

IV Accordo di Programma MSE/CNR

CONSUNTIVO PAR 2015

“B1.1: Bioenergia”

Relazione Tecnica

Dipartimento di Ingegneria,
ICT e Tecnologie per
l'Energia e i Trasporti

1 gennaio 2017
31 dicembre 2017

Premessa

Il progetto Bioenergia affronta gli aspetti specifici della conversione efficiente e a basso impatto ambientale del contenuto energetico di biomasse attraverso tecnologie di produzione di combustibili gassosi (via gassificazione) e liquidi (mediante slurry).

Il tema della gassificazione è affrontato considerando due approcci con differente grado di maturità tecnologica e differenti obiettivi specifici. Il primo è basato su processi di gassificazione di biomasse a letto fluido per la produzione di syngas di qualità adatta ad essere utilizzato in motori. In tal caso, le attività sono rivolte allo sviluppo di strategie combinate di trattamento della biomassa (macinazione, essiccazione, trattamenti di rimozione di inorganici, pellettizzazione, torrefazione) e alla valutazione delle caratteristiche del gas prodotto al variare del pretrattamento e delle biomasse utilizzate. Il secondo approccio riguarda lo sviluppo su scala di laboratorio di un pirogassificare innovativo dove l'energia richiesta per il riscaldamento della biomassa è integrata da energia solare. In questo caso, l'obiettivo è lo studio delle potenzialità del sistema, al variare della composizione della biomassa, in termini di efficienza energetica e di resa in syngas.

In parallelo alla conversione termochimica mediante gassificazione, la valorizzazione energetica delle biomasse è declinata attraverso lo sviluppo della tecnologia del bioslurry (sospensione di biomassa micronizzata in un liquido combustibile o acqua). La tecnologia del bioslurry ha il vantaggio di consentire l'utilizzo di biomasse, in sistemi di generazione elettrica disegnati per l'utilizzo di combustibili liquidi, con minime modifiche impiantistiche e con bassi costi energetici in ragione di una semplificazione degli stadi di pretrattamento della biomassa. Questa tematica, introdotta nel precedente AdP, ha dimostrato notevoli potenzialità in scala di laboratorio. Nel presente Progetto gli studi sono finalizzati ad applicazioni su scala reale. Nello specifico, le attività riguardano la formulazione di bioslurry formati con biochar e della loro ottimizzazione per la generazione di spray da utilizzare in combustori prototipo.

Quadro generale di riferimento programmatico del progetto

La necessità di ridurre le emissioni serra accoppiata alla disponibilità limitata delle fonti di combustibili fossili hanno reso le risorse rinnovabili sempre più attraenti per le economie mondiali. Tra le varie sorgenti primarie di energia, le biomasse rappresentano una fonte rinnovabile distribuita e a basso costo, adatta pertanto allo sviluppo di sistemi decentralizzati di generazione. Inoltre, se per biomasse si utilizzano prodotti di scarto di lavorazioni industriali e/o la parte organica dei rifiuti urbani, la loro conversione energetica può contribuire alla riduzione dei problemi di natura pubblica e sanitaria relativa alla gestione e trattamento dei rifiuti.

In un futuro non troppo lontano, la biomassa e i combustibili da essa derivati potrebbero costituire le fonti di energia primaria in sostituzione dei combustibili fossili. L'elaborazione di tale prospettiva richiede lo sviluppo di sistemi di conversione della bioenergia che siano flessibili, efficienti e a basso impatto ambientale.

Il Progetto, nei suoi aspetti essenziali, si allinea alle tematiche e gli scenari individuati dall'Unione Europea che prevedono un incremento significativo dell'utilizzo di energia rinnovabile in connessione a sistemi H&C e CHP ("Reference Scenario 2016, Energy, transport and GHG emissions Trends to 2050, Main results" Commissione Europea, 2016).

Obiettivo generale del Progetto

L'obiettivo della Linea Progettuale "BIOENERGIA FLESSIBILE ED EFFICIENTE" è lo sviluppo di sistemi per la conversione efficiente e a basso impatto ambientale del contenuto energetico delle biomasse. In particolare, le ricerche sono concentrate sulle tecnologie di gassificazione delle biomasse e sulle tecnologie per la produzione diretta di energia elettrica mediante combustione di biomasse in sistemi a basse emissioni ed energeticamente efficienti mediante l'utilizzo di bioslurry.

Elenco dei Partecipanti al Progetto

Unità di Ricerca
CNR - Istituto Motori
CNR - Istituto Ricerche sulla Combustione
Università di Napoli Federico II – Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale (DICMAPI – UniNa)
Università di Bologna – Centro Interdipartimentale di Ricerca per le Scienze Ambientali (CIRSA – UniBo)
Università di Salerno - Dipartimento di Ingegneria Industriale (DIIN – UniSa)

Partecipazione a progetti su tematiche affini

Nessuna, come di seguito dettagliato

B.1.1 - Bioenergia	linea progettuale 1: BIOENERGIA FLESSIBILE ED EFFICIENTE	Descrizione del finanziamento	Dettaglio delle attività
B.1.1 - Bioenergia	WP 1.1 Gassificazione di biomasse in reattore a letto fluido	Nessuno	N.A.
B.1.1 - Bioenergia	WP 1.2 Pirogassificazione di biomasse "solar assisted" (C.I.R.S.A. – Università di Bologna)	Nessuno	N.A.
B.1.1 - Bioenergia	WP 1.3 Bioslurry per la generazione elettrica (IM-CNR)	Nessuno	N.A.

Benefici per gli utenti finali

Lo sviluppo e l'ottimizzazione di processi per la valorizzazione energetica delle biomasse rappresentano un tassello fondamentale per l'incremento della quota di energia rinnovabile programmabile nel nostro Paese. Le ricadute del progetto sono riconducibili ai benefici che derivano

dallo sviluppo di sistemi di conversione più efficienti e, pertanto, una riduzione dei costi di produzione dell'energia elettrica con immediato riscontro in bolletta elettrica.

I benefici generali di una produzione di energia con minor costo e minor impatto ambientale sono amplificati dall'utilizzo di biomasse/biocombustibili. Grazie alla loro origine, tali combustibili sono CO₂ neutri così contribuendo alla produzione di energia con minore impronta di carbonio. I beneficiari sono pertanto sia le aziende del settore, in relazione al potenziale ampliamento del portafoglio clienti e del mercato sia la cittadinanza per quanto concerne la salute pubblica considerando il minor impatto ambientale e l'incremento dell'occupazione che può derivare dall'acquisizione di nuovi mercati da parte delle aziende del settore.

Inoltre, è da sottolineare il beneficio indiretto, in termini di occupazione, che deriva dallo sviluppo di tecnologie innovative o migliorative di quelle attuali. Sebbene non di diretto interesse degli utenti del sistema elettrico come tali, questa ricaduta riguarda lo sviluppo economico dell'intero Paese e, pertanto, degli utenti finali del sistema elettrico come aziende e come cittadini.

Struttura del Progetto

Il Progetto è articolato nei seguenti WP:

WP1 Gassificazione di biomasse in reattore a letto fluido

WP2 Pirogassificazione di biomasse "solar assisted"

WP3 Bioslurry per la generazione elettrica

Nel seguito si riporta la sintesi delle attività svolte e si rimanda agli Allegati per un'analisi di dettaglio.

Costi

Costo totale del progetto € 700.000

Il dettaglio dei costi è riportato nelle tabelle di rendicontazione.

WP 1: Gassificazione di biomasse in reattore a letto fluido

Elenco dei Partecipanti alle attività

Si riporta in Tabella l'elenco dei partecipanti e i Task di corrispondente responsabilità:

Unità di Ricerca	Task
CNR - Istituto Ricerche sulla Combustione	1.1 – 1.5
Università di Napoli Federico II – Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale (DICMAPI – UniNa)	1.6
Università di Salerno - Dipartimento di Ingegneria Industriale (DIIN – UniSa)	1.7

Stato dell'arte

E' discusso in corrispondenza delle varie attività.

Obiettivi della linea

Le attività prevedono la messa a punto di strategie combinate (macinazione, essiccazione, trattamenti di rimozione di inorganici, pellettizzazione, torrefazione, etc.) in processi di gassificazione di biomasse a letto fluido per la produzione di un syngas con specifiche richieste (potere calorifico, concentrazione di particolato, tar, alcali, cloruri, solfuri, etc.) per utilizzo in motori a combustione interna, combustori tradizionali od innovativi associati a motori Stirling.

Il WP 1 è organizzato nelle seguenti attività:

Task 1.1 – Ottimizzazione di pretrattamenti termici e/o chimici delle biomasse: Pretrattamenti chimici per la rimozione di inorganici dalle biomasse

Unità di ricerca coinvolte:

- CNR - IRC

Task 1.2 – Ottimizzazione di pretrattamenti termici e/o chimici delle biomasse: Influenza dell'umidità iniziale della biomassa sulle proprietà del prodotto ottenuto in processo di torrefazione/pirolisi

Unità di ricerca coinvolte:

- CNR - IRC

Task 1.3 – Ottimizzazione di pretrattamenti termici e/o chimici delle biomasse: studio del processo di torrefazione a letto fluido

Unità di ricerca coinvolte:

- CNR – IRC

Task 1.4 – Ottimizzazione del processo di gassificazione a letto fluido

Unità di ricerca coinvolte:

- CNR – IRC

Task 1.5 – Ottimizzazione Sviluppo di sorbenti sintetici a base di calcio

Unità di ricerca coinvolte:

- CNR – IRC

Task 1.6 – Sviluppo di un apparato sperimentale per la caratterizzazione dei fenomeni di attrition di sorbenti a base di calcio

Unità di ricerca coinvolte:

- DICMAPI_UNINA

Task 1.7 – Ottimizzazione del processo di gassificazione a letto fluido: Studi fluidodinamici per la determinazione del comportamento di fluidizzazione e segregazione di miscele polidisperse

Unità di ricerca coinvolte:

- UNISA-DIIn

Nel seguito è riportata la sintesi delle attività svolte. I report di dettaglio dei Task sono riportati in specifici Allegati come indicato in tabella:

IRC-CNR	Task 1.1- Task 1.5	Allegato 1
DICMAPI- UNINA	Task 1.6	Allegato 2
DIIN- UNISA	Task 1.7	Allegato 3

Task 1.1 Ottimizzazione di pretrattamenti termici e/o chimici delle biomasse: Pretrattamenti chimici per la rimozione di inorganici dalle biomasse

1.1.1 Stato dell'arte

Le biomasse sono caratterizzate da una elevata variabilità in termini di percentuale relativa dei singoli componenti (cellulosa, emicellulosa, lignina, ecc.) e di contenuto e tipologia di ioni metallici (principalmente metalli alcalini o alcalino-terrosi, AAEM). È stato dimostrato [1, 2] che gli ioni metallici hanno una grande influenza sul comportamento termico della biomassa e sulle rese e caratteristiche chimico-fisiche generali dei principali prodotti di pirolisi (bio-olio, biogas e char).

