



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Produzione syngas ad alto contenuto di H₂ tramite gassificazione di biomassa proveniente da trattamenti di biorimediazione fitoassistita

Tesi di Dottorato in “Energia e Ambiente” XXXV Ciclo
Dipartimento d’Ingegneria Astronautica, Elettrica ed Energetica (DIAEE)

Candidato PhD: Enrico Paris
matr.1350769

Relatore: Prof. Domenico Borello
Supervisore: Prof. Domenico Borello
Relatore Esterno: Ing. Francesco Gallucci (CREA-IT)

Sommario

Sommario.....	2
Indice delle figure.....	4
1. Introduzione	6
2. Stato dell'arte	7
2.1. Scenario globale ed europeo	7
2.2. Biorimedio fitoassistito - Plant Assisted bioremediation (PABR)	10
2.3. Gassificazione	13
2.4. I processi di splitting con catalizzatore metallico e SEWGS	17
3. Test di gassificazione della biomassa PABR	22
3.1. Test in scala di laboratorio (TRL 3)	22
3.1.1. Materiali e metodi	22
3.1.2. Risultati e discussioni	27
3.1.3. Criticità e conclusioni	31
3.2. Test in scala prototipale (TRL 4-5)	33
3.2.1. Materiali e metodi	33
3.2.2. Risultati e discussioni	36
3.2.3. Criticità e conclusioni	44
3.3. Test in scala reale (TRL 6-7)	47
3.3.1. Materiali e metodi	47
3.3.2. Risultati e discussioni	49
3.3.3. Criticità e conclusioni	56
4. Upgrading del syngas per l'aumento della concentrazione di H ₂	58
4.1. Utilizzo di un reattore di splitting a base di Fe	58
4.1.1. Materiali e metodi	58
4.1.2. Risultati e discussioni	62
4.1.3. SEWGS	68
4.1.4. Criticità e Conclusioni	72

5. Conclusioni e sviluppi futuri	73
6. Pubblicazioni ed atti di convegno prodotti.....	76
7. Bibliografia.....	77

Indice delle figure

Figura 1: Mappa globale che mostra quanto i paesi si discostino dall'obiettivo del Paris Agreement.....	9
Figura 2: Consumi energetici globali, differenziati per le diverse fonti energetiche, espressi in TWh dal 1950 al 2021.	9
Figura 3: Gassificatore a letto fisso updraft (A) e downdraft (B).....	14
Figura 4: Gassificatore a letto fluido bollente (A) e circolante (B).....	15
Figura 5: Ciclone per l'abbattimento delle fly ash	16
Figura 6: Illustrazione schematica della perturbazione dell'equilibrio del sistema SEWGS	19
Figura 7: L'effetto del rapporto H_2Ov/CO (R) nella conversione di CO e H_2 in funzione della temperatura	20
Figura 8: Principali strumentazioni utilizzate per la caratterizzazione della biomassa..	24
Figura 9: TGA/DSC 1 STARe System Mettler-Toledo.....	24
Figura 10: Sistema di campionamento sperimentale per la simulazione della gassificazione in scala di laboratorio.	25
Figura 11: Immagine SEM del materiale particellare intrappolato sul filtro.....	29
Figura 12: Schema del FBG prototipale.	34
Figura 13: Impianto prototipale FBG	35
Figura 14: Confronto della concentrazione relativa rispetto al Cr dei metalli nelle ceneri volatili e fuggitive.	41
Figura 15: Andamento dei metalli prodotti dal processo di gassificazione FBG e in scala di laboratorio con TGA-DSC	42
Figura 16: Cromatogrammi relativi ai VOC nel syngas prima e dopo il filtro ceramico	43
Figura 17: Confronto emissivo di metalli tra i materiali solitamente utilizzati nella costituzione dei letti FBG osservati in combinazione con biomasse PABR arboree e erbacee	46
Figura 18: Impianto di gassificazione a letto fisso downdraft CHP20.....	47
Figura 19: Rappresentazione grafica di reattore, sistema di raccolta delle ceneri, ciclone e scambiatore di calore; Immagine con i filtri per la pulizia del syngas.	48
Figura 20: Una fase della preparazione dei gorgogliatori per il campionamento del tar	49

Figura 21: Distribuzione delle concentrazioni dei metalli nelle ceneri residuali e volatili provenienti dalla gassificazione in impianto reale di potature di pioppo PABR e tradizionale.	52
Figura 22: Distribuzione delle concentrazioni dei metalli nel syngas prodotto dalla gassificazione in impianto reale di potature di pioppo PABR e tradizionale.	53
Figura 23: Dettaglio della Figura ..., in cui si vedono le differenze tra i metalli contenuti nel syngas prodotto da biomassa PABR e tradizionale.	54
Figura 24: Analisi dimensionale delle ceneri raccolte	55
Figura 25: Variazione dell'energia libera di Gibbs in funzione della temperatura e rese molari di H ₂ e CO in funzione della temperatura	59
Figura 26: Apparato strumentale per lo splitting di H ₂ O _v e CO ₂ tramite ossidazione di Fe	60
Figura 27: Forno tubolare TF1 12/125/400	61
Figura 28: Contenitore del Fe installato sulla flangia alla base del reattore.....	62
Figura 29: Effetto della variazione di temperatura sulla cattura di CO ₂ e la produzione di CO	62
Figura 30:Variazione del tasso di conversione dei reagenti in funzione del loro flusso d'ingresso nel reattore	63
Figura 31: Variazioni delle rese delle reazioni in funzione del rapporto molare dei reagenti (R)	65
Figura 32: Composizione media del gas prodotto dalla reazione di splitting combinato di CO ₂ e H ₂ O _v	66
Figura 33:Percentuali di conversione dell'H ₂ O _v in H ₂ , con conseguente ossidazione del Fe, in funzione del tempo durante il test n.9	68
Figura 34: Differenze negli andamenti di conversione della CO in funzione della temperatura utilizzando diversi catalizzatori.....	70
Figura 35: Variazione della Keq della reazione di Water Gas Shift in funzione della temperatura.....	71

1. Introduzione

L'attività di ricerca descritta nasce dall'esigenza di tutelare il territorio e di reperire fonti di energia alternative sostenibili. La gassificazione è una tecnica di conversione energetica termochimica della biomassa che permette di ottenere un gas di sintesi, detto appunto *syngas*, che può essere stoccato o direttamente impiegato come combustibile. Il principale svantaggio nell'utilizzo di questa tecnologia risiede nel fatto che la produzione e l'utilizzo del *syngas* richiedono che si adottino misure di monitoraggio affinché il *biofuel* prodotto abbia gli standard qualitativi necessari per l'impiego come combustibile. È necessario, perciò, utilizzare sistemi di abbattimento e purificazione per ridurre inquinanti e contaminanti che solitamente si generano ed accompagnano al *syngas* nel processo di gassificazione della biomassa (tar, metalli pesanti, ceneri volatili, ecc.). D'altro canto, il poter ottenere un *biofuel* da un prodotto di scarto, come la biomassa residuale, rappresenta un indiscusso vantaggio per ridurre l'impatto ambientale, nonché un processo virtuoso in un'ottica di sviluppo di strategie agroindustriali volte alla *circular economy*. Sulla base di ciò, l'attività di ricerca condotta ha sfruttato il processo di gassificazione, ottimizzandolo, per poter produrre *syngas* da biomasse residuali di scarto provenienti da terreni contaminanti e in via di bonifica attraverso strategie di biorimediao fitoassistito (o *Plant-Assisted BioRemediation*, PABR). Tra le varie tecniche di bonifica, il PABR è un'eccellente strategia verde per il recupero dei terreni contaminati. Esso si basa infatti sulla coltivazione di piante che in fase di crescita agiscono in sinergia con i microrganismi presenti nel suolo, promuovendo il sequestro degli inquinanti dal terreno (Metalli pesanti, PCB, ecc.) che vengono letteralmente assorbiti dall'apparato radicale delle colture. Le potature di tali piante sono però considerate, da un punto di vista normativo, prodotti contaminati e quindi il loro smaltimento è una tematica di notevole interesse scientifico. L'obiettivo del lavoro proposto è stato quello di sfruttare il processo di gassificazione, per il trattamento di potature PABR, col fine di dimostrare che la tecnica proposta produce un *syngas* comparabile a quello ottenuto con biomasse tradizionali, poiché l'eccesso di contaminanti ed inquinanti presenti viene naturalmente concentrato nelle ceneri residuali durante il processo di gassificazione. L'attività è stata condotta in tre diversi step a TRL crescente:

- Test in scala di laboratorio (TRL 3)
- Test in scala prototipale (TRL 4-5)
- Test in scala reale (TRL 6-7)

I risultati ottenuti hanno mostrato come la gassificazione di biomasse PABR sia un'ottima alternativa per lo smaltimento di prodotti contaminanti che permette di ottenere un syngas dalla composizione chimica del tutto comparabile con quello tradizionale. Ulteriore obiettivo è stato quello di valutare l'impiego di tecnologie volte ad un'ulteriore purificazione del syngas prodotto, al fine di aumentarne il contenuto di idrogeno. In particolare, sono stati testati e simulati processi di splitting di CO₂ e H₂O in un reattore a base di catalizzatore metallico (Fe) e di Sorption Enhanced Water Gas Shift (SEWGS) sul syngas prodotto. L'attività svolta nel triennio è il frutto di un lavoro che ha coinvolto, oltre alle facoltà DIAEE (Dipartimento d'Ingegneria Astronautica, Elettrica ed Energetica) e DIMA (Dipartimento d'Ingegneria Meccanica) dell'Università La Sapienza di Roma, anche il LASER-B (Laboratorio Attività Sperimentali Energie Rinnovabili – Biomassa) del CREA-IT (Consiglio per la ricerca in agricoltura e l'analisi dell'economia agraria – ingegneria e trasformazioni agroalimentari) di Monterotondo (RM).

2. Stato dell'arte

2.1. Scenario globale ed europeo

Lo scenario geopolitico attuale, e più in particolare quello europeo, evidenziano costantemente quanto la società in cui viviamo sia enormemente energivora. Ciò si riflette anche nelle condizioni climatiche globali che sono il risultato di una sconosciuta attività antropica degli scorsi secoli basata sul consumo indiscriminato di combustibili fossili e su un approccio deleterio nel trattamento di scarti e rifiuti. Alla luce di ciò, è assolutamente necessario che la ricerca e l'industria collaborino, anche coadiuvate da politiche incentivanti, nello sviluppare, ottimizzare e diffondere su larga scala energie rinnovabili che siano in armonia con l'ambiente. A livello internazionale l'accordo di Parigi è stato il primo accordo globale sui cambiamenti climatici giuridicamente vincolante. Adottato alla conferenza sul clima di Parigi (COP21) nel dicembre 2015, esso definisce un quadro globale per evitare pericolosi cambiamenti climatici limitando il riscaldamento medio globale al di sotto dei 2°C [1]. Sempre nel 2015, in occasione dell'Assemblea generale delle Nazioni Unite, i paesi di tutto il mondo hanno siglato l'Agenda 2030 per lo sviluppo sostenibile e i suoi 17 obiettivi di sviluppo sostenibile (OSS) [2]. In senso lato essa rappresenta un piano d'azione per le persone, il pianeta e la prosperità. Nello specifico però, riconosce implicitamente, come il raggiungimento del benessere collettivo dell'intera umanità sia una conseguenza anche del fatto che vadano perseguiti anche obiettivi di salvaguardia del pianeta in linea con i principi dell'economia circolare. Dei 17 obiettivi prefissati, il n.7, il n.12 e il n.13 sono infatti rispettivamente “energia

pulita e accessibile”, “consumo e produzione responsabili” e “lotta al cambiamento climatico”. Oltre a questi accordi globali, l’UE ha puntato già ad essere il primo continente a impatto zero grazie all’adozione del Green Deal Europeo (Dicembre 2019) [3]. Esso è un ambizioso piano strategico che mira a raggiungere l’impatto zero, attraverso azioni specifiche, delle emissioni di gas serra all’interno dell’Ue entro il 2050 e che consiste in una serie di misure – fra cui soprattutto nuove disposizioni normative e investimenti – per rendere più sostenibili e meno dannosi per l’ambiente la produzione di energia e lo stile di vita dei cittadini europei. Più recentemente ed in seguito al Green Deal europeo, anche nazioni extraeuropee hanno deciso di prendere in considerazione ulteriori strategie per la mitigazione dei cambiamenti climatici attraverso gli accordi sottoscritti alla COP26 a Glasgow nel 2021. I principali obiettivi sono quelli di ridurre le emissioni di CO₂ a livello globale entro il 2030 e azzerarle entro il 2050. Per far ciò, si stima che, le emissioni globali debbano essere ridotte del 45% entro il 2030 rispetto ai livelli del 2010 [4]. Seppur sia aumentata la consapevolezza dei governi riguardo il fatto che il cambiamento climatico è diventata una forte emergenza globale, per alcuni aspetti la COP26 ha ottenuto risultati inferiori a quelli sperati. Se infatti è vero che più di 40 paesi hanno deciso di abbandonare il carbone per la produzione di energia e 23 paesi hanno firmato il “*COP26 Coal to Clean Power Transition Agreement*”, è altrettanto vero che per la prima volta, alcuni dei maggiori produttori di carbone globali non hanno preso parte all’accordo (tra cui Australia, Cina, India e Stati Uniti). Tutto ciò non fa altro che rendere gli obiettivi posti sempre più difficili da raggiungere. Nell’ultimo rapporto del Gruppo Intergovernativo sui Cambiamenti Climatici (Intergovernmental Panel on Climate Change - IPCC), è stato rivelato che il pianeta sarà testimone del superamento del limite di 1,5°C all’inizio del 2030 stesso, innescando cambiamenti irreversibili per l’atmosfera e la biosfera [5]. Uno studio di Welsby et al. [6] del 2021 suggerisce che per mantenere al di sotto di 1,5°C la temperatura media globale il 90% del carbone e il 60% del petrolio e del metano delle riserve mondiali dovrebbero non essere estratti, ed inoltre, ciò si dovrebbe accompagnare ad una diminuzione costante del 3% all’anno dell’utilizzo di petrolio e gas fino al 2050. La Figura 1 mostra quanto i paesi siano lontani dal raggiungere il limite di 1,5°C concordato nell’accordo di Parigi.

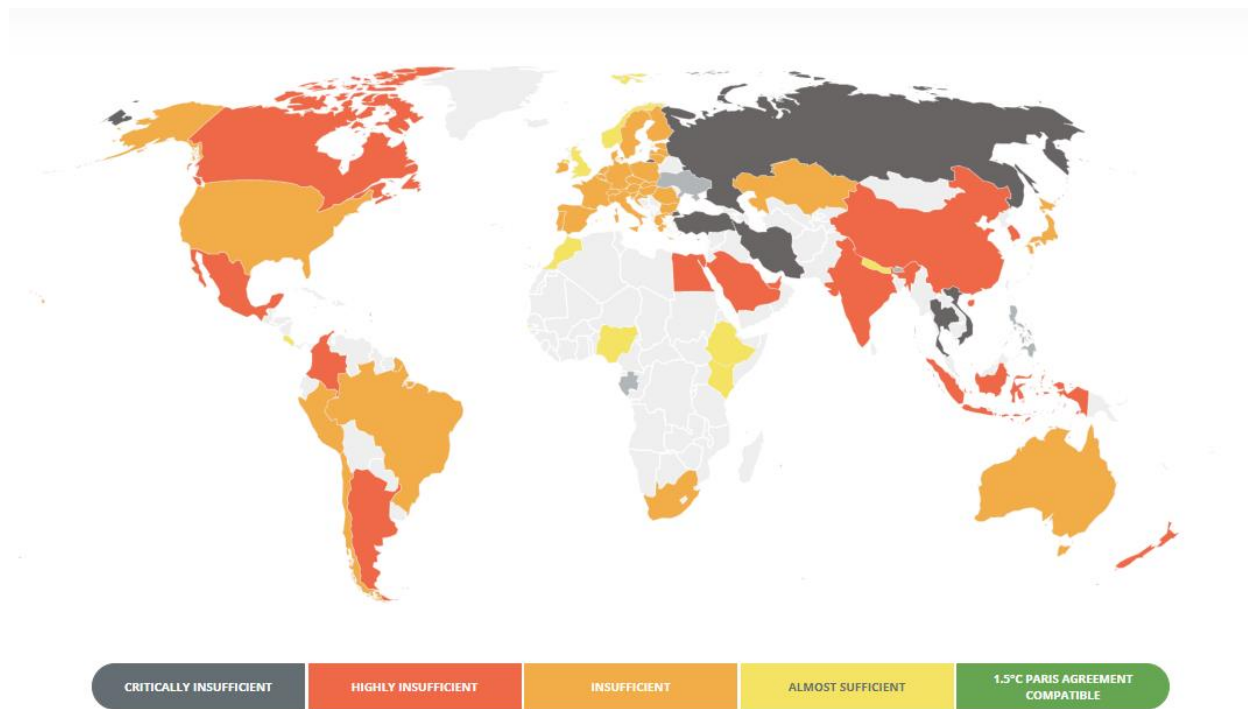


Figura 1: Mappa globale che mostra quanto i paesi si discostano dall'obiettivo del Paris Agreement. (Fonte: Climate Action Tracker, Ottobre 2022 [7]).

Appare evidente come in uno scenario climatico così compromesso sia necessario intervenire concretamente per evitare che la situazione peggiori ulteriormente. Le energie rinnovabili rappresentano, allo stato attuale, la miglior soluzione per sostenere il fabbisogno energetico globale e contemporaneamente ridurre l'impatto ambientale. Tuttavia, in Figura 2, che mostra il consumo globale suddiviso per le diverse fonti energetiche, risulta evidente come le rinnovabili abbiano ancora un ruolo marginale, seppur in crescita, se confrontate con i combustibili fossili. Ad oggi, infatti, l'energia rinnovabile copre solo circa il 10% della domanda di energia globale.

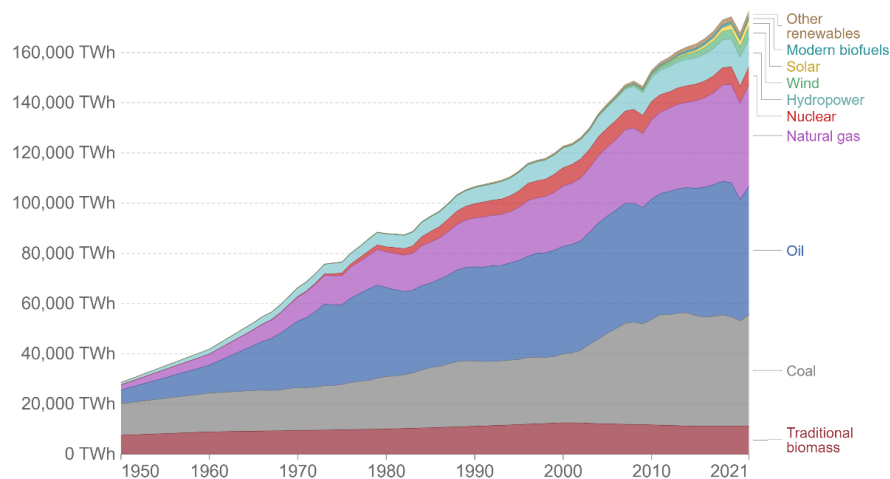


Figura 2: Consumi energetici globali, differenziati per le diverse fonti energetiche, espressi in TWh dal 1950 al 2021. [8]

2.2. Biorimediao fitoassistito - Plant Assisted bioremediation (PABR)

L'attività industriale e la sottovalutazione delle implicazioni dovute ad uno scorretto smaltimento dei rifiuti degli scorsi decenni ha esposto l'ambiente a fenomeni di contaminazione ed inquinamento. Gli inquinanti del comparto suolo possono essere distinti in due macrocategorie: inquinanti organici ed inorganici. I primi comprendono principalmente microinquinanti aromatici come IPA (Idrocarburi policiclici aromatici), PCB (Policlorobifenili), ecc. mentre i secondi annoverano tra loro i composti metallici. L'attività di ricerca descritta in seguito ha posto particolare attenzione in questa seconda classe di inquinanti. Terreni contaminati si trovano spesso nei pressi di siti di smaltimento dei rifiuti, ma anche nei pressi di impianti chimici, oleodotti, stazioni di servizio, ecc. L'accumulo di metalli pesanti nelle matrici ambientali influisce in maniera estremamente negativa sull'attività microbica, la fertilità del suolo e conseguentemente implica ripercussioni sull'intera catena alimentare [9]. Tra le specie metalliche più pericolose (per l'ambiente e l'uomo) ci sono i cosiddetti metalli pesanti (Pb, Cd, Cr, Zn, Cu, As, Hg, Ni, Tl, ecc.). Sebbene non esista una definizione univoca di metalli pesanti, possiamo convenzionalmente annoverare tra questi tutte le specie metalliche non biocompatibili o non essenziali per l'uomo. Questi sono particolarmente pericolosi nella loro forma cationica e/o quando sono legati a brevi catene di atomi C. La loro reattività e pericolosità biochimica risiede nel fatto che questi cationi hanno un'alta affinità per i gruppi solfidrici (-SH) normalmente presenti negli enzimi coinvolti nel controllo delle reazioni metaboliche nel corpo umano. Molti paesi europei, dopo l'adozione della strategia tematica per la protezione del suolo (Soil Thematic Strategy - STS), in cui gli Stati membri dell'UE si sono impegnati a redigere un inventario dei siti contaminati (Commissione europea 2006, art. 10), hanno avviato strategie nazionali per aggiornare i propri inventari di suoli contaminati, tenendo conto delle loro principali attività industriali. Anche se, tuttavia, ci sono ancora diverse divergenze tra i paesi, dovute al fatto che non ci sia una definizione univoca di "suolo contaminato" e non ci sia un elenco definito delle effettive attività potenzialmente inquinanti [10,11]. Da un report del 2018 [11] risulta che solo in Italia sono stati registrati 22.100 siti, con una superficie totale stimata di circa 16.021,7 km², in cui si sono svolte o si stanno svolgendo attività potenzialmente contaminanti per il suolo. Negli ultimi anni, il crescente interesse per la tutela ambientale ha focalizzato l'attenzione sulle tecniche di bonifica dei terreni inquinati e contaminati. Nella maggior parte dei casi, la bonifica di siti compromessi da inquinanti inorganici viene effettuata con metodi dispendiosi, che consistono nella rimozione di contaminanti dal suolo e nell'estrazione di sostanze nocive. Queste sostanze vengono poi sottoposte a

trattamenti chimici e termici che ne limitano il pericolo degradandole. Le tecniche convenzionali utilizzate per la rimozione dei metalli pesanti, come vetrificazione, termodistruzione, escavazione e conferimento in discarica, oltre a risultare più complesse e dispendiose, comportano anche il rischio di un'alterazione delle caratteristiche chimico-fisiche del suolo. Tutto questo spesso richiede costi che superano di gran lunga il guadagno che potrebbe essere ottenuto da un terreno bonificato, rendendo così tali tecniche difficili da attuare. Il biorimedio fitoassistito (Plant Assisted bioremediation - PABR) è una tecnologia di biorimedio che sfrutta l'azione sinergica che si instaura nella rizosfera (porzione di suolo che circonda le radici delle piante, da cui assorbono i nutrienti e l'acqua necessari per crescere) tra apparato radicale delle piante e microorganismi, per rimuovere, trasformare o contenere le sostanze tossiche presenti [12]. La pianta, attraverso le radici, rilascia essudati radicali, ovvero delle sostanze che modificano le proprietà chimico-fisiche del suolo contaminato, stimolando la proliferazione dei microorganismi. Questi giocano un ruolo chiave nella degradazione dei contaminanti organici, poiché sono in grado di metabolizzare tali molecole fino alla loro completa mineralizzazione. I contaminanti inorganici invece vengono letteralmente "sequestrati" dall'apparato radicale della pianta che in fase di crescita assorbe i metalli dal terreno. Diversamente da altre tecniche di recupero, nel PABR, le piante assorbono i contaminanti senza danneggiare il suolo ed è stato scoperto che migliorano la sua fertilità con l'aggiunta di materia organica [13], inoltre il PABR, comporta anche un positivo e salutare effetto paesaggistico. La tecnica descritta ha l'indubbio vantaggio di avere costi limitati, ma ovviamente richiede tempi estremamente lunghi per la bonifica di un suolo [14]. I principali vantaggi e svantaggi sono riassunti in Tabella 1:

Tabella 1: Principali vantaggi e svantaggi della bonifica tramite PABR

Vantaggi	Svantaggi
Costi limitati	Limitazione dovuta alla profondità delle radici
Applicabile in contesti dove le altre tecnologie di bonifica non sarebbero ugualmente efficienti	Campo di applicabilità (livelli di contaminazione medio-bassa)
Percezione positiva da parte degli utenti	Durata del trattamento
Limitazione dell'effetto serra	Smaltimento potature

In definitiva se il processo di bonifica che si intende attuare su un suolo non è strettamente vincolato ai tempi di realizzazione, il PABR rappresenta un'ottima alternativa in armonia con l'ambiente. Tuttavia, in Tabella 1 si osserva come tra gli svantaggi ci sia lo smaltimento delle potature, infatti, anche se le potature hanno solitamente concentrazioni minori di contaminanti rispetto all'apparato radicale [15], lo smaltimento rappresenta comunque una delle principali problematiche conseguenziali all'adozione di un trattamento PABR. Tali potature, infatti, da un punto di vista normativo, sono considerate "prodotti contaminati". Questo problema è particolarmente rilevante se si aggiunge che nei trattamenti PABR è suggerito utilizzare colture *short rotation forestry* (SRF), ovvero piantagioni arboree a crescita rapida (come, ad esempio, il pioppo) che da un lato favoriscono il processo di bonifica del suolo, ma dall'altro portano ad una produzione elevata di biomassa residuale da potatura. Per questi motivi, negli ultimi anni, la biomassa ottenuta dall'applicazione PABR ha ricevuto grande attenzione al fine di poterne studiare uno smaltimento a basso impatto che potesse essere complementare con i processi termochimici di conversione energetica. Tra questi, test di combustione [16], pirolisi [17–19] e gassificazione [20,21] sono stati effettuati da diversi gruppi di ricerca con l'obiettivo di scoprire la capacità di produzione di energia e il grado di contaminazione dei prodotti residuali. Tuttavia, una caratterizzazione completa, della biomassa in ingresso, del syngas prodotto e del destino dei contaminanti, confrontando biomassa PABR e biomassa tradizionale sullo stesso impianto e quindi a parità di condizioni operative, è un'indagine a 360 gradi che viene affrontata per la prima volta in questa tesi di dottorato. L'obiettivo è anche quello di dimostrare come il processo di gassificazione della biomassa PABR, oltre a fornire un syngas di qualità simile a quello prodotto da biomassa tradizionale, permetta di accumulare i contaminanti metallici presenti nelle ceneri e quindi diminuire il volume di materiale contaminato da smaltire.

