



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia
e lo sviluppo economico sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Studio sperimentale delle proprietà catalitiche dell'olivina in un
gassificatore a letto fluidizzato: influenza del trattamento termico

O.D. Beltramba, K. Gallucci, P. U. Foscolo



UNIVERSITA' DEGLI STUDI
DELL'AQUILA

Report RdS/2012/186

STUDIO SPERIMENTALE DELLE PROPRIETÀ CATALITICHE DELL'OLIVINA IN UN GASSIFICATORE A LETTO FLUIDIZZATO: INFLUENZA DEL TRATTAMENTO TERMICO.

O.D. Beltramba, K. Gallucci, P. U. Foscolo (Università degli Studi dell'Aquila)

Settembre 2012

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Studi sull'utilizzo pulito dei combustibili fossili e cattura e sequestro della CO₂

Responsabile del Progetto: Stefano Giammartini, ENEA

Si ringrazia la ditta Minerali Industriali S.p.A. (Sede di Masserano) per la fornitura del campione di olivina

Indice

Sommario	4
<i>Introduzione</i>	5
<i>Minerali</i>	5
<i>Rocce calcinate</i>	6
<i>Olivina</i>	7
<i>Minerali argillosi</i>	7
<i>Minerali di ferro</i>	9
Olivina naturale: proprietà	9
<i>Struttura cristallina</i>	10
<i>Composizione chimica</i>	11
Olivina calcinata: proprietà	12
Materiali e metodi	13
<i>Preparazione della biomassa</i>	14
<i>Preparazione dell'olivina</i>	15
L'impianto pilota di gassificazione	18
<i>Piano sperimentale</i>	23
Discussione dei risultati	25
<i>Caratterizzazione XRD dell'olivina naturale e trattata termicamente</i>	29
<i>Analisi del tar mediante HPLC/UV</i>	30
Conclusioni	31
Riferimenti bibliografici	32
Appendice	34

Sommario

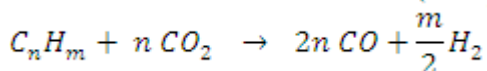
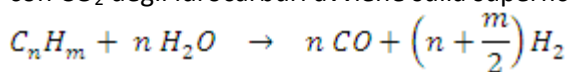
Il presente lavoro si inserisce nell'ambito dell'attività di ricerca proposta e diretta dall'ENEA in collaborazione con l'Università degli Studi dell'Aquila, Dipartimento di Chimica, Ingegneria Chimica e Materiali, e finanziata dal Ministero dello Sviluppo Economico, dal titolo "Studi e sperimentazioni sulla tecnologia impiantistica ZECOMIX per la produzione di elettricità e idrogeno da syngas da carbone e supporto alla messa a punto dell'impianto", nell'ambito dell'Accordo di Programma MiSE – ENEA, stipulato in data 2 agosto 2010, sulla "Ricerca di Sistema Elettrico". Tale progetto di ricerca ha l'obiettivo di acquisire informazioni dirette sulla fattibilità tecnologica del processo di gassificazione del carbone, attraverso una sperimentazione condotta sull'impianto ZECOMIX (Zero Emission Coal Mixed Technology) che costituisce una nuova tecnologia per la produzione combinata di H₂ ed energia elettrica da carbone/biomassa, caratterizzata da un'elevata efficienza ed emissioni nulle, e che, integrando i processi di gassificazione del carbone (idrogassificazione) e di cattura della CO₂ ad alta temperatura con ossidi solidi, genera un syngas contenente idrogeno e vapore già desolfurato e pulito da inviare in turbina. Si tratta quindi di una facility molto flessibile, progettata per attività sperimentali e per lo sviluppo di sistemi di simulazione. L'impianto ZECOMIX prevede l'utilizzo prevalentemente olivina nel reattore di gassificazione del carbone e dolomite nel reattore di decarbonatazione del gas di sintesi prodotto a seguito della gassificazione del carbone. Come è noto in letteratura e ampiamente dimostrato a livello sperimentale e industriale, l'olivina, silicato doppio di magnesio e ferro, costituisce un ottimo catalizzatore primario delle reazioni di gassificazione, adatto in particolare per l'utilizzo nel gassificatore a letto fluido a causa delle ottime proprietà di resistenza meccanica all'abrasione, basso costo e perfetta compatibilità ambientale per quanto riguarda lo smaltimento delle ceneri. Le proprietà catalitiche dell'olivina sono legate essenzialmente alla presenza del ferro, che pertanto non deve essere completamente inglobato nella struttura cristallina, ma almeno parzialmente presente in forma libera nei diversi gradi di ossidazione. Questa estrazione del ferro si ottiene mediante un trattamento termico preliminare: in mancanza di esso le proprietà catalitiche sono assenti, e ciò ha creato in passato numerose discussioni scientifiche sull'attività catalitica di questa sostanza minerale nei confronti della gassificazione. Risulta, pertanto, importante verificare sperimentalmente a livello di laboratorio l'attività catalitica posseduta dai campioni dell'olivina forniti dalla ditta Minerali Industriali S.p.A. (Sede di Masserano) che l'ENEA intende utilizzare nell'impianto pilota e l'eventuale necessità ed efficacia di trattamenti termici preventivi. Per fare ciò, sono state condotte alcune prove sperimentali sull'impianto di gassificazione all'interno del laboratorio "Energia e Ambiente" della Facoltà di Agraria dell'Università degli Studi di Teramo, in un reattore a letto fluido bollente di 0,1 m di diametro interno. L'obiettivo del presente lavoro è quello quindi di fornire una caratterizzazione sperimentale dell'olivina, valutando le performance del reforming primario del tar, in relazione alle condizioni operative adottate e al trattamento termico condotto su questo catalizzatore naturale.

Introduzione

Dalla metà degli anni '80 del secolo scorso, c'è stato un crescente interesse per l'introduzione di catalizzatori per la gassificazione. I progressi in questo settore sono legati alla necessità di produrre un gas pulito, dal momento che la rimozione del tar e la riduzione del contenuto di metano aumenta la redditività economica del processo. La ricerca di un catalizzatore è anche legato alla progettazione del reattore e al tipo di combustibile alimentato. Tuttavia, i criteri per la selezione e la scelta del catalizzatore rimangono fondamentalmente gli stessi:

- Efficacia nella rimozione del tar,
- Promozione del *reforming* degli idrocarburi,
- Controllo del rapporto CO/H₂,
- Resistenza alla disattivazione, allo sporcamento e alla sinterizzazione,
- Facile rigenerabilità,
- Resistenza meccanica,
- Economicità.

Un catalizzatore per il reforming dei composti organici condensabili e del metano promette di aumentare l'efficienza complessiva della conversione di circa il 10 %. Riguardo alla gassificazione in aria, gli studi condotti indicano che l'uso di catalizzatori conduce ad un minor consumo di ossigeno, ad un maggiore recupero di calore e a livelli di conversione più elevati rispetto ai processi basati sulla tecnologia non catalitica (Lindman, 1981). La decomposizione catalitica delle reazioni di idrocarburi è già nota per la depurazione dei gas caldi. Dopo la purificazione e la regolazione della composizione dei prodotti gassosi, i gas caldi vengono purificati facendoli passare su di un catalizzatore solido in un letto fluido o fisso in condizioni di temperatura e pressione analoghi a quelli di gassificazione. Lo *steam reforming* e il *reforming* con CO₂ degli idrocarburi avviene sulla superficie del catalizzatore secondo le reazioni:



Si può verificare anche il cracking termico degli idrocarburi, tuttavia, questa reazione è di scarso interesse perché richiede temperature superiori a 1100 °C e porta alla formazione di fuliggine (Tabella 1). Tra i catalizzatori attivi nelle reazioni di *reforming* del tar, si possono citare gli ossidi alcalini ed non metallici e gli ossidi di metallo supportati. Questi possono essere usati come catalizzatori primari (nel reattore di gassificatore) o secondari (reattore di purificazione).

Tabella 1 Principali reazioni di reforming e di cracking del tar

Steam reforming	$C_n H_m + n H_2 O \rightarrow n CO + \left(n + \frac{m}{2}\right) H_2$
Dry reforming	$C_n H_m + n CO_2 \rightarrow 2n CO + \frac{m}{2} H_2$
Thermal Cracking	$C_n H_m \rightarrow C + C_x H_y + gas$
Hydrocracking	$C_n H_m + x H_2 \rightarrow CO + H_2 + CH_4 + \dots + coke$
Water – Gas Shift	$CO_{(g)} + H_2 O_{(g)} \rightarrow CO_2_{(g)} + H_2_{(g)}$

Minerali

I minerali possono essere descritti come solidi omogenei che presentano una precisa, ma in genere non fissa, composizione chimica e una disposizione atomica ordinata (Klein & Hurlburt, 1993).. I catalizzatori

appartenenti a questa classe possono essere utilizzati al naturale o dopo aver subito un trattamento termico. In generale, i minerali sono relativamente a buon mercato rispetto ai catalizzatori di sintesi. Di seguito sono descritti i principali minerali utilizzati nel reforming catalitico del tar.

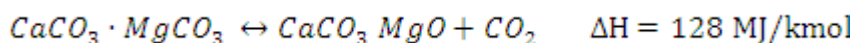
Rocce calcinate

Le rocce calcinate sono costituite da ossidi di metalli alcalino – terrosi (CaO, MgO) che appartengono al secondo gruppo della tavola periodica (berillio, magnesio, calcio, stronzio, bario, radio) e comprendono generalmente calcite, magnesite e dolomite calcinata. Simmel ha classificato tali catalizzatori secondo il rapporto CaO/MgO, come indicato in Tabella 2 (Simmell e al., 1992). Le forme non calcinate di tali materiali sono chiamate rispettivamente calcare (CaCO₃), carbonato di magnesio (MgCO₃) e dolomite (CaCO₃ MgCO₃).

Tabella 2 Classificazione delle rocce sulla base del rapporto CaO/MgO. (Simmell, 1992)

	CaO/MgO
Calcare (CaCO ₃)	> 50
Carbonato di magnesio (MgCO ₃)	4 – 50
Dolomite calcinata (CaCO ₃ MgO)	1,5 – 4
Dolomite (CaCO ₃ MgCO ₃)	1,5

Questi materiali mostrano un'attività catalitica nella riduzione tar quando vengono calcinati. La calcinazione è un trattamento termico che causa la perdita di anidride carbonica contenuta nel minerale quando questo viene riscaldato.



L'attività catalitica delle rocce calcinate è legata a diversi fattori come la dimensione dei pori, l'area superficiale e il contenuto di metalli alcalini (K, Na). Questi ultimi potrebbero fungere da promotori per migliorare la reazione di gassificazione degli intermedi carboniosi depositati sulla superficie del catalizzatore. L'attività di queste rocce può essere migliorata aumentando il rapporto Ca/Mg, diminuendo la granulometria, e aumentando il contenuto attivo di metallo come il ferro (Simmell, 1992). I fattori che causano la disattivazione catalitica delle rocce calcinate sono legati alla formazione di coke e alla pressione parziale di CO₂. La formazione di coke provoca la disattivazione delle rocce calcinate, per "pore mouth blockage" (Delgado e al., 1996). La pressione parziale di CO₂ provoca invece la disattivazione del catalizzatore quando il suo valore è superiore al valore della pressione parziale di equilibrio della CO₂ alla temperatura di calcinazione. In questo caso infatti, la reazione di calcinazione non può avere luogo. (Simmell, 1995). Gli ossidi di metalli alcalini promuovono la gassificazione, sebbene non costituiscano dei veri e propri catalizzatori delle reazioni di reforming del tar. I sali alcalini vengono mescolati direttamente con la biomassa introdotta nel reattore. Gli studi condotti sulla pirolisi della cellulosa e della biomassa hanno mostrato come tali ossidi di metalli alcalini favoriscano la formazione di char durante la conversione termochimica. Una conversione più bassa del char aumenta la percentuale di cenere. Il fatto che gli ossidi alcalini siano difficili da recuperare per una rigenerazione, ne implica una scarsa attrattiva per l'applicazione commerciale. (Antal e al., 1995; Ravvendran e al., 1995; Richards e al., 1991). Tra le rocce calcinate, la dolomite è molto interessante perché molto economica e con la capacità di riduzione del tar significativa (Aznar e al., 1996). La dolomite è un minerale di magnesio e calcio di formula generale MgCO₃·CaCO₃ utilizzato per la produzione di magnesio per riduzione termica. La sua composizione varia a seconda della

sua origine, ma la dolomite contiene in genere il 30 % in peso di CaO, il 21 % in peso di MgO e il 45 % in peso di CO₂ e tracce di SiO₂, Fe₂O₃ e Al₂O₃.

La dolomite non è realmente attiva per la riduzione di tar, se non preventivamente calcinata. La calcinazione infatti, porta alla decomposizione del carbonato, permettendo l'ottenimento di un ossido MgO – CaO con eliminazione di CO₂. L'efficacia della dolomite è legata alla formazione di ossidi misti e al limitato impiego ad alte temperature (800 – 900 °C). La dolomite calcinata perde anche la sua attività se la pressione parziale di CO₂ nel reattore è maggiore della pressione di decomposizione della dolomite. Questo è da tenere in considerazione se la gassificazione viene condotta sotto pressione. In questo caso, per mantenere l'attività di dolomite, la temperatura del processo deve essere aumentata. La calcinazione induce anche una riduzione della superficie del minerale rendendolo fragile. L'infragilimento e la formazione di piccole particelle rendono difficile il suo utilizzo in reattori a letto fluido.

Olivina

L'olivina rappresenta un'alternativa alla dolomite. Questo minerale, molto abbondante nella crosta terrestre, contiene ossido di magnesio, ossido di ferro e silicio (Tabella 3). La sua formula generale è (Mg_{1-x}Fe_x)₂ SiO₄, con un contenuto di ferro (x) che può variare a seconda della sua provenienza, ma resta praticamente vicino a 0,1 per la maggior parte delle olivine.