Approcci termogravimetrici e specifici test di pirolisi in condizioni sia lente che rapide (slow e fast pyrolysis) sono stati condotti per comprendere l'effetto degli ioni metallici sul comportamento termico della biomassa e sulle rese dei prodotti. In molti casi queste indagini hanno fornito

informazioni dettagliate sulla composizione del gas e dei prodotti liquidi (bio-olio) e sulle proprietà strutturali e morfologiche del residuo solido (char) [3-15]. Secondo questi studi, la concentrazione di AAEM nella biomassa influenza i meccanismi di decomposizione della componente cellulosa durante la pirolisi, dalle reazioni di depolimerizzazione alla frammentazione dei monomeri, alterando così la distribuzione dei prodotti, nello specifico con l'aumento delle rese dei composti gassosi e condensabili a basso peso molecolare [3-5, 6-15].

Recentemente, indagini condotte applicando la tecnica H-NMR (protonic Nuclear Magnetic Resonance) [10] hanno dimostrato che la mobilità degli ioni idrogeno nella cellulosa inizia prima dell'inizio del processo di perdita di peso che avviene in seguito al riscaldamento, supportando quindi l'ipotesi che le reazioni di depolimerizzazione avvengano prima dei processi di formazione e di devolatilizzazione degli zuccheri anidri che avvengono tipicamente a temperature più elevate. Al contrario, in presenza di ioni potassio la mobilità degli ioni idrogeno è più limitata in seguito all'aumento di temperatura, probabilmente a causa dell'incremento delle reazioni di cross-linking che portano alla formazione del char: in questo caso la mobilità degli ioni idrogeno coincide con la perdita di peso della biomassa in seguito al riscaldamento, indicando quindi un percorso di decomposizione preferenziale che procede attraverso la formazione di specie a basso peso molecolare che devolatilizzano a temperature più basse.

La componente emicellulosa della biomassa consiste in una struttura lineare composta da una unità zuccherina ricorrente, pentoso e/o esoso, con funzionalità ossidriliche sostituite da gruppi acetili e metili [11]. Rispetto alla cellulosa, la pirolisi della emicellulosa è meno studiata perché la sua eterogeneità chimica richiede la selezione di composti omologhi che spesso non sono rappresentativi dell'intero spettro di emicellulose presenti nella biomassa [11-13]. Inoltre, l'applicazione delle procedure di estrazione della emicellulosa dalla biomassa in cui è contenuta (che prevedono l'utilizzo di basi forti o di acidi) può modificare la sua composizione originale [11, 14]. Tra i diversi polimeri tipicamente utilizzati come composti del modello di emicellulosa, lo xylano è il più studiato a causa della sua abbondanza nei legni duri (hardwood) [11]. Lo xylano consiste in una struttura lineare formata da residui di 1,4 D-xilopiranosio legato ad uno zucchero riducente (furanosio). Lo scheletro polisaccaridico può essere sostituito con gruppi acetilico, arabinosilico e glucuronosilico, a seconda della fonte botanica e dalla tecnica di estrazione [11].

Analogamente alla cellulosa, la pirolisi dello xylano produce sia prodotti condensabili che non condensabili (bio-olio e gas) e char [12]. I prodotti condensabili includono acqua, alcoli a basso MW, aldeidi, chetoni, acidi, furani e fenoli. I composti più abbondanti sono l'acido acetico e la 2-furaldeide [9]. Inoltre, CO, CO₂, H₂ e idrocarburi leggeri fino a tre unità di carbonio (C₃) sono le principali specie non condensabili [13, 15]. La maggior parte degli studi sperimentali disponibili in letteratura trascura gli effetti dei metalli (principalmente potassio, il calcio, il magnesio, il sodio, il silicio, il fosforo e il cloro [13]) sui prodotti di pirolisi dello xilano commerciale ed emicellulosa estratti da diverse fonti di biomassa.

In generale, analogamente alla cellulosa, la presenza di metalli provoca un aumento della resa di char e CO₂ durante la pirolisi della emicellulosa, mentre la produzione di specie ad alto peso molecolare è inibita [9].

Le tecniche di demineralizzazione, sia applicate alla biomassa nella sua totalità che alle singole componenti, sono particolarmente utili per studiare in maniera analitica l'influenza degli ioni metallici

sul comportamento globale della biomassa in condizioni di pirolisi. La varietà chimica delle emicellulose e la loro solubilità in acqua rende difficile applicare le normali procedure di lavaggio e di estrazione solitamente adottate per le componenti insolubili delle biomasse quali la lignina e la cellulosa e impongono la necessità di studiare approcci di demineralizzazione non convenzionali.

- [1] K. Qian, A. Kumar, H. Zhang, D. Bellmer, R. Huhnke, Recent advances in utilization of biochar, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 42 (2015) 1055-1064.
- [2] A.V. Bridgwater, Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass, *Chem. Eng. J.* 91 (2003) 87-102.
- [3] A. Saddawi, J.M. Jones, A. Williams, Influence of alkali metals on the kinetics of the thermal decomposition of biomass, *Fuel Process. Technol.* 104 (2012) 189-197.
- [4] D. Lv, M. Xu, X. Liu, Z. Zhan, Z. Li, H. Yao, Effect of cellulose, lignin, alkali and alkaline earth metallic species on biomass pyrolysis and gasification, *Fuel Process. Technol.* 91 (2010) 903-909.
- [5] P.R. Patwardhan, J.A. Satrio, R.C. Brown, B.H. Shanks, Influence of inorganic salts on the primary pyrolysis products of cellulose, *Bioresource Technol.* 101 (2010) 4646-4655.
- [6] T.J. Morgan, S.Q. Turn, N. Sung, A. George, Fast pyrolysis of tropical biomass species and influence of water pretreatment on product distributions, *PLoS One*, 11 (2016) 1-27.
- [7] P. Giudicianni, G. Cardone, A. Cavaliere, R. Ragucci, Effect of feedstock demineralization on physico-chemical characteristics of *Arundo donax* derived biochar, *Chem. Eng. Trans.* 37 (2014) 85-90.
- [8] V. Gargiulo, P. Giudicianni, M. Alfè, R. Ragucci R., Influence of possible interactions between biomass organic components and alkali metal ions on steam assisted pyrolysis: A case study on *Arundo donax*, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 112 (2015) 244-252.
- [9] P. Giudicianni, V. Gargiulo, C.M. Grottole, M. Alfè, R. Ragucci R., Effect of alkali metal ions presence on the products of xylan steam assisted slow pyrolysis, *Fuel* 216 (2018) 36-43.
- [10] Y. Le Brech, T. Ghislain, S. Leclerc, M. Bouroukba, L. Delmotte, N. Brosse, C. Snape, P. Chaimbault, A. Dufour, The effect of potassium on the mechanisms of biomass pyrolysis studied using complementary analytical techniques, *Chem. Sus. Chem.* 9 (2016) 863-872.
- [11] Scheller, P. Ulvskov, Hemicelluloses. *Annu. Rev. Plant. Biol.* 61 (2010) 263-89.
- [12] P. Giudicianni, G. Cardone, R. Ragucci, Cellulose, hemicellulose and lignin slow steam pyrolysis: Thermal decomposition of biomass components mixtures, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 100 (2013) 213-222.
- [13] X. Zhou, W. Li, R. Mabon, L.J. Broadbelt, A critical review on hemicellulose pyrolysis. *Energy Technol.* 5 (2017) 52-79.
- [14] L. Jiang, S. Hu, L.S. Sun, S. Su, K. Xu, L.M. He, Influence of different demineralization treatments on physicochemical structure and thermal degradation of biomass, *Bioresource Technol.* 146 (2013) 254-260.
- [15] V. Gargiulo, M. Alfe, P. Giudicianni, R. Ragucci, A study on the structural features of the water-insoluble fraction (WIF) isolated from biomass slow steam pyrolysis liquids, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 121 (2016) 128-137.

1.1.2 Obiettivi

L'obiettivo di questa attività è la messa a punto e l'ottimizzazione dei pretrattamenti chimici di rimozione degli inorganici dalle biomasse per adattarli alle caratteristiche chimico/fisiche della biomassa di partenza.

1.1.3 Risultati conseguiti

Messa a punto di un protocollo per la demineralizzazione di xylano commerciale. E' stato utilizzato uno xylano disponibile in commercio (Sigma Aldrich, X4252) ottenuto dal legno di faggio, ricco in residui inorganici (4.4 % di ceneri). La presenza delle specie inorganiche (per la maggior parte ioni alcalini e alcalino terrosi: Na, K, Ca) gioca un importante effetto sui meccanismi che avvengono durante il processo di pirolisi ed è fondamentale quindi, per la comprensione dei meccanismi che governano la pirolisi, disporre di xylano completamente demineralizzato. Date le caratteristiche chimico-fisiche dello xylano (che lo rendono solubile in acqua), la sua completa demineralizzazione è difficilmente ottenibile con tecniche tradizionali e necessita della messa a punto di uno specifico protocollo.

1.1.4 Confronto con i risultati attesi ed eventuali scostamenti rilevati

Non sussistono scostamenti rispetto alle previsioni.

1.1.5. Deliverables

Unità di ricerca	DESCRIZIONE DELIVERABLE	RISULTATI QUANTITATIVI
IRC-CNR	Report su pretrattamenti chimici delle biomasse (in Allegato 1)	Messa a punto di un specifico protocollo per la demineralizzazione di xylano commerciale

1.1.6. Diffusione dei risultati

Le attività di diffusione sono descritte nell'allegato 1.