2.3. Gassificazione

I processi di conversione energetica della biomassa possono essere suddivisi in tre grandi classi principali: processi termochimici (combustione, gassificazione, pirolisi), processi biochimici (fermentazione, digestione) e processi fisici (estrazione). La biomassa arborea è solitamente più indicata per processi termochimici, poiché ha un rapporto C/N elevato (superiore a 30), un contenuto di umidità solitamente inferiore al 50% e un potere calorifico inferiore maggiore di 10 MJ/kg, la concomitanza di tali condizioni non è riscontrabile nelle altre tipologie di biomasse come reflui zootecnici, biomasse acquatiche, ecc. Le biomasse arboree utilizzate per i processi PABR, sono quindi adatte a processi termochimici. Si definisce gassificazione, una conversione energetica di un combustibile solido o liquido in uno gassoso, attraverso un processo di degradazione termica che avviene in un'atmosfera ossidante substechiometrica. Si può affermare che l'obiettivo principale della gassificazione è quello di trasferire alla frazione gassosa la massima quantità possibile di energia chimica racchiusa all'interno della materia prima, producendo un alto rendimento di prodotti a basso peso molecolare [22]. Il processo avviene solitamente a temperature comprese tra i 600-1000°C e il prodotto finale è il *syngas*, un gas combustibile composto principalmente da H₂ e CO ed in minor concentrazione da CH₄ e CO₂ [23]. L'agente ossidante può essere aria, l'ossigeno o il vapore acqueo ed è bene sapere che ciascuno dei tre ha diversi vantaggi e svantaggi. La gassificazione tramite aria richiede un apporto di calore minore, ma il *syngas* che si ottiene è diluito dall'azoto dell'aria e ciò influisce negativamente sul potere calorifico [24]. Diversamente l'ossigeno puro come agente ossidante produce un *syngas* ad elevato potere calorifico, ma ha un costo di produzione più elevato [25]. L'utilizzo di vapore tendenzialmente porta alla produzione di un *syngas* ad elevato potere calorifico [26], ma porta anche ad un aumento del consumo totale di energia dell'intero processo [27]. A prescindere dal tipo di agente ossidante utilizzato, il principale inconveniente della gassificazione è la produzione del tar, un sottoprodotto catramoso indesiderato composto da idrocarburi condensabili mono o poliaromatici, che richiede accortezze impiantistiche e manutenzioni ordinarie per evitare di ridurre l'efficienza di gassificazione. Il processo di gassificazione si riassume in tre step principali:

- Riscaldamento ed essiccazione
- Devolatilizzazione
- Ossidazione parziale

Nella prima fase la biomassa subisce la disidratazione, a cui segue la seconda fase in cui si avvia il processo pirolitico che produce char e prodotti volatili, i quali nella terza fase vengono ossidati e portano alla formazione del syngas. Da un punto di vista impiantistico esistono due tipologie di gassificatori: Gassificatori a letto fisso e a letto fluido. I gassificatori a letto fisso possono a loro volta essere divisi in *updraft* e *downdraft*, a seconda che la biomassa in ingresso e il syngas prodotto siano rispettivamente in controcorrente o in equicorrente (Figura 3). Che sia *updraft* o *downdraft*, ciò che caratterizza i gassificatori a letto fisso è che la biomassa poggia alla base del reattore su una griglia fissa di sostegno. In generale, i gassificatori a letto fisso si affidano all'alimentazione per gravità del combustibile e al deposito delle ceneri grossolane sul fondo. Grazie alla sua continua decomposizione, la biomassa si muove lentamente verso il basso passando attraverso le fasi di essiccazione, pirolisi, ossidazione e riduzione nel reattore. Questo tipo di gassificatori sono caratterizzati da una quantità relativamente elevata di combustibile esposto a una quantità limitata di gas reattivo ossidante. In altre parole, nei reattori a letto fisso la biomassa occupa la maggior parte del volume del reattore.

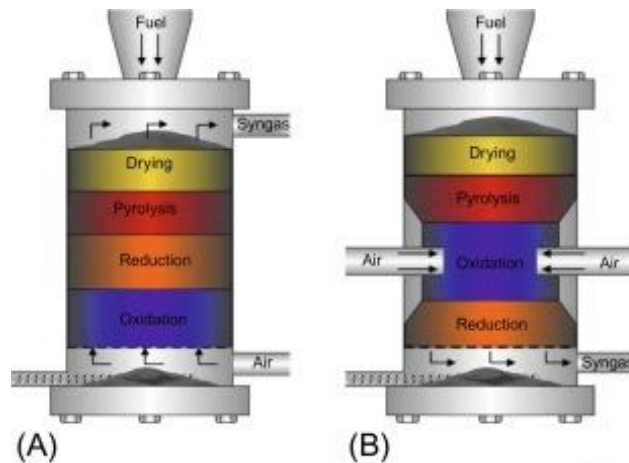


Figura 3: Gassificatore a letto fisso *updraft* (A) e *downdraft* (B) [28]

A differenza dei gassificatori a letto fisso, i gassificatori a letto fluidizzato richiedono l'impiego di un materiale inerte sabbioso, con opportune caratteristiche chimico-fisiche, che costituisca il letto del reattore. In quest'altra tipologia impiantistica, infatti, la miscela biomassa-sabbia viene rimescolata e fluidizzata dall'agente ossidante iniettato direttamente nel reattore dalla base del letto. Anche i gassificatori a letto fluido possono essere divisi a loro volta in due categorie: letto fluido bollente e letto fluido circolante (Figura 4).

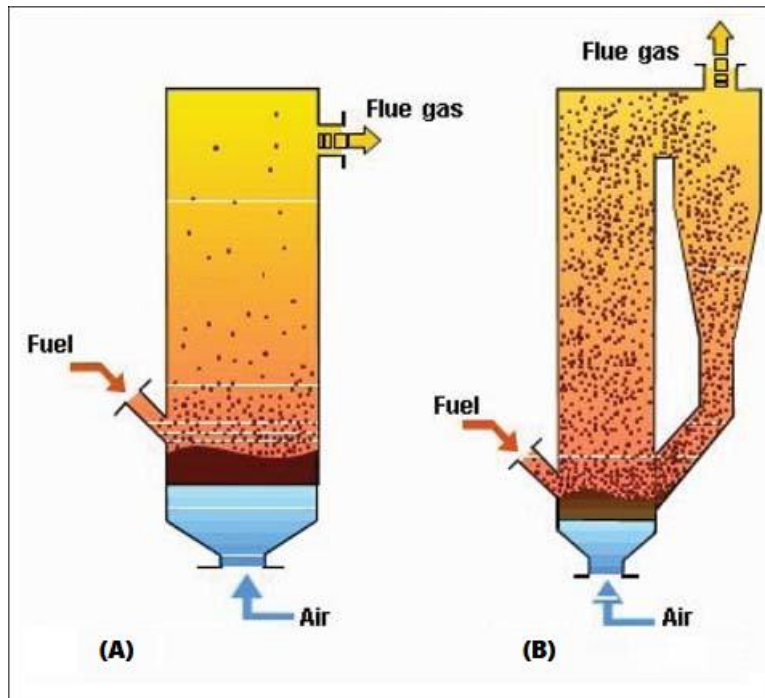


Figura 4: Gassificatore a letto fluido bollente (A) e circolante (B) [29]

Nei letti bollenti la miscela biomassa-sabbia-fase volatile viene fluidizzata entro un certo limite spaziale, al di sopra del quale si trova solamente la fase gassosa e una piccolissima quantità di particelle leggere. Il letto circolante invece è caratterizzato da flussi del *carrier* ossidante in ingresso che operano a velocità maggiori e che portano ad una fluidizzazione più vigorosa, che trascina con sé una grossa parte del letto in un moto circolare che termina con l'uscita del syngas dal reattore e la reimmissione della sabbia nel reattore. A differenza dei gassificatori a letto fisso, non esistono zone di reazione distinte all'interno del gassificatore a letto fluidizzato, poiché le diverse fasi di conversione termochimica si svolgono nello stesso volume, perciò la miscela biomassa-sabbia occupa solo una parte del volume totale del reattore. I letti fluidizzati sono molto versatili e poco influenzati dalle caratteristiche del combustibile, ad eccezione delle dimensioni della pezzatura della biomassa, che dovendo partecipare al fenomeno di rimescolamento continuo, necessita di avere dimensioni e densità congrue alle condizioni di fluidizzazione del letto. L'utilizzo di un letto fluido permette un'ottima distribuzione della temperatura e uno buono scambio termico, il che si traduce in un processo termochimico più efficiente con rese migliori. I principali svantaggi nell'utilizzo di queste tipologie di reattori risiedono nel fatto che c'è un maggior rischio di usura dei materiali dovuto ai moti della sabbia del letto ed inoltre c'è il rischio di fenomeni di agglomerazione del letto che possano compromettere il giusto funzionamento del gassificatore. I gassificatori a letto fluido possono essere utilizzati sia a pressione atmosferica che come sistemi

pressurizzati. Gli impianti di gassificazione ad alta pressione possono essere costruiti in modo più compatto e avere, in linea di principio, maggiori efficienze di impianti a pressione atmosferica, ma sono anche più costosi [22].

Tabella 2: Vantaggi e svantaggi delle due diverse tipologie impiantistiche di gassificatori

Gassificatore a letto fisso		Gassificatore a letto fluido	
Vantaggi	Svantaggi	Vantaggi	Svantaggi
<ul style="list-style-type: none"> • Permette di utilizzare biomassa con alta % di ceneri • Basso contenuto di polveri (updraft), o di tar (downdraft) 	<ul style="list-style-type: none"> • Scambio termico non ottimale; • Temperatura non uniforme • Biomassa di dimensioni uniformi; • Alto contenuto di tar (updraft), o di polveri (downdraft) 	<ul style="list-style-type: none"> • Buono scambio termico • Ottima distribuzione di temperatura • Tollera grosse variazioni di qualità della biomassa 	<ul style="list-style-type: none"> • Cippato di dimensioni ridotte • Usura delle superfici; • possibile agglomerazione del letto.

Sia che si tratti dell'uno o dell'altro tipo di reattore, il principale svantaggio è che il syngas ottenuto è solitamente abbastanza "sporco", ovvero è al di sotto degli standard qualitativi per un carburante (in termini di composti organici condensabili, particelle e metalli) e richiede quindi sistemi di *cleaning* del syngas. Si deve prevedere infatti l'utilizzo di sistemi di abbattimento delle polveri che riescono ad essere trasportate dal syngas fuori dal reattore (fly ash) come i cicloni (Fig. 5), i filtri a barriera (a maniche, a candela ecc.), i precipitatori elettrostatici, ecc. Per ciò che riguarda il tar bisognerebbe innanzitutto studiare le migliori condizioni per ridurre la formazione nel reattore poiché, come già detto, riduce le performance del gassificatore. Un minor contenuto di tar permette di allungare gli intervalli tra gli interventi di manutenzione dell'impianto. Inoltre, la riduzione del tar nel syngas è necessaria per il successivo impiego energetico, infatti, il limite di tolleranza del tar nel combustibile

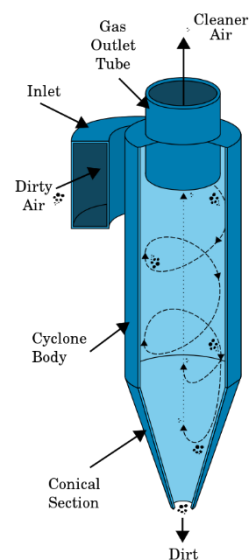
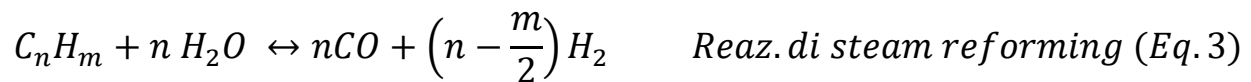


Figura 5: Ciclone per l'abbattimento delle fly ash

varia a seconda delle applicazioni syngas: il limite è di circa 100 mg/ Nm³ sistemi di combustione interna e di 5 mg/ Nm³ per turbine a gas industriali a combustione diretta [30]. Le soluzioni più comunemente utilizzate si dividono in metodi primari e secondari, a seconda che si attuino all'interno del reattore stesso o successivamente convogliando in un sistema filtrante il syngas prodotto [31]. I metodi secondari sono preferibili poiché più facili da monitorare e ricondizionare. Le tecniche di rimozione del tar più utilizzate si basano solitamente su cracking termico o catalitico tramite l'utilizzo di filtri ceramici [32,33,34], attraverso le reazioni riportate di seguito [32]:



Oltre alle suddette reazioni, anche lo *steam reforming* è una reazione sfruttata:



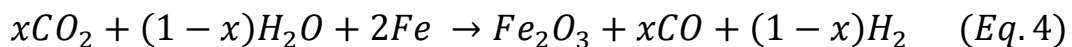
Le reazioni descritte hanno tutte il vantaggio di convertire il tar in composti più leggeri (in termini di peso molecolare) come CH₄, CO e H₂ che contribuiscono ad aumentare la quantità del syngas.

2.4. I processi di splitting con catalizzatore metallico e SEWGS

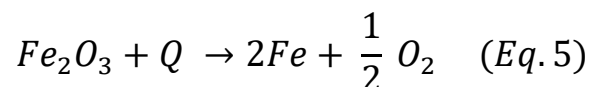
Anche se la stragrande maggioranza della domanda globale di energia è attualmente coperta dall'utilizzo di combustibili fossili, gli impatti nocivi del loro utilizzo sono evidenti su scala locale e globale. In risposta a ciò, l'idrogeno è stato esplorato come vettore *carbonfree* sostenibile sostitutivo, promettente per l'immediato e il lungo periodo [35]. Infatti, esso costituisce un combustibile ad altissimo potere calorifero, completamente privo di carbonio e soprattutto rinnovabile. Inoltre, l'idrogeno può essere estratto da una vasta gamma di sostanze, come acqua, petrolio, gas, biocarburanti, fanghi di depurazione, biomassa, ecc. [36]. Un altro vantaggio dell'idrogeno risiede nella sua elevata densità energetica specifica, fornisce infatti, per unità di massa, tre volte più energia della combustione della benzina [37]. Utilizzando invece, ad esempio, le celle a combustibile, la generazione di elettricità

dall'idrogeno non provoca sottoprodotti indesiderati, poiché si ottiene solo acqua al termine del processo. Negli ultimi anni sono stati gradualmente compiuti progressi nell'integrazione dell'idrogeno nei sistemi di alimentazione, che vanno dalla produzione e stoccaggio fino alla risoluzione dei problemi di sicurezza. Si è raggiunto un ampio consenso globale sul fatto che la produzione di idrogeno da fonti energetiche rinnovabili rappresenta una grande promessa per lo sviluppo sostenibile del mondo [38,39]. Tuttavia, anche se il processo tradizionale di generazione dell'idrogeno di elettrolisi è maturo e commercializzato, il consumo energetico della separazione elettrochimica dell'acqua è piuttosto elevato a causa della lenta cinetica di reazione [40]. Il consumo di energia negli elettrolizzatori pratici è quasi 1,5 ~ 2,2 volte superiore al caso teorico [41,42]. Nell'ottica descritta, assume valore trovare strategie di *upgrading* del syngas ottenuto da biomassa per incrementare il contenuto di H₂. Nello specifico, sono due le tecniche discusse nei successivi paragrafi: lo splitting di H₂O_v/CO₂ tramite ossidazione di catalizzatori metallici e la Sorption Enhanced Water Gas Shift (SEWGS). In entrambi i casi l'obiettivo è quello di ottenere un syngas di qualità superiore aumentando la concentrazione di H₂ e riducendo la concentrazione di CO₂.

- Lo splitting di H₂O_v e CO₂ tramite ossidazione di catalizzatore metallico è una tecnica di produzione di H₂ abbinata ad una strategia di CCUS (Carbon Capture Utilization and Storage), ovvero della cattura di CO₂ tramite separazione della stessa da altri gas e il successivo stoccaggio o riutilizzo come risorsa energetica piuttosto che come scarto. Il processo termochimico analizzato si basa sull'utilizzo di un forno tubolare verticale utilizzato come reattore ossidante, che permetta di innescare reazioni di ossidoriduzione per ridurre una miscela H₂O_v/CO₂ in H₂/CO con conseguente ossidazione di un catalizzatore metallico. Il processo si basa sull'ossidazione nel reattore scaldato del catalizzatore metallico (Fe) che favorisce lo *splitting* combinato di CO₂ e H₂O:



Il catalizzatore completamente ossidato al termine del processo può essere ricondizionato secondo la reazione di riduzione:



- La SEWGS è reazione chimica reversibile esotermica ed unisce la reazione di Water Gas Shift per la produzione di H₂ a una reazione di adsorbimento dei prodotti indesiderati (CO₂). L'utilizzo di un catalizzatore opportuno (es. Nichel, Ossidi di ferro e cromo, ecc. [43]) e del vapor d'acqua nel syngas permette di far avvenire la reazione di water gas shift (WGS):



La reazione avviene tipicamente a temperature tra i 200-400°C [44] e l'utilizzo di un materiale adsorbente permette di sottrarre CO₂, spingendo l'equilibrio di Eq.6 verso i prodotti ed aumentando quindi la resa di H₂, in accordo col principio di Le Chatelier (Figura 6).

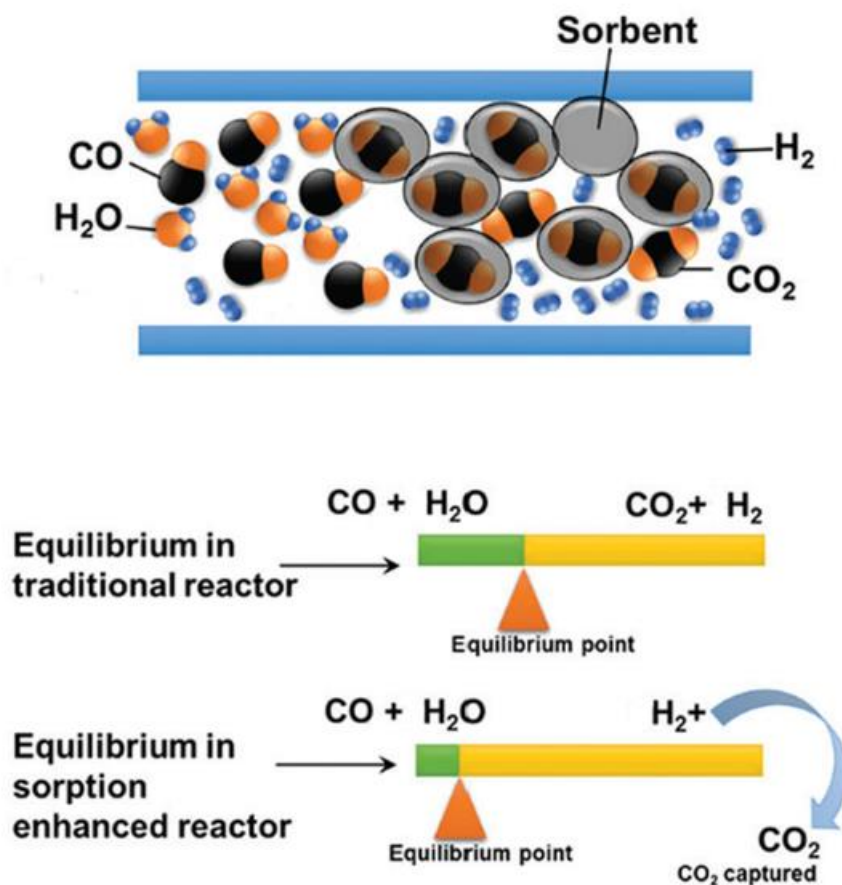


Figura 6: Illustrazione schematica della perturbazione dell'equilibrio del sistema SEWGS [45].

Se ne deduce che le performance delle reazioni SEWGS sono enormemente influenzate dai catalizzatori e dagli adsorbenti utilizzati che devono essere in grado di catturare CO₂ ad alta temperatura. Numerosi studi in letteratura riportano test condotti con diversi tipi di adsorbenti, come Idrotalcite, ossido di calcio, allumina

modificata con ossido di sodio, zirconato metallico alcalino, ecc. [44]. Gli adsorbenti devono possedere un'elevata selettività alla CO_2 , basso costo, resistenza meccanica e un'opportuna cinetica di adsorbimento-desorbimento (rigenerazione). Ad esempio, adsorbenti fisici come zeoliti o il carbonio attivo non possono essere impiegati nel sistema SEWGS perché la loro capacità adsorbente diminuisce rapidamente all'aumentare della temperatura. Nell'ottica della valutazione di un buon adsorbente, rientra anche la considerazione della pressione a cui deve operare il sistema, in letteratura si riporta che solitamente la SEWGS è condotta a pressioni comprese tra quella atmosferica e i 4000 KPa [46,47]. Lo svantaggio di condurre la reazione ad alta pressione è compensato dall'aumento della capacità adsorbente dei materiali, e quindi ad una maggiore efficienza nella cattura della CO_2 . Oltre che da temperatura e pressione, il SEWGS è influenzato dal rapporto di concentrazione dei reagenti: Il rapporto $\text{H}_2\text{Ov}/\text{CO}$ (definito "R") che influenza in modo determinante la reazione. Un R maggiore di quello stechiometrico ($R = 1$) migliora la conversione di CO spostando la reazione verso la formazione del prodotto [48]. Questo è facilmente riscontrabile in Figura 7:

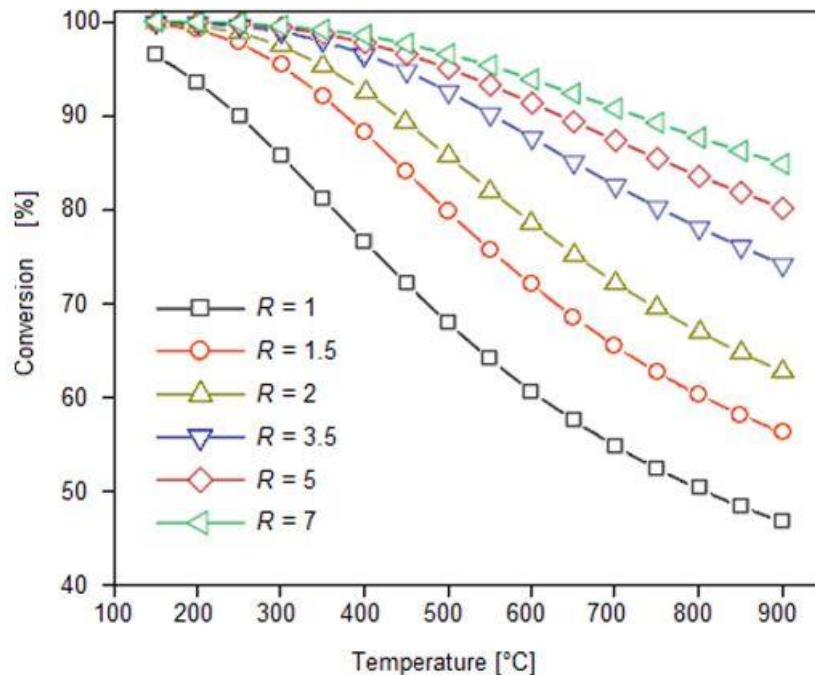


Figura 7: L'effetto del rapporto $\text{H}_2\text{Ov}/\text{CO}$ (R) nella conversione di CO e H_2 in funzione della temperatura [43]

Temperature operative inferiori permettono di lavorare ad un R inferiore, perciò, una temperatura di reazione inferiore è preferibile per un risparmio energetico ed un consumo minore di vapore. Tuttavia, una R troppo bassa può avere effetti

negativi sul processo, poichè, invece del SEWGS, possono avvenire reazioni collaterali che portano alla generazione di prodotti indesiderati [49]. In accordo con W.H Chen et al. [50] le condizioni ottimali si hanno con un R compreso tra 3 e 4. Il Syngas prodotto da gassificazione di biomassa PABR, dopo l'impiego in un reattore di splitting, è naturalmente costituito dai reagenti della SEWGS e perciò la reazione descritta rappresenterebbe un'ottima strategia per ottenere un syngas ad alto contenuto di H₂ da biomassa contaminata.

3. Test di gassificazione della biomassa PABR

La prima fase dell'attività condotta si è concentrata sul confrontare un processo di gassificazione di biomassa PABR e di biomassa tradizionale per valutare la composizione del syngas prodotto e il destino dei contaminanti presenti nella biomassa PABR. Per far ciò si sono condotti test a TRL crescente, partendo con prove in scala di laboratorio condotte presso il CREA-IT (Monterotondo, Roma) in cui si è simulato il processo di gassificazione in TGA-DSC (Termogravimetria - Calorimetria Differenziale a Scansione), per passare poi a test condotti su impianto prototipale realizzato dal DIMA dell'Università La Sapienza (Roma), per finire poi ad effettuare il confronto su un impianto su scala industriale costruito da Reset srl (Rieti) installato presso CISA spa a Massafra (Taranto). Le biomasse impiegate sono state preliminarmente caratterizzate dal punto di vista chimico-fisico presso il laboratorio LASER-B del CREA-IT, dove sono anche stati analizzati i campioni prelevati durante il processo di gassificazione. Le potature di pioppo sono state scelte come biomassa da impiegare in questi test perché, come già detto, sono una tipica specie arborea utilizzata per il fitorimedio bioassistito. Il pioppo tradizionale è di tipo commerciale acquistato da vari rivenditori, mentre il pioppo PABR proviene da Cimino, un'area contaminata vicino a Taranto.

- Test in scala di laboratorio (TRL 3)

Il primo ciclo di test effettuati si è basato sull'utilizzo della TGA-DSC impiegata come strumento per la simulazione del processo di degradazione termica della biomassa. Tradizionalmente, lo scopo della TGA-DSC è quello di misurare i cambiamenti di peso di un materiale in funzione della temperatura e del tempo in un ambiente ad atmosfera controllata, il che permette di studiare la stabilità termica e i relativi meccanismi di degradazione di piccole quantità di campione (nell'ordine del mg). Nei test condotti, la TGA-DSC, è invece stata utilizzata come base per la costituzione di un apparato strumentale innovativo per la valutazione lab-scale del potenziale profilo emissivo di contaminazione del syngas prodotto da un processo di gassificazione di biomassa PABR. Lo scopo è stato quindi quello di osservare il comportamento della biomassa PABR sottoposta a stress termico utilizzando piccolissime quantità di campione.

3.1. Materiali e metodi

Preliminarmente la biomassa è stata caratterizzata per determinarne i principali parametri chimico-fisici. Il contenuto di umidità è stato misurato per mezzo di una stufa Memmert UFP800, in accordo con la metodica UNI EN ISO 18134-1: 2015. In particolare, il campione di biomassa è stato essiccato a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ e il contenuto di

umidità è stato calcolato tenendo conto della perdita di peso del campione dovuta al processo di essiccazione dopo 24 h. Il contenuto di ceneri è stato determinato mediante un forno a muffola Lenton EF11 / 8B, in accordo con la metodica UNI EN ISO 18122: 2016, utilizzando un'aliquota di campione di circa 1 g che è stata sottoposta a trattamento termico nel forno, secondo la rampa termica prevista dalla normativa (primo step da temperatura ambiente fino a 250 °C con una velocità di 6°C/min e secondo step da 250°C a 550°C con una velocità di 10°C/min). La composizione elementare è stata determinata mediante un analizzatore elementare Costech ECS 4010 CHNS-O e secondo la metodica UNI EN ISO 16948: 2015, secondo cui, capsule di stagno contenenti circa 1 mg di campione sono state inserite nell'analizzatore tramite autocampionatore pneumatico. Il potere calorifico superiore (PCS) è stato determinato mediante calorimetro isoperibolico Anton Paar 6400, secondo la metodica UNI EN ISO 18125: 2018, che prevede la preparazione di 1g campione in forma di pasticca attraverso una pressa (pellet press) che successivamente viene inserito nel calorimetro. Il potere calorifico inferiore (PCI) è stato calcolato, a partire dal potere calorifico superiore e dal contenuto di idrogeno, secondo la formula:

$$PCI = PCS - \frac{206 \times [H]}{1000} \quad (Eq. 7)$$

Per la determinazione del contenuto di metalli nella biomassa è stato necessario un pretrattamento del campione attraverso mineralizzazione in una soluzione di 3 ml di H₂O₂ (30% v/v) + 6 ml di HNO₃ (65% v/v) utilizzando un digestore a microonde (Start D, Milestone). In seguito, la soluzione ottenuta è stata analizzata mediante l'ICP-MS 7700 (Agilent) (spettrometria di massa a plasma accoppiato induttivamente) secondo la norma ISO 17294-2:2016. La taratura dello strumento è stata effettuata utilizzando standard multi-elementare (Ultrascentific, Italia), preparato in una soluzione di acqua MilliQ acidificata (1% HNO₃). La retta di calibrazione è stata costruita utilizzando 7 punti con lo standard in concentrazione crescente da 5 a 50.000 ppb. L'ittrio è stato utilizzato come standard interno.