Tabella 3. Composizione chimica tipica di un minerale di olivina. (Rapagnà, 2000)

Componente	% wt
MgO	48,5 – 50
SiO ₂	41,5 – 42,5
Fe ₂ O ₃	6,8 – 7,3
Al ₂ O ₃	0,4 – 0,5
NiO	0,3 – 0,35
Cr ₂ O ₃	0,2 – 0,3
CaO	0,05 – 0,10
MnO	0,05 – 0,10

L'olivina è stata riconosciuta come il materiale più promettente per il cracking del tar nel letto fluido. L'olivina, la cui durezza è paragonabile a quella della sabbia, è più resistente all'attrito rispetto alla dolomite e conduce a buone prestazioni nell'eliminazione del tar con un'attività paragonabile a quella della dolomite calcinata nei processi di gassificazione (Tabella 4). L'olivina sembra quindi essere un buon compromesso tra la sabbia (per la durezza) e la dolomite (per l'attività). Gli stessi autori hanno riportato una diminuzione del contenuto di tar superiore al 90 % passando da 43 g / Nm³ di gas secco per la sabbia a solo il 2,4 g / Nm³ di gas secco per l'olivina. L'olivina è un interessante catalizzatore di reforming del tar da usarsi come metodo primario nei gassificatori a letto fluido. C'è ancora incertezza circa il suo utilizzo futuro: sebbene infatti l'attività dell'olivina è stata dimostrata, il meccanismo di reazione catalitica del tar in presenza di olivina non è stato attualmente ben compreso. (Rapagnà e al., 2000).

Minerali argillosi

I minerali argillosi più comuni appartengono ai gruppi della caolinite e della montmorillonite, le cui composizioni sono riportate in Tabella 5 (Wen e al., 1984) L'attività catalitica di riduzione del tar dei minerali delle argille è influenzata dal diametro efficace dei pori, dalla superficie interna e dal numero dei

siti acidi presenti nel minerale. Questi materiali migliorano la reazione di cracking del tar mentre presentano uno scarso effetto sulle altre reazioni in fase gassosa (Simmell e al., 1990). In particolare, si evidenzia un aumento dell'attività catalitica per un diametro dei pori maggiore di 0,7 nm, all'aumentare della superficie interna e del numero di siti acidi. La maggior parte di questi siti tuttavia sono situati in zone inaccessibili, portando così a una bassa acidità del materiale. Per temperature superiori agli 850 °C, si perde l'attività catalitica e i minerali di argilla si comportano come materiali inerti (Adjave, 1995).

Tabella 4. Confronto tra diversi materiali utilizzati come additivi al letto fluido (vapore/biomassa = 1; T = 770 °C, t = 1 h). (Rapagnà e al., 2000)

Materiale del letto fluido	Sabbia	Dolomite CaMg(CO ₃) ₂	Olivina (Mg, Fe) ₂ SiO ₄
Nm ³ dry gas/kg biomassa daf	1,1	1,9	1,7
H ₂ % vol	43,6	55,5	52,2
CO % vol	33,2	24,0	23,0
CO ₂ % vol	11,7	14,1	16,9
CH ₄ % vol	11,5	6,4	7,9
χ _{H₂O} (%)	6	39	27
tar (g/Nm ³ dry gas)	43	0,6	2,4
char (g/kg biomassa)	102	30	36

I vantaggi dei minerali argillosi è che sono relativamente economici e non hanno problemi di smaltimento mentre i principali svantaggi sono le attività più basse rispetto a dolomite e catalizzatori a base di nichel e il fatto che la maggior parte delle argille naturali non sopravvive alle alte temperature (800 – 850 °C) necessarie per la riduzione del tar, poiché perdono la loro struttura porosa.

Tabella 5. Composizione tipica di due minerali argillosi. (Wen, 1984)

ossidi	caolinite	montmorillonite
SiO ₂	45,20	53,20
Al ₂ O ₃	37,02	16,19
Fe ₂ O ₃	0,27	4,13
FeO	0,06	–
MgO	0,47	4,12
CaO	0,52	2,18
K ₂ O	0,49	0,16
Na ₂ O	0,36	0,17
TiO ₂	1,26	0,20
H ₂ O	14,82	23,15
totale	100	100

Minerali di ferro

I minerali che contengono quantità apprezzabili di ferro possono essere raggruppati secondo la loro composizione chimica in ossidi, carbonati, solfuri e silicati. La Tabella 12 elenca i principali minerali di ferro comunemente utilizzati nella sua estrazione (Lankford, 1985):

Tabella 6. Principali minerali di ferro. (Lankford, 1985)

Minerale	numero CAS	formula chimica	% wt Fe
ematite	1309-37-1	Fe ₂ O ₃	69,94
magnetite	1309-38-2	Fe ₃ O ₄	72,36
Goethite	1310-14-1	HFeO ₂	62,85
Siderite	14476-16-5	FeCO ₃	48,20
Ilmenite	12168-52-4	FeTiO ₃	36,80
Pirite	1309-36-0	FeS ₂	46,55

Il ferro metallico (forma ridotta) catalizza le reazioni di reforming del tar in modo più attivo rispetto ai suoi ossidi, tuttavia esso è rapidamente disattivato in assenza di idrogeno a causa della deposizione del coke. L'attività catalitica risulta essere inferiore rispetto a quella della dolomite, sebbene il ferro metallico presenta un'elevata selettività per la reazione di cracking del benzene e di metanazione (Tamhankar e al., 1985). La presenza di ossidi di ferro inoltre, riduce la formazione di tar nella zona di devolatilizzazione aumentando la resa in metano. In questo caso l'ematite presenta un potere catalitico maggiore rispetto alla magnetite. (Cypers e al., 1980)

Olivina naturale: proprietà

L'olivina è una soluzione solida la cui composizione varia tra Mg₂SiO₄ (forsterite) e Fe₂SiO₄ (fayalite). Questo materiale, si trova principalmente in rocce ignee. Il suo alto punto di fusione (compreso tra i 1205 °C per la fayalite e 1890 °C per la forsterite) fa dell'olivina ricca in Mg un materiale refrattario utilizzato nell'industria ceramica e metallurgica. L'olivina ha una elevata durezza, paragonabile a quella di silice (Tabella 8), che fornisce una buona resistenza all'abrasione:

Tabella 8 Durezza di differenti materiali. (CRC Handbook of Chemistry and Physics, 2000)

materiale	formula chimica	durezza (Mohs)
dolomite	CaMg(CO ₃) ₂	3,5
olivina	(Mg,Fe) ₂ SiO ₄	6,5 – 7
quarzo	SiO ₂	7
carburo di silicio	SiC	9,3
diamante	C	10

L'olivina naturale presenta molti vantaggi se utilizzata come catalizzatore primario di reforming del tar nei processi di gassificazione in letto fluido.

- Buona attività catalitica di gassificazione e reforming.
- Durezza e resistenza all'attrito (letto fluido).
- Stabilità termica e resistenza alle alte temperature.
- Minore formazione di depositi carboniosi.
- Basso costo.

Struttura cristallina

L'olivina e i composti da essa derivati hanno formula generale M_2SiO_4 dove M è un generico metallo bivalente (Mg, Fe, Mn, Ni) o una miscela di questi. L'olivina cristallizza nel sistema orto rombico. Si tratta di un orto silicato formato da tetraedri di SiO_4^{4-} , in cui gli ioni di ossigeno formano una cella cristallografica esagonale compatta. La struttura ideale, con gli atomi di ossigeno posizionati in una struttura esagonale compatta è mostrata in Figura 1.

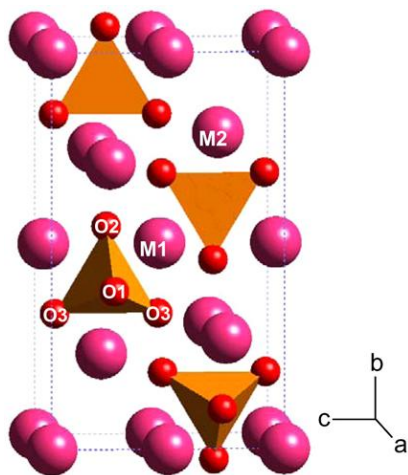


Figura 1 Sistema ortorombico caratteristico dell'olivina

I cationi occupano due siti M1 ed M2 cristallograficamente distinti, con distanze interatomiche M – O diverse ($d_{M1-O} = 2,095 \text{ \AA}$; $d_{M2-O} = 2,131 \text{ \AA}$). M1 occupa il più piccolo degli ottaedri distorti, mentre M2 il più voluminoso (Figura 2).

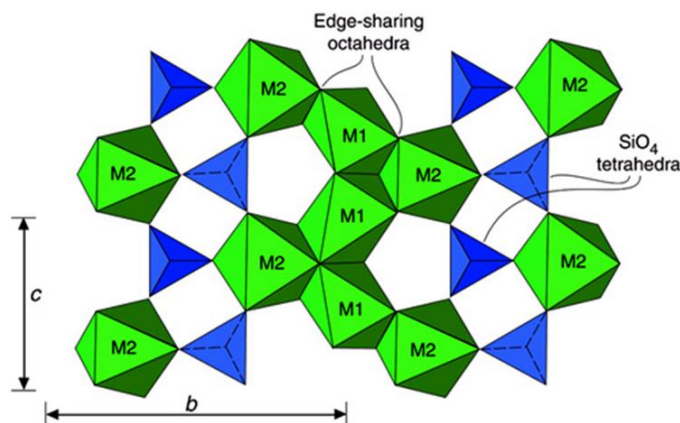


Figura 2 Struttura cristallina dell'olivina

I Siti M1 e M2 si trovano su due livelli separati, paralleli al piano (010). Il confronto dei parametri di cella elementare (Tabella 2) mostra che essi aumentano all'aumentare del raggio ionico del catione: quello del Mg^{2+} in coordinazione ottaedrica è 0,65 Å e quello del Fe^{2+} di 0,77 Å. (Wells, 1962)

Tabella 9 Parametri di maglia dell'olivina ($Mg_{1-x}Fe_x$) $2SiO_4$ per $x = 1$ (forsterite) e $x = 0$ (fayalite). (Wells, 1962)

formula	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
Forsterite Mg_2SiO_4	5,9817(5)	10,1978(8)	4,7553(3)	290,07
Fayalite Fe_2SiO_4	6,0870	10,4790	4,8200	307,45

Composizione chimica

La tipica composizione dell'olivina, che può essere ottenuta mediante assorbimento atomico, è indicata nella Tabella 10 (Veremeichik e al., 2003):

Tabella 10. Analisi chimica tipica dell'olivina. (Veremeichik e al., 2003)

elemento	Mg	Si	Fe	Ni	Ca	Al	Cr
% wt	30,5	19,6	7,1	0,19	0,20	0,07	0,08

Un'analisi chimica (composizione nominale) permette di scrivere la seguente formula chimica generale: $(Mg_{0,9}Fe_{0,1})_2SiO_4$. Occorre tenere presente tuttavia, che tale formula è approssimata, non tenendo conto degli altri elementi minori presenti, come Ni, Ca, Al, Cr. Le proprietà fisiche dell'olivina sono mostrate nella Tabella 11. La superficie specifica è molto piccola ($< 1 m^2/g$) per cui l'olivina può essere considerata come un solido non poroso. Come indicato nella Tabella 10, l'olivina naturale contiene circa il 7% in peso di ferro. Studi precedentemente svolti hanno mostrato l'importanza della presenza di ferro nel miglioramento della stabilità del catalizzatore, in particolare limitando il deposito di carbonio (Provendier, 1999). Inoltre, il ferro è noto per essere un catalizzatore per la reazione inversa di *Water Gas Shift*, e la presenza di ferro nell'olivina potrebbe aumentare la selettività verso l'idrogeno dei sistemi catalitici Ni / Olivina.

Tabella 3. Proprietà fisiche tipiche dell'olivina. (Veremeichik e al., 2003)

densità apparente	1770 – 1400 kg/m ³
densità reale	3025 kg/m ³
durezza (Mohs)	6,5 – 7
punto di fusione	1760 °C
pH	8,9 – 9,5
diámetro dei grani	400 – 600 μm
superficie specifica	$< 1 m^2/g$

In effetti, analisi più approfondite hanno mostrato che nell'olivina, il ferro è presente in due forme: ferro (II) all'interno della struttura dell'olivina e ferro (III) al di fuori. Il ferro(III) si trova sotto forma di ossidi e viene detto ferro libero. Lo studio dell'evoluzione del ferro presente nella struttura dell'olivina sia sotto forma di ossidi ad alta temperatura o sotto condizioni ossidanti o riducenti è essenziale per l'utilizzo dell'olivina come supporto catalitico.

Olivina calcinata: proprietà

Diversi autori (Nitzan, 1974; Koltermann, 1962; Champness, 1970) hanno dimostrato che la calcinazione in atmosfera ossidante di olivina contenente del ferro, porta all'ossidazione del Fe^{2+} , interno alla struttura cristallina, a Fe^{3+} , che viene liberato. Il risultato è la formazione di ossidi di ferro (III) chiamato "libero" (ematite, magnetite, maghemite, magnesioferrite), SiO_2 (biossido di silicio o cristobalite), MgO e enstatite ($MgSiO_3$). L'esatta composizione della miscela dipende dal rapporto Fe/Mg presente nel minerale di olivina, dalla temperatura di calcinazione e dalla durata. Gli ossidi di ferro formati possono portare alla formazione di ferro metallico in atmosfera riduttiva. Tali fasi metalliche presenti possono essere studiate mediante diffrazione di raggi X (XRD), microscopia elettronica a scansione (SEM) e spettroscopia Mössbauer. Per la soluzione solida $(Mg_{1-x}Fe_x)_2SiO_4$, i parametri reticolari e volume di cella (V_{cella}) variano linearmente con il valore di x, come indicato nella relazione empirica determinata da Schwab e Küstner (Schwab e Küstner, 1977), che obbedisce alla legge di Vègard:

$$V_{cella}(\text{Å}^3) = 17,376 \cdot x + 290,07$$

Come mostrato in precedenza, il raggio ionico del Fe^{2+} è maggiore di quello del Mg^{2+} , e il volume di cella aumenta con la x. I parametri reticolari dell'olivina naturale e calcinata a diverse temperature (Tabella 12) possono essere calcolati impostando le celle della forsterite e della fayalite come riferimento.

