preparazione dei campioni adibiti per la determinazione del potere calorifico, sono stati sottoposti alle operazioni di triturazione e vagliatura.

La segatura ottenuta dall'operazione di vagliatura è stata impiegata per la realizzazione di campioni dalla massa di circa 0,1 grammi che, avvolti in cartucce di stagno, sono stati inseriti nell'analizzatore CHN. Per la procedura dettagliata si rimanda alla normativa di riferimento [56].



Figura 34: Fasi di preparazione del campione per le analisi di C, H e N.

4.2.4 DETERMINAZIONE DEL CONTENUTO DI CENERI

La determinazione del contenuto di ceneri è stata eseguita secondo la normativa UNI-EN 14775:2010 e si basa sulla determinazione della massa residua che si ottiene a seguito del riscaldamento del campione di biocombustibile solido fino ad una temperatura di circa 550°C. Lo strumento impiegato per il riscaldamento dei campioni è un forno a muffola (figura 35), in grado di raggiungere la suddetta temperatura nelle tempistiche e modalità previste dalla norma.

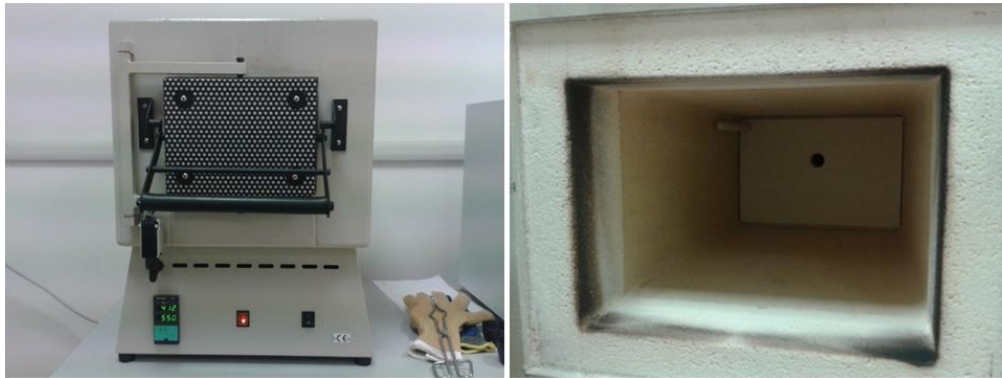


Figura 35: Forno a muffola.

La determinazione del tenore di ceneri è stata eseguita sui campioni preventivamente essiccati per la determinazione dell'umidità e successivamente tritati e vagliati. Per l'esecuzione della prova sono stati impiegati crogioli di materiale metallico inerte nei quali è stato collocato un quantitativo di biomassa non inferiore ad 1 grammo. Sia la massa dei campioni sia quella delle ceneri residue è stata determinata mediante una bilancia con risoluzione di 0,1 mg. Per la procedura dettagliata si rimanda alla normativa di riferimento [57].



Figura 36: Crogioli contenenti campioni di biomassa e relative ceneri.

4.3 IL PROTOTIPO DI GASSIFICAZIONE IMBERT

Il sistema di gassificazione impiegato per la produzione di syngas è un prototipo di reattore a letto fisso di tipo Imbert (figura 37) di piccola taglia, tra i 10 e i 20 kW_{el}, e dotato di un sistema di aspirazione dell'aria da valle. Il reattore è realizzato in acciaio inossidabile con l'aggiunta di uno strato di panno ceramico, nella parte bassa, per la coibentazione della zona di produzione e gassificazione del char.

La biomassa viene caricata dall'alto mentre l'aria viene aspirata per mezzo di una bocchetta, posta nella parte centrale del corpo del reattore. Nella parte bassa del reattore è presente un motore per lo scuotimento della griglia interna sulla quale si deposita il char prodotto durante il processo.

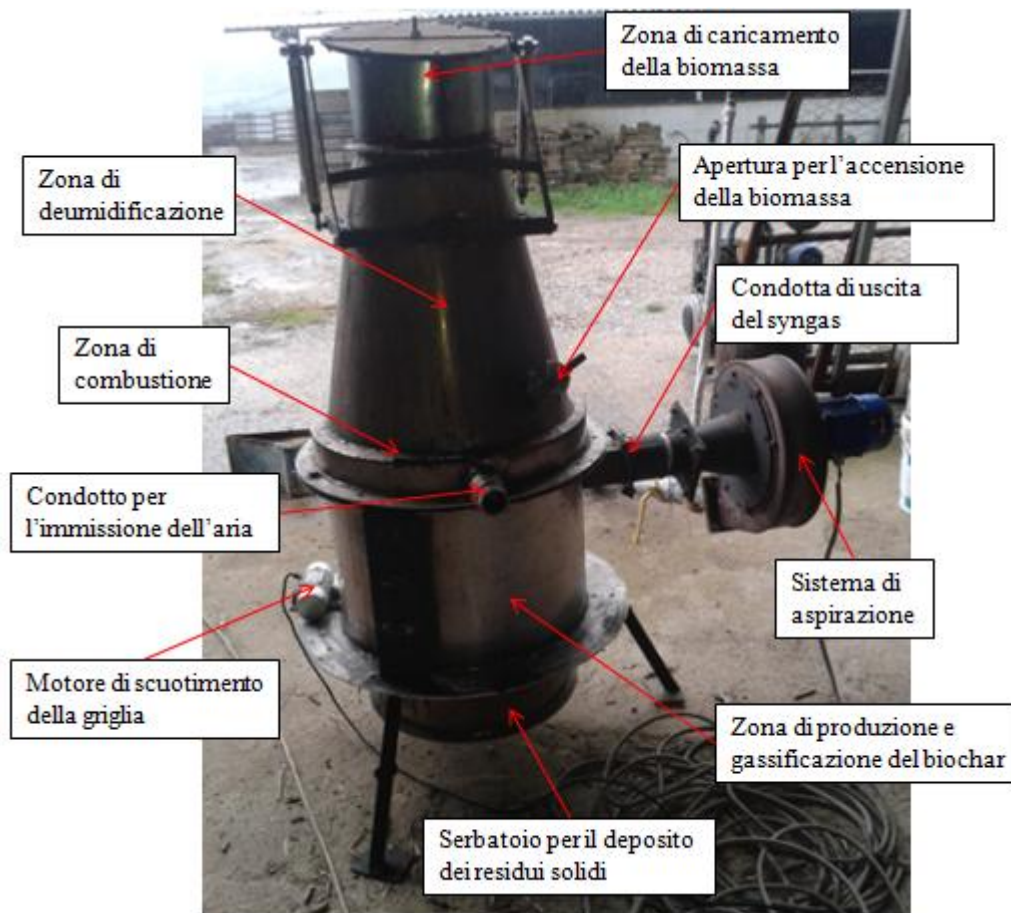


Figura 37: Prototipo di reattore Imbert.

Internamente il reattore è costituito da una struttura a tronco di cono che, in prossimità della condotta di immissione dell'aria, si restringe bruscamente generando una zona di gola dove il comburente viene introdotto per mezzo di piccole bocchette

(figura 38) e dove, a seguito della combustione parziale della biomassa, si ha la produzione di char che, depositatosi sulla griglia, viene gassificato producendo syngas. Al di sotto della griglia è presente la zona di raccolta del residuo solido ottenuto dal processo di gassificazione.



Figura 38: Particolari della struttura interna del reattore (sezione di gola e griglia).

Sistema di aspirazione, determinazione delle portate d'aria e delle temperature

L'immissione dell'aria all'interno del reattore avviene ad opera di una lieve depressione che si genera all'interno del gassificatore a seguito del richiamo del syngas attraverso un ventilatore, di tipo centrifugo, posto a valle del reattore e caratterizzato da una condotta di aspirazione, ovvero quella di uscita del syngas dal gassificatore, ed una condotta di mandata per l'immissione in atmosfera del syngas, previa sua combustione (figura 39). Il controllo della portata d'aria, richiamata nel reattore, avviene regolando la frequenza di giri al secondo (Hz) del ventilatore.

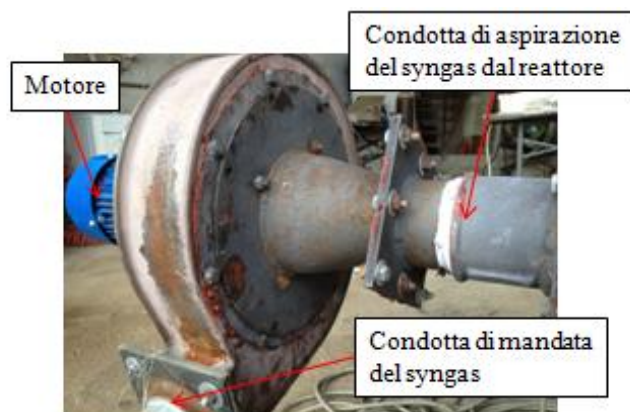


Figura 39: Sistema di aspirazione del syngas.

La misurazione della portata d'aria in ingresso durante il processo di gassificazione è stata effettuata con l'impiego di misuratori volumetrici a pareti deformabili, collocati a monte della condotta di immissione dell'aria nel reattore. In particolare i valori di portata sono stati ottenuti dal rapporto tra la differenza dei valori di portata (m^3) iniziali e finali della prova di gassificazione rispetto al tempo (h) trascorso durante la prova stessa.

La determinazione della temperatura è stata effettuata con un termometro a infrarossi, in particolare sono state rilevate le temperature nel tratto di uscita del syngas, tra il reattore e il ventilatore, e quella massima raggiunta internamente al reattore durante il processo di gassificazione.

Determinazione del consumo di biomassa

Il consumo (kg/s) di biotriturato di nocciolo, durante i test di gassificazione, è stato ottenuto dal rapporto tra il quantitativo, noto, di biomassa introdotta nel reattore per la prova di gassificazione e il tempo corrispondente alla durata della prova stessa.

4.3.1 LE PROVE DI GASSIFICAZIONE

Le prove di gassificazione effettuate sono di tipo batch ovvero il reattore è stato caricato con un determinato quantitativo di biomassa prima dell'inizio di ogni prova, senza che avvenisse ulteriore introduzione di biomassa, in continuo o meno, per tutta la durata del processo di gassificazione.

Sotto tali condizioni la durata della prova di gassificazione è stata definita come il tempo trascorso tra la fase di accensione della biomassa sino allo spegnimento definitivo della fiamma prodotta dalla combustione del syngas.

La procedura attuata per l'esecuzione delle prove di gassificazione del biotriturato di nocciolo può essere ben rappresentata dal seguente schema concettuale (figura 40).