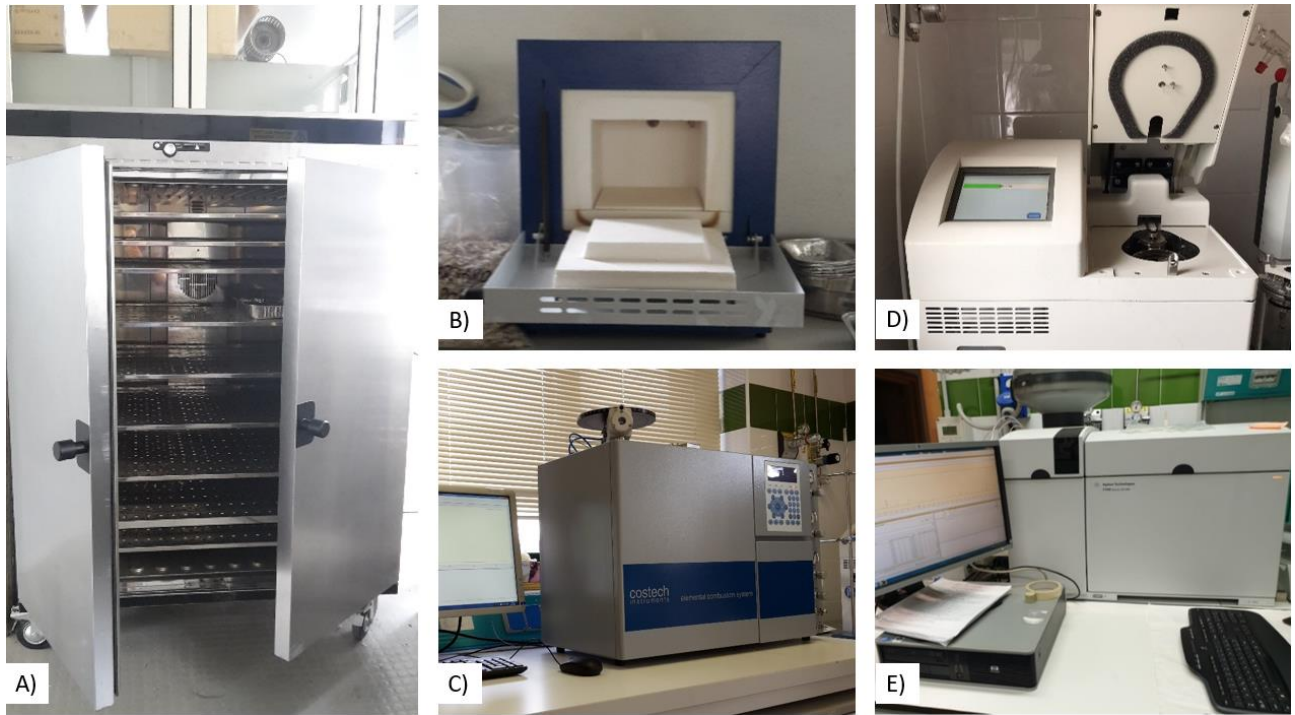


Figura 8: Principali strumentazioni utilizzate per la caratterizzazione della biomassa. Stufa - Memmert UFP800 per l'essiccazione della biomassa e determinazione del contenuto di umidità (A), Forno a muffola Lenton EF/11 8B per la determinazione del contenuto di ceneri (B), Analizzatore elementare - CHNS-O Analyzer Costech ECS 4010 per la determinazione di C, H, N e S (C), Calorimetro Isoperibolico - Anton Parr 6400 per la determinazione del potere calorifico superiore (D), ICP-MS - Agilent 7700 per la determinazione dei metalli (E).

Dopo la caratterizzazione completa della biomassa, sono stati condotti dei test per simulare le condizioni di gassificazione in scala di laboratorio utilizzando la TGA/DSC 1 STARe System Mettler-Toledo (Figura 9). È stato costituito un apparato strumentale innovativo che permettesse di campionare e successivamente analizzare il gas carrier in uscita dalla TGA/DSC, arricchito dai prodotti volatili generati dalla biomassa. In altre parole, rappresenta un'approssimazione di un profilo emissivo di contaminanti volatili che si svilupperebbero impiegando biomassa PABR in un sistema di gassificazione. Una rappresentazione schematica dell'apparato strumentale è mostrata in Figura 10:



Figura 9: TGA/DSC 1 STARe System Mettler-Toledo

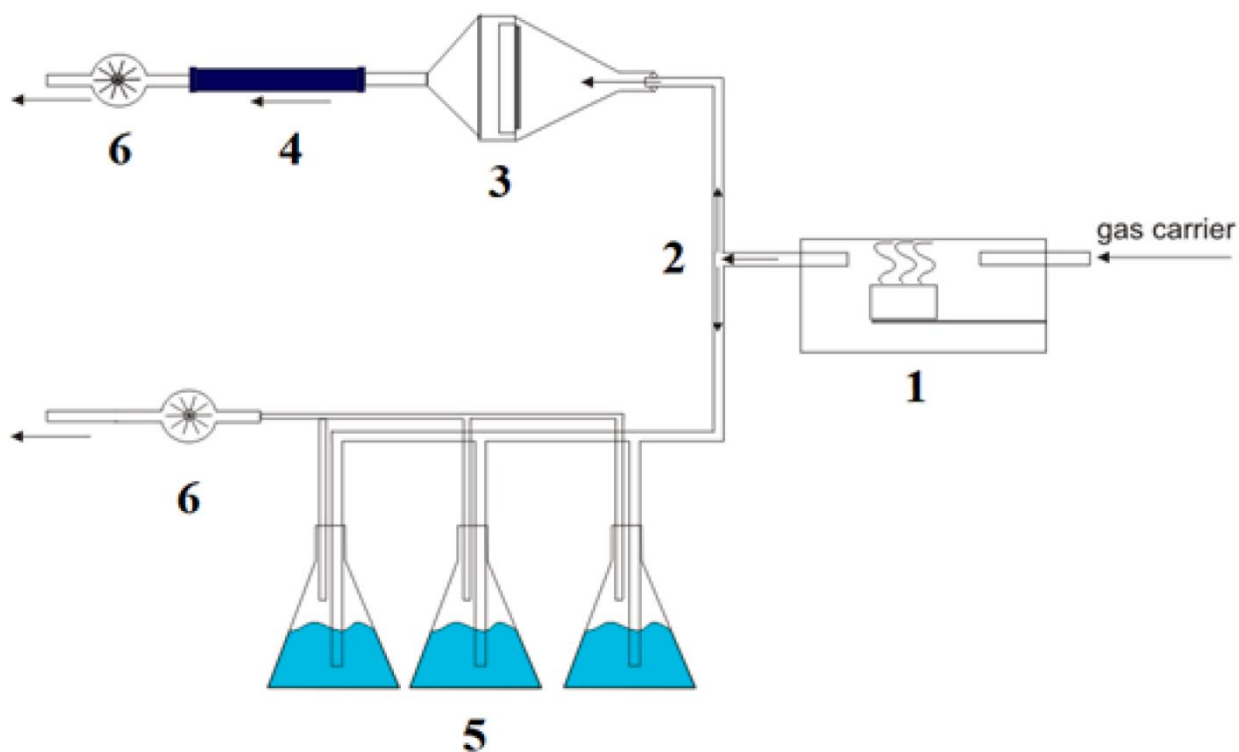


Figura 10: Sistema di campionamento sperimentale per la simulazione della gassificazione in scala di laboratorio. 1-TGA-DSC, 2-Flow splitting, 3- Filtro per materiale particellare, 4-Tubo adsorbente per il campionamento dei composti organici volatili (VOC), 5- Gorgogliatori per campionamento metalli, 6-Pompette di aspirazione

Guardando Figura 10, una piccola quantità di biomassa (≈ 10 mg) è stata posta all'interno della fornace della TGA-DSC (1). Il carrier arricchito dai composti generati in emissione è stato diviso in due parti (2). La prima è stata convogliata verso un portafiltro (3) con un filtro in Ag (ϕ 25 mm, poro $0,49 \mu\text{m}$) per l'abbattimento delle polveri. La trama del filtro ha permesso il passaggio di effluenti gassosi ma non di materiale particellare, un tubo adsorbente in carbonio attivo (4) è stato posto in sequenza per il campionamento e il successivo desorbimento termico dei Composti Organici Volatili (VOC). Il secondo flusso è stato convogliato verso tre gorgogliatori posti in serie (5) contenenti 50 ml di una soluzione di HNO_3 (3,25% v / v) + H_2O_2 (1,5% v / v) in H_2O MilliQ per la cattura dei metalli volatili. Per garantire un flusso costante, due pompette di aspirazione, opportunamente calibrate, sono state posizionate in coda al sistema (6). I test sono stati condotti utilizzando la TGA-DSC con i seguenti parametri operativi: rampa di temperatura da 25°C a 800°C ; velocità di riscaldamento $90^\circ\text{C}/\text{min}$ (limite strumentale superiore) e portata di gas-carrier (aria) di $20 \text{ ml}/\text{min}$. Il filtro in Ag (Fig.8.3) ha la funzione principale di evitare che del materiale particellare penetri all'interno del tubo adsorbente, tale fenomeno infatti potrebbe sovra o sottostimare i risultati successivamente ottenuti. Tuttavia, al fine di compiere uno *screening* preliminare il più completo possibile, il materiale particellare intrappolato sul filtro è stato anche analizzato attraverso l'utilizzo di

microscopia elettronica a scansione (SEM) utilizzando un SEM Zeiss EVO MA 10. Per il campionamento dei VOC sono stati utilizzati tubi adsorbenti ATA (Air Toxic Analyzer, Markes Int.). Tali tubi (Fig.8.4) sono impaccati con un materiale adsorbente, a bassa impedenza e ad alta area superficiale (come ad esempio carboni attivi), che permette di intrappolare al suo interno i composti aerodispersi, mentre l'aria è libera di attraversare il tubo. I tubi adsorbenti campionati vengono poi desorbiti termicamente, ovvero rilasciano i composti intrappolati grazie all'azione combinata di calore e di un gas carrier inerte (He). Il desorbimento termico dei VOC è stato condotto con il TD 100-xr (Markes Int.) accoppiato a un gascromatografo con spettrometro di massa triplo quadrupolo (GC-MS QQQ - Agilent 7000 – 7890A) per la determinazione degli analiti (TD-GC/MS). Nello specifico, i tubi sono stati desorbiti termicamente con un flusso di 50 ml/min fino ad una temperatura di 350°C per 10 minuti in modalità *splitless*. Sono stati concentrati sulla *focusing trap* alla temperatura di -22°C e poi sono stati ridesorbiti per 1 min con split 1:5. L'analisi GC/MS è stata effettuata in modalità *splitless* a partire da 35°C per 3 minuti, fino a raggiungere i 250°C con una velocità di riscaldamento di 5°C/min. L'acquisizione tramite spettrometro di massa è stata eseguita in modalità *full-scan* nell'intervallo m/z 35-450 con sorgente a impatto elettronico (EI) ad una temperatura di 250°C. Il riconoscimento degli analiti è stato realizzato con il software MassHunter e utilizzando il riscontro della libreria NIST prendendo in considerazione solo i dati con un fattore di corrispondenza superiore all'80%. Per ciò che riguarda le specie metalliche, i gorgogliatori (Fig.8.5) sono stati riempiti con 50 ml di una soluzione di acqua Milli-Q contenente HNO₃ (3,25% v / v) e H₂O₂ (1,5% v / v). Il campionamento per gorgogliamento permette di far interagire i reagenti della soluzione con gli analiti contenuti nel gas da campionare. Nello specifico l'H₂O₂ permette di degradare la sostanza organica degli analiti e l'HNO₃ favorisce il passaggio in soluzione delle specie metalliche. Il campionamento è favorito da un bagno termostato a temperatura sub-ambiente (5.0 ± 0.1°C) nel quale i gorgogliatori sono immersi (Chiller SC5, Dadolab srl). Il terzo gorgogliatore è definito "*di backup*" e serve a validare il campionamento: in questo gorgogliatore, affinché il campionamento sia attendibile, la concentrazione dei metalli deve essere inferiore al 10% rispetto alla somma dei primi due. Questa tecnica di campionamento proposta per i metalli prodotti e trasportati dal gas carrier è una riduzione in scala di laboratorio della metodica di campionamento (UNI EN 14385:2004) per il campionamento dei metalli pesanti da sorgente emissiva fissa. Al termine dei test condotti, le ceneri residuali del campione sono state estratte dal crogiuolo della TGA-DSC, mineralizzate ed

analizzate in ICP-MS al fine di valutare se il processo portasse all'accumulo dei metalli nelle ceneri.

3.2. Risultati e discussioni

I test di caratterizzazione della biomassa PABR hanno prodotto i risultati riportati di seguito in Tabella 3. In generale si osservano parametri che sono in linea con le biomasse arboree tradizionali, il PCS e il rapporto C/N decisamente superiore a 30 (≈ 48), suggeriscono che tale biomassa è idonea all'utilizzo in processi di conversione termochimica. Con i dati ottenuti sperimentalmente, in accordo con Carnevale et al. [51], sono stati calcolati anche i valori della *proximate analysis* (solidi totali, carbonio fisso e materiale volatile).

Tabella 3: Caratteristiche chimico-fisiche della biomassa PABR

Caratterizzazione chimico-fisica della biomassa	
PCS (MJ/kg)	17,65 \pm 0,53
PCI (MJ/kg)	15,21 \pm 0,61
C (%)	50,87 \pm 1,44
H (%)	11,88 \pm 0,44
N (%)	1,06 \pm 0,37
S (%)	<loq
Ceneri (%)	2,40 \pm 0,21
Solidi totali (%)	85,99
Carbonio Fisso (%)	10,55
Volatili (%)	73,04

Non sembrano esserci valori che si discostano particolarmente da quanto solitamente è presente in letteratura per biomasse arboree tradizionali. Ciò conferma quanto già facilmente ipotizzabile e cioè che un terreno contaminato non influisce sui principali parametri chimico-fisici della caratterizzazione della biomassa per l'utilizzo in sistemi di conversione energetica. È invece facilmente ipotizzabile ciò che si evince in Tabella 4 e cioè che la presenza di metalli nella biomassa sia una caratteristica identificativa della biomassa PABR. In Tabella 4, al fine di evidenziare tali differenze e poter condurre una discussione più approfondita sui risultati, il dato ottenuto sperimentalmente è stato confrontato con i valori medi del pioppo tradizionale ottenuti dal database Phyllis2 (un'aggiornata e vasta raccolta online dei dati presenti in letteratura su numerosi tipi di biomasse) [52].

Tabella 4: Caratterizzazione dei metalli presenti in mg/kg nella biomassa PABR confrontati con dati di pioppo tradizionale ricavati dal database Phyllis2

Metalli (mg/kg)	PABR	Phyllis2 Database [52]
Li	0,23	-
B	0,12	6
Na	10,35	120
Mg	46,11	610
Ca	65,93	2236
Al	19,07	10
K	458,03	705
Cr	8,82	0,36
Mn	38,77	17
Fe	47,44	43,84
Co	0,33	-
Ni	0,99	-
Cu	4,78	13
Zn	44,74	34
As	0,17	0,17
Sr	206,92	169
Mo	1,03	-
Cd	8,68	0,26
Cs	0,02	-
Ba	8,08	-
Pb	1,52	0,70
Bi	0,02	-

Purtroppo per alcuni metalli (Li, Co, Ni, Mo, Cs, Ba e Bi) non sono presenti nel database valori di riferimento e quindi è impossibile confrontare i dati. Tuttavia, un confronto può essere fatto sui macroelementi metallici (Na, Mg, Ca, K) la cui presenza nelle biomasse è sempre in concentrazioni piuttosto elevate rispetto agli altri metalli. Si può calcolare infatti come nella biomassa tradizionale la somma di Na, Mg, Ca e K rappresenti il 92,58% in peso di tutti i metalli presenti nella biomassa, mentre nella biomassa PABR il loro contributo si arresta al 59,70% sul totale. Un altro dato indicativo delle differenze tra le due tipologie di biomassa è fornito dalla somma di tutti i metalli presenti, nel caso della biomassa tradizionale infatti il contenuto di metalli è circa 4 volte superiore rispetto alla biomassa PABR (3.965,33 mg/kg vs 972,15 mg/kg), seppure nella biomassa PABR le concentrazioni di metalli

pesanti (escluso il Cu) sono notevolmente superiori: Zn, Sr, Cd, Pb sono presenti in concentrazioni, rispettivamente 1,3 ; 1,22 ; 33 e 2,17 volte superiori nella biomassa PABR. Si può dedurre dalla disamina dei dati proposti che in generale il pioppo cresciuto su un terreno contaminato abbia una minor quantità di metalli totali; tuttavia, tende ad assorbire efficientemente i metalli pesanti presenti nel terreno a discapito dell'assorbimento di metalli solitamente accumulati in grandi quantità (Na, Mg, Ca e K). Si osserva infine come in entrambi i casi ci siano concentrazioni elevate di Sr, tale elemento è naturalmente presente nella crosta terrestre (370 ppm) e sembra che il pioppo abbia una particolare predisposizione nel suo assorbimento, indipendentemente dal fatto che sia in terreni contaminanti o meno.

I risultati dei test condotti tramite TGA-DSC per la simulazione del processo di gassificazione di biomassa PABR, sono riportati di seguito. In Figura 11 sono riportate le immagini ottenute al SEM relative al materiale carbonioso particellare intrappolato su filtro in Ag. L'analisi morfologica permette di osservare particelle di dimensioni superiori ai 100 μm (Fig.11.A) nelle quali, osservandole più nel dettaglio, sono inglobate particelle chiare (quindi non carboniose), dell'ordine di grandezza di 1 μm , che corrispondono molto probabilmente a composti metallici.

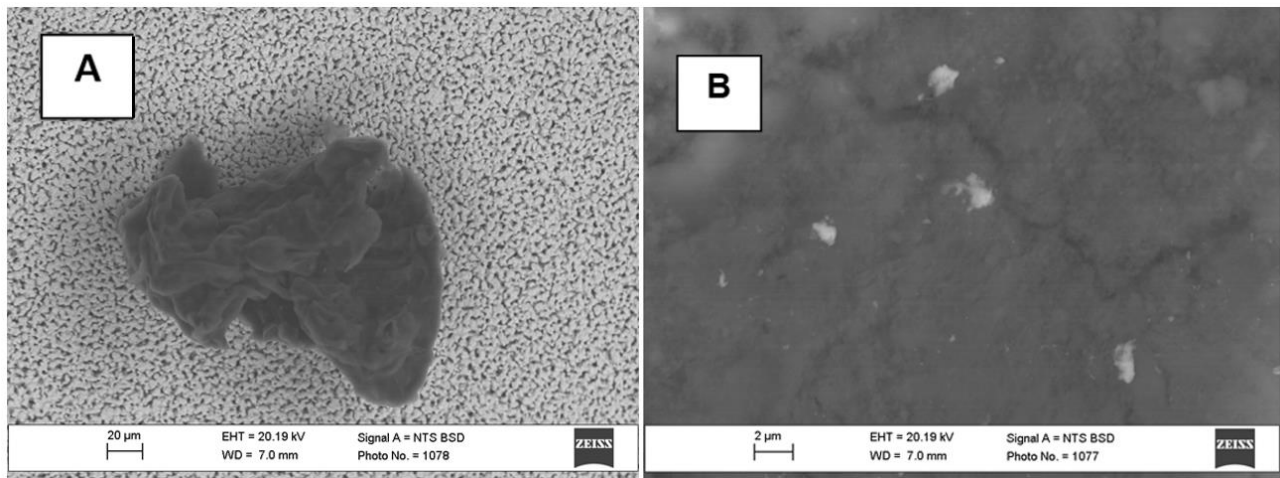


Figura 11: Immagine SEM del materiale particellare intrappolato sul filtro in Ag (A) e relativo ingrandimento (B) in cui si osservano particelle, con metalli, inglobate.

Come già detto il principale scopo del filtro in Ag è stato quello di evitare che il materiale particellare finisse all'interno del tubo adsorbente per il campionamento dei VOC. I risultati qualitativi dei VOC prodotti dalla simulazione del processo di gassificazione, sono riportati in Tabella 5:

Tabella 5: Composti organici volatili (VOC) prodotti dalla biomassa PABR durante il processo di gassificazione labscale

VOC

Propene	Acetone	Propionato di metile
Ciclopropano	Acetonitrile	Benzene
Difluorometilsilano	Acido Acetico Metil Estere	Acido Propanoico
Clorometano	Acido Ossalico, butil-propilestere	2,5-dimetil- Furano
Glicidolo	3-metil- Furano	Toluene
Furano	Acido Metossiacetico	3-Furaldeide

Tra i VOC prodotti si osservano diverse classi di composti organici generati. Come in tutti i processi di conversione termochimica si osserva la formazione di Benzene e Toluene, composti monociclici aromatici che rappresentano anche le molecole più “leggere” (in termini di peso molecolare) che contribuiscono alla formazione del tar. Si osservano diversi composti a base furanica (Furano, 3-metil- Furano, 2,5-dimetil-Furano, 3-Furaldeide), la cui sintesi è favorita in processi termochimici dalla presenza del Fe come catalizzatore [53] che, come si è visto in Tabella 4, è presente in concentrazione di 47,44 mg/kg nella biomassa.

Per ciò che riguarda i metalli, in Tabella 6 sono riportate le concentrazioni determinate nel gas carrier gorgogliato attraverso le soluzioni per il campionamento e quelle ottenute dall’analisi delle ceneri residuali. Avendo a che fare con campioni in stati diversi (gassoso e solido) i risultati sono espressi in concentrazioni diverse, rispettivamente mg/m³ per il gas e mg/kg per le ceneri.

Tabella 6: Concentrazione dei metalli nel syngas (gorgogliati) e nelle ceneri residuali nel processo di gassificazione labscale

	Na	Mg	Al	K	Cr	Mn
Gorgogliati (mg/m ³)	6,7	6,3	6,1	6,8	1,4	6,8
Ceneri residuali (mg/kg)	285,9	772,3	322,6	330,6	414,9	106,5
	Fe	Cu	Zn	Sr	Cd	Ba
Gorgogliati (mg/m ³)	16,9	8,5	23,1	6,1	<loq	5,8
Ceneri residuali (mg/kg)	1890,7	290,2	94,9	459,58	41,3	<loq

I metalli presenti nei gorgogliati sono quelli che teoricamente dovrebbero essere rilasciati dalla biomassa PABR e diventare quindi contaminanti del syngas. Tali valori hanno un ordine di grandezza piuttosto basso, con i soli Fe e Zn che superano la decina di mg/m³ in emissione. Bisogna anche tener conto del fatto che in un impianto reale di gassificazione, esistono tre tipi di ceneri: *bottom*, *fly* e *fugitive*, che sono rispettivamente quelle residuali che a fine processo restano nel reattore, quelle che sono trasportate dal syngas e vengono però intrappolate da sistemi di

abbattimento meccanici (es. ciclone) ed infine quelle che riescono a contaminare effettivamente il syngas poiché “sfuggono” ai sistemi di abbattimento tradizionali. In questi test in scala di laboratorio, la distinzione fly-fugitive non è presente poiché tutto il materiale emesso è stato convogliato nei gorgogliatori (a meno di fenomeni di disposizione delle particelle dimensionalmente maggiori nella linea), perciò il dato ottenuto in mg/m^3 , nei gorgogliati, teoricamente sovrastimerebbe il dato reale. Un altro dato interessante è fornito dal Cd, la cui concentrazione nella biomassa iniziale PABR era $8,68 \text{ mg}/\text{kg}$ (≈ 33 volte superiore alla biomassa tradizionale), mentre nei gorgogliati è al di sotto del limite di quantificazione (loq). Tuttavia, allo stato attuale di test in scala di laboratorio, i risultati dei gorgogliati, non forniscono un dato che permetta di determinare in maniera univoca la validità del processo proposto. È invece un dato interessante e che assume una validità rilevante l'insieme dei risultati forniti dalle ceneri residuali se confrontate con i dati di Tabella 4. È chiaro, infatti, come le concentrazioni dei metalli siano aumentate nelle ceneri residuali rispetto alla biomassa PABR, ciò conferma che simulando il processo di gassificazione, la maggior parte dei contaminanti si concentra nelle ceneri (riducendo quindi il volume di materiale contaminato da smaltire) e il syngas prodotto ne trasporta con sé solo una piccola frazione. Solo il potassio fa eccezione, infatti nelle ceneri ha una concentrazione più bassa ($330,6 \text{ mg}/\text{kg}$) rispetto a quella determinata nella biomassa ($458,03 \text{ mg}/\text{kg}$), questo tuttavia è abbastanza giustificabile se si considera che il potassio ha punto di ebollizione piuttosto basso se confrontato con gli altri metalli (759°C) ed inferiore alla temperatura a cui sono stati condotti i test (800°C).

3.3. Criticità e conclusioni

L'apparato strumentale proposto, i test condotti e le relative analisi hanno permesso di valutare in scala di laboratorio le condizioni di gassificazione della biomassa PABR. Ci sono alcuni limiti strumentali che rendono il processo TGA-DSC diverso da un reale processo di gassificazione, soprattutto per ciò che riguarda le condizioni di alimentazione della biomassa. Infatti, nei gassificatori l'alimentazione è continua e la biomassa viene introdotta nel reattore già in condizioni operative, mentre nella TGA-DSC un piccolo campione viene inserito all'interno della fornace che parte dalla temperatura ambiente e solo dopo un certo lasso di tempo (circa 8 minuti) raggiungere la temperatura operativa. Inoltre, ovviamente test condotti in TGA-DSC, permettono di simulare solo condizioni di gassificazione a letto fisso. Infine, come in tutte le prove su scala di laboratorio, quantità così piccole di materiale rischiano di non essere esaustivamente rappresentative di ciò che accadrebbe in un sistema su scala superiore. In definitiva, comunque, come già espresso precedentemente nel

testo, i risultati ottenuti, soprattutto dal confronto tra ceneri residuali e biomassa PABR in ingresso al sistema, mostrano come gran parte dei contaminanti resti confinata nelle ceneri, il che è un'ottima base di partenza per passare allo step successivo: condurre test in scala prototipale.

3.2 Test in scala prototipale (TRL 4-5)

I test in scala prototipale sono stati condotti utilizzando un impianto di gassificazione a letto fluido (FBG) prototipale realizzato dal DIMA dell'Università La Sapienza di Roma attualmente ospitato presso il CREA-IT di Monterotondo (Roma). Durante le prove sono emerse alcune criticità operative che sono state risolte ed hanno anche rappresentato uno spunto importante, non solo per approfondire ed ottimizzare le condizioni operative, ma anche per condurre ulteriori test che hanno portato a pubblicazioni su argomenti complementari (come, ad esempio, sui criteri di scelta dell'opportuno materiale del letto fluidizzato [54]).