Tabella 12. Parametri di cella di forsterite, fayalite e olivina naturale e calcinata a differenti temperature. (Swierczynski, 2004)

sistema	Temperatura di calcinazione (°C)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V(Å ³)
Mg_2SiO_4	-	5,9817(5)	10,1978(8)	4,7553(3)	290,07
Fe_2SiO_4	-	6,0870	10,4790	4,8200	307,45
	naturale	5,988(3)	10,21(6)	4,758(4)	291,11
	400	5,985(9)	10,21(8)	4,759(7)	291,13
olivina	1100	5,983(5)	10,20(5)	4,754(0)	290,29
	1200	5,980(5)	10,20(0)	4,754(8)	290,32
	1400	5,983(1)	10,20(4)	4,576(9)	290,42

L'olivina naturale e calcinata a 400 °C hanno lo stesso volume di cella. L'aumento della temperatura di calcinazione a 1100 °C e 1200 °C porta ad una contrazione del reticolo cristallino, conseguenza del rilascio del ferro dalla struttura dell'olivina.

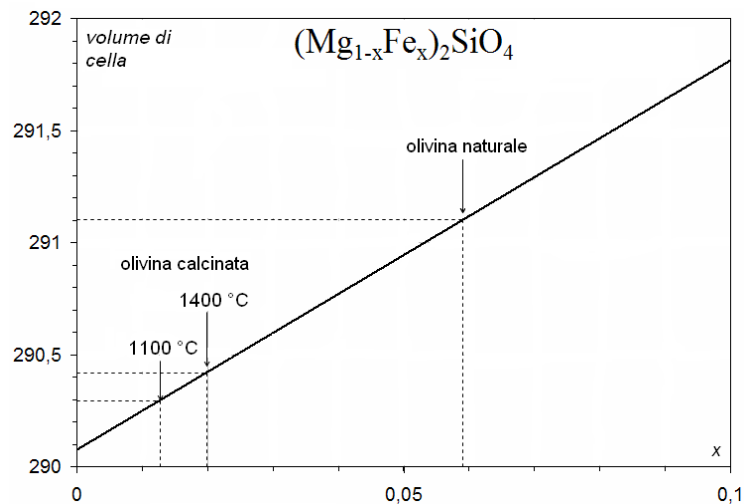


Figura 3 Variazione del volume di cella del $(Mg_{1-x}Fe_x)_2SiO_4$ in funzione del valore di x . La retta rappresenta i valori sperimentali forniti da Schwab e Küstner. (Schwab & Küstner, 1977)

L'aumento della temperatura di calcinazione da 1100 °C a 1400 °C porta ad un aumento molto piccolo del volume di cella che suggerisce che la quantità di ferro rilasciata dopo una calcinazione a 1400 °C è inferiore a quella dopo una calcinazione a 1100 °C. Il volume delle celle (Tabella 12) determinato dalla XRD permette di dedurre la composizione approssimata dell'olivina naturale e calcinata (Figura 3 e Tabella 13), considerando che la soluzione solida $(Mg_{1-x}Fe_x)_2SiO_4$ obbedisce alla legge di Vègard. La differenza tra questa composizione e la composizione nominale ($x = 0,1$) fornisce informazioni sulla quantità di ferro libero, sotto forma di ossidi (Tabella 13). L'importo massimo del ferro libero può essere ottenuto per un calcinazione a 1100 °C. Al di là di questa temperatura, la diminuzione della quota di ferro libero può essere correlata ad un discorso relativo alla stabilità termodinamica.

Tabella 13. Volume di cella, tenore x e percentuale in peso di ferro libero sotto forma di ossidi presente nell'olivina naturale calcinata a differenti temperature. (Swierczynski, 2004)

Temperatura di calcinazione (°C)	$V (\text{Å}^3)$	x $(Mg_{1-x}Fe_x)_2SiO_4$	% wt di Fe libero (sotto forma di ossidi)	% di Fe libero/Fe totale
naturale	291,11	0,060	2,8	39
400	291,13	0,060	2,8	39
1100	290,29	0,013	6,2	87
1200	290,32	0,014	6,1	86
1400	290,42	0,020	3,4	48

Materiali e metodi

Il biocombustibile impiegato per la sperimentazione nel gassificatore a letto fluido è costituito da gusci di mandorle forniti ed analizzati dall'ENEA Trisaia, le cui proprietà chimico – fisiche, assieme alle procedure operative, sono riportate e descritte in dettaglio nei paragrafi seguenti. Ciò ha consentito di poter confrontare la performance dell'olivina. Per il letto fluido è stata utilizzata l'olivina, un silicato di ferro e magnesio con buone proprietà catalitiche, oggetto attualmente di studio e di impiego nei reattori di gassificazione di biomassa. L'olivina impiegata come materiale del letto del reattore, fornita dalla ditta Minerali Industriali S.p.A. (Sede di Masserano) e proviene da una cava piemontese; le prove sono state condotte sia con olivina naturale che con olivina calcinata a 1100 °C. Questo studio consente quindi

possibile proporre anche il metodo migliore di preparazione e trattamento del catalizzatore per soddisfare i requisiti richiesti per il processo di gassificazione sull'impianto ZECOMIX.

Preparazione della biomassa

La biomassa, una volta caratterizzata, è stata opportunamente preparata prima di potere fungere da reagente del processo di gassificazione. I gusci di mandorla hanno pertanto subito un processo di macinazione e setacciatura, al fine di selezionare la frazione opportuna. Le dimensioni ottimali delle particelle di biomassa da inviare al reattore di gassificazione si aggirano intorno al millimetro. La biomassa è stata quindi macinata in un mulino e setacciata per selezionarne la frazione destinata alle prove sperimentali: sono state eliminate le frazioni con dimensioni superiori ai 1400 µm e inferiori ai 500 µm. Nella Tabella 14 è riportata la distribuzione granulometrica effettuata su un campione di biomassa preparato, quindi macinato, setacciato e selezionato, per lo svolgimento delle prove sperimentali. Il diametro medio del campione relativo alla granulometria riportata è calcolato come diametro di Sauter (d_s) ed è pari a 1079 µm. La formula che definisce il diametro di Sauter è:

$$d_s = \frac{1}{\sum_i \frac{x_i}{d_i}}$$

dove x_i rappresenta il sopravaglio sul setaccio i – esimo e d_i il diametro relativo alla frazione separata x_i . Per quanto riguarda invece le proprietà chimico – fisiche della biomassa esse sono riassunte nella seguente Tabella 15:

Tabella 14. Granulometria del campione di biomassa utilizzato nelle prove sperimentali.

Diametro medio dei setacci [µm]	Sopravaglio [g]	Frazione di sopravaglio x_i
1850	0,03	0,0002
1550	34,73	0,2372
1290	42,33	0,2891
1090	27,83	0,1900
925	17,58	0,1200
780	12,68	0,0866
655	8,17	0,0558
550	2,45	0,0167
250	0,65	0,0044
Totale	146,43	1

Tabella 4. Proprietà chimico fisiche della biomassa utilizzata nelle prove sperimentali.

Provenienza	ENEA Trisaia % wt ar	Composizione Elementare % wt dry	
Umidità	12	C	47,73
Ceneri	1,065	H	6,25
Volatili	70,93	O	44,32
Carbonio fisso	16,02	N	0,34

		S	0,00
PCI (MJ/kg _{dry})	18,15	Cl	0,00
densità di bulk (kg _{ar} /m ³)	395	F	0,00
d _p (μm)	1079	Br	0,00

Preparazione dell'olivina

L'olivina impiegata come materiale del letto del reattore, fornita da Minerali Industriali S.p.A ha composizione chimica seguente (Fluorescenza XRF):

Tabella 16. Analisi chimica dell'olivina utilizzata nelle prove sperimentali.

	% wt
SiO ₂	43
Al ₂ O ₃	0,6
Fe ₂ O ₃	8,5
TiO ₂	0,05
CaO	1,2
MgO	46
K ₂ O	0,2
Na ₂ O	0,1
P.F. (1100 °C)	0,3

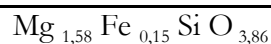
Dalla composizione chimica del minerale, si è quindi ricavata l'esatta composizione elementare (Tabella 17), per la determinazione della formula chimica generale dell'olivina (Tabella 18):

Tabella 17. Composizione chimica elementare dell'olivina utilizzata nelle prove sperimentali.

	Si	Al	Fe	Ti	Ca	Mg	K	Na	O
% wt	20,10	0,32	5,94	0,03	0,86	27,74	0,17	0,07	44,42
% mol	0,72		0,11			1,14			2,78

Tabella 18. Formula chimica generale dell'olivina (Mg 1-x Fe x)2 SiO4.

	% mol			
Mg	1,14	1,58	0,79	1-x
Fe	0,11	0,15	0,08	x
Si	0,72	1,00		
O	2,78	3,86		



Una volta determinata tale formula il catalizzatore è stato vagliato, come nel caso della biomassa, per la determinazione del diametro di Sauter (Tabella 19). Si è ottenuto un diametro pari a circa 325 μm :

Tabella 19 Analisi granulometrica dell'olivina utilizzata nelle prove sperimentali.

diámetro setacci μm	catalizzatore % vol	xi	di	xi/di
425	14,7	0,330	462,5	0,000714

355	13,21	0,297	390	0,000761
300	8,4	0,189	327,5	0,000577
250	4,93	0,111	275	0,000403
212	1,74	0,039	231	0,000169
180	0,32	0,007	196	0,000037
150	0	0	165	0,000000
125	0	0	137,5	0,000000
106	0	0	115,5	0,000000
90	0,05	0,001	98	0,000011
75	0,28	0,006	82,5	0,000076
63	0,36	0,008	69	0,000117
53	0,32	0,007	58	0,000124
45	0,18	0,004	49	0,000083
38	0	0		
0	0	0		
	44,49	1		0,003073
			d_p (μm)	325

Si è proceduto quindi alla verifica delle condizioni fluidodinamiche, calcolando la velocità di minima fluidizzazione dell'olivina a 800 °C avente densità 2500 kg/m³, utilizzando una portata di azoto di 10,6 L/min, al fine di verificare se tale portata sia sufficiente a fluidizzare il letto. Tramite l'equazione di Ergun (Ergun, 1949), assumendo un grado di vuoto pari a 0,4 e noti i parametri geometrici del reattore, è possibile effettuare il calcolo della velocità di minima fluidizzazione:

$$\frac{\Delta p}{H} = 1,75 \cdot \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\rho_g u^2}{d_p} + 150 \cdot \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\mu u}{d_p^2}$$

La Tabella 20 riassume i valori calcolati per la stima di u_{mf} (la densità dell'azoto è stata calcolata mediante l'equazione di stato dei gas perfetti, mentre la sua viscosità sfruttando le correlazioni riportate nel Perry):

Tabella 20. Valori utilizzati per il calcolo della velocità di minima fluidizzazione dell'olivina.

T [K]	1073,15
μ [Pa s]	0,0000454
ρ _g [kg/m ³]	0,159
ρ _p [kg/m ³]	2500
d _p [m]	0,000325
D [m]	0,1
Q _{N₂} [L/min]	10,6
S [m ²]	0,00785
u _{20°C} [m/s]	0,0225
u _{800°C} [m/s]	0,0824

Il valore delle perdite di carico, presente al primo membro dell'equazione di Ergun è stato calcolato riferendosi al bilancio delle forze in gioco durante la fluidizzazione:

$$\frac{\Delta p}{H} = (1 - \varepsilon) \cdot (\rho_p - \rho_g) \cdot g$$

Si è ottenuta una $u_{mf} = 0,0405$ m/s, e quindi la portata di azoto risulta essere sufficiente per fluidizzare il letto. A questo punto, si è effettuata la verifica che il reattore non raggiunga le condizioni di slugging. L'equazione di Darton (Darton e al., 1977), correla il diametro delle bolle alla velocità di fluidizzazione e a quella di minimum bubbling, oltre che all'altezza di letto e del rapporto superficie/numero dei fori della griglia.

$$d_b = \frac{0,54 (u - u_{mb})^{0,4} (h + 4\sqrt{A_t/N_0})^{0,8}}{g^{0,2}}$$

Nel reattore in esame, il setto è poroso per cui il rapporto A_t/N_0 è nullo, mentre l'altezza del letto è stata determinata conoscendo il carico complessivo di olivina nel reattore pari a circa 3 kg (Tabella 21). Il calcolo conduce ad un diametro delle bolle pari a 0,03 m, per cui ci si trova in condizioni di sicurezza dal fenomeno dello slugging.

Tabella 5. Carico, volume occupato e altezza del letto di olivina.

olivina [kg]	3
V_p [m ³]	0,002
H_{bed} [m]	0,255

L'olivina naturale è stata quindi calcinata in muffola, impostando una rampa di circa 3 °C /min fino a 1100 °C, seguita da una stasi di 4 ore alla temperatura data. Si è quindi effettuata un'ulteriore analisi granulometrica di tale olivina, per evidenziare eventuali cambiamenti nel diametro particellare, eventualmente dovuto a fenomeno di sinterizzazione. La distribuzione granulometrica è risultata la seguente:

Tabella 22. Analisi granulometrica dell'olivina calcinata utilizzata nelle prove sperimentali.

diámetro setacci μm	peso catalizzatore g	xi	di	xi/di
600	40,30	0,085	650	0,00013
500	10,15	0,021	550	0,00004
425	127,75	0,270	462,5	0,00058
355	150,20	0,318	390	0,00081
300	99,50	0,210	327,5	0,00064
212	34,80	0,074	256	0,00029
180	3,70	0,008	196	0,00004
150	1,60	0,003	165	0,00002
125	1,55	0,003	137,5	0,00002
106	0,45	0,001	115,5	0,00001
0	2,75	0,006	53	0,00011
somma	472,75	1,000		0,00270

Ed il diametro di Sauter risulta pari a 370 μm , leggermente superiore rispetto a quello dell'olivina naturale, probabilmente a causa dell'agglomerazione dei fini presenti nella polvere di catalizzatore.

L'impianto pilota di gassificazione

L'impianto di gassificazione dell'Università degli Studi di Teramo (Figura 4) è un'unità in scala pilota di laboratorio, cioè di dimensioni inferiori alle unità industriali. L'impianto è capace di trattare fino a circa 2 kg/h di materiale biocombustibile ed è dotato di una completa strumentazione di misura e controllo. Le sue principali caratteristiche impiantistiche ed operative sono riportate schematicamente in Tabella 23.