1.1.7. Apparecchiature disponibili e acquisite

Apparecchiature disponibili

- spettrometro ICP-MS Agilent ICP-MS 7500ce
- spettrofotometro FTIR Nicolett is10
- bilancia termogravimetrica Perkin-Elmer Pyris 1
- spettrometro GCMS Agilent GC/MS 7890A/5972C

Apparecchiature acquisite

- Nessuna

Task 1.2 Ottimizzazione di pretrattamenti termici e/o chimici delle biomasse: Influenza dell'umidità iniziale della biomassa sulle proprietà del prodotto ottenuto in processo di torrefazione/pirolisi

1.2.1. Stato dell'arte

La produzione di energia da materiali residuali di processi lavorativi di biomasse e da altri cascami lignocellulosici (quali rifiuti agricoli, sfalci, sottoprodotti del ciclo di lavorazione dei legnami, frazioni organiche di rifiuto urbano, etc) presenta alcune caratteristiche che richiedono una particolare attenzione nel disegno e nell'ottimizzazione dei processi di trasformazione energetica di tali materiali. L'elevato contenuto di ossigeno delle biomasse fa sì che il loro potere calorifico sia piuttosto basso (19-20 MJ/Kg su base secca) rispetto a quello dei combustibili fossili (40-44 MJ/Kg). Il confronto appare sfavorevole anche in termini volumetrici, 4,8 GJ/m³ contro 34 GJ/m³ [1]. Pertanto, sono state sviluppate tecnologie di pretrattamento delle biomasse in combustibili solidi più pregiati da destinare a processi di produzione di energia (combustione diretta) o di vettori termici pregiati (gassificazione).

La torrefazione e la pirolisi rappresentano due dei più interessanti pretrattamenti termici in grado di fornire prodotti solidi finali, rispettivamente biomassa torrefatta e char, con caratteristiche chimico fisiche migliori rispetto a quelle della biomassa di partenza in vista di un loro utilizzo come combustibile.

Quando la biomassa viene portata ad alta temperatura, variabile fra 200 e 650°C, in assenza di ossigeno molecolare, avviene la decomposizione delle sue componenti organiche. In particolare, la cellulosa si decompone nell'intervallo di temperatura che va dai 240 ai 350 °C, poiché la sua struttura cristallina possiede elevata resistenza alla depolimerizzazione termica [2]. La degradazione termica dell'emicellulosa avviene nell'intervallo di temperatura che va dai 130 ai 260 °C, sebbene la perdita di peso rilevante avvenga a temperatura maggiore di 180°C [2]. Infine, la lignina degrada nell'intervallo di temperatura che va dai 280 ai 500 °C [2].

Come anticipato precedentemente, le componenti organiche si decompongono producendo essenzialmente tre categorie di prodotti:

- Char: carbonio, prevalentemente, e minori quantità di idrogeno, ossigeno e ceneri.
- Bio-oli o liquidi di pirolisi: complessa miscela di acqua, guaiacoli, catecoli, siringoli, vanilline, furancarbossialdeidi, isoeugenoli, pironi, acido acetico, acido formico, altri acidi carbossilici, idrossialdeidi e idrossichetoni, zuccheri, fenoli [3]
- Gas permanenti: monossido di carbonio, anidride carbonica, idrogeno, metano ed altri idrocarburi a basso peso molecolare (C₂ e tracce di C₃).

A seconda di alcune condizioni operative in cui il processo viene condotto, si distinguono differenti tipologie di trattamento termochimico in ambiente inerte (Tabella 1):

Tabella 2.1: Classificazione dei trattamenti termochimici in ambiente inerte [1, 2].

	Velocità di riscaldamento della biomassa (°C/s)	Temperatura finale di reazione (°C)	Tempo di residenza della biomassa
Torrefazione	< 0.85	280	minuti
Pirolisi lenta	0.01-2	300 - 700	pochi minuti - ore
Pirolisi intermedia	2-20	< 650	pochi minuti
Pirolisi veloce	100-1000	400 - 600	pochi secondi

Le rese e le caratteristiche dei prodotti dei trattamenti termochimici dipendono fortemente dalle condizioni termiche di processo [1, 2], ma anche dalle caratteristiche iniziali della biomassa considerata, come ad esempio il contenuto di componenti organiche, di ceneri e il contenuto di umidità.

In particolare, le biomasse contengono una rilevante percentuale di acqua in buona parte legata o incapsulata nella struttura cellulare, non eliminabile facilmente con un processo termico a bassa temperatura. Tale contenuto di umidità, da un lato riduce il potere calorifico di tali prodotti, e dall'altro ne aumenta in maniera consistente il peso ed il volume, con conseguenze sui costi di trasporto e di stoccaggio favorendo, inoltre, i processi di fermentazione e putrescenza.

L'ottimizzazione del pretrattamento termico impone una scelta fra un processo doppio stadio che preveda un primo stadio deputato all'essiccazione della biomassa che viene successivamente inviata ad un secondo stadio di torrefazione/pirolisi, e un processo integrato essiccazione-torrefazione o essiccazione-pirolisi. In entrambi i casi i gas e i vapori condensabili prodotti possono essere riutilizzati, previa passaggio ad un successivo stadio di combustione, per sostenere le fasi endotermiche di essiccazione e pirolisi. Tuttavia, il processo doppio stadio permetterebbe di allontanare l'acqua rimossa dalla biomassa sottoforma di vapore all'uscita dello stadio di essiccazione consentendone il riutilizzo attraverso il recupero del calore latente di vaporizzazione. Inoltre, ciò consentirebbe di avere una fase gassosa combustibile all'uscita del secondo stadio con più alto potere calorifico e quindi probabilmente utilizzabile in un sistema di combustione tradizionale.

Diversamente, nel caso del sistema integrato, la fase gassosa sarebbe fortemente diluita in vapore (oltre che in CO₂) e ciò la renderebbe particolarmente adatta ad essere utilizzata in sistemi di combustione MILD [4]. Ovviamente, la seconda soluzione comporterebbe una notevole riduzione della complessità dell'impianto e ne ridurrebbe fortemente i costi.

[1] Bridgwater, A., Meier, D., Radlein, D., 1999. *Org. Geochem.* 30, 1479–1493.

[2] Acharya, B., Sule, I., Dutta, A., 2012. *Biomass Conv. Bioref.* 2, 349-369.

[3] Mohan, D., Pittman, C.U., Steele, P.H., 2006. *Energ Fuel*, 20, 848-889.

[4] Cavaliere, A., de Joannon, M., 2004. *Prog. Ener. Comb. Sci.* 30, 329-366.

1.2.2. Obiettivo dell'attività

Con l'attività condotta ci si propone di valutare l'effetto del contenuto di umidità iniziale della biomassa sia sulle caratteristiche chimico/fisiche ed energetiche del prodotto solido del processo di torrefazione/pirolisi, sia sulla composizione della fase gassosa al fine di fornire indicazioni utili per l'ottimizzazione del processo di pretrattamento.

A tal fine sono state selezionate due biomasse di riferimento, legnosa ed erbacea, scelte in base a considerazioni di carattere agronomico ed energetico. I due feedstock sono caratterizzati in termini di analisi elementare, immediata e analisi degli inorganici al fine di valutare la loro potenziale resa energetica, il contenuto di umidità e la tipologia di inorganici in essi contenuti. Successivamente, le due biomasse sono state sottoposte ad un processo di essiccamento allo scopo di ottenere campioni con contenuto di umidità ridotto. Per ogni biomassa, i campioni essiccati e i campioni tal quali sono stati alimentati ad un secondo stadio di torrefazione/pirolisi lenta condotto a due temperature finali, una rappresentativa del processo di torrefazione e una, più alta, tipica del processo di pirolisi. Il prodotto solido del processo è stato caratterizzato mediante: analisi elementare e immediata al fine di valutarne le proprietà energetiche, analisi degli inorganici volta a valutare il grado di concentrazione degli stessi indotto dal pretrattamento, analisi porosimetrica utile per l'interpretazione dei fenomeni eterogenei di interfaccia solido/gas che intervengono nel successivo trattamento di gassificazione. Parallelamente è stata analizzata la composizione del gas prodotto

durante lo stadio di torrefazione/pirolisi mediante analisi gascromatografica e valutato il corrispondente contenuto energetico e il suo eventuale utilizzo come vettore energetico per il processo pretrattamento.

1.2.3. Risultati conseguiti

L'attività svolta ha condotto ai seguenti risultati:

- Lo stadio intermedio di essiccazione non influenza le proprietà energetiche del char e del gas ottenuti sia in torrefazione che in pirolisi.
- La torrefazione è migliore della pirolisi per quanto riguarda la resa energetica del char.
- L'umidità iniziale non influenza il rilascio dei metalli alcalini e alcalino-terrosi.
- Indipendentemente dall'umidità iniziale il char da torrefazione contrariamente a quello da pirolisi ha una struttura compatta.
- La biomassa erbacea è caratterizzata da una minore resa massica ed energetica del materiale torrefatto, nonostante il potere calorifico sia simile per entrambi i torrefatti ottenuti. Al contrario in condizioni di pirolisi la resa massica delle due biomasse è simile, tuttavia il char ottenuto da biomassa erbacea ha un potere calorifico e quindi una resa energetica maggiore di quelli del char ottenuto da biomassa legnosa.

1.2.4. Confronto con i risultati attesi ed eventuali scostamenti rilevati

Non sussistono scostamenti rispetto alle previsioni.

1.2.5. Deliverables

Unità di ricerca	DESCRIZIONE DELIVERABLE	RISULTATI QUANTITATIVI
IRC-CNR	Report su pretrattamenti termici delle biomasse (in Allegato 1)	Ottimizzazione delle condizioni di pretrattamento termico di biomasse residuali per utilizzo come combustibili solidi

1.2.6. Diffusione dei risultati

Le attività di diffusione sono descritte nell'allegato 1.