3.2.1. Materiali e metodi

Guardando Figura 12, che mostra l'impianto FBG prototipale, si osserva il reattore (1) che consiste in un cilindro in acciaio inox AISI 310 con un diametro di 8,3 cm e un'altezza di 59,0 cm. Esso è riscaldato tramite l'utilizzo di resistenze elettriche controllate da un regolatore di temperatura della serie Watlow 96. La superficie è rivestita con lana di roccia e alluminio per la coibentazione. Nella parte superiore, una coclea di alimentazione (2) trasporta la biomassa all'interno del reattore. Senza alterare il processo di gassificazione, un flusso di azoto genera una leggera sovrappressione dal sistema di alimentazione della biomassa, per evitare la risalita del syngas. Alla base del reattore è posta una piastra metallica forata come supporto per il materiale del letto che permetta all'agente ossidante di fluire dal basso. Immediatamente sotto (3) è posta una "wind-box" (anch'essa riscaldata per mezzo di resistenze elettriche controllate tramite regolatore di temperatura Watlow 96), ovvero una sezione del reattore che serve a preriscaldare l'agente ossidante prima che entri nel reattore. La fluidizzazione del letto è prodotta dall'iniezione dei carrier ossidanti dalla base del letto, ovvero aria e vapor d'acqua. Quest'ultimo è prodotto da un generatore di vapore CAST-X 500 (Watlow), alimentato da un serbatoio d'acqua. Il syngas prodotto esce dal reattore dalla parte superiore (configurazione *updraft*). Il ciclone (4) posto all'uscita del reattore permette la rimozione del particolato (*fly ash*). Il syngas prodotto è quindi splittato: una parte è destinata in torcia per la combustione (5), mentre un'altra è convogliata verso il filtro ceramico riscaldato (6) per il *cleaning* del syngas. In coda al sistema sono posti tre gorgogliatori in serie (7), in un bagno termostato a $5\pm 1^\circ\text{C}$ per il campionamento di metalli o tar. In coda al sistema (8), un mass flow controller MFC (Bronkhorst miniCORI flow – 0–100 Nml/min), permette di monitorare il flusso di syngas in uscita. Basandosi su diversi lavori antecedenti condotti con questo [26,55] ed altri gassificatori [56,57], si è scelto di utilizzare olivina come materiale inerte del letto, che è stata setacciata

per garantire una granulometria compresa tra 0,4 e 0,8 mm. Il sistema lavora a pressione atmosferica e l'immissione nel letto degli agenti ossidanti (aria e vapore) è controllata tramite LabView, utilizzando due MFCs (Bronkhorst miniCORI - 0-100 Nml/min e Bronkhorst miniCORI - 0-10 kg/h). Le portate e le temperature operative sono state ottimizzate sulla base di precedenti lavori condotti su tale impianto prototipale [26,55] e sono riportati nelle Tabelle 7 e 8:

Tabella 7: Parametri della fluidizzazione del letto nel FBG prototipale

Flussi nel gassificatore				
Aria	Acqua/vapore	Biomassa	Rapporto vapore/biomassa	Rapporto di equivalenza
5,9 Nl/min	150 g/h	300 g/h	0,5	0,3

Tabella 8: Temperature operative del FBG prototipale

Temperature operative (°C)				
Wind-Box	Reattore	Filtro ceramico	Generatore di vapore	Bagno termostato
450	820	400	200	5

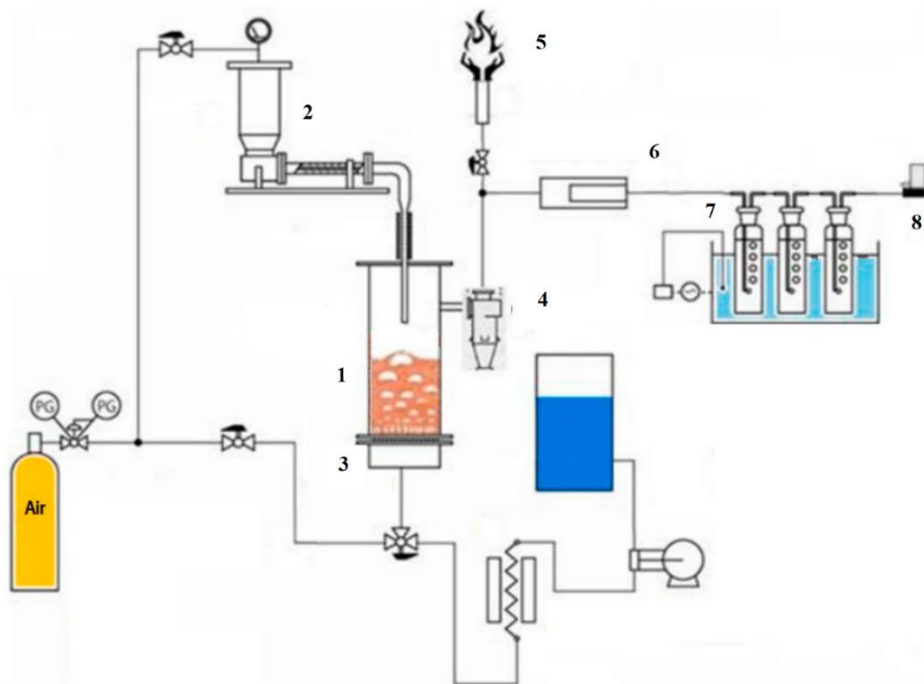


Figura 12: Schema del FBG prototipale. 1) Reattore, 2) Sistema di alimentazione della biomassa, 3) Wind-box, 4) Filtro ciclone, 5) Torcia, 6) Filtro ceramico, 7) Gorgogliatori immersi in bagno termostato, 8) mass flow controller

Al fine di ottenere una temperatura omogenea in tutto il letto di olivina, il sistema è stato portato al set point circa mezz'ora prima dell'inizio del campionamento. La biomassa PABR impiegata è la stessa utilizzata nei test in scala di laboratorio ed è stata preliminarmente introdotta in un mulino a coltelli (Retsch ZM 200) al fine di ridurre le dimensioni. È stata successivamente setacciata per renderla omogenea e facilitarne l'introduzione e il passaggio attraverso la coclea del sistema di alimentazione. Il campionamento dei metalli è stato condotto riempiendo ciascun gorgogliatore con 100ml di soluzione composta da H_2O_2 e HNO_3 nelle concentrazioni utilizzate anche durante i test in scala di laboratorio (paragrafo 3.1.1). Oltre ai campionamenti appena descritti, due punti di prelievo sono stati realizzati prima e dopo il filtro ceramico per il campionamento dei VOC. I tubi adsorbenti utilizzati sono della stessa tipologia impiegata durante i test in scala di laboratorio (Paragrafo 3.1.1), tuttavia il campionamento su impianto prototipale è stato condotto aspirando un volume di syngas di 250 ml utilizzando per 5 minuti una pompetta d'aspirazione con flusso impostato a 50 ml/min. Gli stessi punti di prelievo sono stati utilizzati per il campionamento del syngas tramite tedlar bags (Restek), al fine di



Figura 13: Impianto prototipale FBG

analizzare successivamente la composizione (in termini di H₂, CO, CO₂, CH₄, N₂) in microGC (Inficon 3000). Sono state anche condotte analisi sulle ceneri raccolte alla base del ciclone (fly ash) dopo mineralizzazione e iniezione in ICP-MS nelle modalità già precedentemente descritte (Paragrafo 3.1.1). Utilizzando un gassificatore a letto fluido, alla fine del processo, è impossibile distinguere le ceneri residuali nel reattore (bottom ash) dal materiale del letto. Perciò, al fine di caratterizzare le ceneri residuali, aliquote del materiale del letto sono state mineralizzate e analizzate in ICP-MS prima e dopo il processo di gassificazione al fine di ricavare un delta di concentrazione che mostrasse l'accumulo di metalli.

3.2.2. Risultati e discussioni

È bene ribadire che tre sono i tipi di ceneri che vengono prodotte dal processo di gassificazione e sono differenziate dalla diversa volatilità. Le ceneri residuali (*bottom ash*) più pesanti restano all'interno del reattore, quelle che riescono ad essere trasportate dal syngas e vengono bloccate dai sistemi di abbattimento sono le ceneri volatili (*fly ash*), mentre quelle che non riescono ad essere abbattute da sistemi di abbattimento tradizionali sono le cosiddette ceneri fuggitive (*fugitive ash*). Quest'ultime possono tuttavia essere intrappolate dal sistema di gorgogliamento che sfruttando interazioni chimiche (soluzione H₂O₂ + HNO₃) e fisiche (temperatura a 5°C) favoriscono il passaggio in soluzione di tali ceneri. La conoscenza della ripartizione dei metalli tra i tre tipi di ceneri è estremamente importante per valutare il processo di produzione di syngas da biomassa PABR e procedere ad uno smaltimento sicuro dei sottoprodotti. Osserviamo i risultati relativi alle tre diverse frazioni indagate:

- Ceneri residuali (*Bottom Ash*)

Come già detto, è impossibile in un FBG distinguere, al termine del processo di gassificazione, il materiale del letto (olivina) dalle ceneri residuali. Tuttavia, compiere analisi sull'olivina prima del processo e sulla miscela ceneri + olivina, permette di determinare un Δ che esprima i metalli nelle ceneri residuali. I risultati sono riportati in Tabella 9:

Tabella 9: Confronto del materiale del letto prima e dopo il processo di gassificazione

Metalli (mg/kg)	Olivina	Olivina + Ceneri	Differenza (Δ)
Li	1,21	0,57	-0,64
B	<LOQ	<LOQ	-
Na	209,05	146,55	-62,50
Mg	411213,20	340073,37	-71139,83

Al	1364,78	592,58	-772,20
K	22,80	221,23	198,43
Ca	383,23	240,04	-143,19
Cr	246,06	287,40	41,34
Mn	1436,45	1169,46	-266,99
Fe	96771,56	67052,61	-29718,95
Co	99,40	49,58	-49,82
Ni	3257,06	2839,48	-417,58
Cu	31,76	32,21	0,45
Zn	15,29	9,52	-5,77
Ga	0,16	0,09	-0,07
As	301,56	874,66	573,10
Sr	1,45	1,96	0,51
Ag	0,03	0,03	0,00
Cd	0,01	0,02	0,01
Ba	0,54	0,51	-0,03
Tl	<LOQ	<LOQ	-
Pb	0,04	0,07	0,03

I risultati ottenuti sono decisamente importanti e necessitano di considerazioni approfondite. Era presumibile aspettarsi, a seconda della volatilità dei metalli presenti, dei valori di Δ più o meno elevati, ma comunque positivi. Invece solo K, Cr, Cu, As, Sr, Cd e Pb hanno valori positivi, mentre gli altri metalli hanno tutti un Δ negativo. Ciò indica che è il materiale del letto stesso che, posto nelle condizioni di un processo di gassificazione, emette contaminanti metallici. Sebbene l'olivina abbia formula bruta $(\text{Fe,Mg})_2\text{SiO}_4$ e quindi in linea di principio non dovrebbe contenere altre specie metalliche, e anche vero che spesso altri metalli possono sostituirsi a questi in fase di formazione del reticolo cristallino (quali ad esempio Ca, Mn). Inoltre, i materiali solitamente utilizzati per scopi industriali difficilmente hanno un grado di purezza elevato e perciò è facilmente ipotizzabile che altri minerali, e di conseguenza altri metalli, siano presenti nel materiale sabbioso del letto. Infine, un altro parametro da non sottovalutare è il grado di accuratezza dello strumento analitico utilizzato: l'ICP-MS è in grado di determinare la presenza di un analita nell'ordine dei ppb, perciò anche piccolissime quantità di contaminanti vengono rilevate. In seguito all'osservazione di tale fenomeno, è stata condotta un'approfondita ricerca in letteratura dalla quale però non sono emersi risultati di lavori volti a studiare o discutere tale fenomeno. Viene spesso osservato che l'olivina aiuta a ridurre la formazione di tar nel syngas (ad esempio [55,58]), tuttavia, gli autori non citano

affatto la variazione delle proprietà dell'olivina durante il processo. Gli studi condotti in tal senso sono stati approfonditi ed hanno portato due pubblicazioni sull'argomento [59], che hanno colmato un apparente vuoto nella letteratura scientifica grazie a dei test che indagano il comportamento dei principali materiali utilizzati solitamente nei letti fluidi degli impianti di conversione termochimica della biomassa.

- Ceneri volatili (*Fly ash*)

Le ceneri raccolte dal ciclone sono state mineralizzate ed analizzate in ICP-MS. I risultati sono riportati in Tabella 10. I dati mostrano come il B sia il principale costituente delle ceneri volatili, seguito da K, Al, Mg, Na e Fe. Il B, come si osserva da Tabella 9, non è presente nella miscela letto-ceneri al termine del processo di gassificazione, pur essendo presente nella biomassa (0,12 mg/kg, Tabella 4). Ciò induce ad affermare che si sia aggerato a materiale volatile in fase di gassificazione.

Tabella 10: Concentrazione dei metalli nelle ceneri volatili raccolte dal ciclone.

Ceneri volatili (mg/kg)	PABR
Li	119,47
B	816,12
Na	345,56
Mg	420,14
Al	571,00
K	654,80
Cr	58,85
Mn	164,36
Fe	315,02
Ni	19,37
Cu	134,47
Zn	42,51
Sr	16,07
Cd	40,88
Ba	0,00
Pb	76,75

La presenza delle altre specie citate K, Al, Mg, Na e Fe, in quantità superiore ai 300 mg/kg è riconducibile alla grande concentrazione presente nella biomassa di partenza e al suddetto effetto di rilascio del materiale del letto. Quasi tutte le concentrazioni riportate sono superiori a quelle della biomassa tal quale (Tabella 4)

il che indica un accumulo dei metalli in questa frazione di ceneri, fa eccezione lo Zn la cui concentrazione nelle ceneri volatili (42,51 mg/kg) è simile a quella della biomassa in ingresso (44,74 mg/kg, Tabella 4). Ciò lascia supporre che tale elemento non venga accumulato all'interno delle ceneri volatili, né c'è possibilità di determinare in che entità venga trattenuto dalle ceneri residuali nel reattore perché come visto in Tabella 9, lo Zn ha Δ negativo.

- Ceneri fuggitive (*Fugitive ash*)

Questa frazione rappresenta quella più difficile da sottrarre al syngas ed è stata campionata attraverso il gorgogliamento del syngas in opportuna soluzione (vedi paragrafo 3.1.1). Tale metodica di campionamento implica uno stato diverso del campione (liquido) rispetto alle precedenti frazioni di ceneri (solide). Ciò implica che il risultato debba essere ricavato rapportandolo al volume di syngas che ha attraversato i gorgogliatori e che viene perciò viene espresso in mg/Nm³, anziché mg/kg come nei casi precedenti. I risultati sono riportati in Tabella 11:

Tabella 11: Concentrazione dei metalli nelle ceneri fuggitive raccolte nei gorgogliatori

Ceneri fuggitive (mg/Nm ³)	PABR
Li	78,25
B	126,05
Na	94,82
Mg	92,15
Al	92,63
K	114,63
Cr	58,12
Mn	98,17
Fe	405,43
Ni	<loq
Cu	123,26
Zn	606,40
Sr	78,39
Cd	<loq
Ba	54,46
Pb	35,14

Si osserva che Cd e Ni sono quasi completamente contenuti nella frazione di ceneri catturate dal filtro ciclonico, poichè il loro contenuto è trascurabile nelle ceneri fuggitive. Il Cd ha un Δ leggermente positivo nella miscela letto-ceneri (Tabella 9),

indicando che già parte di questo contaminante si era concentrata nel reattore. Diverso è il caso del Ni che ha Δ negativo e che quindi è prodotto sia dalla biomassa PABR che dal letto durante la gassificazione. Questo dato concorda parzialmente con una review del 2022 sul ruolo dei metalli pesanti durante i processi di pirolisi e gassificazione [60], in cui si evidenzia come Cd e Ni abbiano comportamenti opposti: il primo è facilmente trasportato via dal syngas, mentre il secondo tende ad accumularsi principalmente nelle ceneri residuali. Ovviamente è l'olivina ad aver influenzato il dato sull'emissione di Ni; tuttavia, il ciclone ha rappresentato un efficace sistema di abbattimento. Cr e Pb sono presenti sia nelle ceneri volatili che nelle fuggitive, il che indica che il ciclone permette di intrappolarli solo in parte. Lo Zn, in parte liberato dall'olivina e come già osservato scarsamente sottratto dal ciclone, è presente in grandi quantità nelle ceneri fuggitive. Il fatto che Zn e Pb siano presenti in discrete quantità in sia nelle ceneri volatili che nelle fuggitive, è coerente con Cui et al. [61], secondo cui la volatilizzazione di Zn e Pb aumenta oltre i 700°C. Al fine di confrontare i dati su ceneri volatili e fuggitive, essendoci difficoltà oggettive nel realizzare un bilancio di massa affidabile e dovendo interpolare dati ricavati con unità di misure diverse, si propone Figura 14, dove per ottenere un paragone si è scelto di normalizzare entrambi i dati rispetto al contenuto di Cr. Il Cr è stato scelto in quanto ha la caratteristica di avere concentrazioni intermedie rispetto agli altri metalli sia nelle ceneri volatili (58,85 mg/kg) che nelle ceneri fuggitive (58,12 mg/Nm³) ed è perciò utile confrontare la sua concentrazione con gli altri metalli per valutare una variazione relativa. Come si può vedere in Figura 14, la maggior parte dei metalli come B, Na, Mg, Al, K, Cr, Mn, sono contenuti nelle ceneri raccolte dal ciclone. Nelle ceneri fuggitive solo Fe e Zn hanno una concentrazione significativa, rispetto alla concentrazione di Cr.

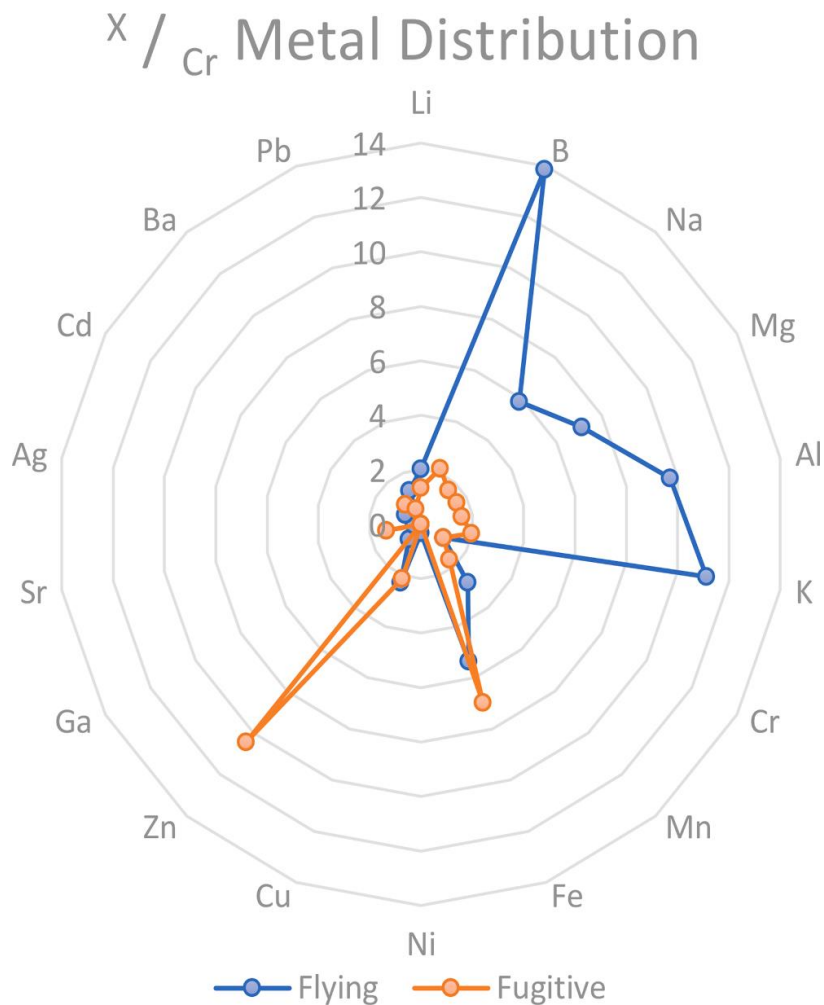


Figura 14: Confronto della concentrazione relativa rispetto al Cr dei metalli nelle ceneri volatili e fuggitive.

La ragione della presenza dominante di Zn nelle ceneri fuggitive può essere spiegata, oltre che come influenza del letto, anche con la caratteristica di tale metallo di avere una classe di volatilità medio-alta [20]. Il Fe stesso presenta concentrazioni elevate in entrambe le frazioni di ceneri, ma questa è una conseguenza del fatto che era presente in grandi quantità sia nella biomassa che nell'olivina. A questo punto, un altro dato estremamente interessante, si può ricavare dal confronto tra i test in scala laboratorio e i test su prototipo. Figura 15 mostra il *trend* emissivo dei metalli generati nel processo di gassificazione in scala prototipale (ceneri fuggitive) confrontati con quelli generati in scala di laboratorio con TGA-DSC (Paragrafo 3.1). Pur avendo ordini di grandezza differente il raffronto di Figura 15, ottenuto graficando le Tabelle 6 e 11, mostra una correlazione molto interessante tra i profili emissivi ottenuti con i due assetti diversi, che valorizza la metodica[20] proposta nei precedenti paragrafi per condurre test in scala di laboratorio.

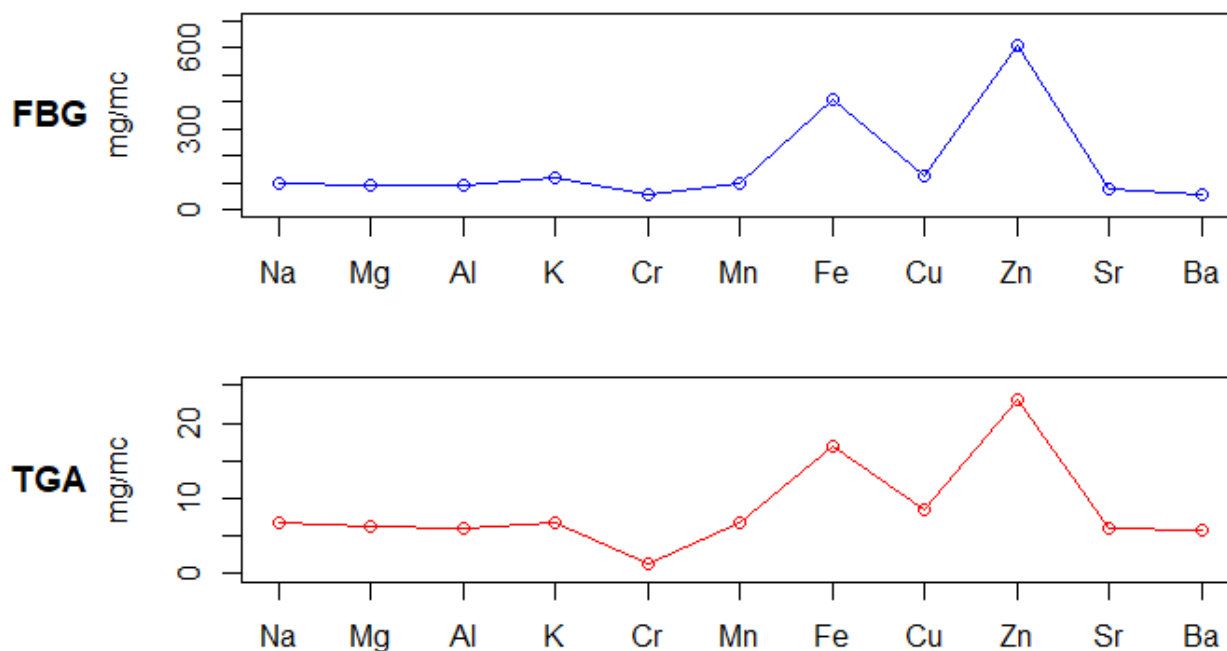


Figura 15: Andamento dei metalli prodotti dal processo di gassificazione FBG (blu) e in scala di laboratorio con TGA-DSC (rosso)

Per quanto riguarda l'analisi dei VOC, il campionamento è stato effettuato prima e dopo il filtro ceramico. La quantificazione ottenuta tramite TD-GC/MS di BTEXS (benzene, toluene, etilbenzene, xileni e stirene) è riportata nella Tabella 12 per valutare la qualità del syngas e l'efficienza del filtro ceramico.

Tabella 12: BTEXS (benzene, toluene, etilbenzene, xileni e stirene) nel syngas prima e dopo il filtro ceramico

VOC	Pre filtro (mg/m ³)	Post filtro (mg/m ³)	Riduzione %
Benzene	0,792	0,581	26,7
Toluene	1,326	0,705	46,9
Etilbenzene	0,152	0,027	82,3
m, p – Xylene	0,210	0,182	13,5
o – Xylene	0,206	0,176	14,5
Stirene	0,704	0,584	17,1

I BTEXS sono gli analiti monitorati più frequentemente nei processi di conversione termochimica, in quanto sono i principali idrocarburi aromatici volatili che si sviluppano. Essi appartenendo alla classe dei composti aromatici, contribuiscono alla formazione del tar. La tabella mostra come in generale il filtro ceramico abbia una buona efficienza di abbattimento dei contaminanti organici. Ciò è confermato anche dall'elenco dei VOC individuati dall'analisi qualitativa che indica che dei 64 composti sono stati identificati nel syngas prima del filtro e se ne osservano solo 44 dopo. Un

ulteriore raffronto dell'efficienza del filtro si ricava anche da confronto visivo dei cromatogrammi ottenuti (Figura 16). Nei cromatogrammi ciascun picco corrisponde ad un diverso composto, in ordinata è riportata l'intensità del segnale (direttamente proporzionale alla concentrazione dell'analita), mentre in ascissa è riportato il tempo con cui gli analiti giungono al rilevatore. Il sistema GC/MS prevede nella modalità operativa utilizzata (*full-scan*) che gli analiti più leggeri, in termini di peso molecolare, vengano rilevati prima. In altre parole, sui cromatogrammi, i picchi che appaiono da sinistra verso destra corrispondono a molecole in ordine di peso molecolare crescente.

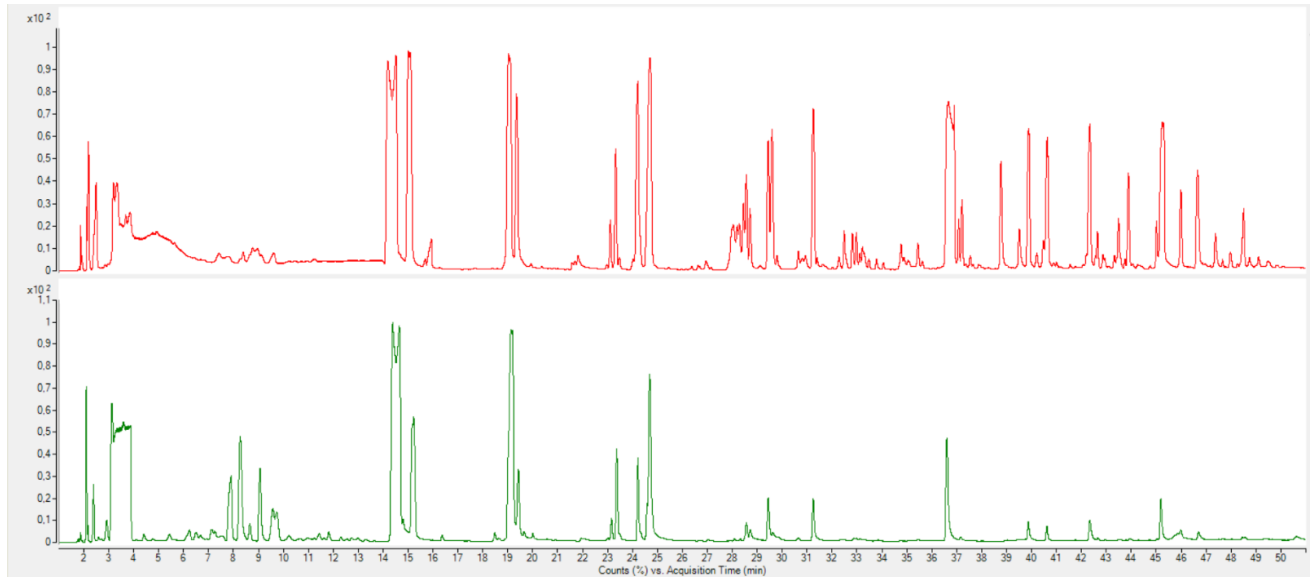


Figura 16: Cromatogrammi relativi ai VOC nel syngas prima (rosso) e dopo (verde) il filtro ceramico

È evidente il ruolo del filtro ceramico che “frammenta” le molecole più pesanti in molecole più piccole. Nel cromatogramma pre-filtro (rosso in Fig. 16) appaiono numerosi picchi nel lato destro, che indicano la presenza di molecole a catena lunga e/o aromatiche, che contribuiscono alla formazione del tar. Al contrario, nel cromatogramma post-filtro (verde in Fig. 16), si può notare che il numero di analiti con un peso molecolare inferiore a quelli della formazione del tar (intervallo C3-C6) aumenta, mentre il numero di composti più pesanti diminuisce. Anche in questo caso è utile confrontare i dati ottenuti dagli esperimenti in scala prototipale con quelli in scala di laboratorio (Tabella 5). Come prevedibile, nell'impianto reale si ottiene un numero maggiore di VOC, conseguenza del fatto che un sistema TGA-DSC ha un numero di variabili e contaminanti organici minori rispetto a un sistema reale. In un processo FBG reale, infatti, la sostanza organica presente si ricombina interagendo con i materiali dell'impianto e producendo una quantità superiore di composti. Tuttavia, alcuni dei VOC determinati in TGA-DSC sono presenti nel syngas

analizzato sia prima del filtro (propene, benzene, toluene) che dopo (propene, furano, acetone, acetonitrile, benzene, toluene).