Figura 4 Impianto di gassificazione a letto fluido in scala pilota di laboratorio

Tabella 6. Principali caratteristiche impiantistiche ed operative del reattore di gassificazione.

parametri geometrici	diametro interno: 0,1 m
	altezza totale: 1,17 m
	altezza della zona reattiva: 0,77 m
potenzialità massima	2 kg/h (10 kWt)
ammontare di letto	3 – 5 kg
sistemi di alimentazione	coclea in bed (raffreddata ad aria)
agenti gassificanti	aria, azoto, vapore (da soli o in miscela)
temperature di esercizio	700 – 950 °C

L'impianto complessivo è schematizzato in Figura 5, e può essere suddiviso in alcune sezioni principali che sono descritte nei paragrafi seguenti. L'alimentazione del reattore è costituita da linee dedicate (rispettivamente per aria e azoto e per vapore) che fanno confluire i diversi agenti gassificanti nel reattore. Il vapore di gassificazione è prodotto da acqua distillata mediante un evaporatore di acciaio inossidabile posto all'interno di un forno coibentato di potenza pari a 2,4 kW. La portata dei gas di processo è gestita da un controllore MKS tpe 1500 Series, con *range* operativo da 0 a 50 l/min. La portata di azoto instaura la fluidizzazione e garantisce le corrette condizioni operative. Alla fine della prova di gassificazione, segue la combustione dei residui carboniosi formati durante la gassificazione, che prevede l'adozione di aria come

mezzo fluidizzante, per la quantificazione del char residuo. Normalmente, durante una medesima prova, l'alimentazione di azoto e di aria corrispondono ad un unico valore di portata, mantenuto costante nelle due fasi. Il sistema di alimentazione del combustibile è composto da una tramoggia di carico con capienza massima di 7 kg, che attraverso un dosatore a coclea alimenta il combustibile dall'alto. La coclea, infatti, è controllata da un inverter che regola la portata di combustibile selezionata. È stata effettuata la taratura del dosatore della biomassa (Figura 6), mediante cui si è in grado, impostando il set point, di regolare la portata di biomassa alimentata.

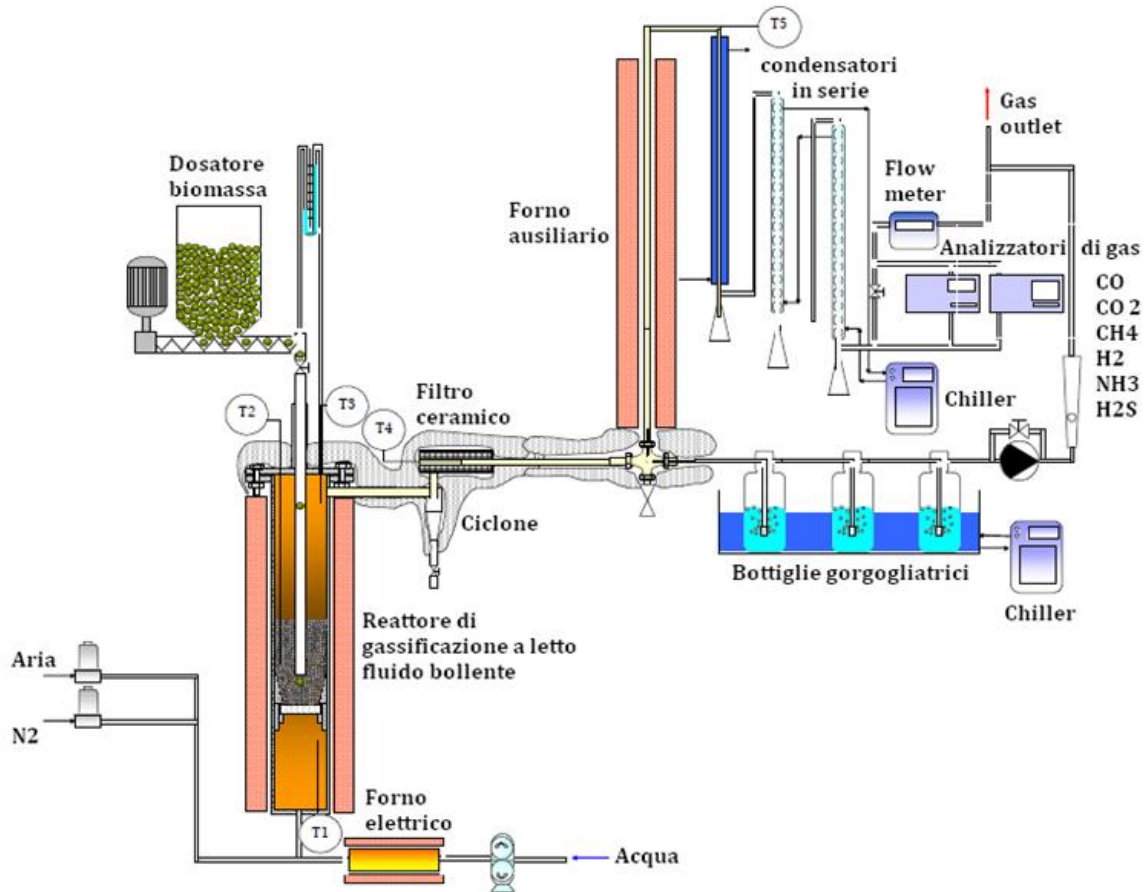


Figura 5 Schema semplificato dell'impianto di gassificazione in scala pilota di laboratorio

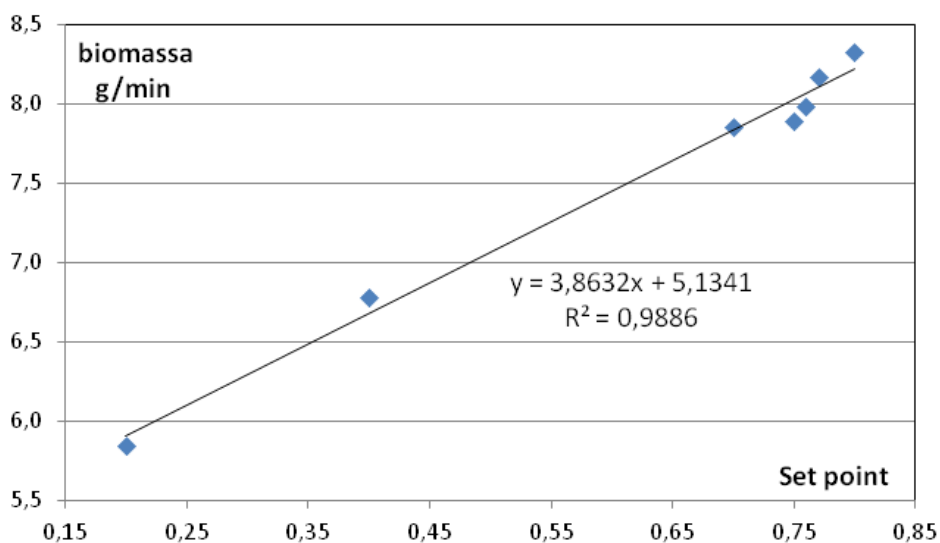


Figura 6 Taratura del dosatore di biomassa

Il processo di gassificazione avviene in un letto fluidizzato bollente, realizzato all'interno di un reattore lungo 117 cm e con un diametro interno di 10 cm, realizzato in acciaio inossidabile AISI 310 L. Esso è riscaldato fino alla temperatura di reazione con un forno elettrico di potenza 6 kW, per il raggiungimento delle temperature di gassificazione operative e il cui set point normalmente è collocato intorno agli 800 °C. Il gassificatore è provvisto di un punto di alimentazione del gas di processo, un ingresso primario tramite un distributore posto alla base del reattore, costituito da un setto poroso che inietta il gas verso l'alto. I gas prodotti vengono inviati al ciclone e quindi alla sezione di raffreddamento ed al sistema di analisi on-line. La sezione di raffreddamento è costituita da tre condensatori in serie. Il primo, in acciaio inossidabile, realizza il raffreddamento dei gas effluenti utilizzando acqua di rete come fluido refrigerante. I due condensatori successivi sono in vetro ed utilizzano glicole etilenico a 0 °C come fluido refrigerante. Il raffreddamento del gas effluente permette la condensazione della frazione di vapore in esso contenuta. Il condensato prodotto viene raccolto in tre beute, ciascuna connessa ad ogni condensatore. Le quantità di condensato raccolto vengono registrate, pesate ed utilizzate nei bilanci di materia, in fase di analisi dei risultati sperimentali. I campioni di condensato contengono anche parte del tar prodotto in fase di gassificazione. In accordo con la definizione dell'ECN (Energy research Centre of the Netherlands), con il termine tar vengono compresi tutti i composti organici aventi un peso molecolare superiore a quello del benzene. Il tar viene prodotto durante il processo di gassificazione e si ritrova in fase gassosa nel gas di sintesi. Con il raffreddamento del gas tali composti vengono condensati e si ritrovano in fase liquida. Un campione di condensato, relativo ad ogni beuta, viene pertanto spedito ai Laboratori della Facoltà di Ingegneria dell'Università degli Studi dell'Aquila per l'analisi TOC, Total Organic Carbon. Il TOC fornisce una misura della quantità di carbonio legato in un composto organico ed è, per questo, spesso utilizzato come indicato non – specifico. È già stato evidenziato nei capitoli precedenti, che la quantità di tar formato in fase di gassificazione può essere ridotta mediante l'utilizzo di opportuni sistemi di reforming. La misura della quantità del tar presente nel gas di sintesi è una misura di notevole importanza per la verifica della performance dei sistemi di pulizia e condizionamento presenti sull'impianto, nonché un metro di valutazione delle performance del processo di gassificazione catalitica della biomassa. Risulta anche importante per verificare l'adeguatezza del gas prodotto per applicazioni downstream (conversione catalitica a combustibili liquidi, recupero dell'idrogeno, produzione di energia elettrica). Le problematiche connesse alla presenza del tar sono legate alla sua composizione oltre che alla sua quantità. Le differenti sostanze idrocarburiche pesanti che costituiscono il tar determinano infatti, differenti condizioni di condensazione e conseguentemente un diverso comportamento dello stesso. Nasce quindi l'esigenza di verificare quali siano i composti costituenti il tar. Oltre all'analisi quantitativa standard del tar, condotta come TOC su campioni di condensato raccolti

durante i test di gassificazione, è stato inserito nell'impianto un sistema di campionamento del tar, rispondente alle specifiche tecniche UNI CEN/TS 15439, tramite il quale prelevare opportuni campioni da destinare alle analisi di caratterizzazione quantitativa e qualitativa, mediante HPLC/UV. Il sistema di raccolta provvede all'estrazione discontinua di un campione rappresentativo di gas contenente composti organici (tar) e particelle solide (polveri e/o particolato) in condizioni isocinetiche. Il range di significatività della misura varia tra 1 mg/Nm^3 e 300 mg/Nm^3 per il tar, e tra 20 mg/Nm^3 e g/Nm^3 per il particolato, per sistemi che si trovano a temperature comprese tra 0 e $900 \text{ }^\circ\text{C}$ e a pressioni tra 0,6 e 60 bar. Il sistema di campionamento adottato è schematizzato nella Figura 39 ed è costituito da quattro differenti moduli. Nel primo modulo avviene un pre – condizionamento del gas, che viene raffreddato ed eventualmente ridotto di pressione grazie ad un sistema di valvole, ugelli e alla linea di campionamento vera e propria. Tale sezione è collegata ad un secondo modulo costituito da un filtro riscaldato che permette la raccolta e la separazione delle particelle solide presenti nel gas campionato. Successivamente si ha la sezione di separazione e raccolta del tar vera e propria: le condizioni di campionamento prevedono l'utilizzo di due serie di tre bottiglie a gorgogliamento (sei in totale) poste in due contenitori separati, uno con un liquido tenuto a bassa temperatura ed un secondo contenitore con liquido a temperatura ambiente. Sull'impianto, la temperatura delle colonne 1, 2 e 4 viene mantenuta tra 35 e $40 \text{ }^\circ\text{C}$ mediante bagno termostato in acqua; la temperatura delle colonne 3, 5 e 6 viene mantenuta tra -15°C e -20°C mediante un bagno termostato in glicole etilenico. Il primo gruppo di flaconi serve a far condensare l'acqua presente nel flusso gassoso. Il secondo gruppo di tre flaconi è predisposto per garantire l'intrappolamento del tar all'interno di una linea di gorgogliamento contenente come solvente organico alcol isopropilico (2 – propanolo). La linea di campionamento prevede inoltre che il sistema di aspirazione sia integrato con un misuratore volumetrico a secco dell'aria campionata. I campioni vengono analizzati mediante la tecnica HPLC/UV. Questa tecnica è stata ampiamente utilizzata per l'identificazione e la quantificazione degli idrocarburi policiclici aromatici costituenti il tar. La caratterizzazione è immediata e non necessita di fasi di preparazione del campione. L'impianto è dotato di sistemi di analisi on-line per il controllo del processo e la determinazione dei principali parametri delle prestazioni di impianto. I sistemi di analisi on-line consentono di conoscere in ogni istante il valore delle concentrazioni dei principali prodotti gassosi ottenuti dal processo, grazie alla disponibilità di analizzatori da campo appositamente studiati per misure su impianti di ricerca industriale. Per le analisi off-line ci si è affidati al personale tecnico specializzato dei Laboratori della Facoltà di Ingegneria dell'Università degli Studi dell'Aquila e del Departement Mesures Physiques dell'Institut Universitaire de Technologie di Metz (Francia), che opera su apparecchiature diagnostiche in grado di caratterizzare completamente i campioni liquidi prelevati nell'impianto. L'analisi della componente gassosa dei prodotti della gassificazione non è infatti la sola che viene realizzata. La completa e corretta valutazione dell'efficienza del processo può essere raggiunta solo analizzando e caratterizzando i campioni liquidi nonché tutti i composti, anche presenti in piccole concentrazioni, generati nell'impianto allo stato gassoso ma condensabili quando vengono portati a temperatura ambiente. Per questi ultimi viene realizzato un doppio stadio di analisi:

- a) un analizzatore off-line permette di conoscere la concentrazione massica di composti ad alto peso molecolare condensabili a temperatura ambiente (tar);
- b) un analizzatore off-line determina la composizione di tale frazione pesante consentendone la completa caratterizzazione quali quantitativa.