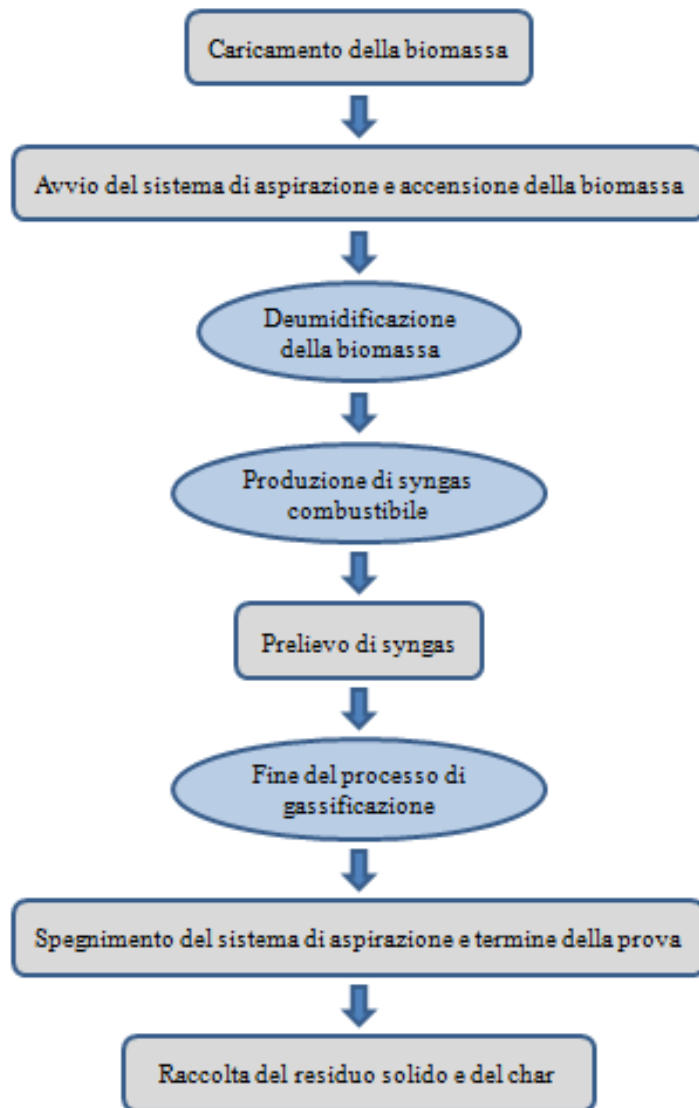


Figura 40: Principali fasi della prova di gassificazione.

Caricamento della biomassa e avvio della prova

Il caricamento della biomassa è stato effettuato dalla sommità del reattore, attraverso il sollevamento di una piastra metallica circolare che funge da coperchio e vincolata al corpo del reattore attraverso dei pistoncini che ne permettono, oltre al sollevamento durante la fase di caricamento, anche l'apertura immediata nel caso in cui si venga a generare all'interno del reattore, durante la prova, un ambiente con pressione superiore a quella atmosferica.

Terminata la fase di carico e con il condotto per l'immissione dell'aria chiuso, viene avviato il sistema di aspirazione e contemporaneamente, attraverso un'apertura circolare presente sul corpo del reattore poco al di sopra della sezione di gola, viene

innescato il processo di combustione per mezzo della fiamma prodotta da un bruciatore a gas ad accensione piezoelettrica.



Figura 41: Apertura per il caricamento della biomassa e fase di accensione della biomassa.

Fase di deumidificazione e di produzione di syngas

Successivamente all'accensione della biomassa, viene chiusa l'apertura per l'innescò della biomassa e al contempo viene aperto il condotto per l'immissione dell'aria.

Durante la parte iniziale della prova si ha la produzione di un fumo bianco, ricco di vapor acqueo in conseguenza della deumidificazione della biomassa presente all'interno del reattore. Dopo un breve periodo di 3-5 minuti, si ha la produzione di un gas infiammabile che nell'arco di 1-2 minuti permette di avere una fiamma stabile.



Figura 42: Fase di deumidificazione della biomassa e di produzione di syngas combustibile.

Campionamento del syngas

Parte del syngas prodotto durante il processo di gassificazione è stato derivato, per mezzo di una valvola, verso una tubazione in rame collocata perpendicolarmente al condotto per l'immissione del syngas in atmosfera (figura 43).

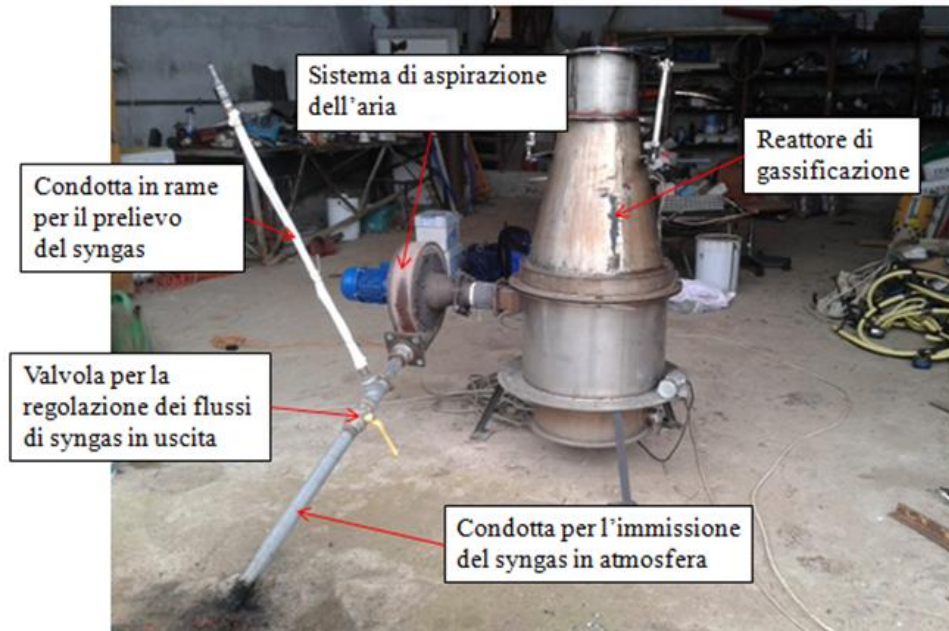


Figura 43: Derivazione per la raccolta del syngas.

Attraversato il condotto in rame, il syngas è stato convogliato in un tubo flessibile in PVC e quindi raccolto in sacche Tedlar, con setto in polipropilene, adeguate al campionamento dei gas (figura 44). La derivazione in rame ha permesso il raffreddamento del gas ad una temperatura prossima a quella ambiente, permettendo in tal modo di non danneggiare le stesse sacche durante la fase di prelievo.



Figura 44: Fase di prelievo dei campioni di syngas.

Raccolta del residuo solido e del char

Al termine della prova di gassificazione, raffreddatosi il reattore, è stato dapprima raccolto, mediante un aspiratore, il residuo solido depositatosi nel serbatoio sotto griglia e successivamente è stata rimossa la parte superiore del reattore al fine di prelevare il char presente sulla parte superiore della griglia interna (figura 45).



Figura 45: Char prodotto all'interno del reattore durante il processo di gassificazione.

4.4 LA CARATTERIZZAZIONE DEL SYNGAS

La determinazione della composizione chimica del syngas è stata effettuata mediante gascromatografia presso il Laboratorio di Macchine dell'Università degli Studi della Sapienza di Roma. Per le analisi è stato impiegato il gascromatografo CP-4900 della Varian (figura 46).



Figura 46: Gascromatografo CP-4900 Micro GC della Varian.

Le sacche Tedlar, contenenti il syngas, sono state collegate al gascromatografo mediante un condotto di aspirazione attraverso il quale è stato effettuato il prelievo automatico dei campioni.

Al termine della procedura di analisi del gas, è stato ottenuto un cromatogramma di risposta, caratterizzato dalla presenza di picchi, ognuno dei quali associato ad un determinato tempo di risposta, differente per ogni specie chimica. La percentuale in volume delle specie chimiche contenute nel syngas è funzione dell'area sottesa dai suddetti picchi (figura 47).

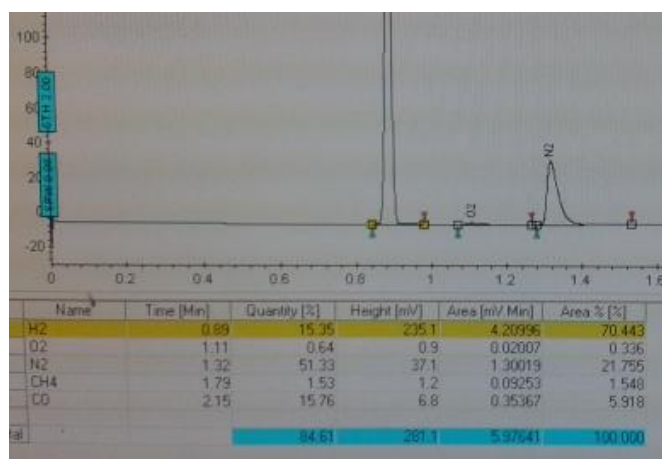


Figura 47: Cromatogramma di risposta.

Per la determinazione del potere calorifico del syngas sono stati considerati i contributi del monossido di carbonio, idrogeno e metano. In particolare, note le loro percentuali in volume all'interno della miscela gassosa, per mezzo dei rispettivi poteri calorifici (tabella 24), è stato calcolato il potere calorifico inferiore del syngas prodotto.

Tabella 24: Poteri calorifici standard dei principali costituenti del syngas [11].

Composto	H ₂	CO	CH ₄	N ₂	CO ₂
PCI (MJ/Nm ³)	10,78	12,63	35,88	-	-

CAPITOLO 5 - RISULTATI E DISCUSSIONE

5.1 LE CARATTERISTICHE DEL BIOTRITURATO DI NOCCIOLO

Il biotriturato da potatura di nocciolo impiegato per le prove di gassificazione, non essendo stato sottoposto ad alcuna procedura di vagliatura o selezione di natura granulometrica, è caratterizzato da differenti dimensioni e forme, con lunghezze dei singoli pezzi estremamente variabili, superiori anche ai 10 cm (figura 49).



Figura 48: Biotriturato da potatura di nocciolo.

Le analisi di caratterizzazione condotte in laboratorio hanno avuto come obiettivo quello di evidenziarne l'aspetto energetico. In tal senso di seguito (figura 49) è possibile apprezzare la distribuzione del potere calorifico superiore, in relazione al tenore idrico (M_{ar}), sia dei campioni di biotriturato sia di quelli di potatura tal quale raccolti a bordo campo.

Con riferimento ai campioni di biotriturato di nocciolo, il valore di tenore idrico oscilla tra il 13,95% e il 19,13% mentre il potere calorifico superiore tra 16,45 MJ/kg e 17,43 MJ/kg.

Per le potature raccolte a bordo campo il tenore idrico varia tra il 35,66% e il 60,67% ed il potere calorifico superiore tra 9,06 MJ/kg e 15,57 MJ/kg.