1.2.7. Apparecchiature disponibili e acquisite

Apparecchiature disponibili

- Porosimetro Quantachrome Autosorb iQ per la determinazione della distribuzione del volume dei pori e della superficie specifica.
- Analizzatore elementare CHN 2000 LECO.
- Bilancia termogravimetrica per analisi immediata 701 LECO.
- Bilancia analitica Mettler Toledo.
- ICP/MS ICP/ MS Agilent 7500CE.
- Forno per essiccazione CARBOLITE.

- HPLC Agilent 1200
- Spettrofotometro ad infrarosso Nicolett is10
- Termobilancia Pyris 1 Perkin Elmer

Apparecchiature acquisite

- Nessuna

Task 1.3 Ottimizzazione di pretrattamenti termici e/o chimici delle biomasse: studio del processo di torrefazione a letto fluido: IRC CNR Napoli

1.3.1 Stato dell'arte

La sostituzione di combustibili fossili con biomassa residuale come materie prime per la produzione di bioenergia e biomateriali è un'alternativa interessante per rispondere ai problemi ambientali e alla crescente richiesta energetica. I residui agroindustriali, che comprendono una vasta gamma di materiali derivati dalla lavorazione industriale di prodotti agricoli grezzi, sono tra le maggiori fonti di biomassa al mondo. Tuttavia, sono ancora in gran parte non sfruttate come fonte di energia a causa della disponibilità stagionale e delle scarse e disomogenee proprietà come combustibile, tra cui umidità elevata, elevato contenuto di ossigeno, scarsa conservabilità (cioè fermentazione e attacco di funghi) e difficoltà di macinabilità.

Recentemente è stato evidenziato che [1-2] questo tipo di biomasse può essere efficacemente convertito in un bio-combustibile solido con caratteristiche superiori ai fini del suo utilizzo in campo energetico attraverso un trattamento termochimico di bassa temperatura come la torrefazione. Durante la torrefazione la biomassa viene riscaldata (tipicamente inferiore a 50 ° C/min) in un ambiente inerte fino a una temperatura compresa tra 200 e 300 ° C per tempi di permanenza che variano da 15 a 120 min [3] a seconda della materia prima adottata, della tecnologia e della temperatura. Tra le varie applicazioni considerate per la biomassa torrefatta, le più probabili includono la co-combustione con carbone in centrali elettriche a carbone polverizzato e forni per cemento, i bruciatori a biomassa dedicati alla piccola e media gassificazione in gassificatori a flusso trascinato che normalmente operano su carbone polverizzato [4-5].

In precedenti studi hanno evidenziato che grazie all'utilizzo di letti fluidi che hanno elevata velocità di trasferimento del calore è possibile controllare la tendenza di tali materie prime a carbonizzare facilmente durante la torrefazione e quindi ottenere un prodotto solido con una caratteristica più omogenea e controllata.

[1] Toscano G, Pizzi A, Foppa Pedretti E, Rossini G, Ciceri G, Martignon G, Duca D, Torrefaction of tomato industry residues, *Fuel* 143 (2015) p. 89-97.

[2] Brachi P, Riianova E, Miccio M, Miccio F, Ruoppolo G, Chirone R, Valorization of Sugar Beet Pulp via Torrefaction with a Focus on the Effect of the Preliminary Extraction of Pectins, *Energy Fuels* 31 (2017) p. 9595-9604.

[3] Bergman PCA, Kiel JHA, Torrefaction for biomass upgrading. ECN Report No.: ECN-RX-05-180 (2005), Energy Research Centre of The Netherlands. Available online at: <https://www.ecn.nl/docs/library/report/2005/rx05180.pdf>.

[4] Koppejan J, Sokhansanj S, Melin S, Madrali S, Status overview of torrefaction technologies. IEA Bioenergy Task 32 Final Report (2012).

[5] Brachi P, Chirone R, Miccio F, Miccio M, Ruoppolo G, Entrained-flow gasification of torrefied tomato peels: Combining torrefaction experiments with chemical equilibrium modeling for gasification, *Fuel* 220 (2018) p. 744-753.

1.3.2. Obiettivo dell'attività

Lo studio rientra nell'attività dedicata all'ottimizzazione dei trattamenti delle biomasse ed è volto all'individuazione del ruolo svolto dai principali parametri operativi (temperatura, materiale del letto e durata del processo) del processo di torrefazione a letto fluido di biomasse residuali di tipo agroindustriale. In particolare, sono state utilizzate bucce di arance fresche, che imitano uno dei sottoprodotti solidi della lavorazione del succo d'arancia ed è stata realizzata una campagna di prove sperimentali per studiare l'influenza della temperatura di torrefazione (200 e 250 ° C), il tempo di reazione (5 e 15 min) e di due diversi solidi granulari (sabbia del Ticino e sfere di γ -allumina) su la distribuzione e la composizione dei principali prodotti di uscita (solidi torrefatti, sostanze volatili condensabili e gas permanenti)

1.3.3. Risultati ottenuti e conclusioni

I risultati più significativi ottenuti possono essere riassunti come segue:

- la torrefazione a letto fluido è un pretrattamento idoneo per ottenere un bio-combustibile solido di alta qualità ai fini del suo utilizzo in campo energetico da bucce d'arancia e, potenzialmente, come fonte prodotti chimici di valore (ad es. monoterpeni, fenoli e furani);
- la temperatura è risultata essere la variabile chiave di processo che influenza le prestazioni di torrefazione, sia in termini di resa del prodotto solido che di qualità, mentre quasi nessun effetto è stato rilevato aumentando il tempo di reazione nell'intervallo di temperatura investigato;
- l'efficiente velocità di trasferimento del calore realizzato grazie all'utilizzo del letto fluido offre un'opzione valida per abbreviare il tempo di reazione nel processo di torrefazione rispetto a molte altre configurazioni del reattore.
- L'aggiunta di allumina non influenza significativamente la distribuzione del prodotto tra le fasi solide, liquide e gassose.
- L'aggiunta di ossido di calcio riduce fortemente la resa in gas. Il fenomeno osservato suggerisce che avvenga l'assorbimento di CO_2 prodotto dalle reazioni di decomposizione tipiche della torrefazione sull'ossido di calcio stesso, secondo la reazione classica ($\text{CaO (s)} + \text{CO}_2 \text{ (g)} \leftrightarrow \text{CaCO}_3 \text{ (s)}$), che favorisce simultaneamente la produzione di H_2 dalla reazione di water gas shift ($\text{CO (g)} + \text{H}_2\text{O (g)} \leftrightarrow \text{CO}_2 \text{ (g)} + \text{H}_2 \text{ (g)}$) e di conseguenza la reazione di reforming del metano ($\text{CH}_4 \text{ (g)} + \text{H}_2\text{O (g)} \leftrightarrow 3\text{H}_2 \text{ (g)} + \text{CO (g)}$), con conseguente riduzione della quantità totale di gas emesso.
- Nel caso delle bucce di pomodoro le rese solide sono sempre superiori a quelle ottenute per OH nelle stesse condizioni sperimentali. Ciò è probabilmente dovuto alla natura intrinseca della materia prima.

1.3.4. Confronto con i risultati attesi ed eventuali scostamenti rilevati

Non sussistono scostamenti rispetto alle previsioni.

In aggiunta a quanto previsto, è stato approfondito il ruolo delle sfere di γ -allumina ai fini della qualità dei prodotti nel pretrattamento di torrefazione. Tale materiale è, infatti, utilizzato come supporto di catalizzatori o come materiale del letto stesso durante gli esperimenti di gassificazione in letto fluido.

E' stato inoltre valutato anche l'effetto della presenza di CaO. Tale materiale è utilizzato nei processi di gassificazione per la realizzazione della sorption enhanced gasification.

1.3.5. Deliverables

Unità di ricerca	DESCRIZIONE DELIVERABLE	RISULTATI QUANTITATIVI
IRC-CNR	Report su pretrattamento di torrefazione di residui agroindustriali in reattori a letto fluido (in Allegato 1)	Si rimanda all'Allegato 1 per il dettaglio dei risultati quantitativi ottenuti.

1.3.6. Diffusione dei risultati

Paola Brachi, Francesco Miccio, Giovanna Ruoppolo, Fernando Stanzione, Michele Miccio (2018) Pressurized Steam Torrefaction of Wet Agro-industrial Residues. *Chemical Engineering Transactions*, 65, 49-54 DOI: 10.3303/CET1865009

Paola Brachi, Riccardo Chirone, Francesco Miccio, Michele Miccio, Giovanna Ruoppolo Valorization of orange peel residues via fluidized bed torrefaction: comparison between different bed materials. *Combustion Science Technologies in press*

1.3.7. Apparecchiature disponibili e acquisiteApparecchiature disponibili

- Analizzatore elementare CHN 2000 LECO.
- Bilancia termogravimetrica per analisi immediata 701 LECO.
- Calorimetro Parr 6200 per misure di potere calorifico superiore;
- Granulometro laser Mastersizer 2000, Malvern Instrument Inc;
- Picnometro ad ellio Ultrapycnometer 1000 Quantachrome;
- Porosimetro Quantachrome Autosorb-1;
- Agilent HP6890/HP5975 gascromatografo/spettrometro di massa (GC/MS) per la caratterizzazione dei prodotti liquidi;
- Analizzatore portatile di gas di combustione Testo 350 per l'analisi dei prodotti gassosi;
- reattore tubolare in acciaio (diametro interno 30 mm; altezza 350 mm)
- reattore tubolare pressurizzato di laboratorio in acciaio inossidabile AISI 316 avente diametro interno 21 mm, altezza 200 mm e volume interno 48 mL
- Fornace tubolare CARBOLITE 1200