L'analisi attraverso microGC delle bags campionate col syngas, ha permesso di determinarne la composizione percentuale. I valori tal quali e normalizzati rispetto al N₂, sono riportati in Tabella 13:

Tabella 13: Composizione percentuale del Syngas prodotto da biomassa PABR nel prototipo FBG

Composizione Syngas	(% v/v)	Norm.(N ₂) (% v/v)
H ₂	8,9	28,1
O ₂	1,6	5,2
N ₂	68,2	-
CH ₄	2,3	7,3
CO ₂	4,3	13,6
CO	14,6	45,8

Si osserva come la presenza di azoto sia elevata, caratteristica comune a tutti i processi di gassificazione che utilizzano l'aria come agente ossidante, come già detto nel paragrafo introduttivo 2.3.

3.2.3. Criticità e conclusioni

I test condotti in scala prototipale hanno permesso di compiere un passo avanti rispetto alle prove in scala di laboratorio. Si può concludere che i metalli pesanti rilasciati dalla biomassa PABR durante il processo di gassificazione si concentrano principalmente nelle ceneri residuali e volatili, mentre i metalli rilevati nel syngas, rappresentano solo una piccola parte della quantità totale. Esempi positivi sono Ni e Cd, la cui concentrazione nel syngas (ceneri fuggitive) è inferiore al limite di quantificazione (loq). Lo Zn e il Fe rappresentano invece un'eccezione poiché la loro concentrazione nel syngas è elevata e maggiore rispetto agli altri metalli. Bisogna però tenere in considerazione che la biomassa PABR è solo in parte responsabile dell'emissione di questi metalli, poiché è stato riscontrato come anche il materiale del letto del gassificatore sia una sorgente emissiva di Zn e Fe. Per quanto riguarda i VOC, la loro quantità è limitata, e la presenza di filtro catalitico permette di abbattere il contenuto dei composti più pesanti e di ridurre la formazione di tar. Il confronto dei risultati ottenuti in questo ciclo di test ha confermato i risultati ottenuti nelle precedenti prove in scala di laboratorio, validando l'apparato strumentale basato sull'utilizzo della TGA-DSC per simulare il processo di emissione di contaminanti nel syngas in scala di laboratorio utilizzando ridotte quantità di biomassa, reagenti, dispendio energetico, ecc. Nel complesso il processo di gassificazione in scala

prototipale è stato condotto caratterizzando completamente prodotti e sottoprodotti finali, ponendo le basi per il successivo *upscaling* e mostrando come l'utilizzo di biomassa PABR possa portare a generare un syngas in cui la presenza di contaminanti è minima se vengono condotte ed attuate le metodiche di abbattimento e *cleaning* tradizionali. Il fatto che l'olivina stessa rilasci metalli che si aggiungono a quelli della biomassa PABR è la maggior criticità del processo. La letteratura scientifica è piuttosto carente riguardo il possibile effetto del materiale del letto in un processo di gassificazione a letto fluidizzato. Molto spesso, infatti, si tengono in considerazione solamente i fattori economici e le proprietà meccaniche nella scelta del materiale del letto negli FBG, tralasciando le proprietà termo-chimiche. Sulla base delle osservazioni fatte, si è deciso di valutare come i materiali più comunemente utilizzati per la costituzione dei letti nei gassificatori FBG (Olivina, Feldspato Potassico, Calcite e Caolinite), si comportassero ed influissero sul rilascio di contaminanti nel syngas in combinazione con biomasse arboree o erbacee. Il lavoro condotto ha permesso di ottenere risultati interessanti che sono stati pubblicati in riviste scientifiche internazionali [59]. Il principale risultato è mostrato in Figura 17, dove si possono osservare i differenti profili emissivi di una biomassa PABR arborea (pioppo) e di una erbacea (*arundo donax*) in combinazione con differenti tipi di letti. Si è concluso che l'olivina è un buon materiale per la composizione dei letti FBG solo nel caso di biomasse arboree, seppure il migliore sembri essere il K-Feldspato, in entrambi i tipi di condizioni testate.

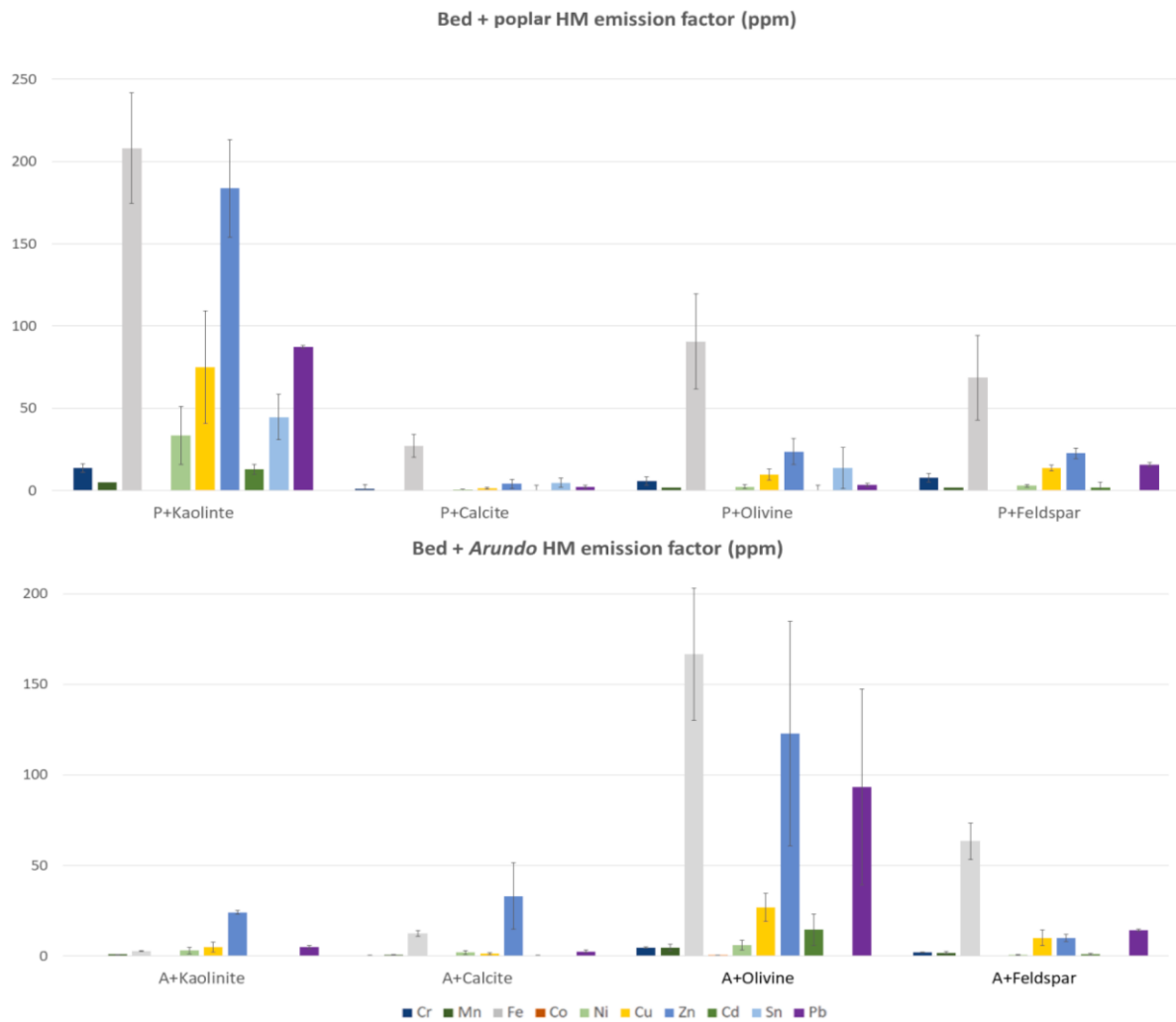


Figura 17: Confronto emissivo di metalli tra i materiali solitamente utilizzati nella costituzione dei letti FBG osservati in combinazione con biomasse PABR arboree e erbacee [59]

- Test in scala reale (TRL 6-7)

L'*upscaling* successivo all'utilizzo dell'impianto prototipale è consistito nell'utilizzare un impianto di gassificazione reale in scala industriale, al fine di condurre test per confrontare il syngas prodotto da potature di pioppo PABR e tradizionali. Viste le criticità emerse riguardo la suscettibilità della qualità del syngas in virtù del materiale utilizzato per il letto fluidizzato, si è scelto di condurre le prove su un impianto di gassificazione a letto fisso. La gassificazione è stata effettuata con un impianto prodotto da RESET spa (Rieti), situato presso la CISA spa di Massafra (Taranto), nell'ambito del progetto Innonetwork - "Soluzioni Verdi".

3.3.1. Materiali e metodi

L'impianto di gassificazione (CHP 20, Reset) ha una potenza elettrica di circa 20 kW ed un consumo di circa 23 kg / h di biomassa e permette di produrre 52 Nm³/h di syngas (Figura 18). Esso è composto da un sistema di alimentazione della biomassa a carica dall'alto, un reattore downdraft a letto fisso, un ciclone, uno scambiatore di calore ad alta temperatura, un sistema di rimozione delle ceneri, un condensatore, biofiltri ed è inoltre dotato di motore a combustione interna FPT N45 ENT a quattro tempi e capacità di 4,5 litri,



Figura 18: Impianto di gassificazione a letto fisso downdraft CHP20

opportunamente modificato da Reset per l'alimentazione a syngas ed abbinato ad un generatore elettrico sincrono. L'alimentazione della biomassa (preventivamente bricchettata) è garantita da un sistema di coclee che trascinano i bricchetti dal serbatoio di carico al reattore di gassificazione. Il reattore, realizzato in acciaio inox 304, è del tipo a letto fisso downdraft e basato su un cono tradizionale Imbert. Il cono è dotato di una corona con 5 ugelli di 12.5 mm di diametro per il dosaggio dell'aria. Un accenditore automatico riscalda un piccolissimo flusso di aria indirizzato al centro del crogiolo per dare inizio alle reazioni termo-chimiche. L'agente gassificante utilizzato è l'aria, richiamata dalla depressione che si determina in tutta la linea gas (fino a -140 mbar) attraverso la soffiante, posta a valle della sezione di raffreddamento e pulizia del syngas, durante la fase di avviamento e spegnimento. Il syngas prodotto viene purificato nel ciclone, i solidi rimossi e depositati sul fondo del reattore vengono trascinati da una coclea e raccolti. L'impianto è inoltre dotato di un sistema di condensatore-biofiltro situato a valle del ciclone, che ha lo scopo di

condensare l'acqua e rimuovere il tar. Il sistema di torcia ha lo scopo di assicurare la combustione del gas che non viene alimentato al motore nelle fasi di riscaldamento e raffreddamento del reattore. Inoltre, nel caso di arresto del motore intempestivo (malfunzionamento o interruzione elettrica) o in emergenza, il sistema automatico di gestione predispone l'invio in torcia del gas per mantenere il reattore nelle condizioni ideali di temperatura o per raffreddarlo in modo controllato.

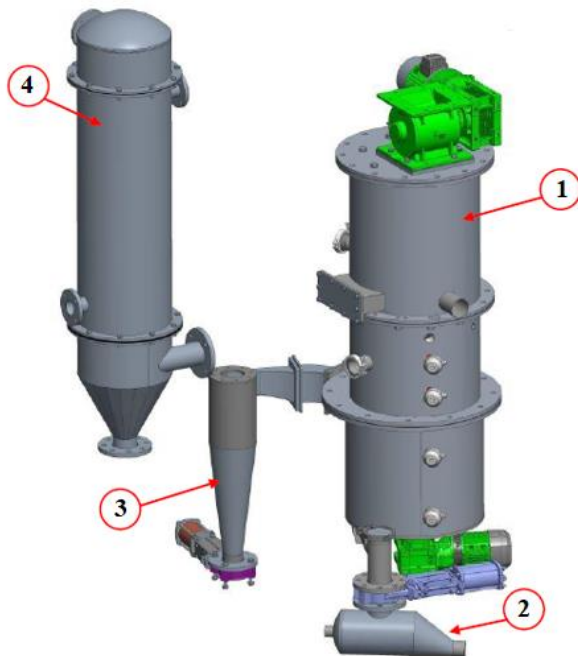


Figura 19: A sinistra la rappresentazione grafica di reattore (1), sistema di raccolta delle ceneri (2), ciclone (3) e scambiatore di calore (4). A destra un'immagine con i filtri per la pulizia del syngas.

La biomassa PABR è la stessa utilizzata nei precedenti test, mentre la biomassa proveniente da potature di pioppo tradizionale è stata qui caratterizzata con le metodiche già descritte in precedenza (Paragrafo 3.1.1). Le apparecchiature, metodiche di campionamento ed analisi, per metalli e composizione del syngas, sono le stesse già discusse ed impiegate in precedenza per il FBG prototipale (Paragrafi 3.1.1 e 3.2.1). Inoltre, è stato utilizzato anche un sistema di campionamento di tar nel syngas utilizzando il principio di gorgogliamento in bagno termostato a temperatura sub-ambiente, impiegando all'interno dei gorgogliatori una soluzione di isopropanolo (80% v/v) in acqua MilliQ (Figura 20). A differenza dei test condotti in scala di laboratorio e prototipale, dove sono stati campionati i VOC che in parte contribuiscono alla formazione del tar, operando su un gassificatore reale è possibile campionare gli IPA (idrocarburi policiclici aromatici) che sono i principali composti presenti nel tar. Su scale di lavoro più basse, la formazione e il

campionamento degli IPA è più soggetto a errore poiché operando su volumi di syngas ridotti la loro concentrazione spesso è difficilmente rilevabile o comunque porta a dati poco affidabili. In test su larga scala però il loro campionamento è possibile. Gli IPA sono prodotti di combustione incompleta di matrici a base di carbonio [62] e sono composti con strutture chimiche contenenti idrogeno e carbonio con due o più anelli aromatici legati assieme. Oltre ad essere un sottoprodotto indesiderato nella gassificazione poiché contribuiscono alla formazione del tar, hanno anche una pericolosità per la salute poiché tendono al bioaccumulo negli organismi essendo lipofili e difficilmente degradabili [63]. L'analisi degli IPA è stata condotta in GC-MS utilizzando una colonna TraceGOLD TG-17SilMS, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm (ThermoFischer Scientific), in *constant flow* (1,2 ml/min), con una rampa di temperatura: 90°C (per 1 min.) + 30°C/min fino a 250°C (per 4 min.) + 4°C/min fino a 330°C (per 5 min.). L'acquisizione allo spettrometro di massa è stata condotta con sorgente EI in modalità SIM (Select Ion Monitoring). I campionamenti tramite gorgogliatori (metalli nelle ceneri fuggitive e tar) sono stati eseguiti in un punto di prelievo al termine della linea di *cleaning* del syngas e prima dell'ingresso nel motore a combustione interna. Le ceneri raccolte alla fine dei test sono state precedentemente setacciate da RESET srl utilizzando un setaccio (AS 200 basic RETSCH) per eseguire un'analisi granulometrica.



Figura 20: Una fase della preparazione dei gorgogliatori per il campionamento del tar

3.3.2. Risultati e discussioni

Le caratterizzazioni della biomassa tradizionale, in termini di caratteristiche chimico-fisiche e di contenuto di metalli, sono riportate rispettivamente nelle Tabelle 14 e

15. Per completezza sono stati introdotti anche i dati già riportati nei precedenti paragrafi relativi ai risultati ottenuti analizzando la biomassa PABR.

Tabella 14: Caratteristiche chimico fisiche della biomassa PABR e tradizionale

Caratteristiche	PABR	Tradizionale
PCS (MJ/kg)	17,65 ± 0,53	19,93 ± 0,81
PCI (MJ/kg)	15,21 ± 0,61	18,27 ± 0,80
C (%)	50,87 ± 1,44	47,13 ± 2,16
H (%)	11,88 ± 0,44	8,03 ± 1,31
N (%)	1,06 ± 0,37	0,34 ± 0,11
S (%)	<loq	<loq
Ceneri (%)	2,40 ± 0,21	0,45 ± 0,15
Solidi totali (%)	85,99	86,78
Carbonio Fisso (%)	10,55	8,39
Volatili (%)	73,04	77,94

Il confronto mostra come la biomassa PABR abbia un contenuto in ceneri che è oltre 5 volte superiore a quello della biomassa tradizionale. Questo dato si riflette anche sul potere calorifico che allo stesso modo è inferiore per la biomassa PABR. Tuttavia, non sembrano esserci differenze sostanziali tra le due biomasse.

Tabella 15: Caratterizzazione dei metalli presenti in mg/kg nella biomassa PABR e tradizionale

Metalli (mg/kg)	PABR	Tradizionale
Li	0,23	0,31
B	0,12	0,07
Na	10,35	53,88
Mg	46,11	228,68
Ca	65,93	1040,75
Al	19,07	4,81
K	458,03	2796,64
Cr	8,82	0,83
Mn	38,77	1,10
Fe	47,44	18,92
Co	0,33	0,21
Ni	0,99	0,75
Cu	4,78	1,73
Zn	44,74	8,60
As	0,17	0,12
Sr	206,92	40,30

Mo	1,03	<loq
Cd	8,68	0,06
Cs	0,02	<loq
Ba	8,08	14,35
Pb	1,52	0,17
Bi	0,02	0,01

Si osserva come la biomassa tradizionale ha concentrazioni più elevate dei macroelementi, quali Mg, Ca, K, rispetto al pioppo PABR. Fa eccezione il Na la cui presenza in entrambe le biomasse è simile. Come prevedibile, la biomassa PABR ha concentrazioni più elevate di metalli pesanti, soprattutto Ni, Cu, Zn, Sr, Cd e Pb. È simile in entrambi i casi la concentrazione di As, altro metallo pesante particolarmente importante visto il suo impatto sugli ecosistemi. Nella biomassa tradizionale la somma di Na, Mg, Ca e K corrisponde al 97,81%, di tutti i metalli presenti nella biomassa, mentre nella biomassa PABR il loro contributo si arresta solo al 59,70%. Questi dati sono in linea con quanto osservato nel paragrafo 3.1.2 e confermano l'andamento secondo cui il pioppo cresciuto su un terreno contaminato abbia una minor quantità di metalli totali, tra cui però è notevole la presenza di metalli pesanti che probabilmente vengono assorbiti a discapito dell'assorbimento dei macroelementi.

Per ciò che riguarda i metalli nelle ceneri alla fine del processo di gassificazione, bisogna innanzitutto considerare che l'impianto utilizzato ha un sistema di raccolta ed aspirazione delle ceneri industriale e perciò le convoglia in un unico contenitore. In Figura 20 sono quindi riportate le concentrazioni dei metalli espresse in mg/kg in quelle che sono la somma delle ceneri residuali nel reattore + le ceneri volatili raccolte dal ciclone (bottom + fly ash). Essendoci ordini di grandezza estremamente differenti tra una specie e l'altra, ma volendo comunque fornire un confronto omogeneo dal punto di vista visivo, il grafico di Figura 21 è stato realizzando applicando fattori moltiplicativi o divisivi per avere una migliore comparabilità. In linea con le concentrazioni dei metalli nelle biomasse in ingresso al sistema (Tabella 15) si osserva che la biomassa tradizionale porta ad avere ceneri con un contenuto elevato di macroelementi quali Mg, K, Ca, che sono 3-4 volte superiori alle concentrazioni degli stessi nelle ceneri PABR. Questo andamento è simile per tutti i metalli a bassa massa molare, mentre quelli ad alta massa molare (compresi quindi i metalli pesanti) hanno un comportamento opposto con concentrazioni superiori nelle ceneri PABR rispetto alle tradizionali. Il comportamento dei metalli intermedi

è peculiare: Cr, Mn, Fe, Co e Ni pur avendo concentrazioni maggiori nelle biomasse PABR, hanno concentrazioni superiori nelle ceneri tradizionali.

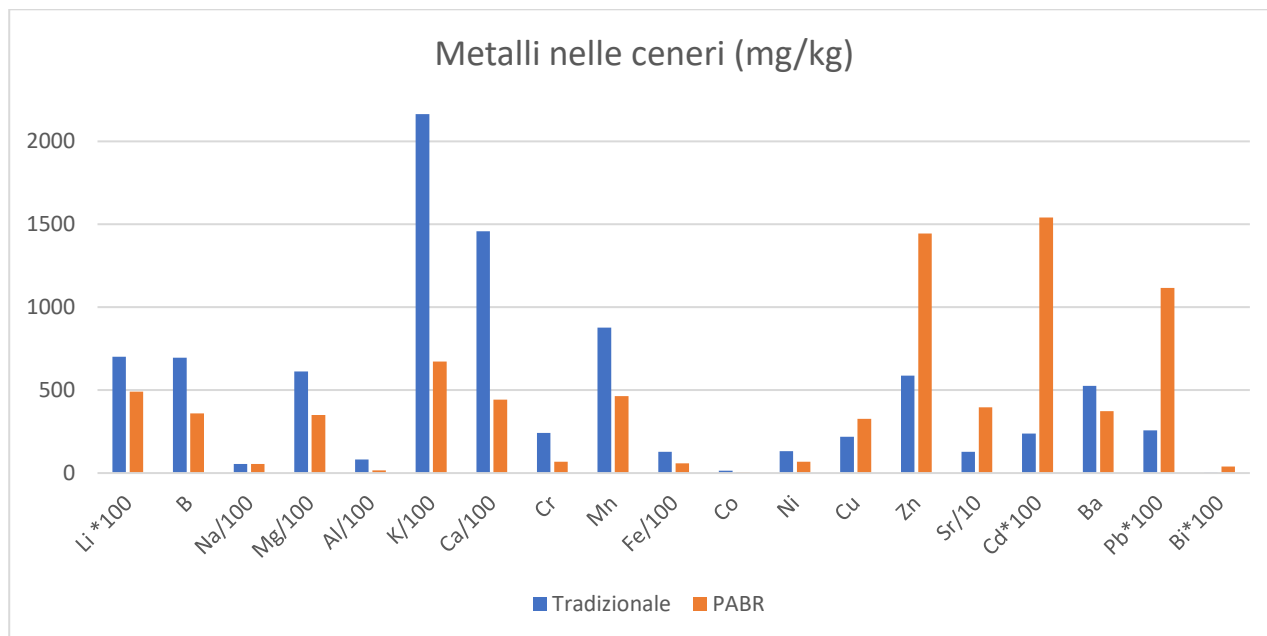


Figura 21: Distribuzione delle concentrazioni dei metalli nelle ceneri residuali e volatili provenienti dalla gassificazione in impianto reale di potature di pioppo PABR e tradizionale.

Il fenomeno è forse dovuto alle condizioni di assimilazione che si sviluppano nella biomassa in fase di crescita con concentrazioni di metalli diverse che possono favorire o ostacolare la formazione di specifici composti inorganici con effetti e volatilità diverse in fase di conversione termochimica. È difficile fornire una spiegazione univoca basandosi solamente sui dati ottenuti per tale fenomeno, tuttavia, si può ipotizzare che nelle biomasse PABR il rilascio di tali specie nel syngas sia stato favorito e quindi un accumulo nelle ceneri non sia presente nei livelli di concentrazione prevedibili. Per completezza sono riportati i dati grezzi di Figura 21 in Tabella 16:

Tabella 16: Concentrazioni dei metalli nelle ceneri residuali e volatili provenienti dalla gassificazione in impianto reale di potature di pioppo PABR e tradizionale.

Metalli (mg/kg)	PABR	Tradizionale
Li	4,90	7,02
B	360,53	695,93
Na	55,45	54,09
Mg	34967,34	61200,52
Al	1624,47	8136,10
K	67156,83	216532,72
Ca	44274,33	145835,71
Cr	68,75	241,19

Mn	463,20	876,29
Fe	5898,15	12894,59
Co	4,03	14,61
Ni	68,35	131,77
Cu	327,07	219,82
Zn	1444,60	586,72
Sr	3959,62	1275,34
Cd	15,40	2,38
Ba	372,46	526,52
Pb	11,17	2,57
Bi	0,40	0,02

Il confronto tra i campioni gorgogliati per l'analisi dei metalli nel syngas (ceneri fuggitive) prodotto da biomassa PABR e tradizionale è riportato in Figura 22. Si osserva come la gassificazione del pioppo PABR porti ad syngas più ricco in termini di concentrazione di tutte le specie metalliche, ad eccezione del K. Tuttavia, le concentrazioni di metalli pesanti sono comparabili a quelle del syngas tradizionale e le concentrazioni sono al di sotto dei 0,5 mg/Nm³, ad eccezione dello Zn. Figura 23 riporta il dettaglio dei metalli pesanti di Figura 22.

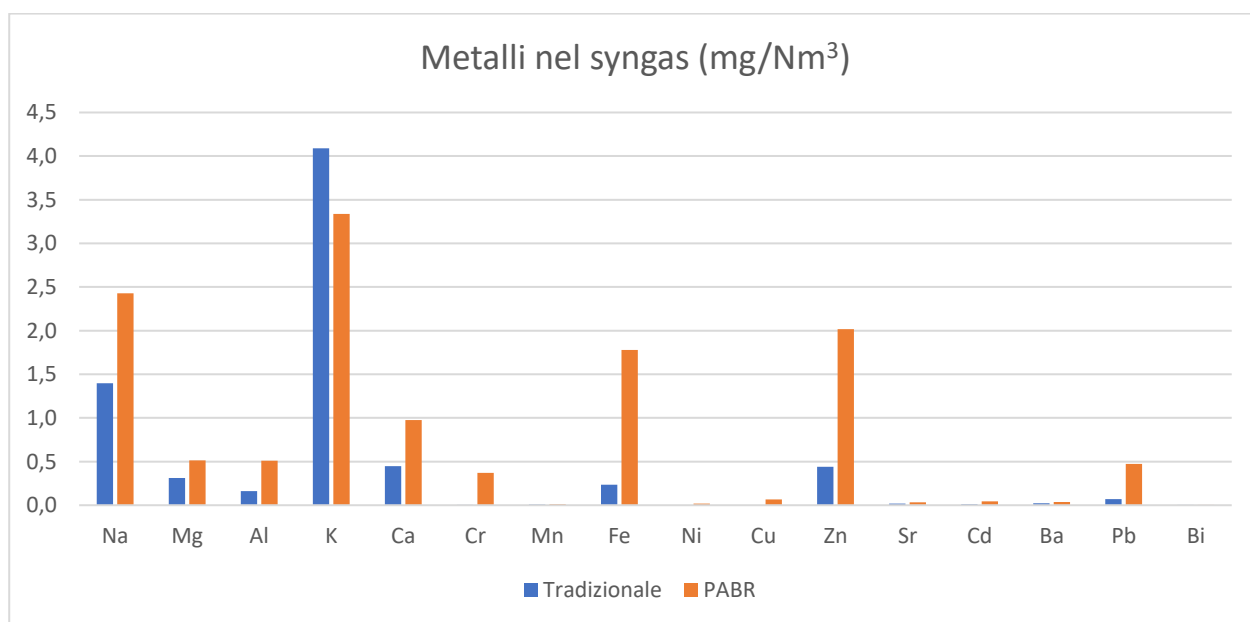


Figura 22: Distribuzione delle concentrazioni dei metalli nel syngas prodotto dalla gassificazione in impianto reale di potature di pioppo PABR e tradizionale.

