

*Simone Albertazzi, Francesco Basile, Ferruccio Trifirò  
Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali  
Università di Bologna  
salbert@fci.unibo.it*



## GAS DI SINTESI DA PIROLISI E GASSIFICAZIONE DI BIOMASSA LIGNOCELLULOSICA

**La termoconversione di biomassa lignocellulosica per la produzione di energia, gas di sintesi e combustibile è un campo in continua evoluzione e di interesse crescente, poiché la biomassa è una fonte rinnovabile e neutrale rispetto al bilancio della CO<sub>2</sub>. Il lavoro presentato di seguito rappresenta un tentativo di fare un panorama chiaro dei processi e delle problematiche per ottenere gas di sintesi, specialmente da legno e scarti del legno.**

I gas di sintesi, una miscela di CO e H<sub>2</sub>, è un'importante materia prima per l'industria chimica. Il principale processo per la sua produzione è attualmente lo steam reforming di gas naturale. Tuttavia, biomassa lignocellulosica può venire usata in alternativa. Due processi sono stati esplorati negli ultimi anni: la gassificazione [1-3] e lo steam reforming dell'olio di pirolisi [4, 5]. Quest'ultimo inizia con la fast pyrolysis della biomassa per produrre bio-olio, che può essere in seguito convertito in gas di sintesi attraverso steam reforming ed eventualmente water gas shift per

umentare il rapporto H<sub>2</sub>/CO richiesto dal processo di sintesi posto a valle.

I materiali lignocellulosici sono principalmente costituiti [6] da cellulosa (polimero lineare di glucosio con un grado di polimerizzazione fino a 10.000), emicellulosa (dove il grado di polimerizzazione non supera i 200) e lignina (struttura tridimensionale di composti fenolici), quest'ultima presente in maggior quantità negli alberi e arbusti. Inoltre, la lignina è il componente che maggiormente influenza il potere calorifico della biomassa (HHV, espresso in kJ/g) [7].

I vantaggi nell'utilizzo di materiali lignocellu-

losici (principalmente legno da deforestazione e tutti i residui da impianti di lavorazione del legno) sono diversi [8, 9]. Innanzitutto, la biomassa è una fonte di energia rinnovabile. Secondo, la quantità di CO<sub>2</sub> emessa durante la combustione viene poi interamente assorbita per fotosintesi durante la crescita della nuova biomassa, non contribuendo perciò al cosiddetto effetto serra, come invece succede per i combustibili fossili. Terzo, la biomassa ha un contenuto minore di zolfo rispetto ai combustibili fossili, dando perciò un minor contributo al cosiddetto fenomeno delle

piogge acide legate alla combustione di composti solforati. Inoltre, l'utilizzo di biomassa da residui organici industriali e domestici riduce il problema del loro smaltimento. Infine, la produzione di colture no food specifiche per la produzione di energia e/o gas di sintesi evita l'abbandono di zone rurali non più destinate alla produzione di cibo. Tuttavia, a causa della disponibilità frammentata e bassa densità della biomassa, i suoi costi di trasporto sono notevoli e pertanto la conversione della biomassa è economicamente conveniente in un raggio limitato (50-100 km). La chiave per superare quest'importante ostacolo consiste nel localizzare il processo di conversione vicino ad una fonte concentrata di biomassa (ad esempio, una cartiera, che produce molti residui) oppure trasformare, tramite numerosi pirolizzatori di piccole dimensioni dispersi su tutto il territorio, la biomassa in bio-olio, avente una densità notevolmente maggiore, ed infine trasportarlo in un'unità di conversione di grandi dimensioni, ad esempio un gassificatore o un reformer, potendo così sfruttare i vantaggi di un'economia di scala.