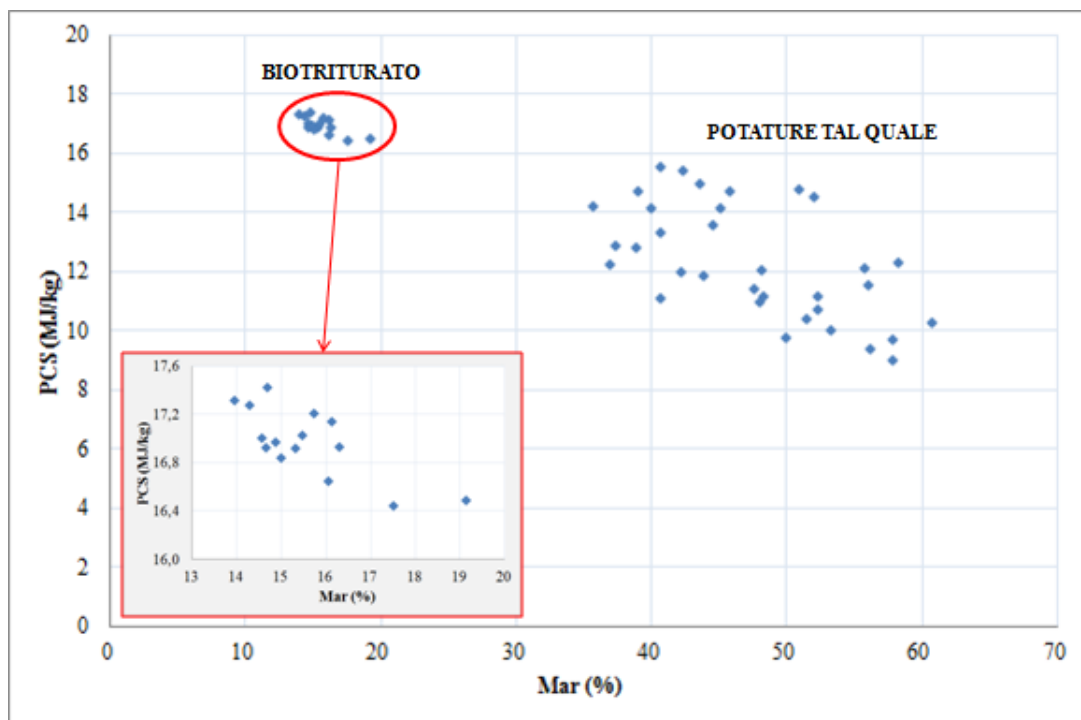


Figura 49: Risultati della determinazione del PCS della biomassa.

Il tenore idrico è un parametro che influisce in maniera diretta sul contenuto energetico della biomassa; di seguito, relativamente ai campioni di biotriturato da potatura del nocciolo, viene proposto l'andamento del potere calorifico inferiore al variare del tenore idrico (figura 50 e tabella 25).

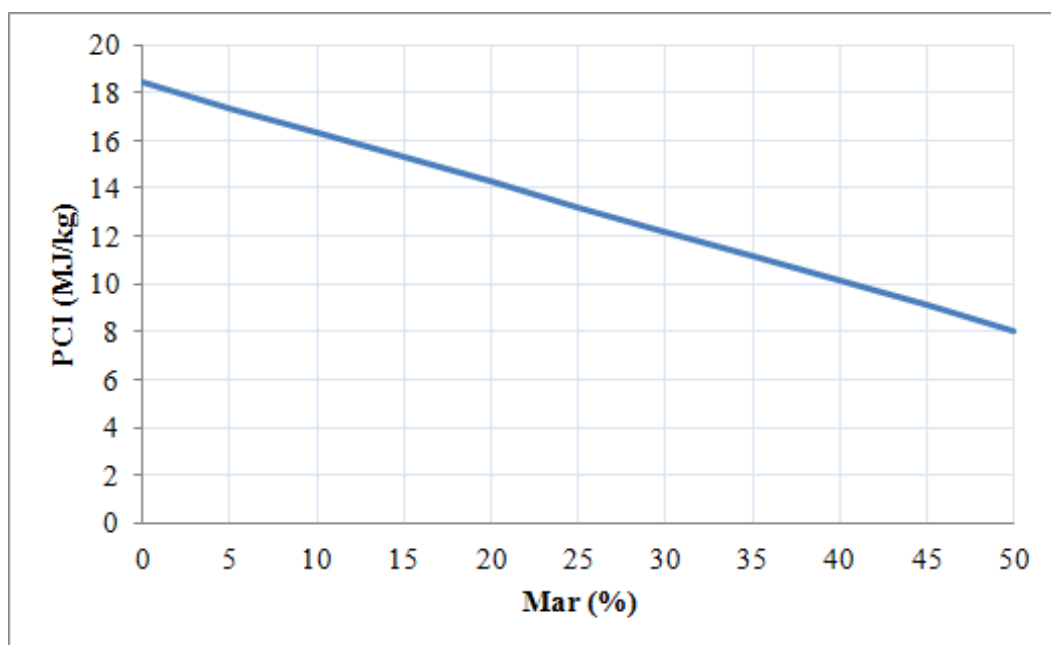


Figura 50: Andamento del PCI della biomassa in funzione del suo contenuto idrico.

Tale andamento è stato determinato mediante le formule riportate nella normativa di riferimento UNI-EN 14918:2010 e dalle quali è stato ricavato il potere calorifico inferiore in condizioni anidre pari a 18,41 MJ/kg_{ss} e quello corrispondente al tenore idrico medio, ovvero 15,57%, e pari a 15,19 MJ/kg.

Tabella 25: Valori di PCI del biotriturato per differenti contenuti idrici.

Mar (%)	5	10	15	20	25	30	35	40	45
PCI (MJ/kg)	17,38	16,34	15,31	14,27	13,23	12,20	11,16	10,13	9,09

Oltre al tenore idrico, un altro parametro determinante per il valore energetico della biomassa è il suo contenuto di carbonio. Di seguito (figura 51) sono riportati i risultati delle prove di determinazione del contenuto totale di carbonio, idrogeno e azoto e del contenuto di ceneri, relativamente ai campioni di biotriturato di nocciolo, su base secca.

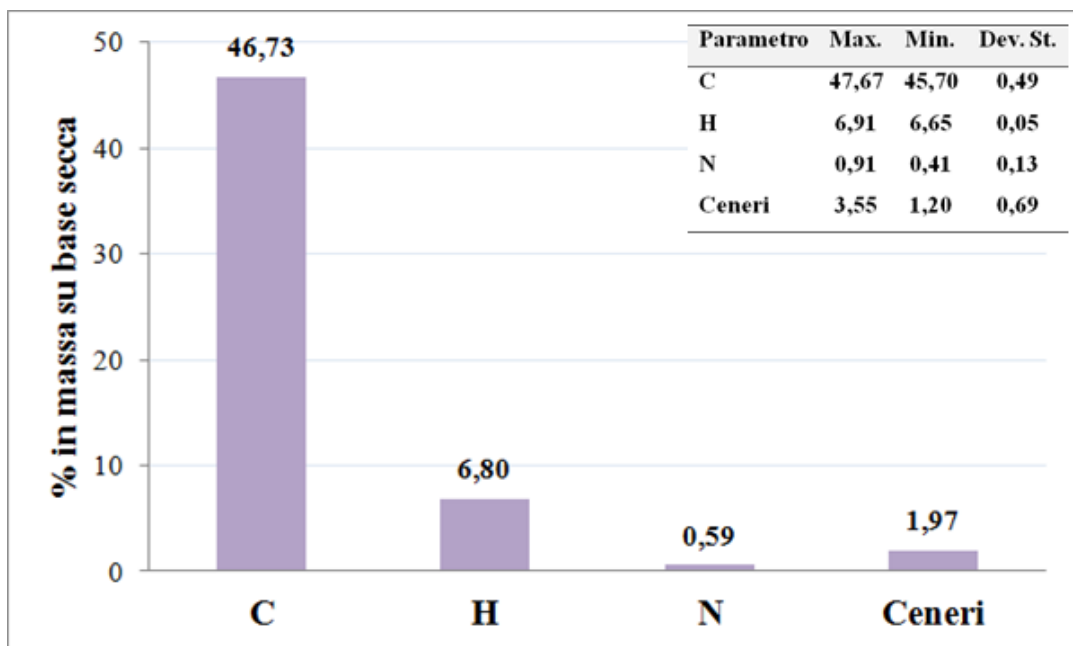


Figura 51: Risultati delle analisi di C, H e N e di determinazione del contenuto di ceneri.

Un importante indice di valutazione delle caratteristiche energetiche della biomassa deriva dall'equivalenza energetica con il combustibile liquido maggiormente impiegato, soprattutto nel comparto agricolo, ovvero il gasolio. In tal senso considerando che il potere calorifico inferiore del biotriturato è pari a 4,219 kWh/kg mentre quello del gasolio è pari a 42,71 MJ/kg, ovvero a 11,864 kWh/kg, è possibile

dedurre che 1 kg di gasolio è equivalente dal punto di vista energetico a circa 2,8 kg di biotriturato con un tenore idrico intorno al 15%.

Dai risultati di caratterizzazione e in considerazione dei dati relativi alla disponibilità di biomassa ottenibile dalle operazioni di potatura del nocciolo nella Toscana è possibile stimare il potenziale energetico attribuibile a tale risorsa in ambito locale.

Dal punto di vista quantitativo la biomassa resa disponibile è pari a circa 1,39 tonnellate per ettaro di nocciolo [58]. A tal proposito occorre sottolineare che il biotriturato è caratterizzato da un tenore idrico medio intorno al 15% e quindi le condizioni di utilizzo della biomassa differiscono da quelle tal quale, caratterizzate invece da un tenore idrico medio, alla raccolta, intorno al 48%. In considerazione di ciò il quantitativo di biomassa effettivamente reso disponibile è ridotto a valori intorno alle 0,94 tonnellate per ettaro. Dato che il contenuto energetico del biotriturato è pari a 4,219 kWh/kg, ovvero a 3,966 MWh/ha, e, considerando che la superficie delle coltivazioni di nocciolo in produzione nella Toscana è di 18.400 ha [9], è possibile stimare che il potenziale energetico delle potature di nocciolo, alle condizioni di utilizzo considerate e annualmente disponibile nella Toscana a seguito delle operazioni di potatura, risulta essere di 6275 tep.

5.2 I RISULTATI DELLE PROVE DI GASSIFICAZIONE

Le prove di gassificazione hanno riguardato campioni di biotriturato di nocciolo avente un tenore idrico compreso tra 14,50% e 15,50%, corrispondenti ad un potere calorifico inferiore rispettivamente di 15,41 MJ/kg e 15,20 MJ/kg.

Le prove sono state condotte per tre differenti condizioni al contorno corrispondenti a tre diverse frequenze di funzionamento del sistema di aspirazione. La scelta delle frequenze, relativamente a quella massima, è stata dettata dal limite di funzionamento del sistema di aspirazione mentre il valore minore è stato scelto in funzione del processo. In particolare valori troppo bassi di aspirazione non permettevano l'innesco dello stesso processo né la produzione di un gas combustibile.

Le frequenze di funzionamento sono state quelle a 40 Hz, 50 Hz e 60 Hz corrispondenti all'introduzione di una portata massica di aria¹³ pari a 0,0014 kg/s, 0,0025 kg/s e 0,0029 kg/s. Sotto tali condizioni il consumo di biomassa è risultato pari a 0,0041 kg/s, 0,0046 kg/s e 0,0056 kg/s. La temperatura rilevata nella condotta di uscita del syngas è stata di circa 300°C mentre quella interna ha raggiunto valori di 900°C.

5.2.1 LE CARATTERISTICHE ENERGETICHE DEL SYNGAS PRODOTTO

Le analisi sulla composizione chimica del syngas hanno evidenziato che all'aumentare della portata d'aria in ingresso si è determinato un aumento del contenuto di monossido di carbonio e idrogeno. In particolare per il primo si è passati da una percentuale in volume di poco superiore al 13% sino a valori di oltre il 17,5% mentre per il secondo elemento si è passati da valori minimi inferiori al 13% sino a valori del 17%. Relativamente al metano, il suo andamento è risultato poco influenzato al variare dell'aria introdotta, attestandosi, in media, sempre tra l'1-2% in volume.

Di seguito sono riportate le composizioni medie dei syngas ottenuti alle tre diverse frequenze di prova.