Si osserva, in Figura 23, come ci sia una differenza marcata tra biomassa PABR solo nel caso di Fe e Zn. Cu e Ni vengono rilevati solo nel syngas prodotto da biomassa PABR, seppure in concentrazioni non elevate. Altri metalli estremamente pericolosi

da un punto di vista ambientale come Cd e Pb hanno concentrazioni molto simili in entrambi i casi, nonostante avessero concentrazioni rispettivamente circa 145 e 9 volte superiori nella biomassa PABR rispetto alla biomassa tradizionale. È evidente però che questi due inquinanti vengono confinati in grandi quantità nelle ceneri residuali, senza contaminare il syngas prodotto. In generale, dalla comparazione tra questi dati e quelli delle ceneri estratte dai sistemi di abbattimento e *cleaning* del syngas, appare evidente come seppure la biomassa PABR abbia un profilo emissivo di contaminanti più abbondante, essa abbia concentrazioni nello stesso ordine di grandezza del syngas prodotto da biomassa tradizionale. Questo perché la maggior parte dei contaminanti si concentra nelle ceneri (Tabella 16 e Figura 21), dove le differenze tra le due tipologie di biomasse sono sostanziali: inquinanti come Cu, Cd, Zn e Pb hanno concentrazioni dalle due alle sei volte superiori nelle ceneri PABR. Questo è un risultato che assume notevole importanza anche in virtù del TRL elevato a cui sono stati condotti i test.

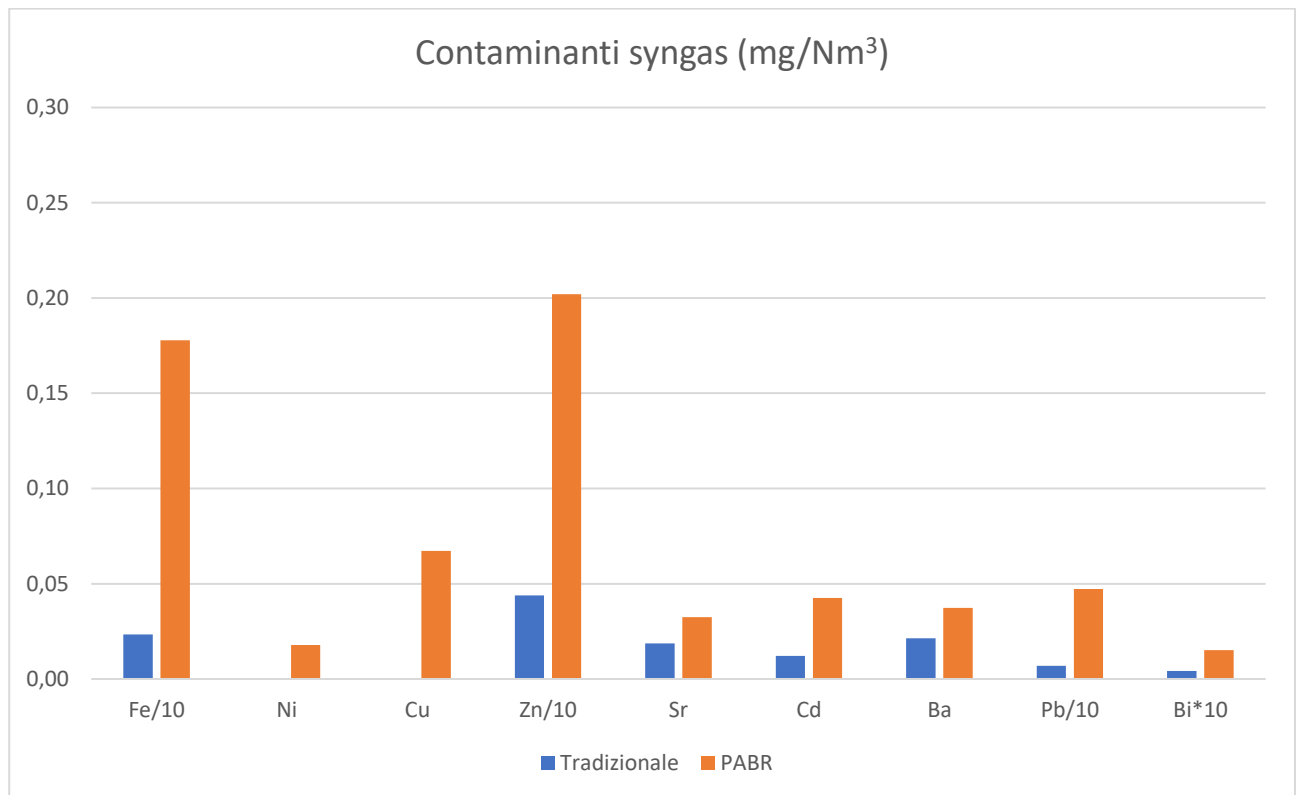


Figura 23: Dettaglio della Figura 19, in cui si vedono le differenze tra i metalli contenuti nel syngas prodotto da biomassa PABR e tradizionale.

Le analisi condotte sui gorgogliati contenenti le soluzioni di solvente organico (isopropanolo) hanno permesso di determinare le concentrazioni dei contaminanti del syngas per la formazione del tar (IPA-Idrocarburi Policiclici Aromatici). I risultati sono riportati in Tabella 17:

Tabella 17: Concentrazioni degli IPA nel syngas prodotto da gassificazione di biomassa PABR e tradizionale.

Composto (mg/Nm ³)	PABR	Traditional
Naftalene	1,08	9,68
Acenaphthylene	0,45	<LoQ
Acenaphthene	0,15	<LoQ
Fluorene	0,21	<LoQ
Phenanthrene	1,97	1,18
Anthracene	0,97	0,21
Fluoranthene	1,82	2,82
Pyrene	1,60	3,06
Benz-a-anthracene	0,41	1,12
Chrysene	0,42	1,18
Benzo-b-fluoranthene + Benzo-k-fluoranthene	0,26	0,95
Benzo-a-pyrene	0,18	0,51

Sfortunatamente, nonostante i vari tentativi di ottimizzare il metodo cromatografico di analisi, non è stato possibile separare il benzo-b-fluorantene dal benzo-k-fluorantene, quindi, si è deciso di usare la somma dei due per esprimere il risultato. La caratterizzazione ha mostrato che la biomassa PABR produce un maggior numero di composti, anche se le concentrazioni sono inferiori a quelle generate dalla biomassa tradizionale. Si può quindi presumere che la presenza di metalli pesanti in concentrazioni inusuali, possa influenzare la formazione di questi composti. La formazione di inquinanti organici è probabilmente favorita dall'effetto catalitico dei contaminanti, poiché spesso in letteratura è riportato dell'effetto catalizzante che hanno metalli, nella formazione di inquinanti organici, durante i processi termochimici [64]. Nel caso della biomassa tradizionale spicca la concentrazione del Naftalene che eccezionalmente alta se confrontata agli altri composti.

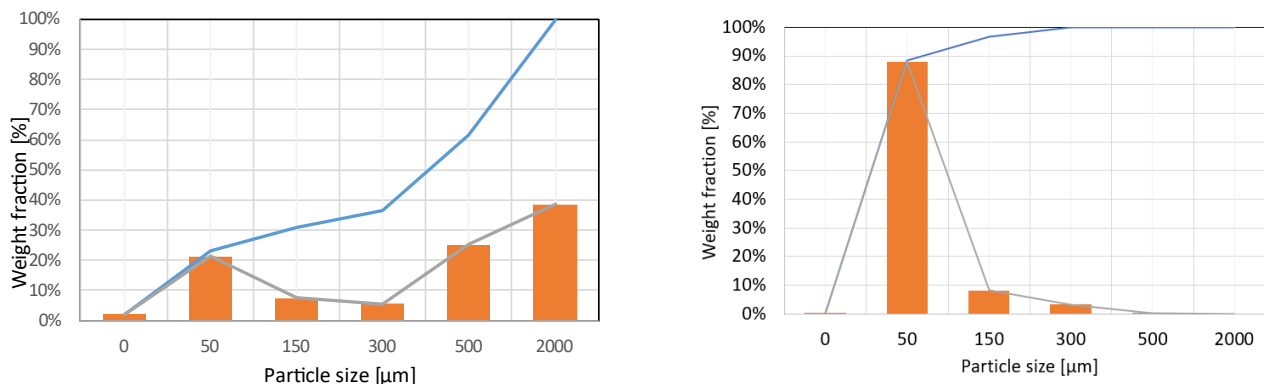


Figura 24: Analisi dimensionale delle ceneri raccolte

Come già detto, l'impianto utilizzato raccoglie e convoglia automaticamente assieme sia le ceneri residuali all'interno del reattore che quelle abbattute per effetto del ciclone. Perciò si è ritenuto utile compiere un'indagine dimensionale sulle particelle campionate per cercare di distinguerle. Lo studio delle distribuzioni dimensionali delle ceneri è riassunto in Figura 24. È mostrato come, seppur le biomasse provengano dalla stessa specie ed abbiano caratteristiche chimico-fisiche simili, la distribuzione granulometrica delle polveri generate sia molto diversa. La biomassa PABR produce ceneri con dimensioni medie estremamente ridotte: il 95% delle ceneri, infatti, hanno una dimensione inferiore a 150 μm . Nel caso della biomassa tradizionale, invece, la distribuzione è molto meno uniforme e ha quantità discrete di materiale che coprono una gamma più ampia di frazioni. È presumibile, assumendo che le ceneri abbiano stessa densità, che la maggior parte delle ceneri della biomassa PABR sia sottratta dal syngas grazie all'effetto del ciclone, mentre la biomassa tradizionale produce ceneri che si individuano e raccolgono in parti pressoché uguali, sia nel reattore che nel ciclone.

Completano il ciclo di analisi condotte su scala reale, i dati riportati in Tabella 18:

Tabella 18: Composizione del Syngas prodotto da gassificazione di biomassa PABR e tradizionale, tal quale e normalizzata rispetto all'azoto.

Composizione Syngas (% v/v)	PABR	PABR Norm.(N ₂) (% v/v)	Tradizionale	Tradizionale Norm.(N ₂) (% v/v)
H ₂	16,1	39,4	17,1	45,5
O ₂	0,8	2,0	0,4	1,0
N ₂	58,8	-	62,8	-
CH ₄	4,1	10,1	1,1	3,0
CO	17,3	42,4	16,0	42,6
CO ₂	2,5	6,1	3,0	7,9

Non emergono differenze sostanziali tra i due diversi tipi di syngas in termini di composizione. Come tutti i processi di gassificazione che hanno l'aria come agente ossidante, la percentuale di N₂ ha un peso notevole nella composizione del syngas, con valori superiori al 50% in entrambi i casi studiati. Una percentuale leggermente inferiore di H₂ è prodotta dalla biomassa PABR, che però porta alla produzione di quantità maggiori di CH₄ e inferiori di CO₂.

3.3.3. Criticità e conclusioni

In conclusione, questo studio incoraggia l'uso della gassificazione per ottenere energia da un prodotto di scarto contaminato e di difficile smaltimento come le

potature PABR. In particolare, si può osservare che è comparabile la concentrazione dei metalli nel syngas prodotto da biomassa tradizionale e PABR, seppure in quest'ultima ci sia una concentrazione leggermente superiore di metalli il dato non si discosta e l'ordine di grandezza è identico a quello dei contaminanti nel syngas prodotto da biomassa tradizionale. Al contrario, nelle ceneri la concentrazione dei metalli della biomassa PABR è di almeno un ordine di grandezza superiore rispetto alle ceneri di biomassa tradizionale. I risultati esposti mostrano come la gassificazione di biomassa PABR permetta di accumulare i contaminanti nelle ceneri, riducendo quindi enormemente il volume di materiale contaminato, permettendo al contempo di ottenere energia pulita e rinnovabile da un prodotto di scarto. Per quanto riguarda la caratterizzazione del TAR, si osserva che la biomassa PABR ha prodotto un maggior numero di composti, anche se la quantità totale è inferiore a quella della biomassa tradizionale. Un confronto dei contaminanti nel syngas tra i risultati qui esposti (Tabella 16) e quelli precedentemente discussi per i test condotti in scala prototipale (Tabella 11), mostra che gli ordini di grandezza delle concentrazioni dei contaminanti sono notevolmente più bassi su scala industriale rispetto alla scala prototipale. Questo dato non deve sorprendere, perché il sistema industriale è dotato di accortezze impiantistiche che ottimizzano il processo ed è dotato di sistemi di abbattimento dei contaminanti più performanti. Lo studio dimostra che la potatura della biomassa contaminata è pienamente compatibile con gli impianti di gassificazione e consente di trasformare ciò che è attualmente riconosciuto come un prodotto tossico in una preziosa risorsa energetica.

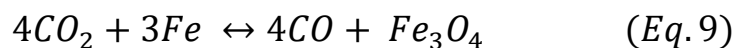
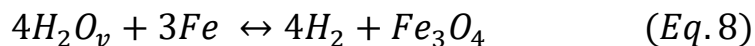
4. Upgrading del syngas per l'aumento della concentrazione di H₂

4.1. Utilizzo di un reattore di splitting a base di Fe

Nel processo studiato di splitting di H₂O_v e CO₂ tramite ossidazione di catalizzatore metallico, si è cercato di ottimizzare i parametri operativi in modo da ottenere le condizioni ideali per l'ingresso nel reattore ossidante del syngas prodotto da gassificazione di biomassa PABR. Il lavoro condotto è stato realizzato in due fasi: la prima è stata quella di ottimizzazione del processo e delle condizioni impiegando una miscela di gas tecnici in ingresso al reattore, mentre la seconda è stata una simulazione numerica delle rese ricavabili impiegando i syngas ottenuti da gassificazione prototipale e reale di biomasse PABR nel processo di splitting e ossidazione del catalizzatore Fe, secondo i parametri ottimizzati.

4.1.1. Materiali e metodi

I test sono stati condotti in diverse situazioni operative, modificando parametri quali temperatura, composizione miscela in ingresso, quantità di materiale catalizzante riducente. Come metallo catalitico la letteratura riporta un numero elevatissimo di materiali testati, oltre 2000 [65]. Per i test condotti si è scelto di utilizzare il Fe perché soddisfa adeguatamente tutte i criteri di un opportuno catalizzatore per lo splitting di CO₂ e H₂O_v, quali: alta capacità di trasporto di ossigeno; una grande affinità termodinamica e cinetica con CO₂ e H₂O_v; alta temperatura di fusione; eccellenti caratteristiche di fluidizzazione; alta resistenza meccanica al logoramento e alla frammentazione; basso costo; sicuro e a basso impatto ambientale. Di seguito sono riportate le reazioni complessive di ossidazione del Fe a Fe₃O₄ (FeO · Fe₂O₃) con il vapore e la CO₂ [66]:



Particolarmente interessante è lavoro di R.C. Stehle et al. [66] che studia le cinetiche di reazione dell'ossidazione del Fe nella produzione di H₂ e CO da cui è riportata Figura 25, in cui sono riportate l'andamento dell'energia libera di Gibbs ($\Delta G_{KJ/mol}$) e la produzione molare delle specie in funzione della temperatura (in K). Dall'analisi degli andamenti dei ΔG in funzione della temperatura si osserva grossomodo che la reazione (8) è spontanea fino a circa 1100°C, mentre la reazione (9) è spontanea oltre i circa 540°C. Questi dati, quindi, forniscono i limiti rispettivamente superiore e

inferiore operativi a cui compiere i test. Per ciò che riguarda la resa molare in funzione della temperatura, si osserva che la produzione di CO aumenta all'aumentare della temperatura mentre l'andamento della produzione di H₂, dopo una prima sezione costante fino a circa 600°C, diminuisce all'aumentare della temperatura. Il confronto di entrambi grafici mostra inoltre un punto alla temperatura di circa 827°C (1.100 K) in cui sia gli andamenti delle curve dei ΔG che quelli della produzione molare, assumono per entrambe le reazioni lo stesso valore. Questi dati sono stati come base di partenza per la valutazione delle temperature operative per l'ottimizzazione del processo.

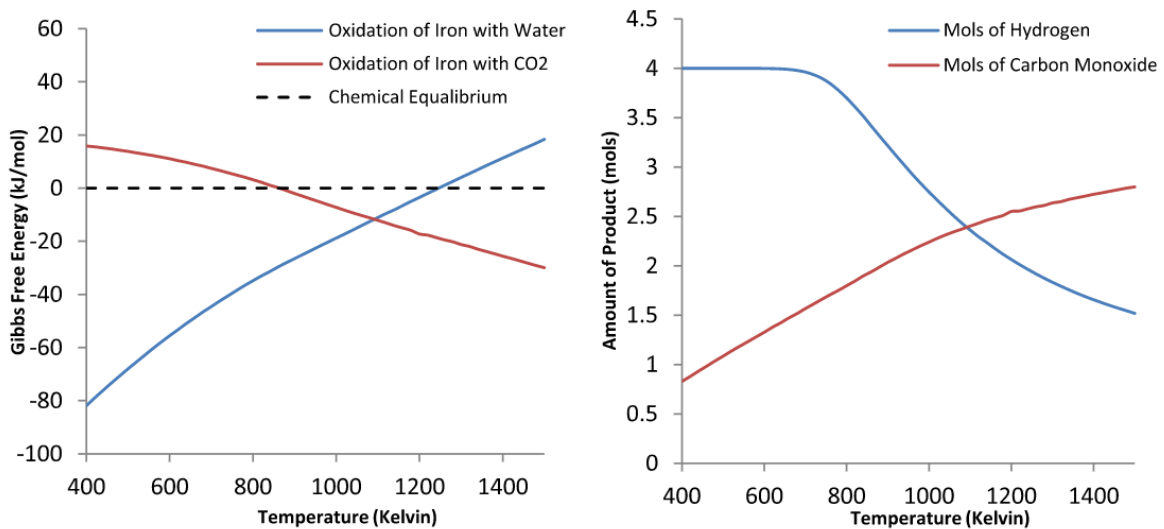


Figura 25: Variazione dell'energia libera di Gibbs in funzione della temperatura (sinistra) e rese molari di H₂ e CO in funzione della temperatura (destra) [66]

L'apparato strumentale utilizzato per i test è mostrato nelle Figure 26 e 27. Esso è composto da un forno tubolare TF1 12/125/400 (Carbolite Gero) montato su sostegno verticale al fine di poter permettere l'ingresso della miscela dei gas reagenti dalla base e l'uscita dei prodotti dalla parte superiore.

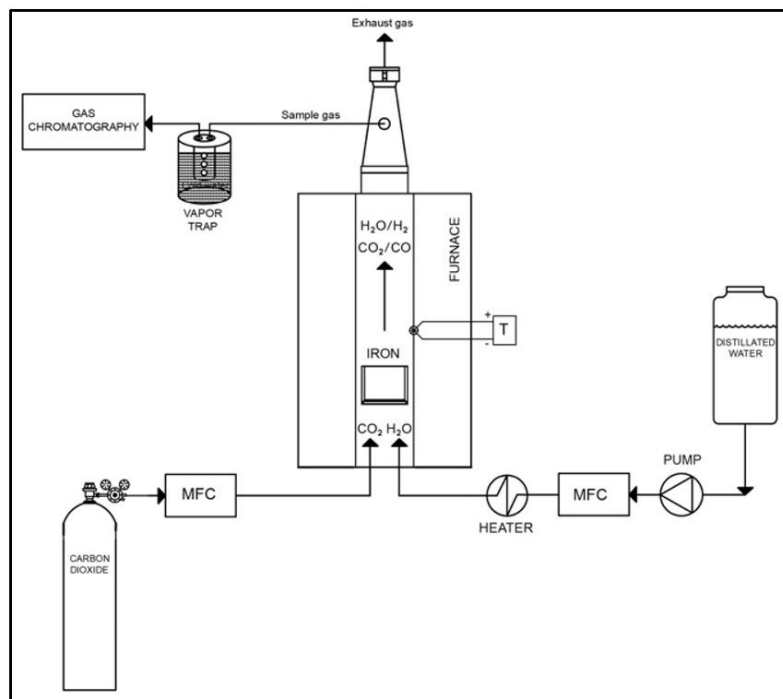


Figura 26: Appareto strumentale per lo splitting di H_2O_v e CO_2 tramite ossidazione di Fe

I flussi dei reagenti H_2O_v e CO_2 in ingresso sono controllati rispettivamente da un circuito composto da serbatoio, Pompa Dosatrice magnetica BT4B (Prominent), mass flow controller MiniCori Flow (Bronkhorst) e surriscaldatore per la generazione del vapore CastX500 (Cast Aluminum Solution) ed un sistema bombola CO e relativo mass flow controller El Flow Select (Bronkhorst). Una linea di campionamento è stata installata in uscita al sistema per compiere le analisi col microGC ificon3000 (Agilent) descritto nei paragrafi precedenti, per il campionamento e l'analisi dei prodotti. Un sistema di condensazione in bagno termostato a temperatura subambiente è stato predisposto per evitare che il vapore non reagito condensasse e venisse iniettato nel microGC.

Tabella 19: Specifiche del forno tubolare TF1 12/125/400

Caratteristiche del reattore	
Temperatura max (°C)	1200
Potenza max (W)	1860
Dimensioni (mm)	665x665x575
Lunghezza tubo reattore (mm)	1000
Lunghezza sezione scaldata reattore (mm)	400
Diametro tubo reattore (mm)	125



Figura 27: Forno tubolare TF1 12/125/400

Sulla flangia cieca alla base del reattore è stato effettuato un foro centrale per permettere l'aggancio di una barra filettata M6 in acciaio AISI 304 scelta per sostenere il contenitore del letto. Il contenitore è composto da un piatto forato (spessore 10mm, ϕ 76mm) in acciaio AISI 304 inserito alla base di un cilindro cavo (altezza 50mm e ϕ est. 82mm) in acciaio AISI 304. Per contenere il Fe (limatura), tra i due elementi è inserita una rete in inconel 600 con maglie di 250 μ m. La struttura descritta è riportata in Figura 28:

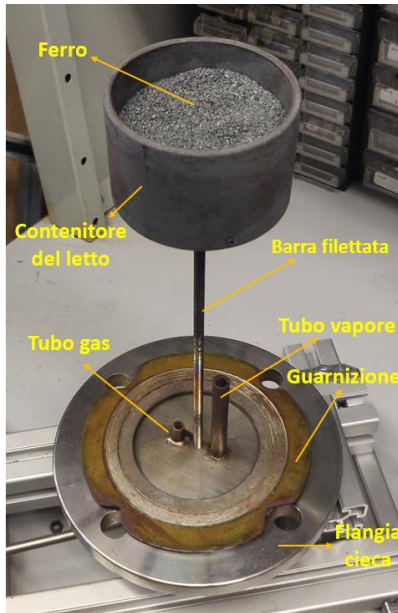


Figura 28: Contenitore del Fe installato sulla flangia alla base del reattore

4.1.2. Risultati e discussioni

I primi test condotti hanno permesso di confrontare il grado di conversione della CO_2 a CO in funzione della temperatura. I risultati ottenuti sono stati graficati e riportati in Figura 29. L'andamento è abbastanza lineare con una leggera discontinuità a 950°C . Si osserva una crescita costante del grado di conversione in funzione della temperatura nell'intervallo $850\text{-}1050^\circ\text{C}$.

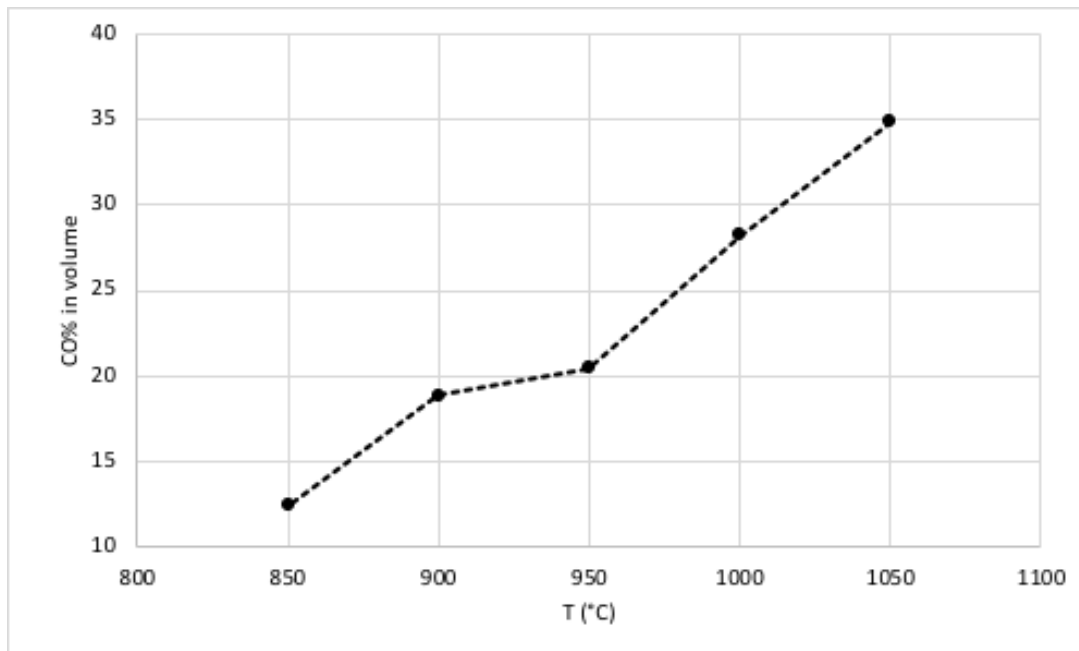


Figura 29: Effetto della variazione di temperatura sulla cattura di CO_2 e la produzione di CO

In Tabella 20 sono riportati i risultati riferiti all'effetto che ha il flusso di immissione nel reattore di H₂O_v e CO₂. I delta corrispondono alle rese delle reazioni e sono calcolate come segue:

$$\Delta CO_2 = \frac{CO_{out}}{CO_{2,in}} \quad (Eq. 10)$$

$$\Delta H_2O_v = \frac{H_{2,out}}{H_2O_{v,in}} \quad (Eq. 11)$$

I dati, graficati anche in Figura 30, permettono di riscontrare come una diminuzione della portata totale corrisponda ad un aumento dei tassi di dissociazione sia di CO₂ che di H₂O_v. Ciò è una probabile conseguenza del fatto che al diminuire della portata aumenta il tempo di residenza e di contatto tra i reagenti e il catalizzatore. Per un flusso d'ingresso di 30L/min si osserva un punto d'intersezione tra gli andamenti dei tassi di conversione dei reagenti.