### Processi di trasformazione

La biomassa lignocellulosica deve essere sottoposta ad essiccamento e macinazione prima di poter essere termoconvertita. Sono due passaggi fondamentali, che, se non effettuati nelle giuste condizioni, pregiudicano l'efficienza del pirolizzatore, combustore o gassificatore. L'essiccamento è in genere effettuato fino ad ottenere una materia secca avente un contenuto di acqua non superiore al 10% in peso, perché la presenza di acqua riduce il potere calorifico della biomassa e comunque si trova poi presente nel flusso di uscita. Nel

caso della pirolisi, dove il prodotto desiderato è un liquido, la presenza di acqua influenza le proprietà del bio-olio, quali stabilità, viscosità, pH, potere corrosivo e potere calorifico [10]. Ovviamente l'essiccamento comporta sempre dei costi, anche se, dove possibile, viene effettuato riciclando aria calda o gas esausti da altre unità. Pertanto si deve scegliere un compromesso economico tra l'efficienza della conversione termica e il costo di essiccamento [11]. La conversione termica è largamente influenzata anche dalla dimensione dei pellet di biomassa [12]: più fini sono le particelle, maggiore è il trasporto di calore dalla superficie al bulk e pertanto si ha un riscaldamento più veloce. Tuttavia, la macinazione comporta un costo ed in genere la dimensione delle particelle è determinata dai requisiti del tipo di reattore utilizzato [13]. Ad esempio, le unità a letto fluido circolante (CFB) richiedono particelle di dimensioni comprese tra 2 e 6 mm per avere un'ottima fluidizzazione.

### I processi di pirolisi

I processi di conversione termica per la produzione di gas di sintesi sono appunto la pirolisi e la gassificazione. La pirolisi è la degradazione termica della biomassa in assenza di un agente ossidante, convertendola in una frazione liquida, gassosa e solida [14]. Il riscaldamento provoca la vaporizzazione di una gran parte dei componenti lignocellulosici, lasciando ceneri e materiale incombusto. La gran parte dei vapori vengono poi condensati per ottenere il bio-olio. Il rapporto tra queste tre frazioni dipende esclusivamente dal tipo del processo di pirolisi utilizzato: flash (o ultra-fast), fast e slow pirolisi [15]. Questi tre processi non si differenziano per la temperatura finale raggiunta, in genere compresa tra 500 e 600 °C (buon compromesso tra resa in prodotti gassosi e ceneri, favorita dalla temperatura, e resa in char, ossia materiale incombusto), bensì si differenziano per la velocità di riscaldamento (flash: fino a 10.000 °C/s e rapida condensazione dei



vapori prodotti; fast: 300 °C/min; slow: 30 °C/min.). La flash pirolisi è quella che permette di massimizzare la resa in liquido (fino all'80% in peso rispetto alla biomassa secca), in quanto non si hanno limitazioni di trasporto di materia e reazioni secondarie di cracking a composti incondensabili. D'altra parte, nella slow pirolisi, il riscaldamento è talmente lento da permettere alle reazioni coinvolte di raggiungere l'equilibrio, con una resa in bio-olio non superiore al 50%. Il char rimasto sospeso nell'olio viene filtrato e venduto come carbone combustibile oppure bruciato per fornire il calore necessario al pirolizzatore. Il gas caldo prodotto ha un basso potere calorifico e viene riciclato per essiccare la biomassa umida. Il bio-olio è una miscela omogenea di composti organici e acqua non miscibile nei comuni combustibili fossili (Tab. 1). Tale olio brucia abbastanza bene in un qualsiasi motore diesel stazionario [14], anche se si possono incontrare problemi di ignizione, superabili effettuando lo start-up con combustibili fossili. Maggiori problemi si hanno se si prova ad utilizzare il bio-olio in una turbina a gas, dove la pre-

**Tab. 1 - Composizione tipica di un bio-olio e di combustibili fossili (15)**

	Liquido di pirolisi	Diesel	Olio combustibile
<i>Densità a 15 °C</i>			
(kg/m <sup>3</sup> )	1.220	854	963
% C	48,5	86,3	86,1
% H	6,4	12,8	11,8
% O	42,5	0,0	0,0
% S	0,0	0,9	2,1
<i>Viscosità a 50 °C</i>			
(cSt)	13	2,5	351
Flash point (°C)	66	70	100
Pour point (°C)	-27	-20	21
Ceneri (% p/p)	0,13	<0,01	0,03
Zolfo (% p/p)	0,0	0,15	2,5
Acqua (% p/p)	20,5	0,1	0,1
LHV (MJ/kg)	17,5	42,9	40,7
acidità (pH)	3	-	-

senza di ceneri e char può causare il blocco delle pale, mentre i metalli alcalini presenti in origine nella biomassa hanno un effetto corrosivo notevole (a partire da 0,1 ppm a 600 °C [16]). Un bio-olio di qualità superiore si utilizza nella cosiddetta pirolisi reattiva o idropirolisi, dove si utilizzano pressioni di H<sub>2</sub> fino a 100 atm [17]. La presenza di idrogeno elimina od almeno riduce la quantità dei composti ossigenati ed

aromatici. Eventualmente, dall'olio di pirolisi si possono estrarre prodotti chimici ad alto valore aggiunto (principi attivi di farmaci, essenze di profumi, resine fenoliche, fertilizzanti e additivi per cibi), anche se spesso la sintesi industriale ha un costo inferiore al processo di estrazione [9].