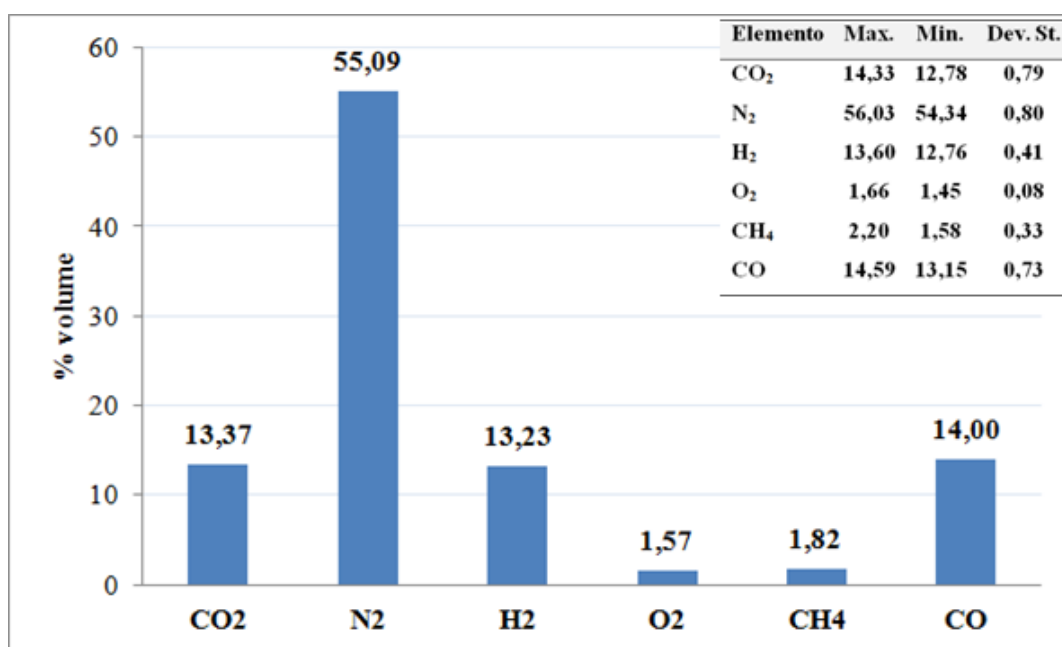


Figura 52: Valore medio della composizione del syngas ottenuto dalle prove con frequenza a 40 Hz.

¹³ La portata massica di aria è stata definita a partire dai valori di portata volumetrica rilevati considerando una densità dell'aria pari a 1,23 (corrispondente a P = 1 atm e T = 10-15°C).

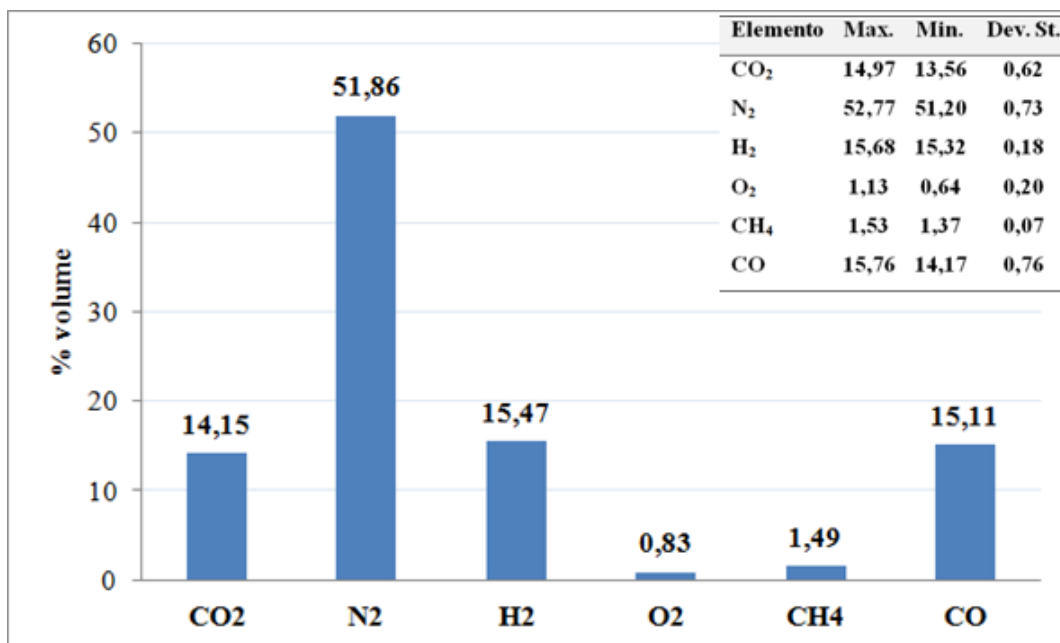


Figura 53: Valore medio della composizione del syngas ottenuto dalle prove con frequenza a 50 Hz.

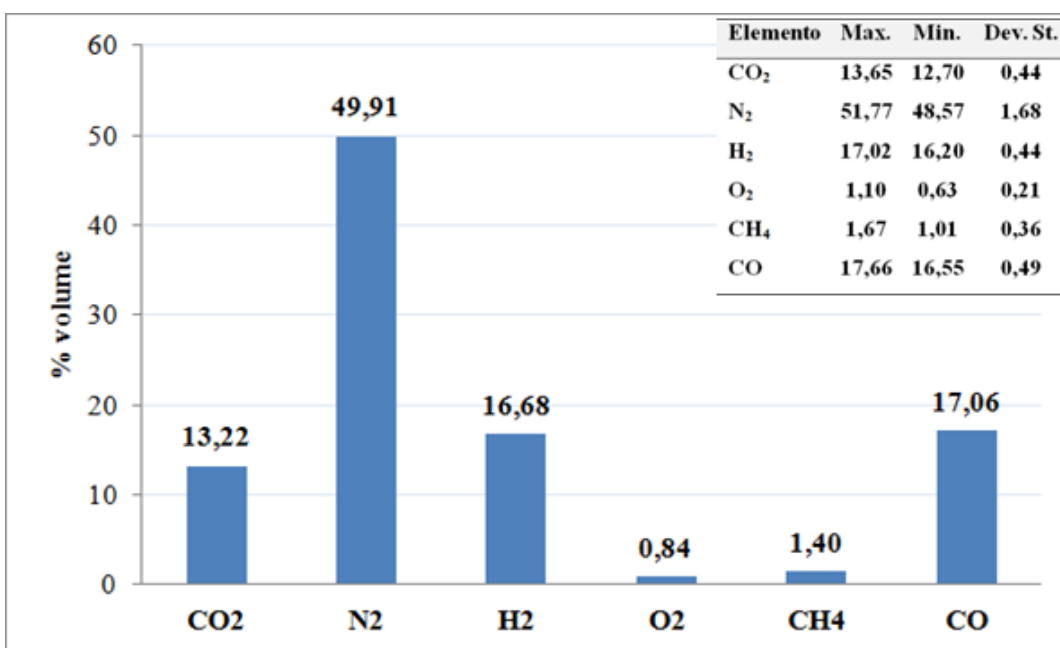


Figura 54: Valore medio della composizione del syngas ottenuto dalle prove con frequenza a 60 Hz.

Nella determinazione del potere calorifico del syngas, l'elemento con maggiore contenuto energetico è il metano ma la sua scarsa presenza ne determina un contributo limitato, soprattutto se paragonato a quello dell'idrogeno e ancor più al monossido di carbonio (tabella 26).

Il potere calorifico del syngas dipende oltre che da specie utili al rilascio di energia termica mediante ossidazione, anche dalla presenza di specie inerti quali l'azoto al cui aumentare si agisce nel senso di una riduzione del contenuto energetico del gas.

Il seguente grafico permette di apprezzare l'andamento del contenuto di CO, H₂ e CH₄ e N₂ al variare delle condizioni di funzionamento del sistema di gassificazione. In particolare sono riportati anche i risultati relativi alle prove di gassificazione condotte alle frequenze intermedie di 45 Hz e 55 Hz.

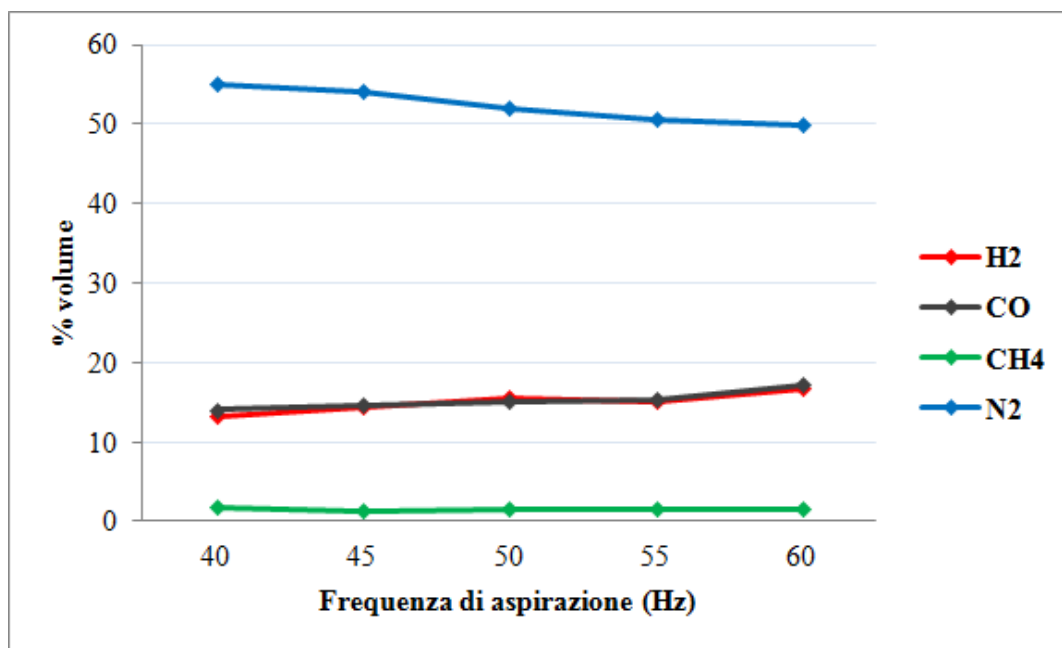


Figura 55: Andamento del contenuto di CO, H₂ e CH₄ al variare della frequenza di aspirazione.

Osservando l'andamento della composizione del syngas è possibile notare che all'aumentare della portata d'aria introdotta e quindi dell'azoto, si abbia tuttavia una riduzione della sua percentuale in volume all'interno del syngas prodotto, al contrario di quanto avviene per il monossido di carbonio e l'idrogeno. Ciò è attribuibile ad un maggior peso, nella composizione del syngas, da parte delle specie gassose derivanti dalla conversione della biomassa di partenza, conversione che quindi risulta essere crescente all'aumentare della portata di aria introdotta.

Tale evoluzione della composizione del syngas si ripercuote in termini di potere calorifico inferiore che quindi risulta essere crescente all'aumentare della portata d'aria introdotta, passando da valori di circa 3,8 MJ/Nm³ sino a oltre 4,4 MJ/Nm³ (tabella 26).

Tabella 26: Caratteristiche energetiche del syngas prodotto.

Parametro	Freq. 40	Freq. 50	Freq. 60
Contributo energetico CO (%)	45,96	46,44	48,35
Contributo energetico H ₂ (%)	37,06	40,57	40,35
Contributo energetico CH ₄ (%)	16,99	12,99	11,30
PCI syngas (MJ/Nm ³)	3,85	4,11	4,46

5.2.2 LE CARATTERISTICHE DEL CHAR E DEL RESIDUO SOLIDO

Nel seguente grafico sono riportati i valori di contenuto di carbonio, idrogeno e azoto e delle ceneri, determinati su base secca, del residuo solido ottenuto durante il processo di gassificazione (figura 56).