Apparecchiature acquisite

- Nessuna

Task 1.4 Ottimizzazione del processo di gassificazione a letto fluido

1.4.1 Stato dell'arte

Il processo di gassificazione è considerato, tra le opzioni di conversione termochimica, come una soluzione ottimale per la valorizzazione energetica delle biomasse su piccola (< 1 MWth) e media scala (<50 MWth). La versatilità di utilizzo del gas di sintesi prodotto (comunemente denominato syngas) è sicuramente un valore aggiunto che rende tale processo commercialmente appetibile. D'altro canto i composti indesiderati contestualmente prodotti durante tale processo (tar ed idrocarburi ad alto peso molecolare) sono una problematica da risolvere che limita attualmente l'utilizzo massiccio di tale tecnologia. La conversione catalitica di tali specie in H₂, CO ed idrocarburi a basso peso molecolare è una valida alternativa ai metodi di lavaggio ad umido (comunemente noti come wet scrubbing). Tra le possibili configurazioni reattoristiche disponibili, i reattori a letto fluido sono spesso utilizzati per la gassificazione di biomasse, grazie all'intrinseca flessibilità e robustezza di tale tecnologia [1]. L'integrazione di sistemi di abbattimento e/o pulizia (siano essi primari o secondari) è inoltre ampiamente riportata in letteratura come una strategia promettente per una produzione economicamente vantaggiosa di syngas di elevata qualità. L'utilizzo di catalizzatori per la conversione dei tar e la cattura di CO₂ in situ per mezzo di adsorbenti solidi, sono solo due delle possibili tecniche. In questo panorama la ricerca scientifica è quindi fortemente interessata allo studio di sistemi di gassificazione in configurazioni reattoristiche ottimali. I catalizzatori a base di nichel sono tra i più diffusi ed utilizzati per la conversione dei tar all'interno dei reattori a letto fluido, seppur la tossicità di tale metallo spinge alla ricerca di alternative perseguibili. Il ferro è uno dei maggiori candidati come valida alternativa ed un'ulteriore conferma è data dall'utilizzo di olivina come catalizzatore naturale. È infatti generalmente accettato che proprio la presenza di ferro infatti sulla superficie di tale materiale che lo rende catalitico. A conferma di questo in letteratura [2, 3] vi sono numerosi lavori in cui si evidenzia che l'aggiunta di ferro all'olivina aumenta la reattività del materiale, incrementando conseguentemente la conversione delle specie indesiderate [4-5].

[1] P.Basu, *Combustion and Gasification in Fluidized Beds*. CRC Press, Taylor & Francis, Boca Raton, USA, 2006;

[2] J.N. Kuhn, Z.K. Zhao, L.G. Felix, R.B. Slimane, C.W. Choi, U.S. Ozkan, Olivine catalysts for methane- and tar-steam reforming, *Appl. Catal. B Environ.* 81 (2008) 14–26;

[3] H.O.A. Fredriksson, R.J. Lancee, P.C. Thune, H.J. Veringa, J.W. Niemantsverdriet, Olivine as tar removal catalyst in biomass gasification: catalyst dynamics under model conditions, *Appl. Catal. B Environ.* 130 (2013) 168–177;

[4] S. Rapagna, M. Virginie, K. Gallucci, C. Courson, M. Di Marcello, A. Kiennemann, P.U.Foscolo, Fe/olivine catalyst for biomass steam gasification: preparation, characterization and testing at real process conditions, *Catal. Today* 176 (2011) 163–168;

[5] M. Virginie, C. Courson, D. Niznansky, N. Chaoui, A. Kiennemann, Characterization and reactivity in toluene reforming of a Fe/olivine catalyst designed for gas cleanup in biomass gasification, *Appl. Catal. B Environ.* 101 (2010) 90–100;

1.4.2. obiettivo dell'attività

Ottimizzazione della composizione del syngas prodotto in processi di gassificazione a letto fluido di biomasse in termini di potere calorifico, quantitativo di tar e di fini elutriati.

1.4.3 Risultati ottenuti e conclusioni

I risultati ottenuti, dettagliati nell'Allegato 1, possono essere riassunti come segue:

Effetto dell'altezza del letto di catalizzatore

- L'aumento dell'altezza del letto influenza la concentrazione dei gas in uscita dal reattore, più specificamente quella di H₂ e CO, qualsiasi sia la velocità dei gas utilizzati. All'aumentare dell'altezza del letto si riduce anche il quantitativo di etano ed etilene che vengono prodotti.
- L'incremento di CO e H₂ osservato è probabilmente da mettere in relazione alla reazione di gassificazione del carbonio $C+H_2O \leftrightarrow CO+H_2$ promossa dall'incremento del tempo di residenza dei gas nel reattore così come dalle reazioni di reforming che portano alla scomparsa dell'etilene e dell'etano prodotti
- In accordo con quanto osservato precedentemente si osserva una minore concentrazione di carbonio nei fini elutriati (maggiore del 50%)
- L'altezza di letto non influisce invece in maniera significativa sulla concentrazione dei tar che sembrano essere maggiormente influenzati, a parità delle altre condizioni sperimentali, dalla velocità dei gas più che dall'altezza del letto

Effetto della rapporto SF (rapporto di alimentazione vapor d'acqua/combustibile) e del ER Equivalent Ratio (quantità di ossigeno alimentata rispetto a quella richiesta per la combustione stechiometrica),

- In assenza di vapore si ottengono concentrazioni di metano e di idrocarburi leggeri più elevate e una contemporanea riduzione del quantitativo di idrogeno prodotto rispetto a quelle ottenute in presenza di vapore d'acqua. Gli andamenti osservati suggeriscono che in presenza di vapore d'acqua avvengono maggiormente le reazioni di steam reforming favorendo la produzione di idrogeno
- La presenza del vapore non ha una grossa influenza sui tar suggerendo che l'azione di riduzione dei tar effettuata dal catalizzatore prevede un meccanismo di cracking piuttosto che attraverso reazioni di reforming dei tar
- Si riscontra una maggiore concentrazione di carbonio nei fini che suggerisce che anche la reazione di gassificazione $C+H_2O \leftrightarrow CO+H_2$ sia sfavorita in assenza di vapor d'acqua
- L'aumento del ER produce una diminuzione della quantità di idrogeno prodotto e un aumento di CO essendo favoriti i prodotti di combustione per la maggiore presenza di ossigeno alimentato coerentemente si ottengono delle concentrazioni minori di carbonio nei fini.

Test con materiale di letto diverso dal catalizzatore

- L'aumento dell'equivalent ratio (0.3 in luogo di 0.17 adottato nei test 1-5) porta all'aumento di concentrazione delle specie ossidate a parità di condizioni di lavoro e ad una riduzione della concentrazione di carbonio nei fini elutriati analogamente a quanto osservato per i test condotti in presenza di catalizzatore
- Sostituendo parte del letto di allumina con sabbia si ottengono delle concentrazioni di tar leggermente più elevate di quelle che si ottengono in presenza di letto interamente composto di allumina anche se risultano essere comunque più elevate di quelle che si ottengono in presenza di catalizzatore al ferro (test 1-6).

- L'effetto catalitico dovuto alla presenza di allumina è confermato anche dalla riduzione della concentrazione di etano ed etile che si ottiene rispetto al caso in cui si è utilizzata molochite come materiale di letto.

1.4.4. Confronto con i risultati attesi ed eventuali scostamenti rilevati

Non sussistono scostamenti rispetto alle previsioni.

1.4.5. Deliverable

Unità di ricerca	DESCRIZIONE DELIVERABLE	RISULTATI QUANTITATIVI
IRC-CNR	Studi di gassificazione in letto fluido di biomasse di diversa natura e sull'utilizzo di un catalizzatore per l'ottimizzazione della composizione del syngas prodotto (in Allegato 1)	Sono stati effettuati test catalitici in presenza o meno di un catalizzatore a base di ossido di ferro, opportunamente sviluppato per applicazioni in letto fluidizzato, variando i principali parametri operativi del processo: SF (rapporto di alimentazione vapor d'acqua/combustibile), Equivalent Ratio (quantità di ossigeno alimentata rispetto a quella richiesta per la combustione stechiometrica), altezza del letto, velocità dei gas. Come biomasse sono state utilizzate sia pellet di biomassa commerciali sia prodotti ad hoc.

1.4.6. Diffusione dei risultati

Le attività di diffusione sono descritte nell'allegato 1.

1.4.7. Apparecchiature disponibili e acquisite

Apparecchiature disponibili

- Analizzatore elementare CHN 2000 LECO.
- Bilancia termogravimetrica per analisi immediata 701 LECO.
- TGA 701 LECO per analisi proximate (contenuto di umidità, ceneri e sostanze volatili, carbonio fisso);
- Calorimetro Parr 6200 per misure di potere calorifico superiore;
- Agilent HP6890/HP5975 gascromatografo/spettrometro di massa (GC/MS) per la caratterizzazione dei prodotti liquidi;
- Gassificatore a letto fluido
- ICP/MS
- Forno per essiccamento
- micro-gas-cromatografo Agilent 3000A, per l'analisi degli idrocarburi diversi dal metano
- analizzatore in continuo ABB per il monitoraggio di CO, CO₂, H₂ e CH₄

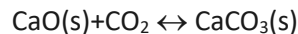
Apparecchiature acquisite

- Nessuna

Task 1.5 Sviluppo di sorbenti sintetici a base di calcio

1.5.1 Stato dell'arte

Uno dei sorbenti più promettenti per la cattura della CO₂ è l'ossido di calcio che viene sottoposto a reazioni di carbonatazione/calcinazione reversibile di seguito riportate.