Tabella 20: Effetto del flusso d'ingresso dei reagenti sulla conversione di H₂O_v e CO₂

Q _{tot} [L/min]	ΔH ₂ O _v (%)	ΔCO ₂ (%)
68.7	5.13	3.55
36.6	10.06	7.29
24.4	10.96	12.82
22.9	11.11	14.00

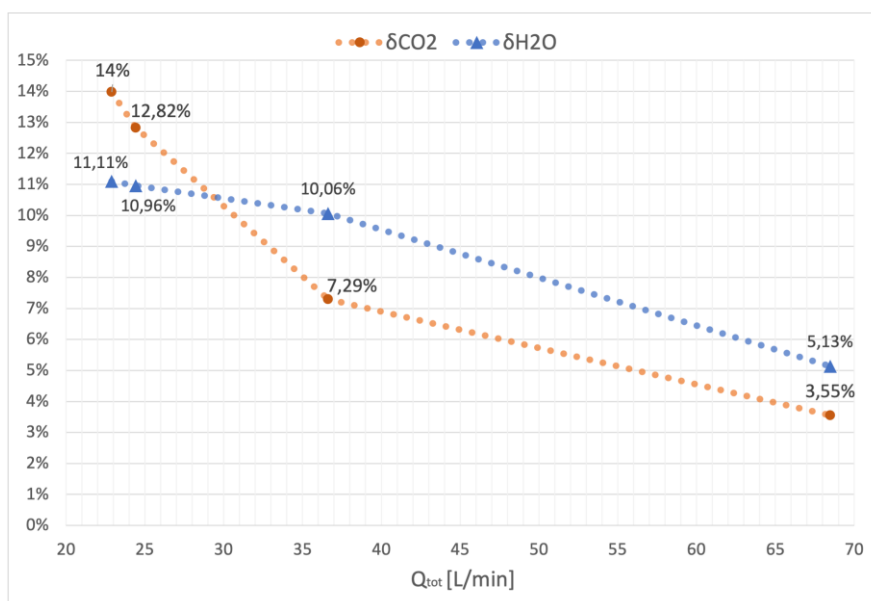


Figura 30: Variazione del tasso di conversione dei reagenti in funzione del loro flusso d'ingresso nel reattore

Per ciò che riguarda l'influenza della quantità di catalizzatore, sono stati condotti test con due diverse quantità di Fe (200g e 450g) con un flusso totale d'ingresso nel reattore dei reagenti di 22,9 L/min. I risultati sono riportati in Tabella 21:

Tabella 21: Variazione delle rese delle reazioni in funzione dell'aumento di Fe

Fe (g)	22.9 L/min	
200 → 450	↑ 6% ΔCO_2	↑ 5% ΔH_2O_v

Come prevedibile, l'aumento di materiale catalizzante comporta un aumento del tempo di reazione e quindi permette di migliorare la percentuale delle rese, di un ordine di grandezza simile per entrambi i reagenti.

Per ciò che riguarda l'effetto del rapporto molare tra i reagenti in ingresso al reattore, espresso come:

$$R = \frac{H_2O_v}{CO_2} \quad (Eq. 12)$$

Si sono condotti test con $R=1,2$ e 3 , i cui risultati sono riportati in Tabella 22. All'aumentare di R , aumenta costantemente il ΔH_2O_v , con il ΔCO_2 che inizia a diminuire per $R>2$. Ciò è conseguenza del fatto che non solo, come prevedibile, un aumento di H_2O_v fa aumentare il tasso di conversione della eq.8, ma anche che a R superiori a 2 aumenta la competitività tra i reagenti.

Tabella 22: Variazioni delle rese delle reazioni in funzione della variazione del rapporto molare dei reagenti (R)

R	ΔH_2O_v [%]	ΔCO_2 [%]
1	13.4	11.0
2	19.5	14.7
3	23.3	14.5

I dati di Tabella 22, sono stati riportati graficamente in Figura 31:

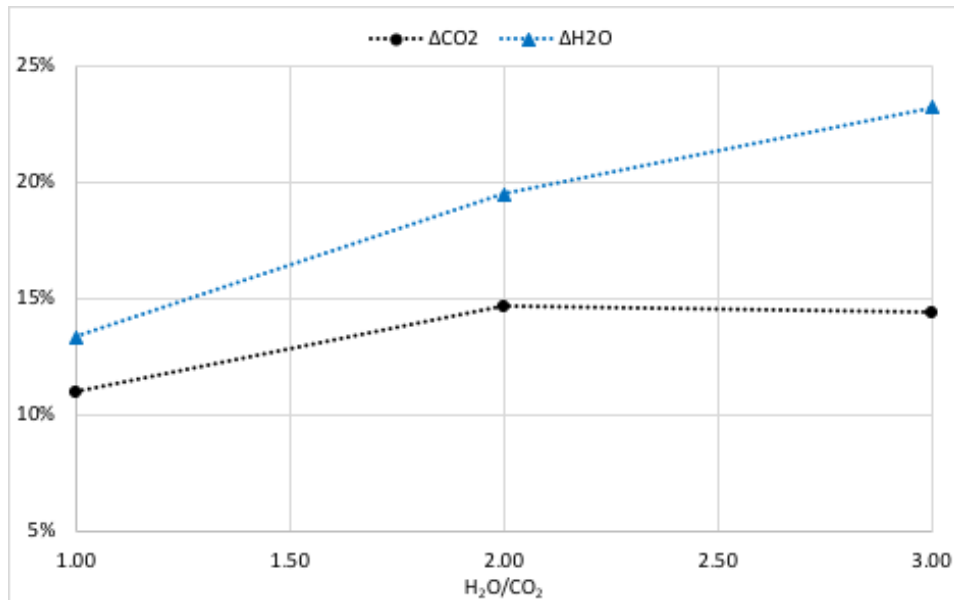


Figura 31: Variazioni delle rese delle reazioni in funzione del rapporto molare dei reagenti (R)

Sulla base dei test condotti per l'osservazione delle variazioni delle rese in funzione dei diversi parametri osservati, sono stati infine condotti test di splitting combinato di CO₂ e H₂Ov. Il risultato di ogni test è stato utilizzato per ottimizzare e valutare le condizioni operative del test successivo. Le condizioni ottimizzate si sono raggiunte al test n.9 (Tabella 23).

Tabella 23: Parametri operativi testati nelle diverse prove di ottimizzazione del processo

Parametri	Prova 1	Prova 2	Prova 3	Prova 4	Prova 5	Prova 6	Prova 7	Prova 8	Prova 9
Temperatura del forno (°C)	1000	1013	1029	1026	1029	1002	1026	1015	1030
Temperatura del Surriscaldatore (°C)	150	150	150	150	150	150	150	150	150
Rapporto H ₂ O/CO ₂	2,75	1,00	3,00	4,00	4,00	1,00	3,00	2,00	6,00
Portata volumetrica vapore (l/min)	50,4	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	27,5	24,4	27,5
Portata volumetrica CO ₂ (l/min)	18,3	18,3	6,1	4,6	4,6	18,3	9,2	12,2	4,6
Portata totale in ingresso (l/min)	68,7	36,6	24,4	22,9	22,9	36,6	36,6	36,6	32,1
Quantità Ferro (g)	200	200	200	450	200	450	450	450	450

Tutti i test condotti hanno avuto durata di 1 ora con campionamenti tramite microGC condotti ogni circa 4 minuti. In Figura 32 sono mostrate le composizioni medie del gas in uscita dal reattore negli ultimi cinque test condotti, escluso il vapore eccedente che, come detto in precedenza, viene condensato prima del rilevatore.

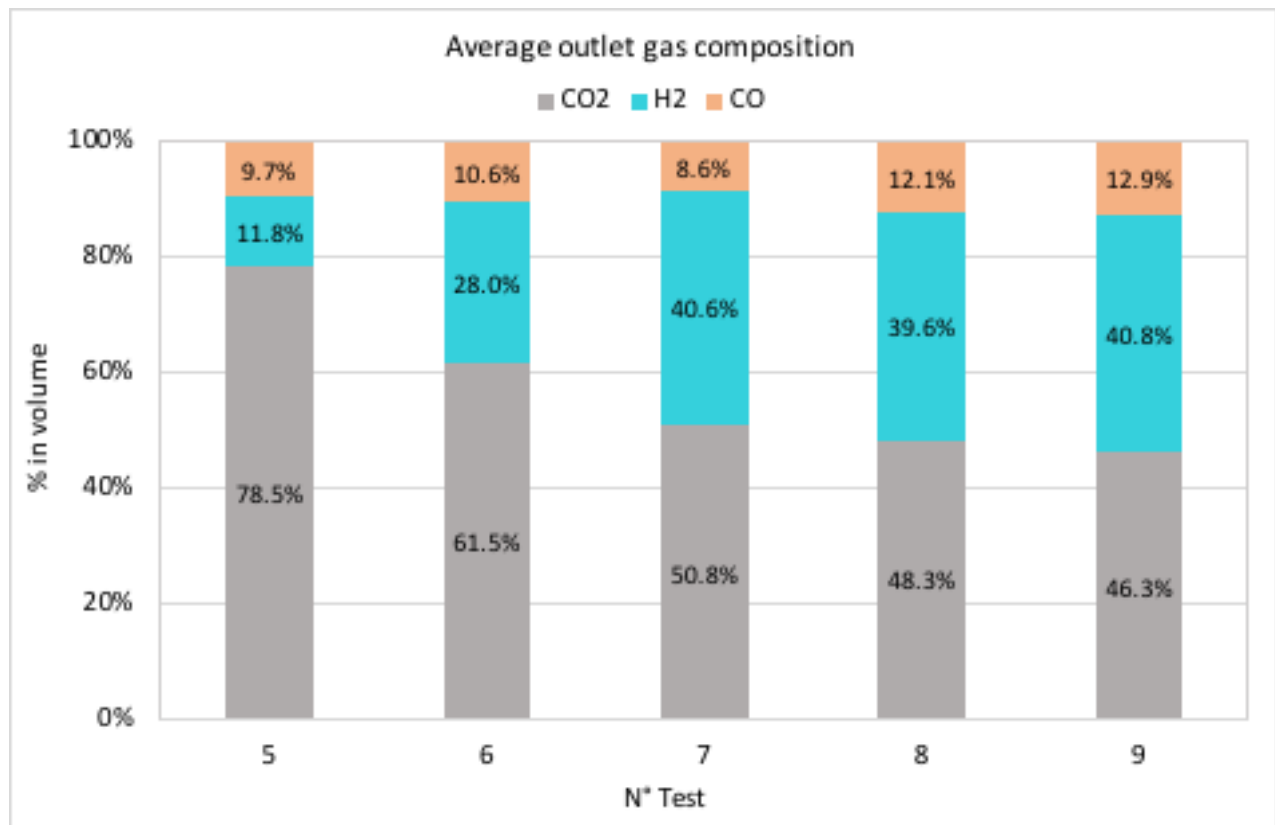


Figura 32: Composizione media del gas prodotto dalla reazione di splitting combinato di CO₂ e H₂Ov. I risultati del test n.9 rappresentano il miglior compromesso.

Per motivi logistici ed economici, non si è potuto interfacciare il reattore per lo splitting con i gassificatori utilizzati nei precedenti test, di conseguenza un'immissione diretta o indiretta del syngas prodotto da biomassa PABR non è stata realizzata. Tuttavia, sulla base dei risultati raggiunti si è proceduto ad interpolare i dati ottenuti in questo paragrafo, con i dati precedentemente ricavati dalle prove di gassificazione della biomassa PABR in scala prototipale e reale. È stata quindi condotta una simulazione numerica della reazione nel reattore a base Fe dove la CO₂ del syngas PABR e un'opportuna quantità di vapore sono i reagenti del processo. Utilizzando come dati di input quelli della composizione del syngas prodotto dai test su impianto prototipale (Tabella 13) si ricavano i risultati riportati in Tabella 24:

Tabella 24: Risultati della simulazione del Syngas PABR da impianto prototipale coinvolto nella reazione di splitting con Fe

Impianto FBG prototipale + Reattore CO₂/H₂Ov splitting

% (v/v)	Composizione Syngas - Input	Composizione Syngas -Output (H ₂ Ov free)	Composizione Syngas Norm. (N ₂) - Input	Composizione Syngas Norm. (N ₂) - Output
H ₂	8,9	11,8	28,1	34,7
O ₂	1,6	1,6	5,2	4,6
N ₂	68,2	66,1	-	-
CH ₄	2,3	2,2	7,3	6,6
CO ₂	4,3	3,3	13,6	9,6
CO	14,6	15,1	45,8	44,5

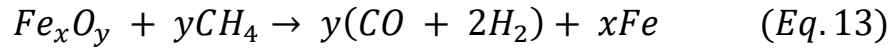
I risultati proposti sono conseguenti all'utilizzo di vapore d'acqua che rispetti un R=6 in accordo con i risultati ottenuti per il test n.9 (Tabella 23). Si osserva come H₂ passi da 8,9% a 11,8%, mentre la CO₂ è ridotta dal 4,3% al 3,3%, con conseguente aumento di CO che passa da 14,6% a 15,1%. I dati ottenuti simulando l'utilizzo del syngas prodotto su scala industriale da biomassa PABR, sono riportati in Tabella 25:

Tabella 25: Risultati della simulazione del Syngas PABR da impianto industriale coinvolto nella reazione di splitting con Fe

Impianto industriale + Reattore CO ₂ /H ₂ Ov splitting				
% (v/v)	Composizione Syngas - Input	Composizione Syngas -Output (H ₂ Ov free)	Composizione Syngas Norm. (N ₂) - Input	Composizione Syngas Norm. (N ₂) - Output
H ₂	16,1	17,7	39,4	42,1
O ₂	0,8	0,8	2	1,9
N ₂	58,8	57,9	-	-
CH ₄	4,1	4,0	10,1	9,6
CO ₂	2,5	1,9	6,1	4,6
CO	17,3	17,6	42,4	41,8

Anche in questa simulazione, utilizzando un R=6, si ottengono risultati che mostrano un aumento di H₂ accompagnato da una riduzione di CO₂ a favore dell'aumento di CO. Al fine di rendere la comparazione dei dati più chiara, i risultati riportati sulla composizione del syngas in outlet sono *H₂Ov free*, ovvero non tengono conto della percentuale di vapore non reagito. I dati ottenuti sono valori medi calcolati su di un processo di circa 1 ora, durante le prove sperimentali, infatti, si è osservato che la capacità di splitting del Fe diminuiva e che quindi era necessario ricondizionare il Fe attraverso riduzione. In realtà, nel caso in cui si utilizzasse il syngas da biomassa PABR come reagente, c'è la possibilità che il Fe abbia un'efficienza per un intervallo di

tempo superiore. Questa ipotesi è sostenuta sulla base dell'effetto che il CH₄ del syngas potrebbe avere come riducente sul Fe, secondo la seguente reazione:



Questa reazione, infatti, è tra quelle indicate in letteratura per la riduzione e quindi il ricondizionamento del materiale del letto. Presumibilmente, oltre ad aumentare l'efficacia catalitica del Fe in termini di tempo, potrebbe anche aumentare le rese visto che, come si osserva in Figura 33 lo splitting di H₂Ov è una reazione la cui resa è influenzata, e diminuisce, col passare del tempo.

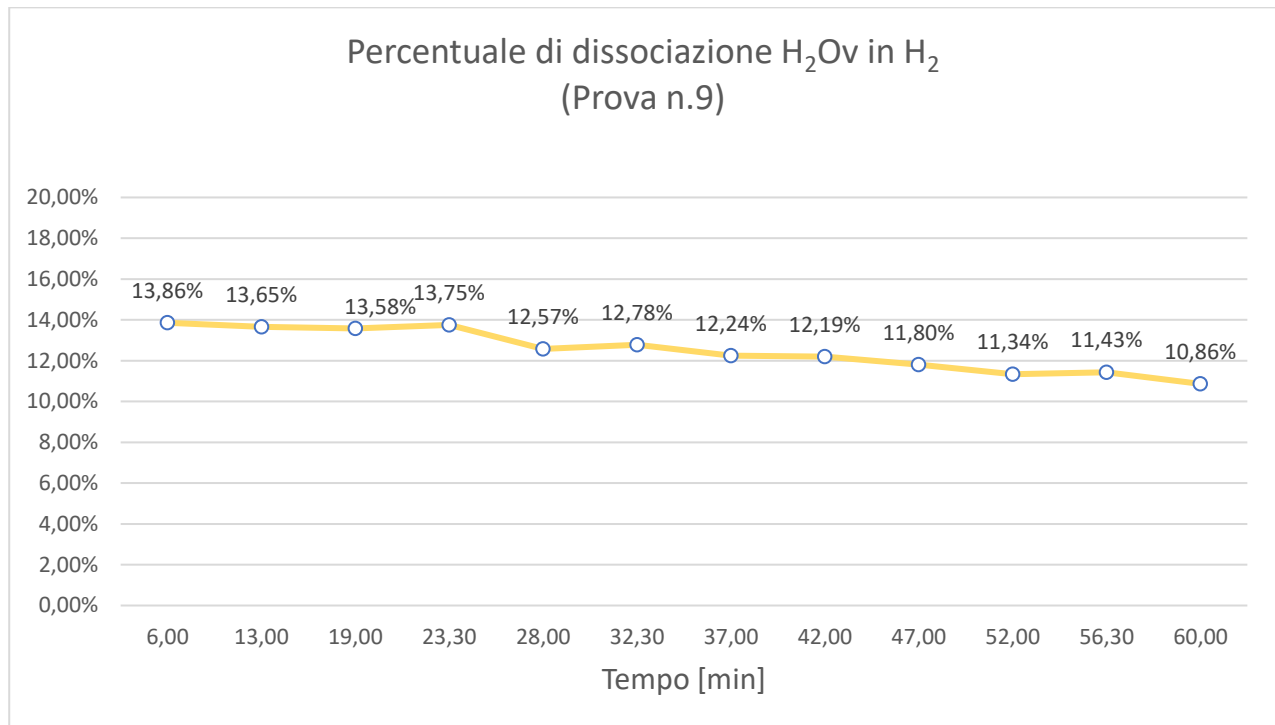


Figura 33: Percentuali di conversione dell'H₂Ov in H₂, con conseguente ossidazione del Fe, in funzione del tempo durante il test n.9

Le considerazioni avanzate richiedono ulteriori test e successive prove, tuttavia i valori mostrati in Tabelle 24 e 25 di H₂ è presumibile che possano essere ulteriormente incrementati.

4.1.3. SEWGS

L'utilizzo del syngas, prodotto da biomassa PABR, in un reattore ossidante a base di Fe, permette di migliorare la qualità e il potere calorifico del syngas, riducendo la quantità di CO₂ e aumentando le quantità di H₂ e CO. Per far ciò, si è visto nei precedenti test che è necessario apportare e miscelare vapor d'acqua al syngas. Non tutto il vapore però reagisce e perciò parte di esso, andrà a comporre il syngas finale

in uscita dal reattore Ox a base Fe. Il syngas finale avrà perciò una composizione dalla quale bisogna eliminare l'acqua e ciò potrebbe avvenire attraverso semplici sistemi già utilizzati a livello industriale (condensazione, filtri, sistemi di deumidificazione). La stima del vapor d'acqua residuale in seguito alla simulazione numerica è riportata in Tabella 26:

Tabella 26: Composizione percentuale dei syngas prodotti dal reattore di splitting con Fe con relativa percentuale di reagente in eccesso (H₂Ov).

% (v/v)	Composizione Syngas impianto reale + reattore	Composizione Syngas impianto prototipale + reattore
H ₂	15,7	9,6
O ₂	0,7	1,3
N ₂	51,3	54,3
CH ₄	3,6	1,8
CO ₂	1,7	2,7
CO	15,6	12,4
H ₂ Ov	11,5	18,0

Tuttavia, il vapore presente nel syngas potrebbe essere utilizzato come reagente in una successiva reazione di arricchimento di H₂ nel syngas: la Sorption Enhanced Water Gas Shift. I reagenti di questa reazione sono infatti H₂Ov e CO, che sono rispettivamente il reagente in eccesso e uno dei principali prodotti della reazione precedente di ossidazione del Fe catalizzatore. Aggiungendo infatti un post reattore con materiale adsorbente sarebbe possibile spingere il vapore in eccesso alla produzione di altro H₂. Per ciò che riguarda quest'ultima reazione, basandosi su Figura 7, in cui veniva illustrato il grado di conversione della CO si otterrebbe dai valori calcolati in Tabella 26, un grado di conversione a 300°C di circa il 90% per il syngas prodotto da impianto reale (R=0,7) e di oltre il 95% per il syngas prodotto dall'impianto prototipale (R=1,4). Queste sono le percentuali massime di conversione, in realtà il valore reale è presumibilmente inferiore, poiché è inevitabilmente influenzato dal tipo e dall'efficienza del catalizzatore utilizzato. Ad esempio, si riporta un interessante confronto di M.Shinde et al. [67], dove sono stati sintetizzati e confrontati vari catalizzatori Cu-Ni e Cu-Fe a base di Cerio (Figura 34). Nello specifico Figura 33 riporta le differenze tra catalizzatori con Ce sostituito chimicamente come specie ionica e catalizzatori in cui Cu-Ni e Cu-Fe sono impregnati nel substrato di base Ce. Ciò che è interessante mostrare è come l'efficienza delle rese della reazione di WGS vari, a seconda della temperatura, in funzione non solo del catalizzatore utilizzato, ma anche delle sue caratteristiche.

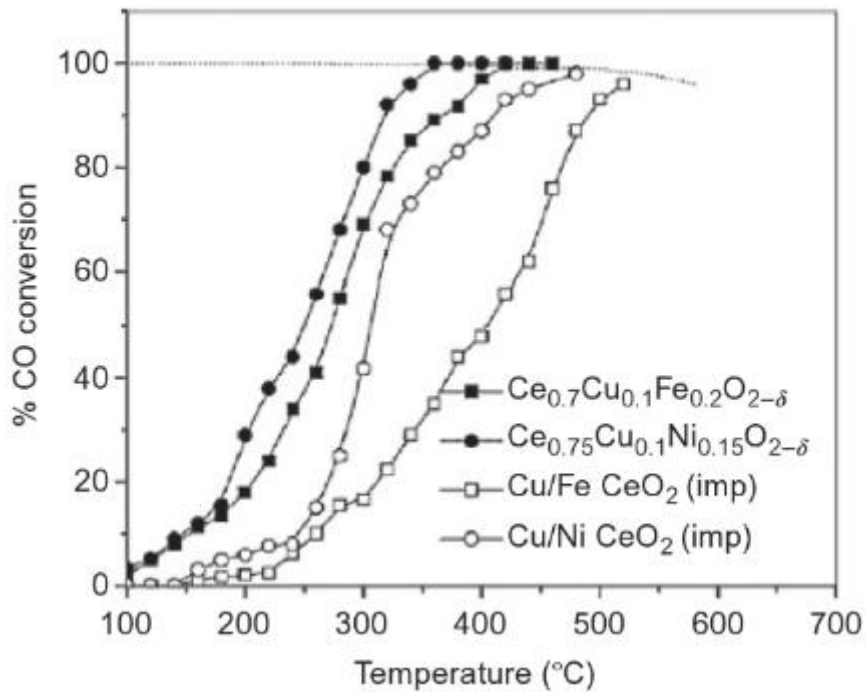


Figura 34: Differenze negli andamenti di conversione della CO in funzione della temperatura utilizzando diversi catalizzatori

Inoltre, bisogna considerare che a parità di catalizzatore utilizzato, anche le dimensioni delle particelle del catalizzatore hanno un ruolo nella resa della reazione [68], poiché ovviamente per unità di volume al diminuire delle dimensioni delle particelle aumenta l'area superficiale di contatto del catalizzatore. In generale, si può dire sulla base di un'esauritiva review di W.Gao et al. [46] che dal confronto di 28 articoli presenti in letteratura condotti utilizzando altrettanti catalizzatori, in 22 casi le rese della reazione sono oltre il 90%.

Basandosi sulla disamina dei dati osservati [46,69], una simulazione numerica dell'effetto della SEWGS sul syngas prodotto da biomassa PABR sia in scala prototipale che reale, è stata realizzata assumendo che:

- Il materiale catalizzante della WGS è un ossido o una miscela di ossidi di metallo (CuO/ZnO/Al₂O₃).
- Solo H₂Ov e CO partecipano alla reazione, mentre gli altri gas (N₂, O₂ e CH₄) sono considerati inerti e il loro contributo è stato calcolato solo per ciò che riguarda la diluizione dei reagenti in ingresso.
- È stato considerato un volume di 0,1 m³ di syngas in ingresso.
- Il materiale adsorbente è CaO, che ha un'efficienza di adsorbimento della CO₂ del 78,3% e che può essere impiegato a pressione atmosferica.

- Le costanti di equilibrio della reazione sono quelle riportate in Figura 35, in accordo con R.J. Smith et al. [70].
- I valori sono stati ottenuti tenendo in considerazione la variabilità percentuale della resa della reazione, alle temperature considerate, in funzione degli R ricavati per i syngas prodotti da impianto prototipale e reale (rispettivamente R=0,7 e R=1,4) in accordo con E. Baraj et al.[43].

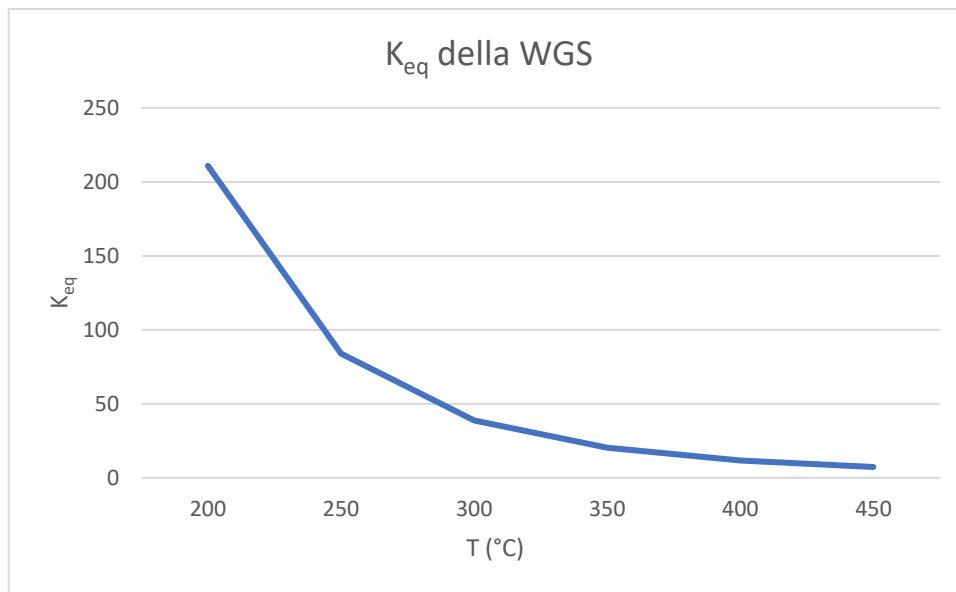


Figura 35: Variazione della Keq della reazione di Water Gas Shift in funzione della temperatura

Nello specifico i dati sono stati elaborati per tre diverse temperature operative: 300,350 e 400°C. I risultati sono riportati di seguito:

Tabella 27: Risultati della simulazione del Syngas PABR da impianto prototipale coinvolto nella reazione di SEWGS

SEWGS da Syngas prodotto da biomassa PABR in impianto prototipale				
% (v/v)	Syngas - Input	SEWGS 300°C	SEWGS 350°C	SEWGS 400°C
H ₂	9,6	19,9	19,7	19,5
O ₂	1,3	1,1	1,2	1,2
N ₂	54,3	47,8	48,7	49,7
CH ₄	1,8	1,6	1,6	1,6
CO ₂	2,7	6,5	6,4	6,3
CO	12,4	9,1	8,7	8,2
H ₂ Ov	18,0	14,0	13,7	13,4

Tabella 28: Risultati della simulazione del Syngas PABR da impianto industriale coinvolto nella reazione di SEWGS

SEWGS da Syngas prodotto da biomassa PABR in impianto industriale				
% (v/v)	Syngas - Input	SEWGS 300°C	SEWGS 350°C	SEWGS 400°C
H ₂	15,7	24,7	24,6	24,5
O ₂	0,7	0,6	0,6	0,6
N ₂	51,3	45,5	46,4	47,3
CH ₄	3,6	3,2	3,3	3,3
CO ₂	1,7	5,4	5,3	5,2
CO	15,6	12,1	11,8	11,4
H ₂ Ov	11,5	8,5	8,1	7,6

Si osserva come in entrambi i casi ci sia un notevole incremento nella concentrazione di H₂, con percentuali prossime al 25% in tutte le simulazioni prodotte con syngas PABR da impianto reale e con percentuali prossime al 20% per le altre. La CO₂ in uscita è leggermente superiore a quella in ingresso nonostante l'utilizzo di un materiale adsorbente, questo perché la CO₂ prodotta viene catturata solo in parte. Le rese di H₂ si riducono leggermente all'aumentare della temperatura alla quale le reazioni avvengono perché come osservato in Figura 35, la costante di equilibrio diminuisce all'aumentare della temperatura.