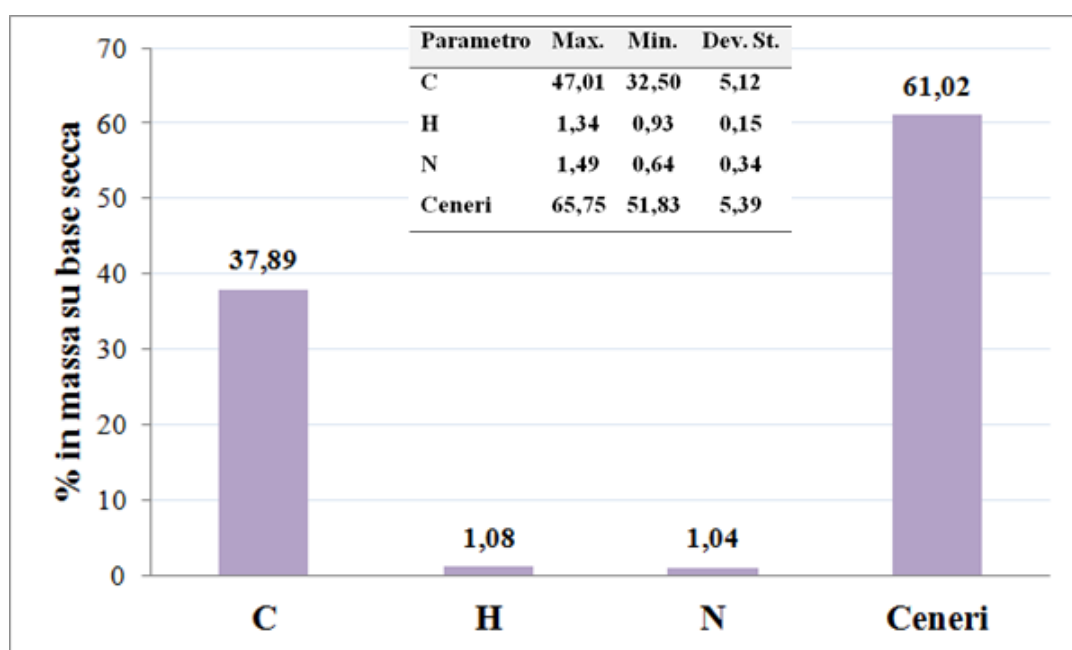


Figura 56: Contenuto di C, H, N e di ceneri del residuo solido.

Come si evince dai risultati, è possibile notare una variazione tra i valori di picco massimi e minimi, per il contenuto di carbonio e di ceneri, che corrispondono rispettivamente a circa il 14,5% e a quasi il 14% della massa su base secca. In particolare, considerando che la capacità di conversione della biomassa in syngas cresce con la portata d'aria introdotta, è possibile affermare che residui solidi con minore contenuto di carbonio e maggiore contenuto di ceneri sono il risultato di condizioni

operative caratterizzate da portate d'aria maggiori mentre per portate d'aria minori si ottiene un residuo solido con minore contenuto di carbonio e maggiore contenuto di ceneri.

Relativamente al char di processo è da precisare che in un processo di gassificazione, con alimentazione di biomassa in continuo, il char, se non appositamente prelevato, verrebbe del tutto convertito in syngas e in residuo solido: il char è infatti un prodotto intermedio del processo. Nel caso in esame, essendo le prove effettuate di tipo batch, si è potuto prelevare al termine di ogni prova il char di fine processo, rimasto nel reattore e non convertito in conseguenza della scomparsa del calore necessario alle reazioni di gassificazione, causata dall'arresto della fase di combustione dovuta alla mancanza di biomassa in alimentazione.

Le analisi di caratterizzazione effettuate sul char prodotto ne hanno evidenziato un potere calorifico inferiore, determinato su base secca, pari a 25,78 MJ/kg_{ss} con un contenuto di carbonio intorno al 75% evidenziando quindi caratteristiche energetiche simili a quelle dei carboni fossili normalmente impiegati in ambito energetico.

Nel seguente grafico sono riportati i valori di contenuto di carbonio, idrogeno e azoto e delle ceneri, determinati su base secca, del char ottenuto durante il processo di gassificazione (figura 57).

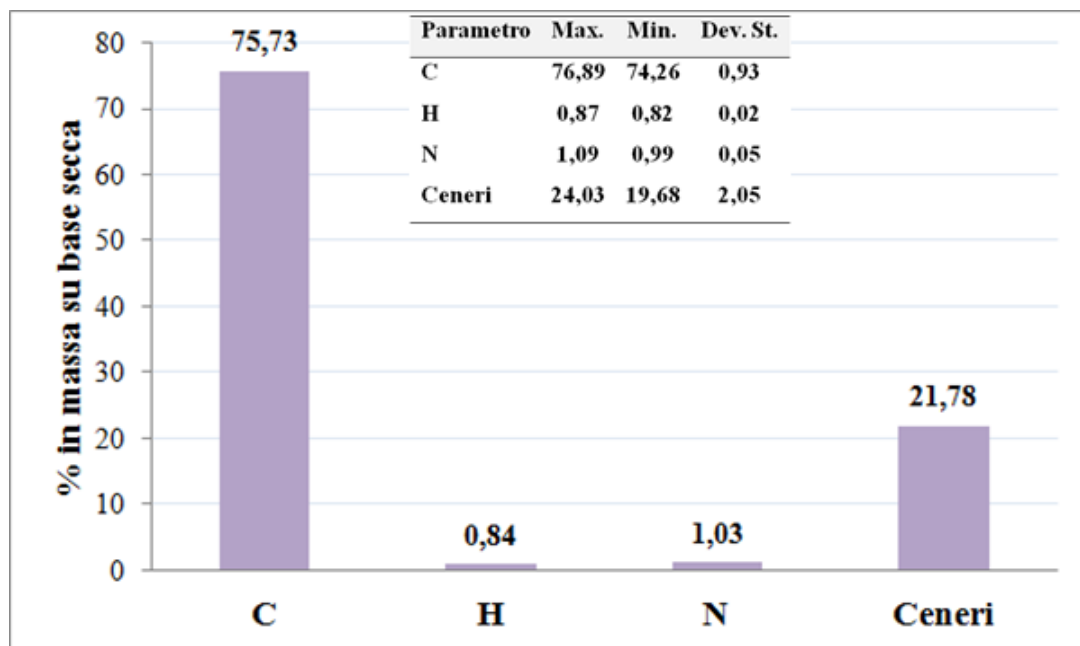


Figura 57: Contenuto di C, H, N e di ceneri del char di processo.

Confrontando le caratteristiche del char di processo con il residuo solido prodotto è possibile determinare la capacità di conversione, in fase gassosa, del carbonio contenuto nel char. Quindi, con riferimento al valore medio del contenuto di carbonio del char e alle sue oscillazioni massime e minime nel residuo solido, è stata stimata una capacità di conversione del carbonio del char variabile in un intervallo compreso tra il 38% e il 57%, in senso crescente all'aumentare della portata d'aria introdotta.

5.3 IL PROTOTIPO DOWNDRAFT EQUICORRENTE

Nell'ambito della valorizzazione energetica della biomassa resa disponibile dalla gestione e lavorazione dei prodotti del nocciolo, è stato studiato anche l'impiego di un reattore downdraft di tipo equicorrente (figura 58) alimentato con gusci di nocciola [59].

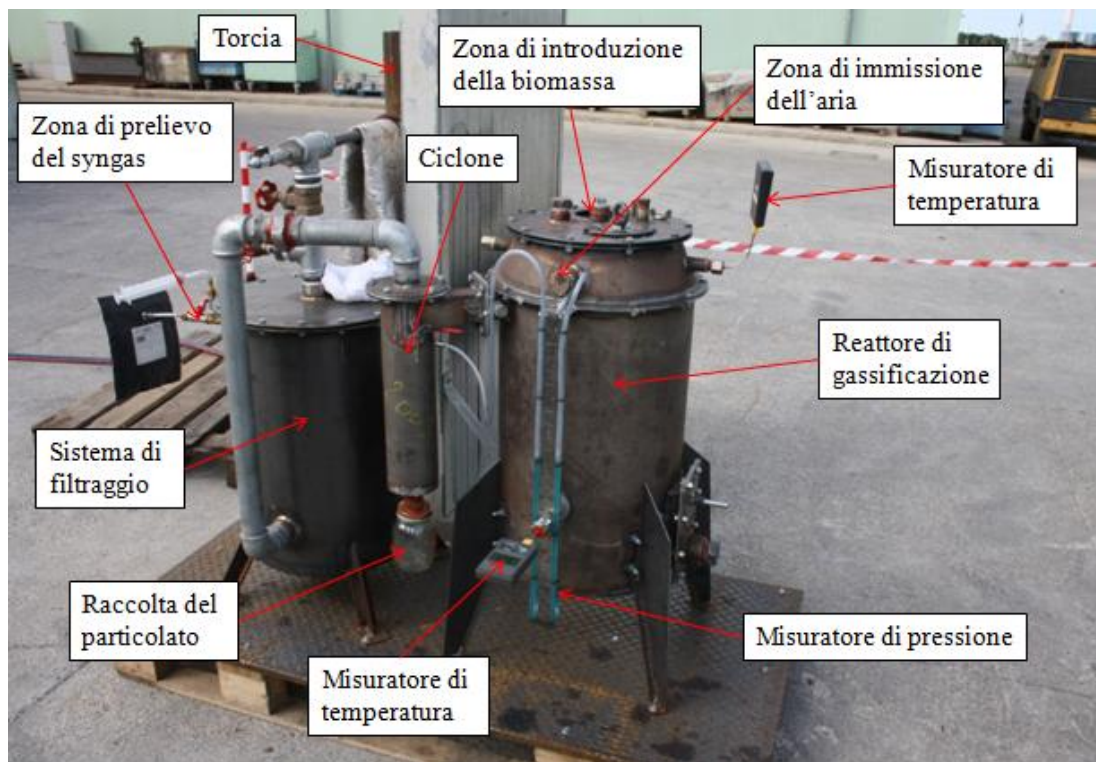


Figura 58: Reattore downdraft equicorrente.

La differenza sostanziale rispetto al prototipo Imbert è nella fluidodinamica di processo ovvero nel fatto che in questo caso l'aria viene introdotta dalla parte alta del

reattore mentre nel caso precedente veniva direttamente inserita, lateralmente, in corrispondenza della zona di gola.

La struttura del reattore è in acciaio inossidabile. Dalla parte alta del reattore avviene il caricamento della biomassa e l'ingresso dell'aria, ed entrambi i flussi, combustibile e comburente, fluiscono verso il basso attraverso la zona di gola dove avviene la fase di combustione.



Figura 59: Gusci di nocciola impiegati in alimentazione al reattore.

Il syngas prodotto al di sotto della zona di gola fuoriesce dalla parte alta del reattore e, attraversato un ciclone per la rimozione del particolato, viene fatto fluire all'interno di un ulteriore filtro a carboni attivi per la rimozione del tar e delle particelle di minori dimensioni.

All'uscita del filtro è posizionata la zona per il prelievo dei campioni, a valle della quale il syngas viene miscelato con aria e quindi combusto in torcia (figura 60).



Figura 60: Combustione in torcia.