Nella maggior parte delle ricerche che si muovono in questo campo, sono stati testati assorbenti naturali come calcare e dolomite, anche se essi perdono rapidamente l'attività iniziale dopo cicli ripetuti di calcinazione-carbonatazione a causa di fenomeni di sinterizzazione e a modifiche micro-strutturali [1]. Sono stati proposti diversi metodi per superare questo limite tra cui la possibilità di stabilizzare il CaO con un composto inerte utilizzando la tecnica di idrolisi [2-4] o di miscelarlo fine con inerti [5]. Di recente, Broda et al. [6] ha usato la tecnica della co-precipitazione per sintetizzare un materiale sorbente a base di allumina a base di calcio ottenendo risultati molto promettenti. Sulla base di questi risultati si è pensato di preparare sistemi contenenti ossido di calcio in diverse percentuali supportato su α -allumina ad elevata resistenza meccanica ed idonea ad applicazioni in letto fluido in modo da superare i problemi di attrition che presenta l'ossido di calcio. Più specificamente sono stati preparati sorbenti sintetici a base di CaO supportato su γ -allumina con elevata resistenza meccanica e quindi idonea ad applicazioni in letto fluido con lo scopo di avere sorbenti con un'adeguata resistenza meccanica. L'uso di allumina come supporto offre l'ulteriore possibilità di prevenire l'avvelenamento da zolfo del CaO, che è un'altra questione cruciale della cattura del calcio. Infatti, è stato riportato che a basse concentrazioni di zolfo l'allumina può adsorbire lo zolfo preferenzialmente [7]. In aggiunta alla dispersione dell'ossido di calcio su un supporto è stata valutata la possibilità di aumentare la resistenza alla sinterizzazione del materiale promuovendolo con il lantanio per superare il problema della tendenza di questo materiale alla sinterizzazione. E' infatti riportato in letteratura [8] che l'aggiunta di una piccola quantità di ossido di lantanio impedisce la sinterizzazione e la conseguente perdita di superficie. Le prestazioni dei materiali in termini di capacità di adsorbire CO₂ sono state comparate con quelle di un ossido di calcio ottenuto per calcinazione di un calcare solitamente utilizzato nei processi di cattura della CO₂ ovvero un Massicci

1. Coppola A., Montagnaro F., Salatino P., Scala F. *Comb. Sci. and Tech.* **184**, 929-941, (2012).
2. Pacciani R., Müller, C.R., Davidson, J.F., Dennis, J.S., Hayhurst, A.N., *Can. J. Chem. Eng.* **86**, 356-366, (2008).
3. Li Z.S., Cai, N.S., Huang, Y.Y., Han, H.J., *Energ. Fuels* **19**, 1447-1452, (2005).
4. Pacciani R., Müller, C.R., Dennis, J.S., Davidson, J.F., Hayhurst, A.N., *AIChE J.* **54**, 3308-3311 (2008).
5. Wu S.F., Li Q.H., Kim, J.N., Yi, K.B., *Ind. & Eng. Chem. Res.* **47**, 180-184, (2008).
6. Broda M., A. M. Kierzkowska and C. R. Müller 7th Mediterranean Combustion Symposium Proceedings, Chia Laguna, Cagliari, Sardinia, Italy, September 11-15 (2011).
7. Ammendola P., E. Cammisa, R. Chirone, L. Lisi, G. Ruoppolo *App. Catal. B* **113- 114**, 11- 18, (2012).
8. Arai H., M. Machida *Appl. Catal. A*, **138**, 161, (1996).

Crystallographic and Crystallochemical Database for Minerals and their Structural Analogues.

<http://database.iem.ac.ru/mincryst/index.php>.

1.5.2. Obiettivo dell'attività

Sviluppo di sorbenti sintetici a base di calcio per l'adsorbimento di CO₂ per applicazioni in processi di gassificazione catalitica (applicazione del concetto di sorption enhanced gasification) mirati all'ottimizzazione dei rapporti H₂/CO/CO₂ e all'abbattimento del tar.

1.5.3. Risultati ottenuti e conclusioni

In conclusione i risultati raggiunti, dettagliati in Allegato 1, possono essere così riassunti

- Sono stati preparati dei sorbenti sintetici a base di calcio e le loro capacità di cattura di CO₂ valutate mediante esperimenti di desorbimento a temperatura programmata. Paragonando le prestazioni ottenute con quella di un ossido di calcio ottenuto per calcinazione di un calcare Massicci tradizionalmente utilizzato in processi di cattura di CO₂.
- L'introduzione dell'ossidi di lantanio introdotto nell'ossido di calcio come strategia per prevenire i processi di sintering nei vari cicli di utilizzo del materiale risulta in una forte riduzione delle capacità di adsorbimento della CO₂ non risultando pertanto idonea come strategia per ottenere sorbenti maggiormente performanti durante i processi di gassificazione a letto fluido.
- I sistemi ottenuti mediante dispersione dell'ossido di calcio su un supporto ad elevata area superficiale e resistenza meccanica mostrano prestazioni interessanti in termini di capacità di cattura di CO₂ e in termini di stabilità a cicli di adsorbimento-desorbimento.
- È stato messo in evidenza che esiste un ottimo nel carico di ossido da disperdere sul supporto (pari al 20% in peso) per ottenere prestazioni paragonabili a quelle ottenibili con i sorbenti tradizionali.
- È stato inoltre evidenziato che la capacità di cattura di CO₂ dei sistemi sviluppati decresce con la temperatura a cui avviene il processo di cattura, tuttavia prolungando i tempi di esposizione è possibile aumentare la quantità di CO₂ catturata.

1.5.4. Confronto con i risultati attesi ed eventuali scostamenti rilevati

Non sussistono scostamenti rispetto alle previsioni.

1.5.5. Deliverables

Unità di ricerca	DESCRIZIONE DELIVERABLE	RISULTATI QUANTITATIVI
IRC CNR	Sviluppo di un sorbente sintetico per la applicazioni in letto fluido (in Allegato 1)	<ul style="list-style-type: none"> • Sono stati sviluppati sorbenti sintetici a base di calcio con prestazioni interessanti in termini di capacità di cattura di CO₂ e stabilità. • È stata ottimizzata la composizione del sorbente. • È stato inoltre evidenziato che la capacità di cattura di CO₂ dei sistemi sviluppati decresce con la temperatura a cui avviene il processo di cattura, ma aumenta con i tempi di esposizione

1.5.6. Diffusione dei risultati

Le attività di diffusione sono descritte nell'allegato 1.

1.5.7. Apparecchiature disponibili e acquisite

Apparecchiature disponibili

- analizzatore TPD-TPR Micromeritics 2900.
- diffrattometro X-ray diffraction (XRD) PW 1100 Philips diffractometer.
- porosimetro Quantachrom Autosorb 1-C

Apparecchiature acquisite

- Nessuna

Task 1.6 Sviluppo di un apparato sperimentale per la caratterizzazione dei fenomeni di attrition di sorbenti a base di calcio

1.6.1 Stato dell'arte

Il Calcium Looping (Ca-L) è una tecnologia promettente che utilizza sorbenti a base di Ca, come calcare o dolomite, per catturare la CO₂ contenuta nei gas prodotti da correnti di combustione o di gassificazione. Uno dei principali vantaggi di questa tecnologia è l'utilizzo di materiali sorbenti economici, naturali e non tossici che comportano un costo competitivo per la cattura di CO₂ rispetto ad altre tecniche proposte.

Il processo di Ca-L si basa sull'uso di due reattori, il carbonatore e il calcinatore, che tipicamente consistono in due letti fluidizzati interconnessi. La tecnologia a letto fluido (FB) consente una facile circolazione di sorbenti tra i due reattori e assicura un buon contatto tra il gas e le fasi solide. Nel carbonatore l'assorbente a base di calce cattura la CO₂, depurando il gas e producendo un sorbente carbonato. La temperatura tipica nel carbonatore è nell'intervallo 650-700 °C. Successivamente, il sorbente carbonatato viene trasferito al calcinatore dove la calcinazione avviene ad una temperatura più elevata (850-950 °C) rigenerando l'ossido di calcio, che è quindi pronto per un nuovo ciclo, e producendo un flusso di CO₂ quasi puro, pronto per un'ulteriore purificazione, compressione e trasporto finale al sito di stoccaggio.

Tuttavia, la tecnologia Ca-L è influenzata da alcune limitazioni che possono in parte compromettere la sua applicazione industriale. La prima è relativa alla forte disattivazione del sorbente con il numero di cicli consecutivi. Questa disattivazione è dovuta principalmente alla sinterizzazione ad alta temperatura, che diminuisce l'area dei pori assorbenti. Inoltre, la presenza di specie solforate (SO₂, H₂S) nel gas di scarico, porta al consumo irreversibile del reagente per la formazione di solfati/solfuri di calcio. Questi processi determinano una progressiva riduzione della capacità di cattura di CO₂ del sorbente. Il secondo problema è connesso alla configurazione del reattore: l'uso di reattori FB implica l'insorgenza di abrasione meccanica del sorbente dovuto agli impatti tra le particelle. Questo fenomeno provoca il cambiamento della distribuzione delle dimensioni delle particelle assorbenti nel letto e produce frammenti fini che sono elutriati con la corrente di gas in uscita, determinando una perdita netta di sorbente dal sistema.

Negli ultimi anni, sono stati fatti molti sforzi per valutare gli effetti del decadimento della capacità di cattura della CO₂ e dell'attrito sul sistema Ca-L. I dispositivi tipici utilizzati per la caratterizzazione di routine dei sorbenti sono gli analizzatori termogravimetrici (TG) e i letti fluidizzati singoli da laboratorio. Queste tecniche, però, sono influenzate da numerose limitazioni. Ad esempio, i test TG non consentono di valutare la propensione all'abrasione del sorbente. Inoltre, in entrambi i dispositivi, TG e FB singoli, non è possibile simulare un processo Ca-L continuo in cui le particelle assorbenti vengono trasferite ciclicamente da un reattore all'altro. Quindi, le reali condizioni di shock termico, che il sorbente subisce, non possono essere riprodotte. Questa limitazione ha conseguenze importanti perché la storia termica del sorbente può avere una forte influenza sia sulla sua capacità di cattura di CO₂ che sulla sua propensione all'attrito.

1.6.2 Obiettivo dell'attività

L'obiettivo dell'attività è di sviluppare di un apparato sperimentale per la caratterizzazione dei fenomeni di attrition di sorbenti a base di calcio da usare in processi di gassificazione a letto fluido (sorption enhanced gasification) per l'ottimizzazione della composizione del syngas.

1.6.3 Risultati conseguiti

E' stato realizzato un impianto sperimentale costituito da due letti fluidi interconnessi e sono stati effettuati test preliminari per la definizione del protocollo di prova

1.6.4 Confronto con i risultati attesi ed eventuali scostamenti rilevati

I risultati sono in linea con il preventivo.

1.6.5 Deliverables

Unità di ricerca	DESCRIZIONE DELIVERABLE	RISULTATI QUANTITATIVI
DICMAPI_ UNINA	Sviluppo di un apparato sperimentale per la caratterizzazione dei fenomeni di attrition di sorbenti a base di calcio (Allegato 2)	<ul style="list-style-type: none"> • Realizzazione di impianto sperimentale prototipale costituito da due letti fluidi interconnessi e del protocollo di prova. • Si rimanda al report per il dettaglio dei risultati quantitativi ottenuti.