## I processi di gassificazione

La gassificazione è la conversione della biomassa per parziale ossidazione ad elevata temperatura (>800 °C) in un flusso gassoso avente un buon potere calorifico [18]. Il genitore di questo tipo di tecnologia è la gassificazione del carbone, sviluppata sin dalla fine del secolo XVIII [19]. In tutto il mondo sono operative attualmente diverse configurazioni di gassificatori (Fig. 1), ma solo quelle a letto fluido possono generare più di 1 MW<sub>e</sub>. Infatti, i gassificatori a letto fluido sono quelli più diffusi, con capacità comprese tra 2,5 e 150 MW<sub>th</sub>, operanti a pressione atmosferica o sotto pressione (10-20 bar), utilizzando aria o ossigeno come agente ossidante.

Idealmente, la gassificazione dovrebbe

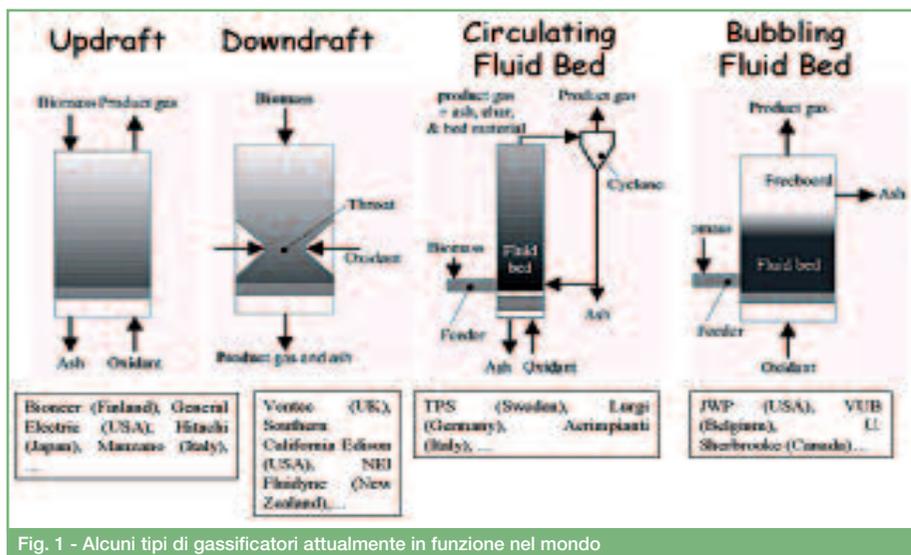


Fig. 1 - Alcuni tipi di gassificatori attualmente in funzione nel mondo

**Tab. 2 - Composizione del gas e potere calorifico in funzione del tipo di gassificatore**

Tipo di gassificatore	Composizione gas (% v/v)					HHV (MJ/Nm <sup>3</sup> )
	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	
Fluid bed (air-blown)	9	14	20	7	50	5,4
Updraft (air-blown)	11	24	9	3	53	5,5
Downdraft (air-blown)	17	21	13	1	48	5,7
Downdraft (oxygen-blow)	32	48	15	2	3	10,4
Multi-solid fluid bed	15	47	15	23	0	16,1
Twin fluid bed	31	48	0	24	0	17,4

produrre solo una corrente gassosa e ceneri. In realtà si ottengono char (dovuto ad una gassificazione incompleta) e peci (a differenza del char, esse non possono venire termicamente distrutte ma è necessario un cracking catalitico per eliminarle), trasportati assieme al flusso gassoso. Questi materiali sono altamente pericolosi, perché danneggiano le unità a valle del gassificatore (turbine a gas per la produzione di elettricità o reformer per la produzione di gas di sintesi). La composizione del gas e il livello di contaminazione dipende dal tipo di biomassa, dal tipo di gassificatore e dalle condizioni operative (Tab. 2).