Le prove di gassificazione, come per il reattore Imbert, sono state effettate in modalità batch, ovvero senza caricamento in continuo della biomassa. Il comburente

necessario al processo viene richiamato all'interno del reattore ad opera di una depressione generata da valle, lungo il tratto di condotta tra il filtro e la torcia.

La gassificazione della biomassa è stata realizzata previo innesco del processo mediante l'uso di una fiamma pilota, analogamente alle prove realizzate con il reattore Imbert. I test di gassificazione sono stati svolti a temperature interne del reattore comprese tra i 900-1000°C e il prelievo dei campioni è stato effettuato attraverso l'uso di sacche Tedlar.

5.3.1 RISULTATI E CONFRONTO CON IL PROTOTIPO IMBERT

Analogamente a quanto fatto con i test di gassificazione riguardanti il biotriturato di nocciolo, la caratterizzazione della biomassa è stata eseguita nel medesimo laboratorio e secondo le stesse normative di riferimento [54,55,56,57]. Anche le analisi di composizione del syngas sono state eseguite nello stesso laboratorio e con lo stesso gascromatografo.

Nella tabella seguente sono riportati i valori delle analisi di caratterizzazione dei gusci di nocciolo.

Tabella 27: Caratterizzazione dei gusci di nocciola [59].

Parametro¹⁴	U _d (%)	C (%)	H (%)	N (%)	Ceneri (%)	PCI (MJ/kg)
Valore	6,4	51,14	5,7	0,42	1,71	18,83

Comparando le caratteristiche del biotriturato da potatura di nocciolo con i gusci di nocciola è possibile notare il differente livello di umidità che nel caso dei gusci è pari a circa un terzo rispetto a quello del biotriturato. Relativamente ai poteri calorifici, i valori ottenuti per le due biomasse sono simili: quello del biotriturato risulta pari a circa il 98% di quello dei gusci di nocciola. Una differenza apprezzabile riguarda il contenuto di carbonio che nel caso dei gusci risulta incrementato del 4,41% su base secca mentre quello di idrogeno risulta diminuito del 1,10%. In tabella 35 è riportata la composizione del syngas ottenuto dai test di gassificazione dei gusci di nocciola.

¹⁴ I valori sono tutti stati determinati su base secca.

Tabella 28: Composizione del syngas da gusci di nocciola [59].

Prova	Composizione syngas (% vol.)					
	H ₂	N ₂	CO	CO ₂	CH ₄	O ₂
1	12,00	57,00	13,00	10,00	3,17	3,09
2	11,83	56,12	12,50	9,97	3,11	2,86
3	11,78	56,53	13,00	10,00	3,12	2,82
4	11,73	56,45	12,80	9,98	3,30	2,78
5	11,81	56,43	12,98	10,20	3,24	2,74
6	11,69	56,48	12,96	10,10	3,19	2,74
Media	11,81	56,50	12,87	10,04	3,19	2,84

Confrontando i risultati ottenuti dalle due differenti sperimentazioni è possibile notare che nel caso della gassificazione dei gusci di nocciola si ha un importante incremento, in termini relativi, del contenuto di metano rispetto al syngas da biotriturato: in particolare nel primo caso si è sempre avuto, in media, un valore inferiore al 2% mentre nel secondo caso il contenuto è sempre stato superiore al 3%. Viceversa il contenuto di monossido di carbonio è superiore nel caso del biotriturato, giungendo a picchi di oltre il 17% a differenza della gassificazione dei gusci di nocciolo dove non ha mai superato il 13%. Anche nel caso del contenuto di idrogeno si hanno valori maggiori nella gassificazione del biotriturato, con un contenuto in media sempre superiore al 13%, rispetto alla gassificazione dei gusci di nocciola dove invece il contenuto è sempre stato inferiore al 12%.

Nel caso della gassificazione del biotriturato il maggior contenuto di specie ossidate quali la CO₂, associato ad un minor contenuto di O₂, è probabilmente sintomo di un maggior avanzamento del processo di combustione, rispetto alla gassificazione con gusci di nocciola, da che ne consegue una maggiore quantità di calore per l'avanzamento delle reazioni endotermiche di Boudouard e water-gas e quindi la produzione di un syngas con un maggiore contenuto in CO e H₂.

Il maggior contenuto di H₂ presente nel syngas del biotriturato può anche essere legato al suo maggior tenore idrico in combinazione con un maggior avanzamento, oltre che della reazione di water gas, anche della reazione di steam reforming, quest'ultima che avviene a scapito della produzione di CH₄. Al contrario, nel syngas prodotto con i

gusci di nocciola, al minor contenuto idrico e al minor avanzamento delle reazioni esotermiche, evidenziato da una minore presenza di CO_2 e da un maggior contenuto di O_2 , può essere associata la maggiore produzione di CH_4 .

In entrambi i casi, biotriturato e gusci di nocciola, si riscontra un basso potere calorifico del syngas, il che è dovuto all'utilizzo di aria come medium di gassificazione e quindi all'elevato contenuto di azoto nella miscela gassosa. In particolare il potere calorifico inferiore del syngas ottenuto dalla gassificazione dei gusci di nocciola è pari a $4,04 \text{ MJ/Nm}^3$, in linea con i valori ottenuti per il biotriturato e variabili in un intervallo compreso tra $3,85 \text{ MJ/Nm}^3$ e $4,46 \text{ MJ/Nm}^3$.

5.4 CONFRONTO CON LO STATO DELL'ARTE

Studi sulla gassificazione dei residui provenienti dalle operazioni di gestione e manutenzione del nocciolo sono ancora poco presenti in letteratura dove invece vi è una discreta produzione scientifica relativa all'uso di biomassa residuale, proveniente in generale dal settore agro-forestale e agro-alimentare, abbinata all'impiego di prototipi a letto fluido e a letto fisso tra cui quelli di tipo downdraft di piccola taglia paragonabili a quello proposto nel presente lavoro. In tal senso sono stati presi in esame i risultati di differenti studi relativi alla gassificazione di diversi tipi di biomasse ed effettuata mediante prototipi di reattori downdraft alimentati ad aria [60,61,62,63].

Test di gassificazione riguardanti legno di pesco, olivo e pino, effettuati mediante un reattore di tipo Imbert e caratterizzati dal raggiungimento di temperature di processo intorno ai 900°C , hanno mostrato un syngas con una percentuale in volume di CO rispettivamente del 17,7%, 17,4% e 16,0% e di H_2 pari al 15,0% 13,2% e 12,1% [60], in linea con la composizione del syngas ottenuto dal biotriturato e caratterizzato da un contenuto di CO variabile dal 14,0 al 17,0% in volume e di H_2 dal 13,2 al 16,7%.

Prove di gassificazione di pellet prodotto da biomasse residuali quali la bagassa ottenuta dalla lavorazione della canna da zucchero ha prodotto, con temperature di processo comprese tra $900\text{-}1200^\circ\text{C}$, un syngas che, rispetto a quello ottenuto con la gassificazione del biotriturato, mostra un maggiore contenuto di CO pari al 23,3% ma un minore contenuto in H_2 pari al 9,9%. L'uso di pellet ottenuto a partire da grappoli di residuo derivanti dalla produzione dell'olio di palma ha prodotto, con temperature di

processo comprese tra i 700-800°C, un syngas avente un contenuto di CO e H₂ rispettivamente del 17,0% e 13,5% in volume, in accordo con i risultati ottenuti dalla sperimentazione [61]. L'impiego di pula di riso ha prodotto, a temperature di processo di 650-850°C, un syngas con un contenuto di CO e H₂ rispettivamente pari al 13,6% e al 14,9% in volume [62].

Gli studi proposti mostrano risultati, in termini di composizione del syngas, conformi a quelli ottenuti dalla gassificazione del biotriturato [60,61,62]. A tal proposito è da sottolineare che oltre al tipo di reattore, all'agente gassificante e alla temperatura di processo, un ruolo fondamentale è svolto dal tipo di biomassa impiegata. In tal senso i confronti hanno riguardato biomasse di origine vegetale con caratteristiche simili a quelle studiate nel presente lavoro, e in particolare con un contenuto di carbonio variabile dal 46 al 48 %, di idrogeno intorno al 6% e di azoto non superiore allo 0,6% su base secca. L'unica differenza sostanziale è nel tenore idrico che oscilla in un intervallo tra il 9% e l'11%, nel complesso minore di quello del biotriturato pari a circa il 15%.

Dai risultati ottenuti e dagli studi sperimentali proposti è possibile osservare che vi sono dei tratti peculiari che caratterizzano la gassificazione ad aria della biomassa effettuata mediante reattori di tipo downdraft [60,61,62,63]. In particolare sono caratteristici l'elevato contenuto di azoto superiore al 45%, che determina un basso potere calorifico del syngas, e la limitata presenza di metano, inferiore al 3%, a fronte invece di maggiori contenuti di monossido di carbonio ed idrogeno.

Relativamente al potere calorifico, i risultati ottenuti con il biotriturato da potatura di nocciolo mostrano un valore massimo di quasi 4,5 MJ/Nm³, a fronte di valori di letteratura, per biomasse residuali di origine vegetale, compresi tra i 4 MJ/Nm³ e i 6 MJ/Nm³ [37,38,61,63,64]. Il potere calorifico è il parametro di riferimento per l'impiego del syngas ai fini della produzione di energia elettrica e calore. Ovviamente il syngas, prima del suo impiego in alimentazione a motori a combustione interna per la cogenerazione, deve subire opportuni trattamenti tra cui quello di rimozione del tar e del particolato. Con riferimento all'aspetto energetico, il syngas per essere impiegato in motori a gas per la produzione di energia elettrica, deve avere un potere calorifico inferiore non minore a 4,2 MJ/Nm³ [65]. A tal proposito test di laboratorio hanno evidenziato come il syngas ottenuto dalla gassificazione di pellet di pula di riso, in alimentazione a motori a GPL adattati e abbinati con generatori di piccola taglia da 10

kW_{el} , sia stato in grado di garantire un'erogazione di potenza stabile nel tempo e prossima al valore massimo installato [62].

Al di fuori dell'ambito sperimentale, basato sull'impiego di biomasse residuali provenienti dal comparto agricolo, vi sono, a livello commerciale, diverse aziende produttrici di impianti di gassificazione downdraft, di piccola taglia, alimentati a cippato di legno vergine.

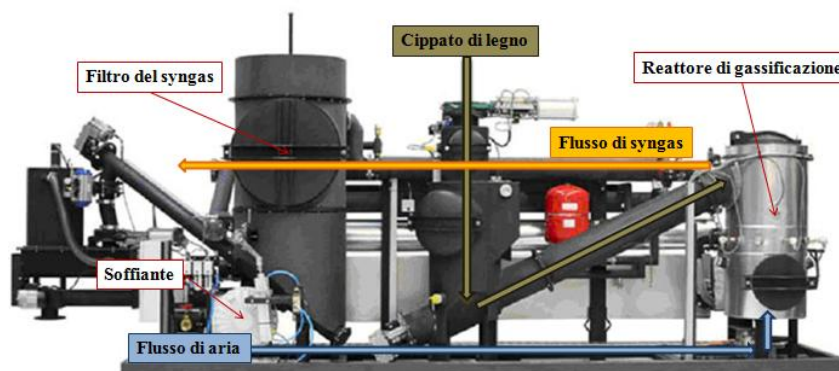


Figura 61: Impianto di gassificazione della Spanner-Re2 da 30 e 45 kW_{el} [66].