1.6.6 Benefici per gli utenti finali

I benefici degli studi condotti possono riguardare indirettamente gli utenti finali in quanto le attività riportate su larga scala permetterebbero lo sviluppo di sistemi di cattura della CO₂ in linea con le direttive comunitarie e con i nuovi target di riduzione delle emissioni fissati per il 2030 dal Clean Energy Package

1.6.7 Diffusione dei risultati (indicare anche le modalità di diffusione)

Le attività di diffusione sono descritte nell'allegato 1.

1.6.8 Apparecchiature disponibili e acquisite

Apparecchiature disponibili

- Controllori di massa Bronkhorst
- generatore di vapore collegato ad un liqui-flow, entrambi Bronkhorst
- analizzatore a fluorescenza ai Raggi X Bruker SRS 3400
- colonne di fluidizzazione in acciaio aventi DI 40mm
- Gusci ceramici riscaldanti

Apparecchiature acquisite

- Nessuna

Task 1.7 Ottimizzazione del processo di gassificazione a letto fluido: Studi fluidodinamici per la determinazione del comportamento di fluidizzazione e segregazione di miscele polidisperse

1.7.1 Stato dell'arte

Diversi vantaggi operativi unici, come flessibilità ai combustibili utilizzati, temperatura uniforme, miscelazione dei solidi e trasferimento di calore efficiente, hanno reso i reattori a letto fluido l'opzione tecnologica più efficiente e ampiamente utilizzata nei processi di produzione/conversione di energia. Riguardo la biomassa, la maggior parte delle applicazioni dei reattori a letti fluidizzati coinvolge le particelle di biomassa co-fluidizzate con particelle inerti molto più dense e più regolari, che sono tipicamente utilizzate per assicurare una fluidizzazione adeguata (ad es. impedire canalizzazioni o aggregazioni di particelle) e fornire una capacità termica addizionale nel letto. Tuttavia, la presenza di particelle che differiscono in una o più delle loro proprietà costitutive (cioè forma, dimensione, densità, ecc.) potrebbe causare alcuni inconvenienti nella gestione dei reattori a letti fluidizzati. Una delle più indesiderabili è la tendenza delle particelle ad essere segregate con conseguente scarsa qualità della fluidizzazione e riduzione dei coefficienti di scambio nel reattore. Pertanto, un aspetto critico per i processi che coinvolgono la fluidizzazione di componenti dissimili si basa sulla definizione delle condizioni operative (ad es. tipo di materiale inerte per il letto, dimensione delle particelle inerti, dimensione delle particelle della biomassa, frazione in massa della biomassa, ecc.) in modo tale che i vantaggi associati alla miscelazione dei solidi possono essere massimizzati. Nella letteratura scientifica non esistono principi più generali che forniscano regole universali utili per risolvere i problemi di flusso multifase per i letti che coinvolgono particelle di biomassa. Il lavoro precedentemente fatto è concentrato sullo studio di particelle sferiche secche di forme e con distribuzione di dimensioni ridotte, con estensione limitata ad altre con forma irregolare. Pertanto, sono necessarie ulteriori ricerche per fornire una comprensione generale delle interazioni tra particelle in una miscela eterogenea. Nel tentativo di affrontare questo vuoto di conoscenze, è stato condotto uno studio sperimentale per comprendere le caratteristiche di segregazione e fluidizzazione di miscele binarie disperse di biomassa e particelle inerti, ed i risultati sono qui presentati. Le bucce d'arancia, ovvero un sottoprodotto solido della lavorazione industriale del succo d'arancia, sono state selezionate come componente della biomassa a causa del crescente interesse che stanno ottenendo come potenziale *feedstock* per la produzione di bioenergia e biocarburanti.

Solidi granulari aventi la stessa densità, ma dimensioni diverse, oppure aventi le stesse dimensioni, ma densità diversa sono stati testati come materiale inerte al fine di determinare la prevalenza dell'effetto di dimensione o densità sul comportamento di fluidizzazione e segregazione dei sistemi binari. Gli esperimenti di fluidizzazione sono stati condotti a temperatura ambiente per prevenire la formazione di bolle (endogene) di materia volatile attorno alle particelle di biomassa devolatilizanti, che influirebbero a loro volta anche sui fenomeni di miscelazione e segregazione in reattori a letto fluido.

1.7.2. Obiettivo dell'attività

- Quantificare la "qualità" della fluidizzazione con aria di miscele di solidi polidispersi al fine di individuare il parametro della fluidizzazione, o la loro combinazione, che risulti più critica per la "qualità" della fluidizzazione.
- Mettere a punto una tecnica sperimentale di monitoraggio strumentale e visiva della fluidizzazione, e svolgere campagne sperimentali di fluidizzazione per la determinazione delle velocità caratteristiche di minima e di completa fluidizzazione, e misura di tendenza del letto di solidi polidispersi a dare "segregazione", "channelling", "slugging", ecc.

1.7.3. Risultati conseguiti

È stata messa a punto con successo una tecnica sperimentale di monitoraggio sia strumentale sia visivo della "qualità" della fluidizzazione di miscele di solidi polidispersi con aria a temperatura ambiente, grazie alla disponibilità ed alla versatilità dell'impianto a letto fluido di vetro in scala da laboratorio (100 mm di diametro e 750 mm di altezza).

Sono state determinate sperimentalmente le velocità di "minima" e di "completa" fluidizzazione al variare sia del tipo di materiale solido (sabbia silicea del Ticino, sabbia di quarzo ed allumina) costituente il letto granulare, sia della frazione in massa di biomassa (bucce secche di arancia) miscelata con i solidi nel letto. Non solo le velocità di "minima" e di "completa" fluidizzazione, ma anche la distanza tra esse crescono con l'aumento della frazione in massa di biomassa nel letto.

Sono stati visualizzati e documentati fotograficamente il comportamento del letto "polidisperso" sia iniziale (percorsi di miscelazione di biomassa e solidi granulari inizialmente segregati) sia finale (canalizzazione (channelling o by-pass), segregazione irreversibile tra i due componenti, flusso a tappo (slugging)). Questi ultimi fenomeni sono stati quantitativamente collegati alla frazione in massa di biomassa attraverso il parametro XB ("maximum batch loading"): valore critico di al di là del quale la qualità della fluidizzazione si deteriora per i fenomeni indesiderati di cui sopra.

I risultati dimostrano che la differenza di densità dei componenti del letto "polidisperso" prevale sulla loro differenza di dimensione nel determinare un buon comportamento alla miscelazione ed alla fluidizzazione.

1.7.4. Confronto con i risultati attesi ed eventuali scostamenti rilevati

I risultati conseguiti sono in linea con quelli attesi.

L'elemento di rilievo, ed anche di novità del lavoro, è l'aver individuato, per una data miscela solido granulare-biomassa, in XB ("maximum batch loading") il massimo valore ammissibile per la fluidizzabilità della stessa.

1.7.5. Deliverables

Unità di ricerca	DESCRIZIONE DELIVERABLE	RISULTATI QUANTITATIVI
UNISA- DIIn	Report relativo allo studio dei parametri critici ai fini della qualità della fluidizzazione e/o segregazione dei sistemi binari studiati (Allegato 3)	<p>Si rimanda al report per il dettaglio dei risultati quantitativi ottenuti. Si evidenziano tuttavia i seguenti aspetti:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. minore è la differenza di densità tra i componenti del letto, maggiore risulta la frazione in massa di biomassa in corrispondenza della quale è ancora possibile individuare un valore critico della velocità superficiale del gas in grado di garantire una distribuzione uniforme di particelle nel letto (regime ben mescolato); 2. miscele binarie i cui componenti sono caratterizzati da valori simili della densità particellare, ma diversi diametri medi sono caratterizzati dallo stesso “maximum batch loading”, vale a dire il valore di critico di biomassa nel letto oltre il quale la qualità della fluidizzazione peggiora a seguito del verificarsi di fenomeni indesiderati di channelling (by-pass), segregazione assiale o slugging. Tale valore, in particolare, è risultato essere pari a circa 4-5% in massa per miscele binarie in cui l’inerte è rappresentato dal materiale meno denso: allumina e pari al 16-18% in massa per le miscele binarie in cui l’inerte era rappresentato dalla più densa sabbia.

1.7.6 Benefici per gli utenti finali

I benefici degli studi condotti possono riguardare indirettamente gli utenti finali in quanto le attività riportate su larga scala permetterebbero di valorizzare scarti agro-industriali per produzione di energia riducendo l’impatto ambientale dei processi e rispondendo ad una visione di circular economy in linea con le direttive comunitarie

1.7.7 Diffusione dei risultati (indicare anche le modalità di diffusione)

Salvatore La Manna, Fluidizzazione di miscele binarie con residui agro-alimentari per valorizzazione energetica, Tesi di laurea in Ingegneria Chimica, Università degli Studi di Salerno, Dipartimento di Ingegneria Industriale, 20 febbraio 2018

1.7.8 Apparecchiature disponibili e acquisite

Apparecchiature disponibili

- Impianto a letto fluido a freddo (100 mm di diametro e 750 mm di altezza) in vetro trasparente per la visualizzazione dei fenomeni di fluidizzazione dotato di sistema di acquisizione della pressione composto da due sensori piezoresistivi (GE Druck PTX 7200 Series) collegati mediante porta USB al sistema di acquisizione dati (PICO TC-08 Data Logger and TC-08 Terminal Board).
- Picometro Quantachrome Ultrapycnometer 1000 per la determinazione della densità
- Granulometro (Mastersizer 2000, Malvern Instrument) per la determinazione della distribuzione granulometrica

- Porosimetro (Quantachrome Autosorb 1-C instrument) per la determinazione della distribuzione del volume dei pori.

Apparecchiature acquisite

- Nessuna

WP 2: Pirogassificazione di biomasse “solar assisted”

2.1 Elenco dei Partecipanti alle attività

Università di Bologna, Campus di Ravenna – Centro Interdipartimentale di Ricerca per le Scienze Ambientali (C.I.R.S.A.)