Il punto chiave nella gassificazione consiste nella rimozione di questi contaminanti, in particolare le peci, in quanto i metalli alcalini e pesanti vengono prevalentemente trasportati in esse. I possibili mezzi di rimozione si distinguono in primari (all'interno del gassificatore) oppure secondari (a valle del gassificatore). I primi consistono nell'ottimizzazione delle condizioni operative al fine di minimizzare la formazione delle peci e nell'utilizzo di un catalizzatore che permetta il cracking delle peci a composti gassosi. I materiali generalmente utilizzati sono la dolomite (MgCO<sub>3</sub>·CaCO<sub>3</sub>) [18] e l'olivina (silicato di Mg e Fe) [20, 21]. Questi materiali resistono abbastanza bene alla notevole abra-

sione alla quale vengono sottoposti in un letto fluido, hanno un costo molto basso, sono basici e pertanto non vengono intaccati dai metalli alcalini e inoltre catalizzano le principali reazioni che avvengono in un gassificatore (Tab. 3). Infine, possono essere facilmente supportati con Ni, permettendo di avere in uscita dal gassificatore una corrente già reformata [22]. I metodi secondari (o di gas clean-up, [23]) possono essere effettuati ad alta temperatura, mediante un filtro operante a circa 600 °C, oppure a bassa temperatura, mediante assorbimento in acqua. I primi

hanno un maggiore vantaggio economico, perché non si hanno perdite energetiche e vengono utilizzati in caso di un reformer a valle, che necessita elevate temperature iniziali. Tuttavia, hanno una minore efficienza ed una tecnologia non ancora consolidata rispetto ai metodi a bassa temperatura, con i quali però bisogna affrontare il problema dello smaltimento dell'acqua contaminata.

### Processi di steam reforming

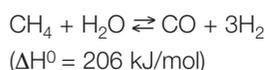
Oggigiorno, la tecnologia predominante per la produzione di gas di sintesi è lo steam reforming



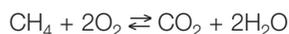
**Tab. 3 - Principali reazioni di gassificazione**

	$\Delta H^0_{298}$ (kJ/mol)
VOC = CH <sub>4</sub> + C	<0
C + 1/2O <sub>2</sub> = CO	-111
CO + 1/2O <sub>2</sub> = CO <sub>2</sub>	-254
H <sub>2</sub> + 1/2O <sub>2</sub> = H <sub>2</sub> O	-242
C + H <sub>2</sub> O = CO + H <sub>2</sub>	+131
C + CO <sub>2</sub> = 2CO	+172
C + 2H <sub>2</sub> = CH <sub>4</sub>	-75
CO + 3H <sub>2</sub> = CH <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O	-206
CO + H <sub>2</sub> O = CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	-41
CO <sub>2</sub> + 4H <sub>2</sub> = CH <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O	-165

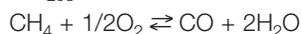
ming, dove metano e vapore vengono cataliticamente ed endotermicamente convertiti in idrogeno e monossido di carbonio [24]:



Un approccio migliore per un impianto di grandi dimensioni è l'autothermal reforming, dove le reazioni endotermiche di reforming vengono autosostenute internamente da reazioni di ossidazione, invece che da combustione esterna nel convenzionale reforming tubolare:



( $\Delta H_{298} = -890,3$  kJ/mol)



( $\Delta H_{298} = -35,8$  kJ/mol)

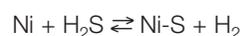


( $\Delta H_{298} = -285,8$  kJ/mol)

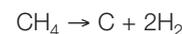


( $\Delta H_{298} = -283,0$  kJ/mol)