Gli analizzatori on-line sono indispensabili per il monitoraggio continuo del processo. Consentono di verificare se le condizioni operative utilizzate garantiscono le prestazioni attese ed, eventualmente, di operare un'adeguata variazione di uno o più parametri. Consentono inoltre di condurre le prove sperimentali in sicurezza in quanto la visualizzazione contemporanea della composizione dei gas e dei profili di pressione e temperatura in vari punti dell'impianto consente di individuare possibili problemi tecnici (occlusione di linee, malfunzionamenti, ecc ...) prima che essi possano generare situazioni anomale. L'impianto è dotato di analizzatori in linea per l'analisi in continuo del contenuto nei gas di idrogeno, anidride carbonica, monossido di carbonio, metano, ammoniaca ed acido solfidrico, con una frequenza di

acquisizione e registrazione su hard disk pari a un valore ogni 5 secondi. Le misurazioni sono effettuate alimentando in tali analizzatori una portata di gas pari a 1,5 l/min. Tali analizzatori sono costituiti da:

- Analizzatori modulari ABB serie AO2000:
 - URAS 14 (fotometro infrarosso) per la misurazione di CO, CO₂, CH₄;
 - LIMAS 11UV (fotometro ultravioletto) per la misurazione dell' H₂S;
 - CALDOS 17 (sensore Silicon per la conducibilità termica) per la determinazione dell' H₂;
 -
- Analizzatore SIEMENS in continuo ULTRAMAT 6 (fotometro infrarosso) per la determinazione della quantità di NH₃.

Gli analizzatori sono interfacciati ad un PC tramite un'interfaccia realizzata in LabView®, sul quale è possibile visualizzare gli andamenti dei gas prodotti e registrarli. Gli strumenti diagnostici che operano su campioni prelevati durante i test di gassificazione e che consentono di approfondire la conoscenza dei complessi processi che si instaurano in un reattore di gassificazione sono:

- a) Analizzatore di carbonio organico totale (TOC);
- b) Cromatografo in fase liquida ad alta pressione con spettrometro di massa ultravioletto (HPLC/UV).

La stima della concentrazione totale degli idrocarburi pesanti condensabili contenuti in un gas prodotto da un generico processo di gassificazione è operata grazie al sistema di condensatori in serie mantenuti in bagni termostataati a basse temperature. La concentrazione è stata stimata pesando il contenuto dei condensatori e conoscendo il tenore di carbonio organico totale (TOC) in essi contenuto. Naturalmente questo sistema non consente di conoscere la composizione delle frazioni raccolte. Il contenuto di tar è stato quindi determinato analizzando il TOC mediante un'analisi eseguita da un analizzatore Shimadzu calibrato correttamente, scegliendo il naftalene come il composto rappresentante chiave dei composti contenuti nel tar. Alla fine di ogni ciclo di gassificazione, la frazione di condensa recuperata nelle beute è stata pesata e il contenuto di tar calcolato dopo la misurazione del carbonio organico totale (TOC) utilizzando naftalene come componente chiave. Una quantità rappresentante di ogni campione è stata filtrata mediante un filtro di porosità 0,45 micron e diluita con acqua distillata ad elevata purezza. Il contenuto di TOC è stato misurato iniettando il campione in un analizzatore Shimadzu TOC-VCPN Total Organic Carbon Analyzer che opera la completa ossidazione catalitica a 680 °C. L'HPLC (*High Pressure Liquid Chromatography*) è una tecnica cromatografica che permette di separare due o più composti presenti in un solvente sfruttando l'equilibrio di affinità tra una "fase stazionaria" posta all'interno della colonna cromatografica e una "fase mobile" che fluisce attraverso di essa. Una sostanza più affine alla fase stazionaria rispetto alla fase mobile impiega un tempo maggiore a percorrere la colonna cromatografica (tempo di ritenzione), rispetto ad una sostanza con bassa affinità per la fase stazionaria ad alta per la fase mobile. Il campione da analizzare è iniettato all'inizio della colonna cromatografica dove è spinto attraverso la fase stazionaria dalla fase mobile applicando pressioni dell'ordine di centinaia di atmosfere. Per ottenere un'elevata efficienza nella separazione, è necessario che le dimensioni delle particelle del riempimento siano molto ridotte (di solito hanno un diametro compreso tra 3 e 10 µm). È indispensabile applicare un'elevata pressione per mantenere una ragionevole velocità di flusso dell'eluente e quindi un tempo di analisi adeguato. Alla fine della colonna, un rivelatore ultravioletto (UV) ed un calcolatore permettono l'analisi in continuo della soluzione in uscita dalla colonna.

Gli idrocarburi aromatici dei quali si è determinata la presenza nei campioni prelevati dall'impianto dopo ciascuna prova di gassificazione sono:

- Fenolo (Ph – OH);
- Toluene (Tol);
- Stirene (Str);
- Indene (Ind);
- Naftalene (Nap);

- Bifenile (Bph);
- Etere di difenile (DphE);
- Fluorene (Fle);
- Fenantrene (Phe);
- Antracene (Ant);
- Fluorantene (Fla);
- Pirene (Pr).

La procedura di taratura dello strumento prevede la preparazione diretta della soluzione madre di fenolo in 2 – propanolo, con concentrazione 1 mg/ml. Tutte le altre sono state preparate come soluzioni di diclorometano con concentrazioni di 1 mg/ml, eventualmente sottoposte ad ulteriori diluizioni in 2 – propanolo. La fase mobile è costituita da metanolo. L'apparecchiatura per la cromatografia liquida è un Hitachi “Elite LaChrom” L – 2130; ed è corredata di un detector UV (Hitachi UV detector L2400) impostato sulla frequenza di 254 nm, corrispondente all'assorbanza degli anelli aromatici. I dodici composti identificati mediante analisi HPLC/UV sono in accordo qualitativo con i dati disponibili in letteratura determinati mediante GC/MS. La quantificazione dei composti è stata determinata mediante taratura esterna. Le curve di taratura sono state costruite, per ciascun composto, utilizzando almeno 6 livelli di concentrazione appartenenti al range atteso per ciascun campione. Ogni punto della curva di taratura è stato definito da tre test. I parametri principali della curva di calibrazione standard sono: concentrazione minima e massima di soluzione iniettata (c_{min} , c_{max}), numero di misure per la calibrazione (n), i parametri delle rette interpolanti i dati sperimentali (pendenza, intercetta, scarto quadratico medio), tempo di ritenzione (t_r), limite di detenzione (LOD) e limite di quantificazione (LOQ). Il limite di detenzione (LOD) rappresenta la concentrazione di sostanza analizzata che produce un segnale significativamente differente dal segnale nullo, ovvero rappresenta il valore minimo del range di misura. I limiti calcolati dimostrano di essere appropriati alla caratterizzazione dei campioni provenienti dai test di gassificazione. Le curve di taratura permettono dunque di determinare la concentrazione di tar condensato all'interno delle bottiglie di campionamento, come millig di tar per litro di 2 – propanolo. I campioni di tar, raccolti secondo la normativa UNI CEN/TS 15439 sono stati conservati ad una temperatura di 4 °C prima di essere analizzati. Ove necessario, i campioni sono stati diluiti in 2 – propanolo.

Piano sperimentale

I dati registrati durante le prove sperimentali sono costituiti da una serie di informazioni preliminari riguardanti:

- la durata del test;
- le portate di alimentazione al reattore (azoto, biomassa, acqua);
- le quantità di condensato;
- le quantità di tar presente nel condensato, determinate mediante analisi del TOC (Total Organic Carbon);
- la temperatura del letto del reattore e la temperatura all'uscita dello stesso (corrispondente alla sezione di uscita della candela, ove presente);
- i file di raccolta dati, registrati ogni 5 secondi dagli analizzatori online, riguardanti le percentuali in volume dei componenti del gas in uscita: idrogeno, anidride carbonica, monossido di carbonio, metano, ammoniaca e acido solfidrico.

Preliminarmente, si determinano i valori di portata dei gas prodotti e la portata totale in uscita dal reattore. Si determinano così le percentuali in peso dei gas prodotti su base priva di umidità e di azoto (dry gas, N₂ free) in funzione del tempo. L'andamento dei gas in funzione del tempo del test si riporta su due grafici, in scala diversa: H₂, CO₂, CO e CH₄, presenti in quantità maggiori, vengono visualizzati su un grafico che ne riporta le percentuali volumetriche, NH₃ e H₂S, prodotti in quantità molto minori (ppm), vengono riportati

separatamente. L'analisi dei dati procede con i bilanci di materia. Due sono quelli fondamentali, che permettono di caratterizzare il test sperimentale: il bilancio sull'acqua e il bilancio sul carbonio. Il carbonio contenuto nei prodotti gassosi fa chiaramente riferimento alla quantità di carbonio contenuto nel monossido di carbonio, nell'anidride carbonica e nel metano, prodotti nella fase di gassificazione. Il carbonio contenuto nei prodotti liquidi fa riferimento al tar raccolto nelle tre beute di condensato. L'analisi TOC permette di quantificare la quantità di prodotti aromatici e dunque di risalire al contenuto di carbonio in esso. Per agevolare l'analisi, è stato ipotizzato che il tar sia principalmente costituito da naftalene (C₁₀H₈). Il carbonio contenuto nei prodotti solidi corrisponde, infine, al char prodotto e al carbonio depositato nelle ceneri. La quantità di char prodotto in fase di gassificazione si determina nella fase di combustione, realizzata immediatamente dopo. Le quantità di monossido di carbonio e anidride carbonica prodotte dall'ossidazione del carbonio non reagito durante la gassificazione forniscono l'indicazione necessaria alla determinazione del char. Questo permette di determinare un valore di efficienza di processo molto attinente a quella effettiva. In base alle indicazioni date, è possibile determinare tutta una serie di parametri caratterizzanti la prova di gassificazione, quali ad esempio: rapporto vapore/biomassa, resa del gas, contenuto di tar e di char. La gassificazione di biomasse con vapore può raggiungere elevate rese in idrogeno (determinate come percentuale in volume) molto elevate, e ciò è possibile quando vengono utilizzati un'alimentazione con caratteristiche idonee, sistemi di reazioni e catalizzatori adeguati e condizioni operative idonee. L'obiettivo della sperimentazione consiste nella caratterizzazione delle proprietà catalitiche dell'olivina naturale e trattata termicamente, testando le migliori condizioni operative per il processo di gassificazione a seconda della tipologia di materiale del letto utilizzato. Si è preso in considerazione un test di riferimento che utilizza come materiale del letto dell'olivina Magnolithe GmbH. Le prove indicate come numero 1 e 2 sono state condotte utilizzando olivina naturale e olivina trattata termicamente della ditta Minerali Industriali S.p.A. Il confronto diretto delle prove 1 e 2 consente di quantificare l'eventuale effetto catalizzante nel reforming primario del tar relativo al trattamento termico del catalizzatore e di valutare le performance complessive del processo di gassificazione. Si riportano di seguito le condizioni operative delle prove sperimentali condotte sull'impianto. Si riportano altresì i dati relativi alle prove di riferimento, i cui dati sono tratti dalla letteratura delle prove sperimentali (Rapagna et al., 2000; Progetto UNIQUE www.uniqueproject.eu). Nella procedura sperimentale per la conduzione delle prove si distinguono tre fasi temporali: una fase di avviamento dell'impianto (start up), una fase di conduzione della prove ed una fase di spegnimento dell'impianto (shut down). Nella fase di start up il reattore di gassificazione viene riscaldato fino al raggiungimento della temperatura operativa (all'incirca 800 – 820 °C). la portata di azoto da inviare nel sistema viene determinata in modo tale da assicurare le corrette condizioni fluidodinamiche all'interno del letto. La prova inizia aprendo l'alimentazione di vapore del vapore e, una volta stabilizzato il sistema, quello della biomassa. La portata di acqua si aggira intorno ai 6 – 7 g/min mentre la portata di biomassa è di 6 – 8 g/min. Normalmente il sistema impiega uno o due minuti prima di stabilizzarsi dopo l'invio dell'acqua. Le portate di azoto, vapore e biomassa vengono mantenute costanti ai valori di set-point per tutta la durata della prova. L'alimentazione della biomassa viene sospesa al termine della prova sperimentale. Per determinare la quantità di char prodotto dal processo di gassificazione si avvia il processo di combustione e si registrano nel tempo le quantità prodotte di anidride carbonica (CO₂) e monossido di carbonio (CO). Il processo di combustione di innesca sostituendo al flusso di azoto un flusso di aria. La prova condotta con olivina naturale proveniente da una miniera austriaca (Magnolithe GmbH) viene utilizzata come riferimento principale per l'analisi delle prove sperimentali. Per la seguente prova sono stati utilizzati:

- Gusci di mandorla con diametro medio pari a 1054 µm;
- 3 kg di olivina con diametro medio di 306 µm

Ulteriori condizioni di processo (portate, temperature media e durata della prova) sono riportate in Tabella 24.

Tabella 24. Condizioni operative per la prova di gassificazione di riferimento n°0 (Rapagnà et al., 2010)

Prova di gassificazione	Test di riferimento 0a
Durata [min]	60
Temperatura del letto [°C]	808

Portata di biomassa [g/min]	8
Flusso di azoto [l/min]	11,2
Portata di acqua [g/min]	8,5
Materiale del letto	Olivina Magnolithe GmbH

La prova n. 1 è stata effettuata con il catalizzatore tal quale e sono stati utilizzati:

- Gusci di mandorla ENEA Trisaia con diametro medio pari a 1079 μm ;
- 3 kg di olivina naturale Minerali Industriali S.p.A. con diametro medio di 325 μm .

Le condizioni operative sono riportate in tabella 25

Tabella 25. Condizioni operative per la prova di gassificazione n°1.