4.1.4. Criticità e Conclusioni

In questo paragrafo si è valutato l'effetto di trattamenti sequenziali basati sull'azione combinata di temperatura ed opportuni catalizzatori per condurre un upgrading del syngas prodotto dalla gassificazione di biomassa PABR sia in scala prototipale che in impianto industriale. In particolare, si è dapprima stata studiata l'ossidazione di limatura di Fe mediante un flusso di CO₂/H₂Ov all'interno di un reattore tubolare riscaldato elettricamente, valutando l'effetto della portata totale, dell'altezza del letto e del rapporto molare dei reagenti sulla produttività dei syngas. I test condotti hanno portato all'ottimizzazione dei parametri operativi del processo. I risultati ottenuti sperimentalmente, hanno costituito la base per studiare il comportamento dei reagenti ipotizzando che in ingresso al sistema fosse introdotto il syngas prodotto da biomassa PABR. L'elaborazione numerica ha portato ad un risultato che mostra discreti aumenti di idrogeno, meglio apprezzabili se si considera il syngas normalizzato rispetto all'azoto, la cui percentuale alta in ingresso è ovviamente

mantenuta in uscita dal reattore. La principale criticità della simulazione numerica condotta è che non si è potuto valutare l'effetto dell'interazione col Fe degli altri componenti del syngas. La principale interazione che comunque si può ipotizzare avvenga, basandosi sui dati di letteratura, è che il CH₄ contenuto nel syngas abbia un effetto riducente sugli ossidi del Fe e che quindi possa incidere positivamente sul processo permettendo di ritardare la disattivazione del catalizzatore (ossidazione). La reazione simulata attraverso il reattore di splitting di CO₂ e H₂Ov a base di Fe, richiede l'aggiunta di H₂Ov al sistema, che reagisce solo in parte col catalizzatore, comportando un residuo di reagente in eccesso nei prodotti in uscita al reattore. Si è perciò supposto di sfruttare le caratteristiche del syngas prodotto per condurre un processo di Sorption Enhanced Water Gas Shift. In questo caso la simulazione numerica prodotta è stata basata sui dati raccolti dalla letteratura e sugli studi della cinetica della reazione. Si sono ottenuti risultati che portano ad un ottimo incremento nella produzione di H₂, a cui però corrisponde anche un piccolo incremento della CO₂. Tuttavia, il dato riportato è riferito ad un solo ciclo di SEWGS, perciò la quantità di CO₂ potrebbe essere ulteriormente diminuita conducendo ulteriori cicli di adsorbimento. I dati prodotti sono incoraggianti e rappresentano un'ottima indagine preliminare per la conduzione di test su scala prototipale e/o industriale.

5. Conclusioni e sviluppi futuri

L'attività di ricerca condotta è stata realizzata in due fasi: La prima per la valutazione della qualità del syngas prodotto dall'impiego di biomassa proveniente da biorimedia fitoassistito (PABR) in processi di gassificazione, mentre la seconda ha permesso di valutare processi sequenziali di upgrading di tale syngas per aumentarne il contenuto di H₂. Test sul processo di gassificazione della biomassa contaminata sono stati svolti a TRL crescente, partendo da prove in scala di laboratorio (TRL 3), per poi passare a quelle in scala prototipale (TRL 4-5) e infine in scala industriale (TRL 6-7). Nei test su scala industriale il processo di gassificazione è stato condotto sia per la biomassa PABR, che per la biomassa tradizionale. L'insieme delle prove ha permesso di concludere che, sebbene la biomassa PABR abbia ovviamente concentrazioni di inquinanti e contaminanti metallici superiori rispetto a una biomassa tradizionale, i syngas prodotti sono qualitativamente comparabili senza marcate differenze discriminanti. Questo perché le specie contaminanti tendono ad accumularsi nelle ceneri durante il processo di gassificazione. Inoltre, dal confronto con la biomassa tradizionale, si è osservato anche che sebbene la biomassa PABR produca un numero superiore di composti organici mono- e

poliaromatici, che contribuiscono alla formazione del tar, la somma delle loro concentrazioni è inferiore a quella della biomassa tradizionale. La disamina dei risultati ottenuti permette di affermare che la gassificazione di potature di biomassa PABR è una tecnica di conversione energetica termochimica che valorizza questo prodotto di scarto permettendo di produrre un syngas di qualità pari a quello ottenuto da biomasse tradizionali ed inoltre consente di ridurre enormemente il volume di materiale contaminato da smaltire che è costituito solamente dalle ceneri residuali del processo. I risultati raccolti sono stati utilizzati come base per lo studio di processi di upgrading del syngas prodotto da biomassa PABR per l'aumento della concentrazione di H_2 . Per far ciò si è studiata l'applicazione di due reazioni in sequenza: lo splitting di CO_2 e H_2O in un reattore a base di catalizzatore metallico (Fe) e la reazione di Sorption Enhanced Water Gas Shift (SEWGS). Per ciò che riguarda lo splitting con catalizzatore Fe, sono stati condotti dei test preliminari per valutare l'ottimizzazione delle condizioni operative e per valutare l'influenza delle condizioni di reazione (temperatura, flusso dei reagenti, rapporto molare dei reagenti, quantità di materiale catalizzante) in condizioni di elevato grado di purezza dei reagenti, utilizzando gas tecnico (CO_2) e un generatore di vapore alimentato con acqua milliQ. I risultati ottenuti sono stati utilizzati per sviluppare una simulazione numerica che ha permesso di determinare in output i dati relativi all'upgrading del syngas PABR, inserendo come dati di input quelli ricavati dai test di gassificazione della biomassa PABR in scala prototipale e industriale. I risultati hanno mostrato un aumento della concentrazione, in percentuale di volume, di H_2 da 8,9% a 11,8% per il caso del syngas prodotto da impianto prototipale e da 16,1% al 17,7% per il caso del syngas prodotto da impianto industriale. Tali percentuali risentono fortemente della diluizione esercitata dall'alto contenuto di N_2 residuale conseguente al fatto che i processi di gassificazione sono stati condotti con aria come agente ossidante. Successivamente i dati ottenuti come output sono stati utilizzati come input in un'altra simulazione numerica per la valutazione dell'effetto del processo di SEWGS. I dati presenti in letteratura e quelli ricavati dai test precedenti, sono stati combinati per sviluppare e valutare l'arricchimento di H_2 nel syngas a seguito della SEWGS. I risultati prodotti a diverse temperature operative (300,350 e 400°C) mostrano valori di concentrazioni di H_2 , in percentuale di volume, prossime al 20% e al 25% rispettivamente nel caso di syngas prodotto da biomassa PABR in impianto prototipale e reale. I risultati di upgrading prodotti rappresentano un ottimo background per attività future permettano di interfacciare agevolmente (riducendo costi e criticità impiantistiche) il sistema di gassificazione ai reattori di splitting e di SEWGS. I risultati complessivamente ottenuti mostrano come prodotti di scarto di

biomassa ricavati da terreni in fase di bonifica, che rappresentano una problematica ambientale nello smaltimento in quanto rifiuto speciale, possono essere impiegati in sistemi di conversione termochimica con sistemi di abbattimento tradizionali. Inoltre, il syngas prodotto può essere impiegato in sistemi di ottimizzazione e *upgrading* con strategie di CCUS (Carbon Capture Utilization and Storage) al fine di ottenere un fuel con elevate concentrazioni di H₂.

6. Pubblicazioni ed atti di convegno prodotti

2019

- Gallucci F., Liberatore R., Sapegno L., Volponi E., Venturini P., Rispoli F., Paris E., Carnevale M., Colantoni A., *Influence of oxidant agent on syngas composition: Gasification of hazelnut shells through an updraft reactor*
Energies, 13 (1), art. no. 102, MDPI. DOI: 10.3390/en13010102

2020

- Borello D., De Caprariis B., Ancona V., Paris E., Plescia P., Gallucci F., *Use of an innovative TGA apparatus for sampling the emissions generated by pyrolysis of plant assisted bio-remediation biomass*
European Biomass Conference and Exhibition Proceedings, pp. 302-305.

2021

- Paris E., Gallucci F., Ancona V., Aimola G., Palma A., Vincenti B., Carnevale M., De Silvestri A., Iannitti L., Migliarese Caputi M.V., Borello D., *Pruning of biomass from plant-assisted bioremediation (PABR): Use in a gasification plant and monitoring of syngas quality*
European Biomass Conference and Exhibition Proceedings, pp. 546-548.
- Gallucci F., Paris E., Ancona V., Aimola G., Palma A., Vincenti B., Carnevale M., Borello D., *TAR and Metals Fate in Syngas Produced by Gasification of Prunings from PABR (Plant Assisted bioremediation)*
Bioresource Technology for Bioenergy, Bioproducts & Environmental Sustainability 3rd International Conference.

2022

- Gallucci F., Palma A., Vincenti B., Carnevale M., Paris E., Ancona V., Migliarese Caputi M.V., Borello D., *Fluidized bed gasification of biomass from plant assisted bioremediation (PABR): Lab-scale assessment of the effect of different catalytic bed material on emissions*
Fuel, 322, art. no. 124214, Elsevier Ltd. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.124214
- Gallucci F., Paris E., Palma A., Vincenti B., Carnevale M., Ancona V., Borello D., *Fluidized bed gasification of biomass from plant-assisted bioremediation: Fate of contaminants*
Sustainable Energy Technologies and Assessments (SETA), 53, art. no. 102458, Elsevier Ltd. DOI: 10.1016/j.seta.2022.102458
- Vincenti B., Gallucci F., Paris E., Carnevale M., Palma A., Salerno M., Cava C., Palone O., Migliarese Caputi M.V., Borello D., *Syngas Quality in Fluidized Bed Gasification of Biomass: Comparison Between Olivine and K-Feldspar as Bed Materials* - Under Review
- Palone O., Cava C., Paris E., Vincenti B., Caravelli C., Migliarese Caputi M.V., Stendardo S., Gallucci F., Borello D., *H₂/CO syngas production in a Fe based oxidizer reactor of a chemical looping cycle:experimental investigation* - Under Review

7. Bibliografia

- [1] T. Ourbak, A.K. Magnan, The Paris Agreement and climate change negotiations: Small Islands, big players, *Reg Environ Change*. 18 (2018). <https://doi.org/10.1007/s10113-017-1247-9>
- [2] <https://sdgs.un.org/goals>
- [3] https://climate.ec.europa.eu/eu-action/climate-strategies-targets/2050-long-term-strategy_it
- [4] N.K. Arora, I. Mishra, COP26: more challenges than achievements, *Environmental Sustainability*. 4 (2021). <https://doi.org/10.1007/s42398-021-00212-7>.
- [5] T. Masson-Delmotte, P. Zhai, H. Pörtner, D. Roberts, J. Skea, P. Shukla, A. Pirani, W. Moufouman-Okia, C. Pean, R. Pidcock, S. Connors, IPCC, 2018: Summary for Policymakers. In: *Global warming of 1.5 C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5 C above pre, World Meteorological Organization*. (2018).
- [6] D. Welsby, J. Price, S. Pye, P. Ekins, Unextractable fossil fuels in a 1.5 °C world, *Nature*. 597 (2021). <https://doi.org/10.1038/s41586-021-03821-8>.
- [7] Climate Action Tracker, Canada: Climate Action Tracker, Climate Action Tracker. (2019). <https://climateactiontracker.org/>
- [8] M. Ritchie, Hannah; Roser, Energy - Our World in Data, OurWorldInData.Org. (2020). <https://ourworldindata.org/energy>
- [9] N.J. Barrow, Cadmium in Soils and Plants, *Geoderma*. 96 (2000). [https://doi.org/10.1016/s0016-7061\(00\)00012-4](https://doi.org/10.1016/s0016-7061(00)00012-4).
- [10] P. Panagos, M. van Liedekerke, A. Jones, L. Montanarella, European Soil Data Centre: Response to European policy support and public data requirements, *Land Use Policy*. 29 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.landusepol.2011.07.003>.
- [11] A. Payá Pérez, N. Rodríguez Eugenio, Status of local soil contamination in Europe, JRC Technical Reports. (2018).
- [12] V. Ancona, A. Barra Caracciolo, P. Grenni, M. di Lenola, C. Campanale, A. Calabrese, V.F. Uricchio, G. Mascolo, A. Massacci, Plant-assisted bioremediation of a historically PCB and heavy metal-contaminated area in Southern Italy, *N Biotechnol*. 38 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2016.09.006>.
- [13] M. Mench, J.P. Schwitzguébel, P. Schroeder, V. Bert, S. Gawronski, S. Gupta, Assessment of successful experiments and limitations of phytotechnologies: Contaminant uptake, detoxification and sequestration, and consequences for food safety, *Environmental Science and Pollution Research*. 16 (2009). <https://doi.org/10.1007/s11356-009-0252-z>.

- [14] C. Keller, C. Ludwig, F. Davoli, J. Wochele, Thermal treatment of metal-enriched biomass produced from heavy metal phytoextraction, *Environ Sci Technol.* 39 (2005). <https://doi.org/10.1021/es0484101>.
- [15] V. Ancona, A.B. Caracciolo, C. Campanale, I. Rascio, P. Grenni, M. di Lenola, G. Bagnuolo, V.F. Uricchio, Heavy metal phytoremediation of a poplar clone in a contaminated soil in southern Italy, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology.* 95 (2020). <https://doi.org/10.1002/jctb.6145>.
- [16] M. Chalot, D. Blaudez, Y. Rogaume, A.S. Provent, C. Pascual, Fate of trace elements during the combustion of phytoremediation wood, *Environ Sci Technol.* 46 (2012). <https://doi.org/10.1021/es3017478>.
- [17] Z. al Chami, N. Amer, K. Smets, J. Yperman, R. Carleer, S. Dumontet, J. Vangronsveld, Evaluation of flash and slow pyrolysis applied on heavy metal contaminated Sorghum bicolor shoots resulting from phytoremediation, *Biomass Bioenergy.* 63 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.02.027>.
- [18] P. Giudicianni, S. Pindozi, C.M. Grottola, F. Stanzione, S. Faugno, M. Fagnano, N. Fiorentino, R. Ragucci, Pyrolysis for exploitation of biomasses selected for soil phytoremediation: Characterization of gaseous and solid products, *Waste Management.* 61 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.01.031>.
- [19] C.M. Grottola, P. Giudicianni, S. Pindozi, F. Stanzione, S. Faugno, M. Fagnano, N. Fiorentino, R. Ragucci, Steam assisted slow pyrolysis of contaminated biomasses: Effect of plant parts and process temperature on heavy metals fate, *Waste Management.* 85 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.12.028>.
- [20] V. Ancona, A. Barra Caracciolo, C. Campanale, B. de Caprariis, P. Grenni, V.F. Uricchio, D. Borello, Gasification treatment of poplar biomass produced in a contaminated area restored using plant assisted bioremediation, *J Environ Manage.* 239 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.03.038>.
- [21] D. Borello, A.M. Pantaleo, M. Caucci, B. de Caprariis, P. de Filippis, N. Shah, Modeling and experimental study of a small scale olive pomace gasifier for cogeneration: Energy and profitability analysis, *Energies (Basel).* 10 (2017). <https://doi.org/10.3390/en10121930>.
- [22] M. Kaltschmitt, D. Thrän, K.R. Smith, Renewable Energy from Biomass, in: *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, 2003. <https://doi.org/10.1016/b0-12-227410-5/00059-4>.
- [23] F.J. Liu, X.Y. Wei, M. Fan, Z.M. Zong, Separation and structural characterization of the value-added chemicals from mild degradation of lignites: A review, *Appl Energy.* 170 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.02.131>.
- [24] C.A. Díaz González, L. Pacheco Sandoval, Sustainability aspects of biomass gasification systems for small power generation, *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 134 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110180>.

- [25] X. Yan, J. Hu, Q. Zhang, S. Zhao, J. Dang, W. Wang, Chemical-looping gasification of corn straw with Fe-based oxygen carrier: Thermogravimetric analysis, *Bioresour Technol.* 303 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122904>.
- [26] F. Gallucci, R. Liberatore, L. Sapegno, E. Volponi, P. Venturini, F. Rispoli, E. Paris, M. Carnevale, A. Colantoni, Influence of oxidant agent on syngas composition: Gasification of hazelnut shells through an updraft reactor, *Energies (Basel)*. 13 (2019). <https://doi.org/10.3390/en13010102>.
- [27] C. Jiang, X. Jin, T. Xu, B. Xiao, Z. Hu, X. Wang, Biomass chemical looping gasification for syngas production using modified hematite as oxygen carriers, *J Environ Sci (China)*. 125 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jes.2021.11.028>.
- [28] M. Inayat, M. Shahbaz, S.R. Naqvi, S.A. Sulaiman, Advance strategies for tar elimination from biomass gasification techniques, *Bioenergy Resources and Technologies*, 2021. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822525-7.00010-X>.
- [29] E.J. Anthony, Oxyfuel CFBC: Status and anticipated development, *Greenhouse Gases: Science and Technology*. 3 (2013). <https://doi.org/10.1002/ghg.1324>.
- [30] M. Asadullah, Biomass gasification gas cleaning for downstream applications: A comparative critical review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 40 (2014). <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S136403211400584X>.
- [31] L. Devi, K. J. Ptasinski, F. J.J.G. Janssen, A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes, *Biomass and Bioenergy*. 24 (2003). [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(02\)00102-2](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(02)00102-2).
- [32] P. De Filippis, M. Scarsella, B. De Caprariis, R. Uccellari, Biomass Gasification Plant and Syngas Clean-up System, *Energy Procedia*. (2015) https://scholar.google.it/scholar?q=doi:10.1016/j.egypro.2015.07.318&hl=it&as_sdt=0&as_vis=1&oi=scholart.
- [33] L.F. de Diego, F. García-Labiano, P. Gayán, A. Abad, T. Mendiara, J. Adánez, M. Nacken, S. Heidenreich, Tar abatement for clean syngas production during biomass gasification in a dual fluidized bed, *Fuel Processing Technology*. 152 (2016) <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.05.042>.
- [34] L. Devi, K. Ptasinski, F. Janssen, A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes, *Biomass and Bioenergy*. 24 (2003) [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(02\)00102-2](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(02)00102-2)
- [35] Y. Jiao, Y. Zheng, M. Jaroniec, S. Z. Qiao, Design of electrocatalysts for oxygen- and hydrogen-involving energy conversion reactions, *Chemical Society Reviews*. 44 (2015). <https://doi.org/10.1039/C4CS00470A>.

- [36] M. Yue, H. Lambert, E. Pahon, R. Roche, S. Jemei, D. Hissel, Hydrogen energy systems: A critical review of technologies, applications, trends and challenges, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 146 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111180>.
- [37] G. Nicoletti, N. Arcuri, G. Nicoletti, R. Bruno, A technical and environmental comparison between hydrogen and some fossil fuels, *Energy Convers Manag.* 89 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.09.057>.
- [38] J. Chi, H. Yu, Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen production, *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis*. 39 (2018). [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(17\)62949-8](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(17)62949-8).
- [39] R. Chaubey, S. Sahu, O.O. James, S. Maity, A review on development of industrial processes and emerging techniques for production of hydrogen from renewable and sustainable sources, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 23 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.02.019>.
- [40] X. Zou, Y. Zhang, Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting, *Chem Soc Rev*. 44 (2015). <https://doi.org/10.1039/c4cs00448e>.
- [41] Y. Xu, B. Zhang, Recent Advances in Electrochemical Hydrogen Production from Water Assisted by Alternative Oxidation Reactions, *ChemElectroChem*. 6 (2019). <https://doi.org/10.1002/celec.201900675>.
- [42] L.N. Zhang, Z.L. Lang, Y.H. Wang, H.Q. Tan, H.Y. Zang, Z.H. Kang, Y.G. Li, Cable-like Ru/WNO@C nanowires for simultaneous high-efficiency hydrogen evolution and low-energy consumption chlor-alkali electrolysis, *Energy Environ Sci*. 12 (2019). <https://doi.org/10.1039/c9ee01647c>.
- [43] E. Baraj, K. Ciahotný, T. Hlinčík, The water gas shift reaction: Catalysts and reaction mechanism, *Fuel*. 288 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119817>.
- [44] C.H. Lee, K.B. Lee, Sorption-enhanced water gas shift reaction for high-purity hydrogen production: Application of a Na-Mg double salt-based sorbent and the divided section packing concept, *Appl Energy*. 205 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.07.119>.
- [45] G. Ji, J.G. Yao, P.T. Clough, J.C.D. da Costa, E.J. Anthony, P.S. Fennell, W. Wang, M. Zhao, Enhanced hydrogen production from thermochemical processes, *Energy Environ Sci*. 11 (2018). <https://doi.org/10.1039/c8ee01393d>.
- [46] W. Gao, T. Zhou, Y. Gao, Q. Wang, Enhanced water gas shift processes for carbon dioxide capture and hydrogen production, *Appl Energy*. 254 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113700>.
- [47] G. Manzolini, D. Jansen, A.D. Wright, Sorption-Enhanced Fuel Conversion, in: *Process Intensification for Sustainable Energy Conversion*, 2015. <https://doi.org/10.1002/9781118449394.ch6>.

- [48] M. Zhu, I.E. Wachs, Iron-Based Catalysts for the High-Temperature Water-Gas Shift (HT-WGS) Reaction: A Review, *ACS Catal.* 6 (2016). <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02594>.
- [49] E. Xue, M. O'Keefe, J.R.H. Ross, Water-gas shift conversion using a feed with a low steam to carbon monoxide ratio and containing sulphur, *Catal Today.* 30 (1996). [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(95\)00323-1](https://doi.org/10.1016/0920-5861(95)00323-1).
- [50] W.H. Chen, J.G. Jheng, Characterization of water gas shift reaction in association with carbon dioxide sequestration, *J Power Sources.* 172 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.07.022>.
- [51] M. Carnevale, F. Petracchini, M. Salerno, A. Colantoni, A. Tonolo, C. Drigo, E. Paris, E. Guerriero, V. Paolini, F. Gallucci, Characterization of agricultural residues: Physical and chemical analysis for energy transformations, in: *European Biomass Conference and Exhibition Proceedings*, 2019.
- [52] ECN, Phyllis2 - Database for the physico-chemical composition of (treated) lignocellulosic biomass, micro- and macroalgae, various feedstocks for biogas production and biochar, Energy Research Centre of the Netherlands. (2012) <https://phyllis.nl/>.
- [53] S. Liu, G. Wu, S.S.A. Syed-Hassan, B. Li, X. Hu, J. Zhou, Y. Huang, S. Zhang, H. Zhang, Catalytic pyrolysis of pine wood over char-supported Fe: Bio-oil upgrading and catalyst regeneration by CO₂/H₂O, *Fuel.* 307 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121778>.
- [54] F. Gallucci, A. Palma, B. Vincenti, M. Carnevale, E. Paris, V. Ancona, M.V. Migliarese Caputi, D. Borello, Fluidized bed gasification of biomass from plant assisted bioremediation (PABR): Lab-scale assessment of the effect of different catalytic bed material on emissions, *Fuel.* 322 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124214>
- [55] A. di Carlo, D. Borello, M. Sisinni, E. Savuto, P. Venturini, E. Bocci, K. Kuramoto, Reforming of tar contained in a raw fuel gas from biomass gasification using nickel-mayenite catalyst, *Int J Hydrogen Energy.* 40 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.05.128>.
- [56] A.M. Mauerhofer, F. Benedikt, J.C. Schmid, J. Fuchs, S. Müller, H. Hofbauer, Influence of different bed material mixtures on dual fluidized bed steam gasification, *Energy.* 157 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.05.158>.
- [57] R.A. Arnold, J.M. Hill, Catalysts for gasification: A review, *Sustain Energy Fuels.* 3 (2019). <https://doi.org/10.1039/c8se00614h>.
- [58] M. Kuba, N. Skoglund, M. Öhman, H. Hofbauer, A review on bed material particle layer formation and its positive influence on the performance of thermo-chemical biomass conversion in fluidized beds, *Fuel.* 291 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120214>.
- [59] F. Gallucci, A. Palma, B. Vincenti, M. Carnevale, E. Paris, V. Ancona, M.V. Migliarese Caputi, D. Borello, Fluidized bed gasification of biomass from plant assisted bioremediation (PABR): Lab-scale assessment of the effect of different catalytic bed material on emissions, *Fuel.* 322 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124214>

- [60] A. Raheem, Q. He, F.H. Mangi, C. Areeprasert, L. Ding, G. Yu, Roles of Heavy Metals during Pyrolysis and Gasification of Metal-Contaminated Waste Biomass: A Review, *Energy and Fuels*. 36 (2022). <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c04051>.
- [61] X. Cui, Y. Shen, Q. Yang, S. Kawi, Z. He, X. Yang, C.H. Wang, Simultaneous syngas and biochar production during heavy metal separation from Cd/Zn hyperaccumulator (*Sedum alfredii*) by gasification, *Chemical Engineering Journal*. 347 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.133>.
- [62] Lord Famiyeh, K. Chen, J. Xu, Y. Sun, Q. Guo, C. Wang, J. Lv, Y.T. Tang, H. Yu, C. Snape, J. He, A review on analysis methods, source identification, and cancer risk evaluation of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons, *Science of the Total Environment*. 789 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147741>.
- [63] K.H. Kim, S.A. Jahan, E. Kabir, R.J.C. Brown, A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects, *Environ Int*. 60 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.07.019>.
- [64] E. Guerriero, M. Bianchini, P.F. Gigliucci, A. Guarnieri, S. Mosca, G. Rossetti, M. Varde, M. Rotatori, Influence of process changes on PCDD/Fs produced in an iron ore sintering plant, *Environ Eng Sci*. 26 (2009). <https://doi.org/10.1089/ees.2007.0053>.
- [65] S. Abuelgasim, W. Wang, A. Abdalazeez, A brief review for chemical looping combustion as a promising CO₂ capture technology: Fundamentals and progress, *Science of the Total Environment*. 764 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142892>.
- [66] R.C. Stehle, M.M. Bobek, D.W. Hahn, Iron oxidation kinetics for H₂ and CO production via chemical looping, *Int J Hydrogen Energy*. 40 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.11.035>.
- [67] V.M. Shinde, G. Madras, Water gas shift reaction over multi-component ceria catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*. 123–124 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.007>
- [68] S.F. Tikhov, T.P. Minyukova, S.I. Reshetnikov, K.R. Valeev, N.V. Vernikovskaya, A.N. Salanov, S.V. Cherepanova, V.A. Sadykov, Particularities of low-temperature WGS over ceramometal and oxide catalysts: Effect of catalyst particle size, *Chemical Engineering Journal*. 374 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.089>.
- [69] Y. Liu, Z. Li, L. Xu, N. Cai, Effect of Sorbent Type on the Sorption Enhanced Water Gas Shift Process in a Fluidized Bed Reactor, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 37 (2012). DOI: 10.1021/ie301100y
- [70] R.J. Smith Byron, M. Loganathan, S. M. Shekhar, A Review of the Water Gas Shift Reaction Kinetics, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. 8 (2010). <https://doi.org/10.2202/1542-6580.2238>