L'aspetto cruciale per il corretto funzionamento dei gassificatori commerciali è il tipo di biomassa lignocellulosica impiegata in alimentazione in termini di potere calorifico, umidità e pezzatura.

Da questo punto di vista la sostanziale differenza rispetto al prototipo Imbert consiste nel fatto che nei gassificatori commerciali è di norma richiesto in alimentazione un cippato con pezzatura variabile tra i 30 e i 50 mm [67,68]. Ciò, diversamente da quanto avviene per il biotriturato, determina una riduzione del quantitativo di biomassa utilizzabile rispetto a quella resa disponibile per la trasformazione. In aggiunta, la necessità di disporre di una determinata pezzatura, implica un maggior costo legato all'incremento delle operazioni di trasformazione richieste quali quella di vagliatura.

Un aspetto fondamentale ai fini del corretto funzionamento dei sistemi di cogenerazione abbinati agli impianti di gassificazione sono i requisiti energetici richiesti al syngas. In tal senso di seguito (tabella 29) sono riportate le caratteristiche energetiche del syngas impiegato normalmente nei gassificatori commerciali, confrontato con quello ottenuto dalle prove di gassificazione del biotriturato da potature di nocciolo.

Tabella 29: Caratteristiche energetiche del syngas ottenuto da gassificatori commerciali [68].

Parametro	Impianti serie WBG-BWE alimentati a cippato di legno (11-40 kW_{el})	Prototipo Imbert alimentato a biotriturato da potature di nocciolo
CO (% vol.)	18 – 24	14,0 – 17,1
H ₂ (% vol.)	12 – 20	13,2 – 16,7
CH ₄ (% vol.)	1 – 2,5	1,4 – 1,8
N ₂ (% vol.)	≈ 50	49,9 – 55,1
PCI (MJ/Nm ³)	4,4	3,8 – 4,4

A partire da queste valutazioni si evince che le caratteristiche energetiche del syngas ottenuto dal biotriturato sono paragonabili a quelle richieste per il funzionamento dei gassificatori commerciali e, considerando che il prototipo Imbert in esame è allo stadio iniziale, l'ulteriore sviluppo in termini di automazione del sistema e di miglioramento del processo, attraverso interventi strutturali quali la completa coibentazione del reattore, permetterà di migliorare le caratteristiche del syngas ottenibile, potendo in tal modo sviluppare un nuovo settore della gassificazione incentrato sul recupero energetico della biomassa ritraibile dalle operazioni di potatura del nocciolo e, più in generale, della biomassa residuale proveniente dal comparto agro-forestale.

CONCLUSIONI

La sperimentazione condotta ha riguardato la valorizzazione energetica del biotriturato ottenuto a partire dalla biomassa ritraibile dalle operazioni di potatura del nocciolo, coltura d'eccellenza nella Toscana arrivando a coprire più del 22% della produzione totale nazionale.

La natura lignocellulosica e le caratteristiche della biomassa residuale a disposizione hanno indirizzato verso la scelta di una conversione energetica di natura termochimica e in tal senso si è optato per la gassificazione, sicuramente più complessa e meno usuale rispetto alla semplice combustione, ma che permette di disporre di un vettore energetico, il syngas, che, se dotato di opportune caratteristiche energetiche, può essere efficacemente impiegato nella produzione combinata di energia elettrica e calore.

La biomassa impiegata nella sperimentazione è stato biotriturato di potature di nocciolo, l'uso delle potature tal quale non era possibile sia a causa dell'elevato tenore idrico di partenza, superiore al 35% e con picchi oltre il 60%, sia per le elevate dimensioni della biomassa, costituita da polloni e ramaglie. Per tali motivi le potature sono state sottoposte ad un periodo di essiccamento all'aperto, tra la stagione primaverile ed autunnale, e successivamente trasformate, mediante triturazione, in un biotriturato dotato di un tenore idrico medio pari al 15,57% e di un potere calorifico inferiore pari a 15,19 MJ/kg. Dalle analisi di caratterizzazione della biomassa e dai dati raccolti sui quantitativi di potature annualmente prodotte è stato possibile stimare il potenziale energetico reso annualmente disponibile, nella Toscana, sottoforma di biotriturato e pari a circa 6275 tep.

A tal riguardo è fondamentale, per la corretta implementazione di un sistema di gestione e valorizzazione energetica, la conoscenza, oltre che del quantitativo di biomassa annualmente disponibile, anche della relativa distribuzione temporale. Infatti, come per ogni coltura agricola, le fasi di potatura e manutenzione sono ristrette a ben determinati periodi dell'anno, il che provoca problematiche connesse ad un elevato quantitativo di materiale disponibile in un breve lasso di tempo e che quindi deve essere stoccato e ridistribuito nell'arco dell'anno, in certi casi integrato o in alcuni periodi sostituito da altre biomasse vegetali. La variabilità del tipo di biomassa influisce sulle prestazioni del sistema di conversione energetica, è infatti da sottolineare che una delle

limitazioni tipiche degli impianti di gassificazione è proprio il loro scarso adattamento a gestire differenti tipologie di biomassa in ingresso, ripercuotendosi negativamente sulle caratteristiche del syngas prodotto.

Per la sperimentazione è stato utilizzato un modello a letto fisso di tipo Imbert. La scelta di questa tecnologia deriva sia dalla maggiore semplicità di gestione del processo rispetto agli altri metodi di gassificazione sia in conseguenza del tipo di biomassa a disposizione, soprattutto in termini di pezzatura, in quanto seppur di ridotte dimensioni rispetto alle potature di partenza, il biotriturato è caratterizzato da differenti granulometrie e da forme che ne precludono l'utilizzo in alimentazione nelle altre tipologie di reattori di gassificazione.

Il syngas ottenuto dalla gassificazione con aria ha mostrato caratteristiche energetiche adeguate ad un suo impiego in motori a combustione interna per la produzione di energia elettrica. La composizione chimica del gas è stata caratterizzata, all'aumentare della portata di aria, da un trend crescente in termini di contenuto di CO e H₂ passando rispettivamente dal 14% al 17% e dal 13% a poco meno del 17% in volume. Il contenuto di CH₄ si è invece mantenuto mediamente al di sotto del 2%. Ciò si è ripercosso sul potere calorifico inferiore del syngas che è risultato oscillare in un intervallo tra i 3,85 MJ/Nm³ e i 4,46 MJ/Nm³ tendenzialmente basso in conseguenza dell'utilizzo di aria come medium di gassificazione. Sia in termini di composizione che di potere calorifico i risultati ottenuti sono in linea con i dati di letteratura reperiti da studi su sperimentazioni condotte mediante analoga tecnologia di conversione e applicata a biomasse residuali provenienti dal comparto agro-forestale; in tal senso è opportuno sottolineare che la gassificazione di queste tipologie di residui non è ancora affermata a livello commerciale dove invece trova ampio spazio l'uso di cippato di legno vergine. A tal riguardo è da sottolineare la peculiarità del sistema Imbert impiegato in merito all'uso di biotriturato, tale aspetto è di non secondaria importanza in quanto l'operazione di sola triturazione è esente dall'aggiuntivo costo e dalla perdita di biomassa indotti dalla fase di vagliatura, necessaria per la realizzazione del cippato avente una pezzatura omogenea in un intervallo ben definito tra i 30 e i 50 mm.

Oltre alle proprietà energetiche del syngas, sono state valutate anche le caratteristiche del char e del residuo solido di fine processo. Il primo è sostanzialmente costituito da materiale carbonioso, mostrando un potere calorifico inferiore, su base secca, pari a 25,78 MJ/kg ed un contenuto di carbonio pari a circa il 75% in massa su

base secca che si riduce, nel residuo solido, a valori variabili da un massimo del 47% ad un minimo del 33%. Tale riduzione si verifica all'aumentare della portata di aria introdotta che si ripercuote sul syngas in termini di incremento del contenuto di carbonio. Tra i molteplici usi a cui può essere destinato il sottoprodotto solido del processo di gassificazione, di particolare interesse è il suo impiego in ambito agronomico e che permetterebbe di effettuare lo stoccaggio nel suolo del carbonio non convertito durante il processo. Tale ambito di applicazione è ovviamente subordinato al miglioramento della produttività dei terreni e in tal senso sono necessarie ulteriori analisi, al di là della caratterizzazione energetica, per valutare, in primis, la presenza o meno, nella frazione solida residua, di sostanze che potrebbero essere inibenti per lo sviluppo delle colture.

Lo studio condotto ha quindi evidenziato la possibilità di poter valorizzare la biomassa residuale, proveniente dalle operazioni di potatura del nocciolo, in maniera efficace attraverso il processo della gassificazione, in un'ottica di utilizzo di tutti gli output di processo: dal syngas al residuo solido rimanente.

In tale contesto è da sottolineare il fatto che il prototipo in esame è a uno stadio iniziale di progettazione e quindi interventi quali la completa automazione del sistema e la coibentazione della struttura porterebbero ad un miglioramento del processo e quindi delle caratteristiche energetiche del syngas. E' necessario anche prevedere un sistema di pulizia della miscela gassosa prodotta ai fini di un suo corretto impiego in motori a combustione interna, da questo punto di vista è da sottolineare la necessità di integrare valutazioni di carattere esclusivamente energetico con ulteriori analisi relative ad esempio alla presenza di tar, anche se le elevate temperature di processo raggiunte nei reattori di tipo Imbert, garantiscono lo sviluppo di reazioni di cracking termico del tar, inibendone quindi la produzione.

La scelta di sviluppare un sistema di piccola taglia, potenzialmente compresa tra i 10 kW_{el} e i 20 kW_{el}, è stata attuata coerentemente con l'obiettivo del soddisfacimento delle richieste energetiche delle piccole utenze agroindustriali attraverso una produzione distribuita e sostenibile dell'energia.

BIBLIOGRAFIA

- [1] International Energy Agency (IEA). World Energy Outlook 2013 - Chapter 6: Renewable Energy Outlook. 2013. Available from: <http://www.worldenergyoutlook.org>.
- [2] International Energy Agency (IEA). World Energy Outlook 2014 - Factsheet. 2014. Available from: <http://www.worldenergyoutlook.org>.
- [3] Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e lo sviluppo economico sostenibile (ENEA). Rapporto energia e ambiente - Scenari e strategie - Verso un'Italia low carbon: sistema energetico, occupazione e investimenti. 2013. Available from: <http://www.enea.it>.
- [4] Gestore Servizi Energetici (GSE). Rapporto statistico 2013 - Energia da fonti rinnovabili in Italia. 2015. Available from: <http://www.gse.it>.
- [5] High level Panel of Experts on Food Security and Nutrition (HLPE). Biofuels and food security. Roma, 2013. Available from: <http://www.fao.org>.
- [6] Rubini L, Sangiorgio S. Le energie rinnovabili: le nuove tecnologie di produzione elettrica e termica. Editore Ulrico HOEPLI - Milano, 2012, pp. 231-241, 263-265, 270-273.
- [7] Associazione Italiana Energie agroforestali (AIEL). Supplemento al n.1/2015 di Agriforenergy - rivista tecnica. AIEL, Padova, 2015, p.8.
- [8] Ente Nazionale per la Meccanizzazione Agricola (ENAMA). Biomasse ed energie - Capitolo 1: Caratteristiche tecniche delle biomasse e dei biocombustibili. 2011. Available from: <http://www.enama.it>.
- [9] Istituto nazionale di statistica (ISTAT). Agricoltura e zootecnia. 2014. Available from: <http://agri.istat.it>.