2.2 Stato dell’arte

La gassificazione convenzionale e la gassificazione indiretta (con diossido di carbonio, con acqua, ecc.) sono processi che richiedono temperature relativamente elevate (> 700 °C) che sono più difficili da raggiungere con sistemi elettrici standard, diversamente dalla pirolisi (350-500 °C). La luce solare concentrata tramite un sistema bifocale direttamente sulla biomassa permette l’ottenimento di temperature utili per la gassificazione. Il sistema solare a concentrazione può produrre velocità di riscaldamento estremamente elevate, in condizioni che determinano fenomeni chimici peculiari nella fase di pirolisi e nella fase di gassificazione della biomassa. Grazie alla endotermicità delle reazioni chimiche, la gassificazione solare è un modo per trasformare energia solare in energia chimica conservata nei prodotti del syngas (CO, H₂, CH₄, C₂H₄). Le altre frazioni che si formano dal processo (olio, tar, char) possono essere utilizzate per integrare in modo efficace la conversione della biomassa. Ad esempio, il char può servire ad aumentare la capacità assorbente della biomassa durante l’irraggiamento con luce solare. Le attività riguarderanno: indagine di letteratura sulla pirolisi e gassificazione solare di biomassa; la progettazione e costruzione di un “prototipo”, un pirolizzatore da banco integrabile con l’energia solare tramite reattore otticamente trasparente e posizionabile nel fuoco di una lente di fresnel; studio di sistemi di orientamento della lente rispetto alla luce solare con inseguimento passivo; sperimentazioni con il “prototipo” di biomasse selezionate per ottenere il syngas da luce solare concentrata; caratterizzazione chimico-fisica delle frazioni ottenute; confronto la pirogassificazione della biomassa ottenuta tramite il riscaldamento termico; eventuale applicabilità alla gassificazione indiretta.

2.3 Obiettivi

Le attività riguardano lo sviluppo di un sistema di pirogassificazione di biomasse innovativo assistito da energia solare. In particolare, si è inteso realizzare un reattore di gassificazione dove l’energia solare integri la richiesta energetica endotermica del processo di pirogassificazione. Nello specifico, l’energia solare concentrata è funzionale all’ottenimento di velocità di riscaldamento estremamente elevate tali da determinare fenomeni chimici peculiari nella fase di pirolisi e nella fase di gassificazione della biomassa.

2.4 Risultati conseguiti

I risultati conseguiti sono descritti in dettaglio nell'Allegato 4. Sinteticamente, consistono in:

- Pirogassificatore da banco integrabile con energia solare
- Pirogassificazione con luce solare di biomasse di varia origine e caratterizzazione chimica dei prodotti ottenuti.

2.5 Confronto con i risultati attesi ed eventuali scostamenti rilevati

Non sussistono scostamenti rispetto alle previsioni.

2.6 Deliverables

Unità di ricerca	DESCRIZIONE DELIVERABLE	RISULTATI QUANTITATIVI
CIRSA-UNIBO	Report relativo alla realizzazione del minireattore di pirogassificazione e all'analisi dei gas prodotti e bilancio di massa (All. 4)	Costruzione di un pirogassificatore da banco integrabile con energia solare. Il sistema di concentrazione solare scelto è stata una lente di Fresnel montata su un apposito carrello dotato degli elementi per l'inseguimento della luce solare. Sono stati costruiti diversi reattori e provate diverse configurazioni fino a scegliere la configurazione ottimale. Il reattore è stato usato per condurre gli esperimenti di pirogassificazione con luce solare di biomasse di varia origine (legnosa, erbacea, algale); le frazioni raccolte (gas permanenti, bio-olio e biochar) sono state caratterizzate tramite GC-TCD, GC-MS, TG e HCNS. La composizione dei gas permanenti è caratterizzata dalla predominanza di CO, seguita da CO ₂ , e quantità minori di CH ₄ e H ₂ . La composizione chimica dei gas permanenti e condensabili, insieme alle caratteristiche chimico-fisiche del biochar indicano che il reattore "solar assisted" opera a condizioni simili alla pirolisi convenzionale intermedia.
	Minireattore di pirogassificazione integrabile con un sistema di riscaldamento tramite luce solare concentrata con lente Fresnel; protocollo di analisi per i gas prodotti e bilancio di massa (All. 4).	Minireattore realizzato e disponibile per ulteriori studi

2.7 Benefici per gli utenti finali

A fronte dei molti vantaggi, le fonti energetiche rinnovabili come fotovoltaico ed eolico possono dare problemi di discontinuità nell'erogazione energetica e/o sbalzi di tensione. Il sistema proposto della pirolisi solare permette di produrre energia più gestibile in termini di continuità attraverso lo stoccaggio in un combustibile. I benefici sono quindi diretti al gestore del sistema elettrico nazionale e quindi, indirettamente, agli utenti finali nel caso di impianti di grande scala. Attraverso l'ingegnerizzazione ed integrazione del sistema di pirolisi con sistemi fotovoltaici o eolici di piccola taglia, i benefici degli studi condotti possono riguardare direttamente gli utenti finali.

2.8 Apparecchiature disponibili e acquisite

Apparecchiature disponibili

- gas cromatografo-spettrometro di massa.
- gas cromatografo-rivelatore a conducibilità termica per l'analisi dei gas.
- analizzatore elementare CHN.

Apparecchiature da acquistare

- Nessuna

WP 3: Bioslurry per la generazione elettrica

3.1 Elenco dei Partecipanti alle attività

Istituto Motori – CNR (IM-CNR)

3.2 Stato dell'arte

Lo slurry è una miscela fluida concentrata caratterizzata da particelle solide micronizzate in sospensione in un liquido. Le proprietà reologiche di uno slurry dipendono da diversi fattori come la dimensione media e la distribuzione di dimensione delle particelle solide sospese, la concentrazione del solido (tipicamente espressa come percentuale in peso di solido nel liquido), la temperatura, la viscosità del liquido, il pH, etc. Tali fattori, influenzando il comportamento reologico della sospensione, determinano l'utilizzabilità dello slurry nei sistemi industriali. Gli slurry possono rappresentare, infatti, un metodo efficace per trasportare solidi anche a notevole distanza utilizzando circuiti fluidodinamici basati su condotte e pompanti e per "fluidificare" il polverino di carbone così da renderlo utilizzabile in impianti di termococonversione basati su combustibili liquidi.

La tecnologia degli slurry in applicazioni energetiche su scala industriale ha finora sostanzialmente riguardato l'utilizzo di miscele acqua-carbone. Tale tecnologia sviluppata in Europa, ed in particolare nella ex Unione Sovietica, a metà dello scorso secolo, ha ricevuto notevole impulso in tutto il mondo occidentale intorno agli anni '70, come conseguenza della crisi petrolifera mondiale. Gli sviluppi scientifici e tecnologici relativi alla formazione e caratterizzazione del bioslurry hanno tratto notevoli benefici dagli studi condotti in più di 80 anni sugli slurry di carbone.

L'uso di biochar, in sostituzione del polverino di carbone nel formare i più noti slurry CWS o COS (Coal Water Slurry; Coal Oil Slurry) per la generazione termoelettrica su grande scala, è un concetto relativamente recente se si considera che è stato introdotto nello scenario scientifico internazionale nell'ultima decade [1-3].

- [1] H. Wu, Y. Yu, and K. Yip, Bioslurry as a Fuel. 1. Viability of a Bioslurry-Based Bioenergy Supply Chain for Mallee Biomass in Western Australia, *Energy Fuels* 2010, 24, 5652–5659.
- [2] H. Abdullah and H. Wu, Bioslurry as a Fuel. 4. Preparation of Bioslurry Fuels from Biochar and the Bio-oil-Rich Fractions after Bio-oil/Biodiesel Extraction, *Energy Fuels* 2011, 25, 1759-1771.
- [3] M.H. Ghezeli, M. Garcia-Perez, and H. Wu, Bioslurry as a Fuel. 7: Spray Characteristics of Bio-Oil and Bioslurry via Impact and Twin-Fluid Atomizers, *Energy Fuels* (2015), 24, 8058–8065.

3.3 Obiettivi della linea

Completamento delle attività condotte nel precedente AdP, con particolare riferimento alle formulazioni di bioslurry più idonee per l'utilizzo in spray in sistemi per la produzione di energia elettrica su scala reale.

3.4 Risultati conseguiti

I risultati conseguiti sono descritti in dettaglio nell'Allegato 5. Sinteticamente, consistono in:

- Formulazione di bioslurry formati con biochar di diversa natura
- Caratterizzazione proprietà di combustione

3.5 Confronto con i risultati attesi ed eventuali scostamenti rilevati

Non sussistono scostamenti rispetto alle previsioni.

3.6 Deliverables

Unità di ricerca	DESCRIZIONE DELIVERABLE	RISULTATI QUANTITATIVI
IM-CNR	Report sulla formazione ed ottimizzazione di bioslurry per la produzione di spray (Allegato 5)	Sono stati formulati tre bioslurry, formati dal 20% in peso di due differenti campioni di biochar e di alga disidratata <i>Botryococcus Braunii</i> in biodiesel. E' stato analizzato il comportamento in combustione dei tre bioslurry e, per confronto, del biodiesel utilizzato per la loro formazione.

3.7 Benefici per gli utenti finali

L'uso di biochar e di biomassa, nel formare slurry parzialmente o totalmente rinnovabili (dipende se la fase continua è anch'essa un combustibile rinnovabile) in sostituzione del polverino di carbone in Coal Water Slurry o Coal Oil Slurry, può rappresentare una significativa soluzione tecnologica per l'utilizzo ecologico di impianti a carbone o ad oli combustibili per la generazione termoelettrica su grande scala. Le ricadute del presente studio riguardano, quindi, sia le aziende di generazione di energia elettrica, sia gli utenti finali in termini di una produzione di energia con minor impatto ambientale grazie all'utilizzo di combustibili rinnovabili.

3.8 Diffusione dei risultati

R. Calabria, P. Massoli, D. Fabbri, C. Torri, Biochar and bioslurry combustion, 27th EUROPEAN BIOMASS CONFERENCE & EXHIBITION (EUBCE 2019), 27 - 30 MAY 2019, Lisbon, Portugal

3.9 Apparecchiature disponibili e acquisite

Apparecchiature disponibili

- Telecamera CMOS per imaging ad altissima velocità e risoluzione
- Cella combustione ad alta pressione (realizzata in-house)
- Personal computer
- Oscilloscopio digitale
- Sistema movimentazione micrometrico

Apparecchiature da acquistare

- Nessuna