Prova di gassificazione	Prova n°1
Durata [min]	120
Temperatura del letto [°C]	809
Portata di biomassa [g/min]	8
Flusso di azoto [l/min]	10,6
Portata di acqua [g/min]	7
Materiale del letto	Olivina Minerali Industriali S.p.A.

La prova n. 2 è stata effettuata con il catalizzatore trattato termicamente e sono stati utilizzati:

- Gusci di mandorla ENEA Trisaia con diametro medio pari a 1079 μm ;
- 3 kg di olivina naturale Minerali Industriali S.p.A. con diametro medio di 325 μm , trattata termicamente a 1100°C.

Tabella 26. Condizioni operative per la prova di gassificazione n°2.

Prova di gassificazione	Prova n°2
Durata [min]	120
Temperatura del letto [°C]	809
Portata di biomassa [g/min]	8
Flusso di azoto [l/min]	10,6
Portata di acqua [g/min]	6,5
Materiale del letto	Olivina Minerali Industriali S.p.A. trattata a 1100°C

Discussione dei risultati

I principali parametri di output esaminati sono:

- Rapporto vapore/biomassa secca: indagini termodinamiche indicano un valore ottimale (ovvero corrispondente alla massima conversione di carbonio e dunque alla massima efficienza energetica) per questo rapporto pari a 1,3 (Prins, 2003);
- Conversione del gas d'acqua: maggiore è la conversione del gas d'acqua, maggiore è la resa in idrogeno;
- Resa in gas: fornisce una misura quantitativa dei gas formati durante il processo e viene misurato in Nm^3 su base priva di acqua ed azoto;
- Contenuto di tar: in g per Nm^3 di gas prodotto su base priva di acqua ed azoto;
- Char residuo, si misura in g per kg di biomassa secca;
- Conversione del carbonio: fornisce un'idea dell'efficienza del processo e si riporta in valore percentuale;
- Percentuali di gas prodotti espresse come percentuali in volume su base secca e priva di azoto.

In Tabella 27 sono riportati i valori relativi alla prova di riferimento e alle due prove condotte sull'olivina Minerali Industriali S.p.A.

Tabella 27. Valori di output per il test di riferimento (Prova n° 0) e le prove n°1 e 2

Parametri di output	Prova n° 0	Prova n° 1	Prova n° 2
Durata del test [min]	60	120	120
Temperatura del letto [°C]	808	809	809
Temperatura all'uscita [°C]	738	720	700
vapore/biomassa secca [kg/kg]	1,15	1,21	0,93
Conversione del gas d'acqua [%]	16,15	21,59	24,97
Resa in gas [Nm³ dnf¹/kg daf]	1,00	1,43	1,40
Contenuto di tar [g/Nm³ dnf]	3,67	1,51	1,59
Char residuo [g/kg daf]	93,66	59,34	68,75
Conversione del carbonio [%]	80,14	87,72	85,77
H₂ [% vol dnf]	39,17	44,49	43,79
CO ₂ [% vol dnf]	26,24	22,27	21,99
CO [% vol dnf]	24,32	25,08	25,80
CH ₄ [% vol dnf]	10,27	8,16	8,43

dnf = dry nitrogen free

La prova sperimentale condotta con olivina Magnolithe comporta la produzione di una quantità di idrogeno pari a circa il 39 %. Il grado di conversione del gas d'acqua è 16,19% e la conversione del carbonio si attesta al valore dell' 80 %. In effetti si ritrovano, tra i prodotti di combustione, quantità di char e tar non trascurabili (93,66 g di char per kg di biomassa essiccata e priva di ceneri e 3,67 g di tar per Nm³ di gas prodotto secco e privo di azoto). Le percentuali di monossido di carbonio ed anidride carbonica sono pressoché simili, mentre il tenore di metano si attesta al 10 % del volume di gas prodotti (privi di umidità ed azoto). La resa dei gas è precisamente pari ad 1 Nm³ per kg di biomassa priva di umidità e di ceneri. La prima prova sperimentale è stata condotta con olivina naturale fornita dalla Minerali Industriali S.p.A., la cui composizione chimico – fisica e le cui proprietà sono state enunciate nei paragrafi precedenti. L'utilizzo di questa olivina determina un miglioramento dei parametri di output rispetto al test di riferimento: la conversione del gas d'acqua aumenta passando da 16,15 a 21,59 %, determinando un incremento della percentuale in volume di idrogeno prodotto che si attesta ad un valore del 46 %. Le percentuali di monossido di carbonio, anidride carbonica e metano scendono. Il contenuto del tar si dimezza, diminuendo da 3,64 a 1,74 g per Nm³ di gas prodotto. La riduzione del contenuto di tar, ottenuto dalle analisi sui campioni raccolti a seguito dello svolgimento della prima prova, mostrano la migliore efficienza del catalizzatore a base di olivina naturale utilizzato. La conversione del carbonio raggiunge un valore percentuale pari all' 87,72 %, anche grazie ad un minor contenuto di residuo carbonioso (59,34 g per kg di biomassa daf), che risulta il valore più basso ottenuto nei test effettuati. Tutti i miglioramenti ottenuti utilizzando l'olivina naturale portano ad un incremento della resa che si attesta ad un valore di 1,43 Nm³/kg daf. In Figura sono riportati gli andamenti della portata di gas prodotto e delle percentuali di gas in funzione del tempo per la prova di gassificazione condotta con olivina naturale Minerali Industriali S.p.A. Come visto per la prova precedente, anche nel caso della prova n°2 con olivina Minerali Industriali S.p.A. trattata termicamente, si evidenzia un miglioramento dei principali parametri di output (Tabella 27). La conversione del vapore si attesta al 25 %, determinando un aumento dell'idrogeno prodotto rispetto al test di riferimento. La quantità di idrogeno risulta essere minore rispetto alla prima prova sperimentale, ma si

mantiene comunque sopra al 40 %. La percentuale volumetrica di anidride carbonica si attesta al 21,99 %, mentre quella di monossido di carbonio al 25,77 %. Si osserva quindi, un'inversione del rapporto di queste quantità: mentre nel test di riferimento la quantità di CO₂ risulta maggiore di quella del CO, nella seconda prova sperimentale è proprio la percentuale di quest'ultimo ad essere maggiore. La produzione di metano è inferiore rispetto al test di riferimento: anche in questo caso la causa di questa variazione può essere dovuta alle proprietà catalitiche dell'olivina trattata termicamente nei confronti della reazione di *methane – reforming*. La conversione del carbonio raggiunge un valore percentuale pari all' 85,77 %, minore rispetto a quella della prima prova, che si attesta all' 87,31 %. L'elevato valore di conversione ed una minore quantità di char nel gas di sintesi prodotto (68,75 g per kg di biomassa daf), lasciano presupporre che la reazione predominante sia quella del gas d'acqua in fase eterogenea con il char. Il carbonio della biomassa si combina con il vapore presente all'interno del sistema di reazione per generare idrogeno e monossido di carbonio. Il maggior contenuto di CO rispetto al test di riferimento è una conferma di ciò. La resa in gas è buona: 1,40 Nm³ per kg di biomassa essiccata e priva di ceneri. La Figura mostra l'andamento della portata e delle composizioni dei gas prodotti (H₂, CO₂, CO, CH₄) durante la prova n. 2:

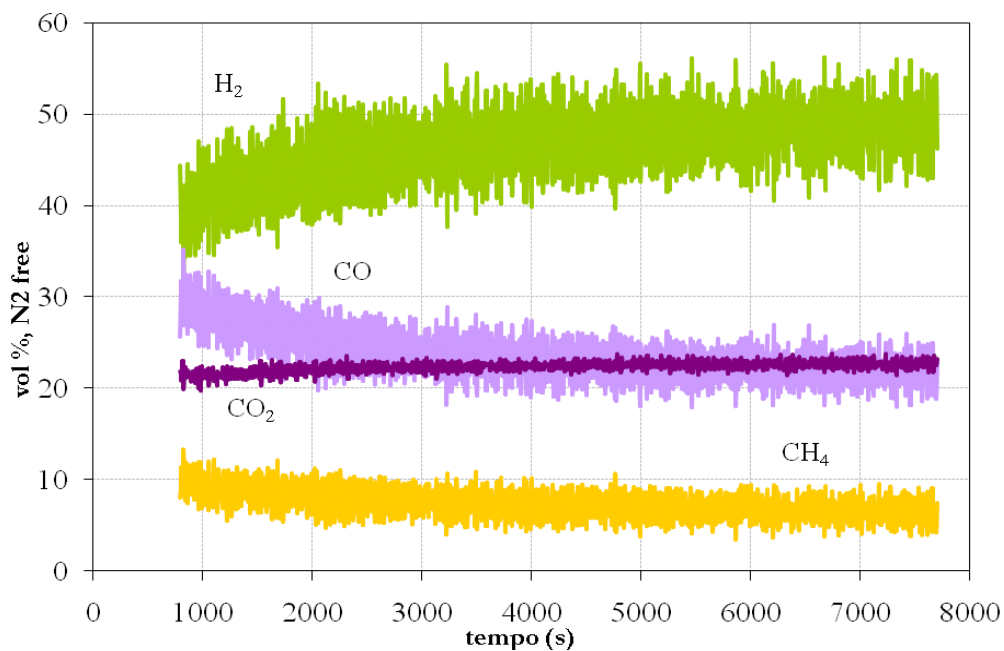


Figura 7 Andamento della portata di gas prodotto e delle composizioni percentuali di idrogeno, anidride carbonica, monossido di carbonio e metano in funzione del tempo ottenuti dalla Prova n. 1

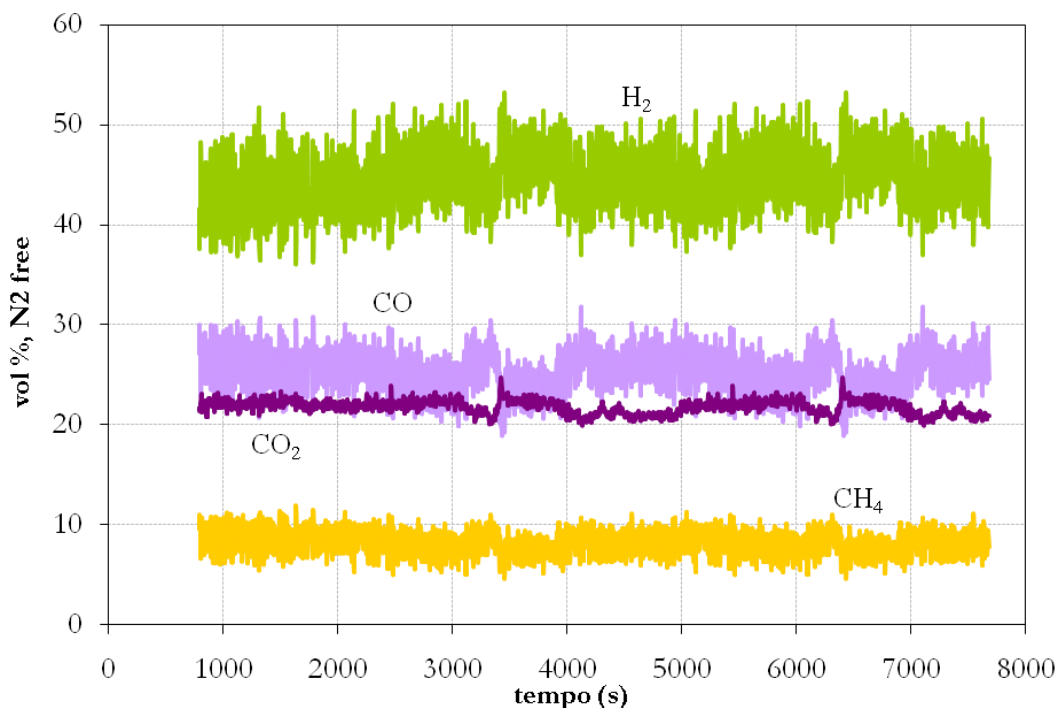


Figura 8 Andamento della portata di gas totale e delle concentrazioni percentuali di idrogeno, anidride carbonica, monossido di carbonio e metano in funzione del tempo della Prova n°2.

Il confronto tra il test di riferimento e la prova n. 1, consente di delineare l'efficienza del catalizzatore a base di olivina naturale, utilizzata nella prova sperimentale. Tutti i parametri indagati denotano un miglioramento dei risultati ottenuti (Tabella 40). La conversione del vapore subisce un aumento del 33,7 %. La reazione del vapor d'acqua procede principalmente in fase eterogenea, determinando così anche una sensibile riduzione del char (36,7 %). La riduzione del tar è significativa (52,6 %), dimostrando la migliore efficienza del catalizzatore a base di olivina naturale fornito dall'ENEA nell'ambito di tale sperimentazione. La percentuale di idrogeno nel gas di sintesi cresce del 18 %, mentre diminuiscono le percentuali relative ad anidride carbonica e monossido di carbonio. Si osserva anche una riduzione della percentuale volumetrica del metano prodotto, dovuta alle proprietà catalitiche dell'olivina. Complessivamente, per la Prova n. 1 si realizza una resa del gas di 1,43 Nm³, superiore rispetto alla Prova n. 0b del 43 %. L'utilizzo dell'olivina naturale ENEA determina quindi un netto miglioramento della qualità e della quantità di gas prodotto, evidenziandone la migliore efficienza.