- [10] Centro di Ecologia Teorica ed Applicata di Gorizia (CETA), Università degli Studi di Udine - Dipartimento di Energetica e Macchine. Energia dalle biomasse: le tecnologie, i vantaggi per i processi produttivi, i valori economici e ambientali. 2006. Available from: <http://aida.casaccia.enea.it>.
- [11] Basu P. Biomasse e produzione di energia: dalla gassificazione alla pirolisi. Editore Ulrico HOEPLI - Milano, 2013, pp. 33-58; 8-16; 115-120; 131-132.
- [12] Windeatt JH, Ross AB, Williams PT, et al. Characteristics of biochars from crop residues: potential for carbon sequestration and soil amendment. *Journal of Environmental Management*, Volume 146, 2014, pp. 189-197.
- [13] McKendry P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource Technology*, Volume 83, Issue 1, 2002, pp. 37-46.
- [14] Francescato V, Antonini E, Mezzalana G. L'energia del legno. Torino, 2004. Available from: <http://www.regione.piemonte.it>.
- [15] Channiwala SA, Parikh PP. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. *Fuel*, Volume 81, Issue 8, 2002, pp. 1051-1063.
- [16] Zhu X, Venderbosch R. A correlation between stoichiometrical ratio of fuel and its higher heating value. *Fuel*, Volume 84, Issues 7-8, 2005, pp. 1007-1010.
- [17] McKendry P. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. *Bioresource Technology*, Volume 83, Issue 1, 2002, pp. 47-54.
- [18] Centro Ricerche Produzioni Animali (CRPA) – Associazione Italiana Energie agroforestali (AIEL). Energia dal biogas prodotto da effluenti zootecnici, biomasse dedicate e di scarto. 2008. Available from: <http://www.crpa.it>.
- [19] Weiland P. Biogas production: current state and perspectives. *Applied Microbiology and Biotechnology*, Volume 85, Issue 4, 2010, pp. 849-860.

- [20] Cuetos MJ, Fernández C, Gómez X, Morán A. Anaerobic co-digestion of swine manure with energy crop residues. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, Volume 16, Issue 5, 2011, pp. 1044-1052.
- [21] Bartolazzi A. *Le energie rinnovabili*. Editore Ulrico HOEPLI - Milano, 2005, pp. 182-183.
- [22] Balat M, Balat H. Recent trends in global production and utilization of bio-ethanol fuel. *Applied Energy*, Volume 86, Issue 11, 2009, pp. 2273-2282.
- [23] Kim S, Dale BE. Global potential bioethanol production from wasted crops and crop residues. *Biomass and Bioenergy*, Volume 26, Issue 4, 2004, pp. 361-375.
- [24] Demirbas A. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. *Progress in Energy and Combustion Science*, Volume 31, Issues 5-6, 2005, pp. 466-487.
- [25] Balat Mu, Balat Me, Kirtay E, Balat H. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: pyrolysis system. *Energy Conversion and Management*, Volume 50, Issue 12, 2009, pp. 3147-3157.
- [26] Sohi SP, Krull E, Lopez-Capel E, Bol R. A review of biochar and its use and function in soil. *Advances in Agronomy*, Volume 105, Issue 1, 2010, pp. 47-82.
- [27] Laird DA, Brown RC, Amonette JE, Lehmann J. Review of the pyrolysis platform for coproducing bio-oil and biochar. *Biofuels, bioproducts and biorefining*, Volume 3, Issue 5, 2009, pp. 547-562.
- [28] Tsai WT, Lee MK, Chang YM. Fast pyrolysis of rice straw, sugarcane bagasse and coconut shell in an induction-heating reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Volume 76, Issue 1-2, June 2006, pp. 230-237.
- [29] Demirbas A. Competitive liquid biofuels from biomass. *Applied Energy*, Volume 88, Issue 1, 2011, pp. 17-28.

- [30] Akhtar J, Amin NAS. A review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 15, Issue 3, 2011, pp. 1615-1624.
- [31] Demirbas A. Gaseous products from biomass by pyrolysis and gasification: effects of catalyst on hydrogen yield. *Energy Conversion and Management*, Volume 43, Issue 7, 2002, pp. 897-909.
- [32] Gañán J, Al-Kassir Abdulla A, Cuerda Correa EM, Macías-García A. Energetic exploitation of vine shoot by gasification processes. A preliminary study. *Fuel Processing Technology*, Volume 87, Issue 10, 2006, pp. 891-897.
- [33] Balat M. Mechanisms of thermochemical biomass conversion processes. Part 2: reactions of gasification. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, Volume 30, Issue 7, 2008, pp. 636-648.
- [34] Puig-Arnavat M, Bruno JC, Coronas A. Review and analysis of biomass gasification models. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 14, Issue 9, 2010, pp. 2841–2851.
- [35] Kumar A, Jones DD, Hanna MA. Thermochemical biomass gasification: a review of the current status of the technology. *Energies*, Volume 2, Issue 3, 2009, pp. 556-581.
- [36] Cau G, Cocco D. L'impatto ambientale dei sistemi energetici. *Servizi Grafici Editoriali - Padova*, 2004, pp. 312-313; 244-245; 323-324.
- [37] McKendry P. Energy production from biomass (part 3): gasification technologies. *Bioresource Technology*, Volume 83, Issue 1, 2002, pp. 55-63.
- [38] Bridgwater AV. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chemical Engineering Journal*, Volume 91, Issue 2-3, 2003, pp. 87-102.

- [39] Lozza G. Turbine a gas e cicli combinati. Società Editrice Esculapio - Bologna, 2006, pp. 8.1-8.4.
- [40] Couto N, Rouboa A, Silva V, et al. Influence of the biomass gasification process on the final composition of syngas. *Energy Procedia*, Volume 36, 2013, pp. 596-606.
- [41] Liu H, Li S, Zhang S, et al. Catalytic performance of monolithic foam Ni/SiC catalyst in carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas. *Catalysis Letters*, Volume 120, Issue 1-2, 2008, pp. 111-115.
- [42] Sutton D, Kelleher B, Ross JRH. Review of literature on catalysts for biomass gasification. *Fuel Processing Technology*, Volume 73, Issue 3, 2001, pp. 155 - 173.
- [43] Wang L, Weller CL, Jones DD, Hanna MA. Contemporary issues in thermal gasification of biomass and its application to electricity and fuel production. *Biomass and Bioenergy*, Volume 32, Issue 7, 2008, pp. 573-581.
- [44] Qian K, Kumar A, Zhang H, et al. Recent advances in utilization of biochar. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 42, 2015, pp. 1055-1064.
- [45] Veres J, Kolonicny J, Ochodek T. Biochar status under international law and regulatory issues for the practical application. *Chemical Engineering Transactions*, Volume 37, 2014, pp. 799-804.
- [46] Decreto legislativo del 3 marzo 2011, n.28: Attuazione della direttiva 2009/28/CE sulla promozione dell'uso dell'energia da fonti rinnovabili, recante modifica e successiva abrogazione delle direttive 2001/77/CE e 2003/30/CE.
- [47] Decreto Ministeriale del 6 luglio 2012: Attuazione dell'art. 24 del decreto legislativo 3 marzo 2011, n. 28, recante incentivazione della produzione di energia elettrica da impianti a fonti rinnovabili diversi dai fotovoltaici.

- [48] Decreto Ministeriale del 28 dicembre 2012: Incentivazione della produzione di energia termica da fonti rinnovabili ed interventi di efficienza energetica di piccole dimensioni.
- [49] Decreto Ministeriale 28 dicembre 2012: Determinazione degli obiettivi quantitativi nazionali di risparmio energetico che devono essere perseguiti dalle imprese di distribuzione dell'energia elettrica e il gas per gli anni dal 2013 al 2016 e per il potenziamento del meccanismo dei certificati bianchi.
- [50] Gestore Mercati Energetici (GME). Relazione annuale 2013. Available from: <http://www.mercatoelettrico.org/it>.
- [51] Decreto legislativo del 3 aprile 2006, n.152: Norme in materia ambientale.
- [52] Decreto Legge del 24 giugno 2014, n.91: Disposizioni urgenti per il settore agricolo, la tutela ambientale e l'efficientamento energetico dell'edilizia scolastica e universitaria, il rilancio e lo sviluppo delle imprese, il contenimento dei costi gravanti sulle tariffe elettriche, nonché per la definizione immediata di adempimenti derivanti dalla normativa europea.
- [53] Decreto legislativo del 29 aprile 2010, n.75: Riordino e revisione della disciplina in materia di fertilizzanti, a norma dell'articolo 13 della legge 7 luglio 2009, n. 88.
- [54] UNI EN 14774 - 1:2009. Biocombustibili solidi, determinazione dell'umidità - metodo di essiccazione in stufa, parte 1: umidità totale - metodo di riferimento.
- [55] UNI-EN 14918:2010. Biocombustibili solidi, determinazione del potere calorifico.
- [56] UNI-EN 15104:2011. Biocombustibili solidi, determinazione del contenuto totale di carbonio, idrogeno e azoto - metodi strumentali.

- [57] UNI-EN 14775:2010. Biocombustibili solidi, determinazione del contenuto di ceneri.
- [58] Di Giacinto S, Longo L, Menghini G, et al. A model for estimating pruned biomass obtained from *corylus avellana* l. *Applied Mathematical Sciences*, Volume 8, Issue 129-132, 2014, pp.6555-6564.
- [59] Monarca D, Colantoni A, Cecchini M, et al. Energy characterization and gasification of biomass derived by hazelnut cultivation: analysis of produced syngas by gas chromatography. *Mathematical Problems in Engineering*, Volume 2012, 2012, Article ID 102914.
- [60] Machin EB, Pedroso DT, Proenza N, et al. Tar reduction in downdraft biomass gasifier using a primary method. *Renewable Energy*, Volume 78, 2015, pp. 478-483.
- [61] Erlich C, Fransson TH. Downdraft gasification of pellets made of wood, palm-oil residues respective bagasse: experimental study. *Applied Energy*, Volume 88, Issue 3, 2011, pp. 899-908.
- [62] Yoon SJ, Son YI, Kim YK, Lee JG. Gasification and power generation characteristics of rice husk and rice husk pellet using a downdraft fixed-bed gasifier. *Renewable Energy*, Volume 42, 2012, pp. 163-167.
- [63] Biagini E, Barontini F, Tognotti L. Gasification of agricultural residues in a demonstrative plant: corn cobs. *Bioresource Technology*, Volume 173, 2014, pp. 110-116.
- [64] Simone M, Barontini F, Nicoletta C, Tognotti L. Gasification of pelletized biomass in a pilot scale downdraft gasifier. *Bioresource Technology*, Volume 116, 2012, pp. 403-412.

- [65] Son YI, Yoon SJ, Kim YK, Lee JG. Gasification and power generation characteristics of woody biomass utilizing a downdraft gasifier. *Biomass and Bioenergy*, Volume 35, Issue 10, 2011, pp.4215-4220.
- [66] Spanner Re². Impianto di generazione elettrica da legno. Available from: <http://www.holz-kraft.de/it>.
- [67] Future Green S.r.l. Schede tecniche. Available from: <http://www.futuregreen.it>.
- [68] BW EUROPE BLUEWORLD. Impianti di pirogassificazione a cippato di legno serie WBG-BWE powered by Ankur Scientific. Available from: <http://www.bweurope.eu>.