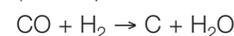
I principali svantaggi di questa tecnologia sono il costo dell'ossigeno alimentato ed il fatto che parte della miscela reagente viene bruciata invece che trasformata. Spesso, le unità di autothermal reforming sono poste come reformer secondari nei grandi impianti per la produzione di gas di sintesi e poiché la corrente in uscita dal gassificatore è assimilabile a quella in uscita da un comune reformer primario, questa tecnologia ben si adatta a porsi a valle di un gassificatore di medie-grandi dimensioni. I catalizzatori commerciali contengono il 15-25% in peso di NiO su un supporto minerale ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , alluminosilicati, MgO, spinelli di Mg/Al). L'ossido di nickel deve venire ridotto a nickel metallico prima di andare a regime. Questo stadio può essere effettuato ad alta temperatura (>600 °C) con idrogeno puro ma anche con gas naturale o persino con il gas in uscita dal gassificatore. I requisiti principali del supporto sono alta area superficiale, per meglio disperdere la fase attiva, basse perdite di carico e alta resistenza meccanica e termica, in quanto si possono avere temperature di processo superiori ai 1.000 °C. Il principale veleno per la fase attiva è lo zolfo, presente sia nel gas naturale che nel gas da biomassa lignocellulosica. Concentrazioni fino a 0,1 ppm in peso di H<sub>2</sub>S disattivano il catalizzatore [25]. La perdita di attività può venire parzialmente recuperata con progressivi aumenti della temperatura di reazione, in quanto la reazione di sulfidazione è esotermica:



Tuttavia, i metalli alcalini e pesanti, in particolare As, presenti inizialmente nella biomassa, possono comportarsi da ulteriori veleni per il catalizzatore. Inoltre le seguenti reazioni:



(decomposizione del metano)



(riduzione della CO)



(disproporzionamento di Boudouard)

conducono alla formazione di coke, oltre alle reazioni di cracking di idrocarburi pesanti (specialmente olefine ed aromatici), catalizzate da centri acidi. La deposizione di coke sulla superficie del catalizzatore ne blocca i pori, riducendo i siti attivi e creando perdite di carico nel reattore. Tuttavia, tale avvelenamento è completamente reversibile, bruciando il coke in atmosfera ossidante. Ciò implica comunque uno stop di produzione ed una successiva riattivazione del catalizzatore, comportando costi aggiuntivi per l'azienda. La formazione di coke si può ridurre utilizzando supporti basici, utilizzando alti rapporti steam to carbon (2,5-3,0) oppure ponendo a monte un pre-reformer per avere in uscita solo paraffine leggere.

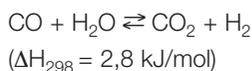
Dopo questo stadio si è ottenuta una miscela di CO/H<sub>2</sub> avente un rapporto circa uguale a 3. A seconda dell'applicazione a valle (Fig. 2), si possono installare diverse unità. Se il target è una corrente di idrogeno puro da usare per produrre elettricità in

## Syngas Production by Pyrolysis and Gasification of Lignocellulosic Biomass

ABSTRACT 

*The thermoconversion of lignocellulosic biomass for energy, syngas and fuel production is a field in continuous evolution and of growing interest, due to the fact that biomass is a renewable and CO<sub>2</sub> a neutral source. The ability to produce biomass-derived syngas on a large scale will help to reduce greenhouse gas and pollution, increase the security of European energy supplies, and enhance the use of renewable energy. The work here presented is an attempt to clearly overview the processes and the problematic to obtain syngas, especially from wood and wood wastes.*

una fuel cell, allora si necessita una unità di water gas shift:



Questa reazione [26] condotta generalmente in due stadi, uno ad alta temperatura (360-400 °C) con catalizzatori a base di ossidi di Fe e Cr, ed uno a bassa temperatura (200-280 °C) con catalizzatori Cu-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, riduce il livello di CO sotto i 5.000 ppm in peso ed incrementa la resa in idrogeno. Ma, poiché la CO è un terribile veleno per gli elettrodi persino delle fuel cell più tolleranti, questa concentrazione va ridotta a pochi ppm mediante la reazione di ossidazione preferenziale della CO a CO<sub>2</sub>. A questo punto si è ottenuta una corrente di idrogeno puro da un'alimentazione ini-

ziale costituita da ceppi di legno e segatura.

### Conclusioni

Concludendo, la tecnologia di produzione di gas di sintesi da fonti pulite e rinnovabili, quali la biomassa lignocellulosica, è ancora agli stadi iniziali. Tuttavia, molti Paesi europei, specialmente quelli nord occidentali, che possono disporre di notevoli quantità di legname e scarti della lavorazione del legno, stanno investendo in questa area innovativa, anche agevolati dai vari finanziamenti della CEE e da aziende locali [25].