5.4.2. Confronto tra la Prova n. 0b e la Prova n. 2 Il confronto tra la prova di riferimento e la prova n. 2 permette di verificare le performance dell'olivina trattata termicamente: mentre infatti per il test di riferimento il letto è costituito da olivina naturale, nella prova n. 2 esso è costituito dall'olivina ENEA precedentemente trattata termicamente. Tutti i parametri denotano un netto miglioramento dei risultati ottenuti con la seconda prova sperimentale (Tabella 41). La conversione del vapore subisce un aumento del 55 %. La riduzione del tar, anche in questo caso significativa (57 %), insieme alla riduzione del char, pari al 27 %, comportano un aumento della percentuale di conversione del carbonio, tra il test di riferimento e la seconda prova, dall' 80 % all' 85,77 %. La percentuale di idrogeno nel gas di sintesi cresce del 12 %, diminuisce la percentuale relativa all'anidride carbonica, mentre aumenta quella relativa al monossido di carbonio. Anche in questo caso, la riduzione del metano, può essere attribuita alle proprietà catalitiche dell'olivina trattata termicamente. L'utilizzo dell'olivina trattata determina anche in questo caso un netto miglioramento della quantità e della qualità del gas prodotto, dimostrandone l'efficienza. Si nota immediatamente, tuttavia, da un punto di vista della percentuale di idrogeno prodotto. Le due prove sperimentali sono state condotte rispettivamente con olivina naturale e con olivina trattata termicamente, appunto per caratterizzare e studiare le proprietà catalitiche dell'olivina con o senza trattamento termico. La conversione del gas d'acqua è maggiore nella seconda prova, sebbene

la percentuale di idrogeno risulti inferiore, in quanto il rapporto vapore/biomassa è anch'esso leggermente più basso. Confrontando il contenuto di tar, si nota che essi restano decisamente confrontabili. Passando dalla Prova n. 1 alla Prova n. 2, la conversione del carbonio non risulta aumentare e la causa di ciò deriva dalla maggiore produzione di frazioni carboniose: da 59,32 g nella prova con olivina naturale a 68,75 g nella prova con olivina trattata termicamente. Nel complesso, l'utilizzo del catalizzatore trattato determina una diminuzione della resa dei gas prodotti: 1,40 Nm³ per kg di biomassa secca priva di ceneri. Oltre ai gas di maggioranza il sistema produce anche ammoniaca e idrogeno solforato. L'H₂S in entrambe le prove segue un andamento sigmoidale crescente, di cui bisogna tenere conto in eventuali trattamenti secondari che contribuirebbero all'avvelenamento dei catalizzatori. Per quanto riguarda il contenuto di ammoniaca, esso varia in relazione al materiale introdotto nel reattore. Nelle due prove sono stati registrati i valori di NH₃, tuttavia diverso è l'andamento di tali concentrazioni: mentre nella prova condotta con olivina naturale si osserva un andamento decrescente nel tempo, nella prova con olivina trattata termicamente tale profilo è più stabilizzato rispetto alla Prova n. 1. L'analisi dei dati indica chiaramente l'effetto positivo dell'impiego di un letto di olivina rispetto al letto di sabbia, che induce prestazioni complessive evidentemente migliori in termini di efficienza e qualità del syngas ottenuto. L'effetto principale dell'impiego di olivina come materiale del letto fluido è la maggiore eliminazione del tar nel syngas prodotto: appare infatti evidente l'azione catalitica dell'olivina nelle prove sperimentali considerate. L'olivina sembra favorire le reazioni endotermiche di decomposizione degli idrocarburi ad alto peso molecolare, precursori dei tar. Al diminuire del rapporto vapore/biomassa, si evidenzia comunque un aumento della concentrazione di H₂ nelle prove sperimentali, come conseguenza dell'aumento della conversione del gas d'acqua e dell'avanzamento delle reazioni di *reforming* primario del tar. L'energia specifica del syngas ottenuto e l'efficienza raggiungono valori molto elevati, in seguito all'aumento delle percentuali di monossido di carbonio e idrogeno, attribuibili anche alle reazioni di *reforming* primario del tar. Un confronto tra le prove condotte con l'olivina naturale e trattata termicamente e la prova di riferimento in letto di olivina presenta altresì un effetto positivo relativo all'impiego dell'olivina Minerali Industriali S.p.A. Le prestazioni del reattore con l'olivina naturale e trattata sono entrambe positive. L'effetto principale è la maggiore eliminazione del tar nel syngas prodotto, segno di una migliore attività catalitica dell'olivina impiegata nelle prove sperimentali considerate. In particolare, si nota come la percentuale di idrogeno aumenti in entrambe le prove rispetto a quella di riferimento, così come la conversione del gas d'acqua. Risulta, quindi, particolarmente adatto alla produzione di energia elettrica, ad esempio attraverso impiego del syngas in motori endotermici.

Caratterizzazione XRD dell'olivina naturale e trattata termicamente

L'olivina naturale e quella trattata termicamente utilizzate nelle prove sperimentali sono state sottoposte ad un'indagine approfondita per determinarne eventuali modifiche cristallografiche. L'analisi XRD sul campione di olivina naturale (Figura 9) mostra la struttura delle fasi che costituiscono il materiale. Si osservano raggi corti relativi agli ossidi di ferro ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$) in corrispondenza dell'angolo di diffrazione $2\theta = 33,2^\circ$, una fase ($\text{MgFe}_2\text{O}_4, \text{Fe}_3\text{O}_4$) in corrispondenza di $2\theta = 35,7^\circ$ mentre le linee principali dell'olivina sono corrispondenti agli angoli $2\theta = 31,5^\circ; 36,5^\circ; 40^\circ$. Non si osserva la presenza di ferro metallico (Fe_0). Un'ulteriore analisi XRD è stata condotta su un campione di olivina trattata termicamente e utilizzata nel test di gassificazione (Figura 9). La struttura dell'olivina non viene ben individuata e non vengono indicate tracce di ferro metallico. Tuttavia i raggi relativi agli spinelli e agli ossidi di ferro sono intensi e ben definiti. In particolare si evidenzia un aumento dei picchi relativi agli ossidi di ferro, attribuibili ad una loro maggiore presenza, segno che dell'ossido di ferro è stato liberato dalla struttura cristallina.

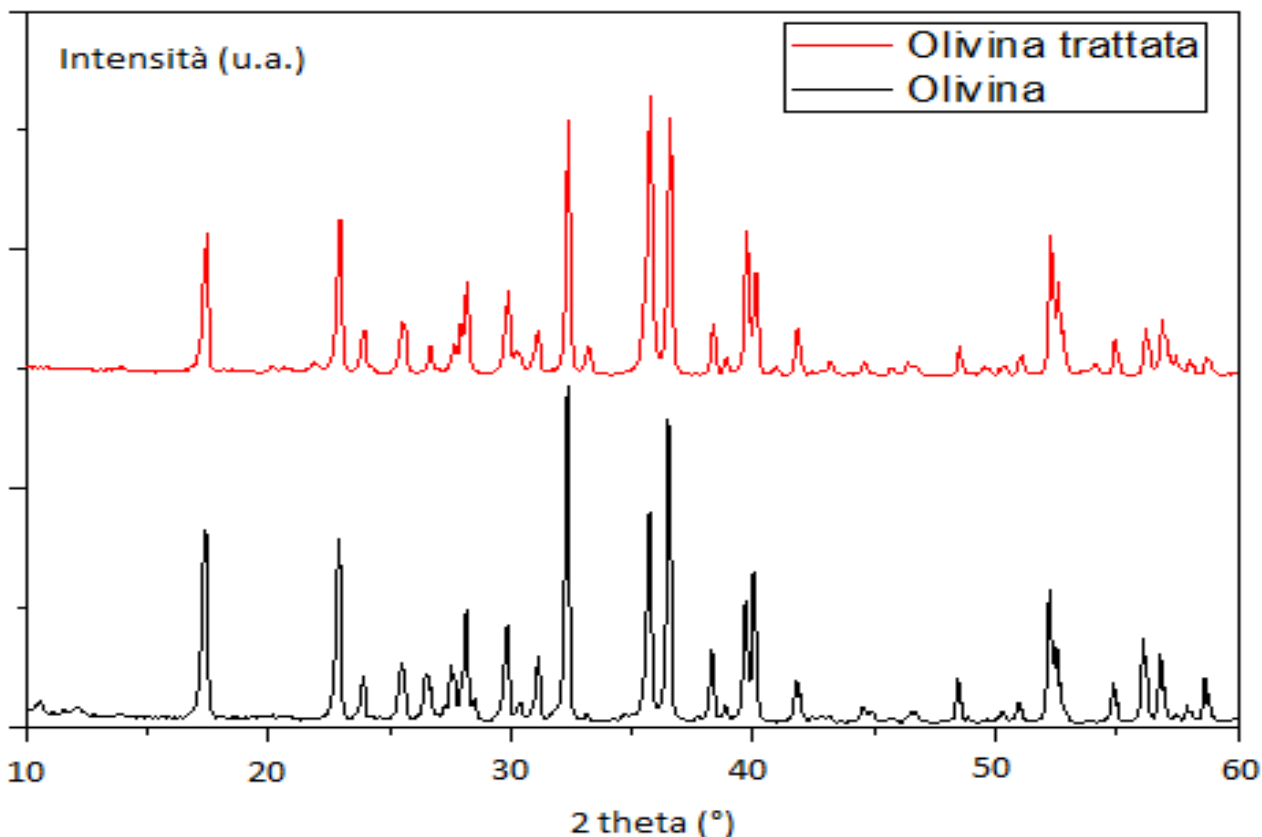


Figura 9 Confronto tra le XRD dell'olivina trattata e naturale

Analisi del tar mediante HPLC/UV

Il tar come già evidenziato costituisce una delle problematiche più importanti del processo di gassificazione. La misura della quantità e l'analisi della composizione del tar ottenuto dalle prove sperimentali costituiscono un'indicazione diretta della bontà dei sistemi di *tar reforming* utilizzati. L'analisi della quantità di tar depositato nelle beute di condensazione è stata effettuata mediante analisi TOC, l'analisi qualitativa e quantitativa è stata condotta mediante caratterizzazione in HPLC/UV su campioni di condensato raccolti secondo la normativa UNI CEN/TS 15439, come descritto precedentemente. I risultati sulla composizione del tar dell'analisi HPLC/UV sono riportati in Figura 10. Nelle prove, nelle quali sono utilizzate olivina naturale e trattata termicamente, si osserva una riduzione dei composti con peso molecolare più alto, ovvero i composti con tre o più anelli aromatici (indicati con A3, A3+). In tali prove i composti che rimangono in percentuale maggiore (ma in quantità differente, a seconda del caso Prova n° 1, o trattata, Prova n° 2) sono sempre toluene e naftalene. Quest'ultimo, che nelle ipotesi fatte per l'analisi dei dati è stato assunto come componente principale del tar, assieme al toluene risulta essere il composto più difficilmente riformabile anche in presenza di validi sistemi di condizionamento.

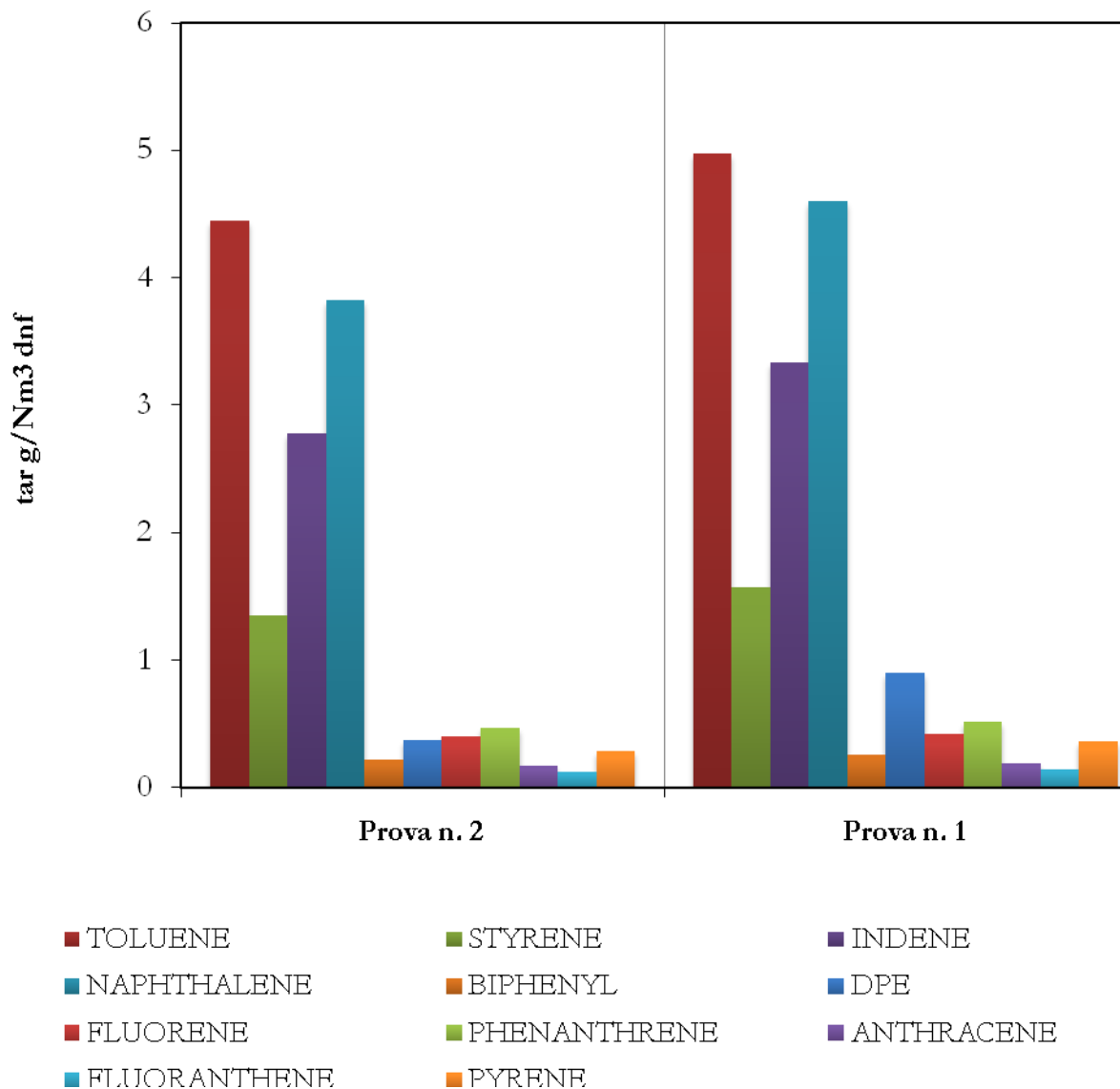


Figura 10 Composizione dei campioni di tar raccolti nelle prove sperimentali ed analizzati mediante HPLC/UV.

Conclusioni

Sono state condotte una serie di prove sperimentali sull'impianto di gassificazione di biomassa sito presso il laboratorio " Energia e Ambiente " dell'Università degli Studi di Teramo. Problematica peculiare del processo di gassificazione è la produzione di tar, fortemente indesiderata, che comporta quindi l'esigenza di sistemi di pulizia e/o condizionamento del syngas o o l'utilizzo di particolari catalizzatori in situ in grado di effettuare il *reforming* primario del tar, aumentando la qualità del syngas nonché l'efficienza complessiva del processo. L'utilizzo di olivina come materiale del letto, come ampiamente dimostrato in letteratura, sembra diminuire la formazione di tar, proprio in virtù delle proprietà catalitiche di tale neo silicato a base di ferro e magnesio, che un trattamento termico in particolari condizioni di temperatura sembra favorire e migliorare. Scopo del presente lavoro è stato quello di caratterizzare le proprietà catalitiche dell'olivina naturale fornita dalla ditta Minerali Industriali S.p.A. e trattata termicamente, valutandone gli effetti sul processo di gassificazione, in termini dei suoi principali parametri di output (resa del gas, composizione del gas, conversione del gas d'acqua e del carbonio, contenuto di tar, ecc.). Si è testata in primo luogo l'attività catalitica dell'olivina naturale, il cui utilizzo permette di ottenere un miglioramento della resa del processo e della qualità del gas di sintesi, con un trend leggermente crescente della portata del gas prodotto.

L'olivina trattata termicamente costituisce il secondo sistema catalitico posto sotto indagine sperimentale: i risultati mostrano lievi differenze nei valori dei parametri investigati rispetto al caso della prova condotta con olivina naturale, evidenziando una minore resa nel gas prodotto ed una riduzione del tar praticamente indifferente rispetto a quella in presenza di olivina naturale, con parametri costanti durante tutta la durata del test, segno di un effetto stabilizzante del trattamento termico. Dalle analisi delle composizioni dei tar raccolti durante i test, si riscontra un relativo abbattimento dei composti idrocarburici a più alto peso molecolare, in quanto la quasi totalità del tar analizzato risulta essere composto da toluene e naftalene, composti stabili, difficili da riformare, e che comunque creano minori problemi di condensazione e/o ostruzione a valle del reattore. A conclusione di quanto determinato dalle prove sperimentali, si può affermare che non si riscontrano sostanziali differenze tra l'utilizzo dell'olivina trattata termicamente e l'olivina naturale sui parametri di output del processo di gassificazione, le cui proprietà catalitiche risultano quindi essere equivalenti. Si ritiene che l'olivina oggetto del nostro studio abbia mostrato opportune caratteristiche catalitiche rendendo il suo impiego adatto al processo di gassificazione al pari dell'olivina presa a confronto (Rapagna e al., 2010) e l'eventuale trattamento termico risulta conferire solo un effetto stabilizzante sui parametri di output, senza evidenziare tuttavia un significativo miglioramento nella riduzione del tar. Ulteriori sviluppi del lavoro potrebbero consentire una comprensione più approfondita e più ampia sugli aspetti di maggiore interesse già trattati, quali:

le prestazioni del processo di gassificazione nell'esercizio con olivina naturale e/o trattata e dolomite, che potrebbero aumentare la composizione dell'idrogeno, migliorando la qualità ed il potere calorifico del syngas, e che potrebbero incrementare la diminuzione del contenuto di tar. Le prestazioni del processo di gassificazione condotto in presenza di sistemi di pulizia e condizionamento del syngas secondari, cioè introducendo candele catalitiche (per cui il reattore è stato progettato), al fine di combinare sinergicamente le caratteristiche di più sistemi catalitici, di accrescere l'efficienza del processo di gassificazione e di rendere più pulito il syngas; l'efficienza e la convenienza economica di un trattamento termico dell'olivina naturale e di metodi secondari di pulizia del syngas per applicazioni industriali.

Riferimenti bibliografici

- J.D. Adjaye, and N.N. Bakhski, "Production of Hydrocarbons by Catalytic Upgrading of a fast Pyrolysis Bio-Oil. Part II: Comparative Catalyst Performance and Reaction Pathways", *Fuel Processing Technology*, (1995). 45: 185-202.
- M. J. Antal G. Varhegyi, "Cellulose pyrolysis kinetics: the current state of knowledge", *Ind. Eng. Chem. Res* (1995) 34, 703.
- M.P. Aznar, J. Corella, J. Gill, J.A. Martin, M.A. Caballero, A. Olivares, E. Frances, "Proceedings of Conference on Developments in Thermochemical Biomass Conversion", Banff, Canada, (1996) 1117.
- Champness P.E., "Mineralogical magazine" 37 / 291 (1970) 790.
- R. Cyper, and C. Souden-Moinet, "Pyrolysis of Coal and Iron Oxides Mixtures.1. Influence of Iron Oxides on the Pyrolysis of Coal" *Fuel*, 1980. 1980: p. 48-54.
- Darton e al. *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 55, 274-280 (1977)
- Delgado, J., P.M. Aznar, and J. Corella, *Calcined Dolomite, Magnesite, and Calcite for Cleaning Hot gas from a Fluidized Bed Gasifier with Steam: Life and Usefulness*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1996. 35: p. 3637-3643.
- S. Ergun, e A.A. Orniq., "Fluid flow through randoml packed columns and fluidized beds", *Ind. Eng. Chem.*, (1949) 41:6, 1179.
- C. Klein, and H. Hurlbut, "Manual of Mineralogy", ed. s. ed. (1993), New York: Wiley.
- Koltermann M., *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* (1962) 181.
- W.T.J Lankford, "The Making, Shaping, and Treating of Steel", 10th ed. 1985, Pittsburgh, Pa.: Association of Iron and Steel Engineers.
- N. Lindman, "Proceedings of Conference on Energy from Biomass and Wastes V", Lake Buena Vista, Elsevier, Amsterdam (1981) 89.
- U., J Nitzan *Geophys. Res.* 79 (1974) 706.
- Perry, Green, "Perry's Chemical Engineers' Handbook", 8th Edition (2008)..

- M.J Prins, " Thermodynamic analysis of biomass gasification and torrefaction ". Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 2005. Proefschrift. – ISBN 90-386-2886-2 NUR 913.
- H. Provendier, "Etude de la solution solide $\text{LaNi}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}_3$ comme précurseur de catalyseur pour la transformation du méthane en gaz de synthèse" Thèse de l'U.L.P. de Strasbourg (France), (1999).
- S. Rapagnà et al., "Steam Gasification of Biomass in a Fluidized-Bed of Olivine Particles. Biomass and Bioenergy", (2000) 19: 187-197.
- S. Rapagnà, K. Gallucci, M. Di Marcello, M. Matt, M. Nacken, S. Heidenreich, P.U. Foscolo, "Gas cleaning, gas conditioning and tar abatement by means of a catalytic filter candle in a biomass fluidized-bed gasifier", *Bioresource Technology*, vol. 101, p. 7134-7141, 2010.
- K. Raveendran, A. Ganesh, K.C. Khilar K, *Fuel* 74(5), (1995) 631.
- G.N. Richards, G. J. Zheng "Anal. Appl. Pyrolysis" 21 (1991) 133.
- R.G. Schwab D. Küstner *Neues Jahrb, "Mineral. Monatsh"* 5 (1977) 205.
- P. Simell, J.K. Leppalahti and Kurkela E., Tar-Decomposing activity of Carbonate Rocks under High CO_2 Partial Pressure. *Fuel*, 1995. 74(6): p. 938- 945.
- P.A. Simell and J.B Bredenberg, "Catalytic Purification of Tarry Fuel Gas", *Fuel*, (1990) 69: p. 1219-1225.
- P.A. Simell, J.K. Leppalahti and J.B. Bredenberg, "Catalytic Purification of Tarry Fuel Gas with Carbonate Rocks and Ferrous Materials", *Fuel* (1992) 71: p. 211-218.
- D. Swierczynski "Elaboration et développement d'un catalyseur Ni/Olivine pour la production d'hydrogène par gazéification de la biomasse en lit fluidisé", Thèse de l'U.L.P. de Strasbourg (France), (2004).
- S.S. Tamhankar, K. Tsuchiya and J.B. Riggs, "Catalytic Cracking of Benzene on Iron Oxide-Silica: Activity and Reaction Mechanism. *Applied Catalysis A: General*", (1985) 16: 103-121.
- UNI CEN/TS 15439: Biomass gasification Tar and particles in product gases. Sampling and analysis (2008).
- T.F. Veremeichik, E. V. Zharikov, K. A. Subbotin, *Crystallography Reports* 48(6) (2003) 974.
- A.F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry", Oxford University Press, (1962) 793.

Appendice

Curriculum del gruppo di ricerca

Il gruppo di ricerca di Reattori Chimici e Fluidodinamica presso l'Università degli studi dell'Aquila, di cui è responsabile il Prof. Pier Ugo Foscolo, è attivo nella ricerca sulla gassificazione della biomassa a letto fluidizzato da circa 15 anni. Progetti in laboratorio e su scala pilota sono stati condotti a livello internazionale, finanziati dall'Unione Europea e accordi bilaterali. Questo gruppo è anche membro di reti permanenti di ricerca su "biomass for energy" e "sustainable development" (ARCUS, GDRI, ICTP / TRIL; CIRBE, CIRPS). Diverse aree tematiche relative sono stati coltivate e attivamente sviluppate, in particolare, l'elenco che segue riporta le principali aree di competenza:

- gassificazione catalitica della biomassa con vapore;
- progettazione di impianti chimici, petrolchimici ed energetici;
- comportamento fluidodinamico di reattori chimici a letto fluido, ad alta temperatura e pressione;
- Simulazione CFD di apparecchiature a letto fluido e sistemi di reazione eterogenei.

Tra le collaborazioni internazionali più durature e consolidate di questo gruppo di ricerca, va menzionata quella con il Laboratorio dei Materiali, Superfici e Processi per la Catalisi dell'Università di Strasburgo (UMR 7515 - ECPM), attiva da oltre quindici anni.

Questa cooperazione ha ricevuto diversi riconoscimenti formali attraverso contratti di ricerca europei (4°, 5° e 7° PQ) in cui figuravano entrambi i partners:

- JOR3-CT95-0037 "Production of hydrogen-rich gas by biomass gasification: application to small-scale, fuel cell electricity generation in rural areas."
- JOR3-CT97-0196 "Hydrogen-rich gas from biomass steam gasification". Questo secondo contratto ha consentito la realizzazione di un impianto pilota da 500kW, basato sulla tecnologia a letto fluidizzato circolante, e situato nel centro di ricerca di ENEA Trisaia.
- ENK5-CT2000-00314 "Biomass-gasification and fuel-cell coupling via high-temperature gas clean-up for decentralised electricity generation with improved efficiency." Il terzo contratto ha permesso di aggiungere al reattore esistente in Trisaia, l'unità di pulizia ad alta temperatura dei gas prodotti.
- UNIQUE N° 211517 (2008-2010) FP7-ENERGY - Advanced gas cleaning technologies for biomass - "Integration of particulate abatement, removal of trace elements and tar reforming in one biomass steam gasification reactor yielding high purity syngas for efficient CHP and power plants." Questo quarto contratto, appena concluso, ha portato alla validazione di una tecnologia che combina in un solo reattore, la gassificazione della biomassa e la pulizia dei gas prodotti. Il coordinamento generale è stato affidato all'Università degli Studi di L'Aquila.
- UNIFHY (2012-2015) - "UNIQUE gasifier for hydrogen production"(Proposal N. 299732) Call FCH-JU-2011-1; Topic SP1-JTI-FCH.2011.2.3 «Biomass-to-hydrogen thermal conversion process» attualmente in fase di negoziazione e coordinato nell'ambito del CIRPS - Centro Interuniversitario di Ricerca Per lo Sviluppo sostenibile, a cui l'Università dell'Aquila aderisce.

Tra le collaborazioni nazionali di questa Unità di Ricerca c'è da annoverare la collaborazione con l'ENEA (Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e lo sviluppo economico sostenibile), sia in quanto partner nei progetti europei sopra menzionati, sia nell'ambito di progetti di ricerca nazionali. Tra questi, il progetto TEPSE, finanziato dal MIUR (D.M. 1757/Ric. del 28 luglio 2005) con 6,7 milioni di Euro, e coordinato da ENEA con la partecipazione di Ansaldo Ricerche e Consorzio Universitario CIRPS, nel cui ambito è stato impegnato anche questo gruppo di ricerca. In questo quadro rientrano anche le attività condotte in ambito CSLF (Carbon Sequestration Leadership Forum), a livello europeo e nazionale, in particolare in forte raccordo con il MAP (Ministero delle Attività Produttive) ma anche con il Ministero dell'Ambiente. Dal 2008 è stata ulteriormente rafforzata la rete di collaborazioni, in particolare in ambito CSLF. Tra i temi di interesse sono gli impianti IGCC (*integrated gasification combined cycle*), e più in generale gli impianti a combustibili fossili con "zero emission". Particolare attenzione è stata rivolta all'esigenza di stringere rapporti con i Paesi in via di Sviluppo, che si identificano essenzialmente nella Repubblica Popolare Cinese.

Le tematiche sviluppate in queste collaborazioni fanno riferimento alle diverse fasi di processo relative al sistema integrato ZECOMIX (Zero Emission Coal Mixed Technology) orientato alla produzione di H₂ e/o energia elettrica dal carbone con alte efficienze (valore netto attorno al 50%) ed emissioni nulle.

Questo gruppo di ricerca ha progettato le unità di gassificazione e di decarbonizzazione dell'impianto pilota "TEPSI" realizzato presso il Centro Ricerche Casaccia dell'ENEA. L'impianto produce energia elettrica mediante conversione del carbone nel vettore idrogeno, con sequestro di CO₂ e combustione in microturbina attraverso le seguenti fasi:

1. produzione di syngas da carbone mediante gassificazione a vapore ed ossigeno in reattore a letto fluido;
2. produzione di idrogeno da syngas e separazione della CO₂ mediante reazione di assorbimento della CO₂ da parte di opportuno sorbente a base di ossido di calcio all'interno di un reattore a letto fluido;
3. produzione di elettricità in microturbina a gas equipaggiata con camera di combustione sperimentale per combustione "diluita" H₂-O₂.