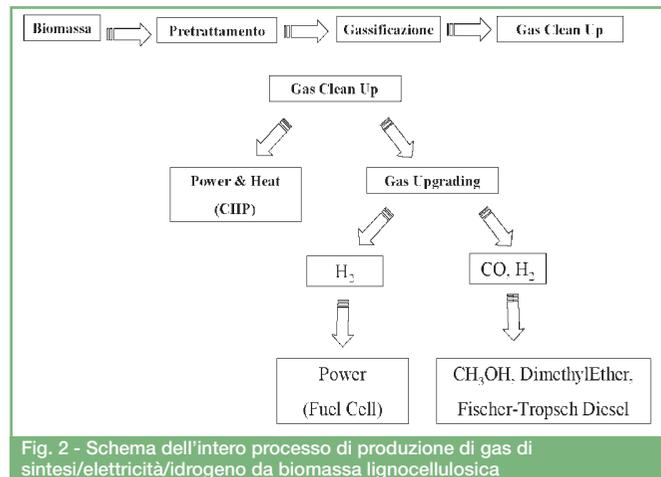


Fig. 2 - Schema dell'intero processo di produzione di gas di sintesi/elettricità/idrogeno da biomassa lignocellulosica

Finalmente l'Italia si sta muovendo in questa direzione, dato il ruolo e l'interesse che ha avuto questo argomento nella recente Conferenza Nazionale sulla Politica Energetica in Italia (Bologna, 18-19 aprile 2005).

### Bibliografia

- [1] M.P. Aznar *et al.*, *Industrial Engineering Chemistry Resource*, 1993, **32**, 1.
- [2] S. Rapagna *et al.*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 1998, **23**, 551.
- [3] L. Garcia *et al.*, *Energy and Fuels*, 1999, **13**, 851.
- [4] D. Wang *et al.*, *Industrial Engineering Chemistry Resource*, 1997, **36**, 1507.
- [5] D. Wang *et al.*, *Energy and Fuels*, 1998, **12**, 19.
- [6] A.M.C. Janse *et al.*, *Chem. Eng. and Proc.*, 2000, **39**, 239.
- [7] Demirbafl, *Energy Conversion & Management*, 2001, **42**, 183.
- [8] Demirbafl, *Energy Conversion & Management*, 2000, **41**, 633.
- [9] Demirbafl, *Energy Conversion & Management*, 2001, **42**, 1357.
- [10] A.V. Bridgwater *et al.*, *Organic Geochemistry*, 1999, **30**, 1479.
- [11] A.V. Bridgwater, J.G. Brammer, *Biomass and Bioenergy*, 2002, **22**, 271.
- [12] Z. Luo *et al.*, *Renewable Energy*, 2005, **30**, 377.
- [13] A.V. Bridgwater, G.V.C. Peacocke, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2000, **4**, 1.
- [14] A.V. Bridgwater *et al.*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2002, **6**, 181.
- [15] O. Onay, O.M. Kockar, *Renewable Energy*, 2003, **28**, 2417.
- [16] A.V. Bridgwater, *Fuel*, 1995, **74**, 631.
- [17] S. Yaman, *Energy Conversion & Management*, 2004, **45**, 651.
- [18] D. Sutton *et al.*, *Fuel Processing Technology*, 2001, **73**, 155.
- [19] A.G. Buekens, *et al.*, Introduction. in Commercial and marketing aspects of gasifiers, A.G. Buekens *et al.* (Eds), Commission of the European Communities, Brussels, 1990, 8.
- [20] L. Devi *et al.*, *Fuel Processing Technology*, 2005, **86**, 707.
- [21] S. Rapagnà *et al.*, *Biomass and Bioenergy*, 2000, **19**, 187.
- [22] C. Courson *et al.*, *Catalysis Today*, 2002, **76**, 75.
- [23] M.J.A. Tijmensen *et al.*, *Biomass and Bioenergy*, 2002, **23**, 129.
- [24] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5<sup>th</sup> Ed. 1989, **A12**, 238.
- [25] Catalyst Handbook, 2<sup>nd</sup> Ed., M. Twigg (Ed.), 1989.
- [26] A.F. Ghenciu, *Current opinion in solid state and materials science*, 2002, **6**, 389.
- [27] K. Ståhl *et al.*, GCEP Energy Workshop, April 27, 2004.