

TERMOREF

s c a r t i z e r o

INTEGRAZIONE DI PROCESSI TERMOCHIMICI E
REFORMING SU **BIOMASSE DI SCARTO**
E VALORIZZAZIONE DEI PRODOTTI CON UN
APPROCCIO A **RIFIUTI ZERO**.



Il progetto Termoref è co-finanziato dal Fondo europeo di sviluppo regionale
Por Fesr 2014-2020 della Regione Emilia-Romagna.

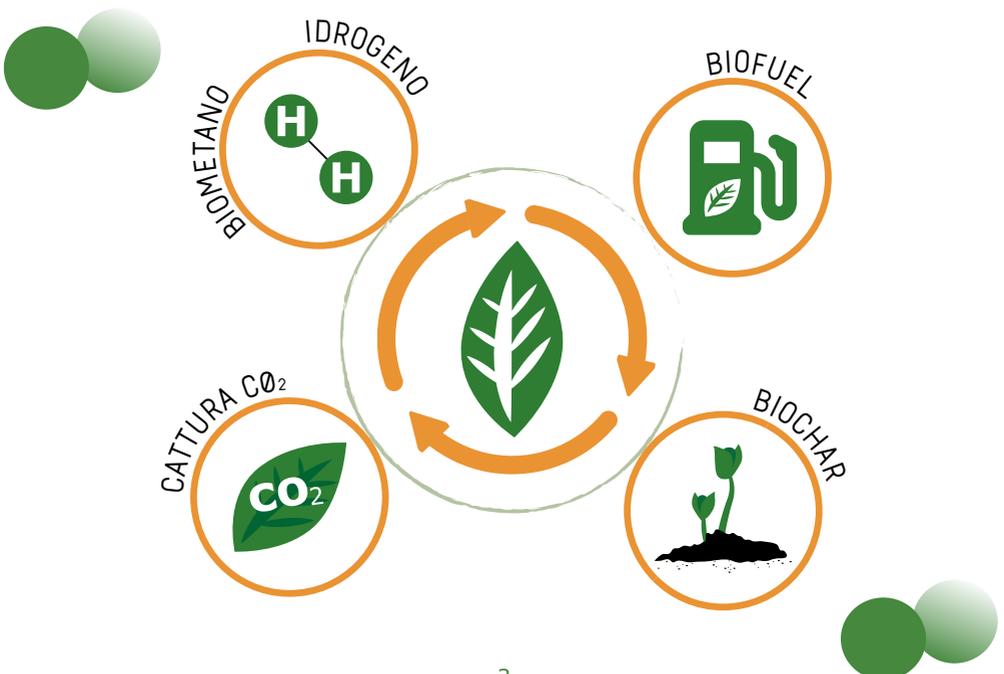


IL PROGETTO TERMOREF

Il progetto TERMOREF è finalizzato allo sviluppo di due processi termochimici integrati con metodi di reforming e upgrading dei prodotti ottenuti da biomasse di scarto per generare prodotti a maggior valore aggiunto e di minor impatto ambientale, incrementando la sostenibilità ambientale ed economica.

Il progetto ha un obiettivo ambizioso: produrre energia, principalmente sotto forma di idrogeno, metano e biofuel, da scarti, riducendo la CO_2 in atmosfera e aumentando il contenuto organico dei suoli attraverso il biochar.

TERMOREF si sviluppa attraverso due prototipi che rispondono a diverse tipologie di **biomasse** e si basa sull'integrazione di processi termochimici e catalitici di tipo reforming, in un approccio che mira a chiudere i cicli, annullare gli scarti e abbattere le emissioni.



Biomasse selezionate, processo di pirolisi, Termoreforming Catalitico

Francesco Basile, Andrea Contin, Amer Inayat, Tito Della Rosa, Stefano Macrelli

Al fine di sviluppare i processi di **trasformazione di biomasse di scarto**, dopo un'accurata ricerca sul territorio sono state selezionate **4 tipologie di biomasse**, scelte sulla base della provenienza antropica, della composizione chimico-fisica, del grado di umidità, della disponibilità, del costo e quindi del **possibile utilizzo futuro**.



Fig. 1 – Biomasse di scarto: (in senso orario dall'alto a sinistra) Pollina, Digestato, Pellet di Legno, Tutoli di Mais

Le biomasse selezionate e studiate (fig.1) sono state:

1. **Tutoli di Mais** (*scarti agro-alimentari*)
2. **Pellet di Legno** (*scarti boschivi*)
3. **Pollina** (*scarti da allevamenti*)
4. **Digestato** (*scarti agro-industriali*)

Il principale obiettivo di Termoref è quello di trasformare queste biomasse in **prodotti ad alto valore aggiunto** tramite un **processo di pirolisi integrato con un processo di reforming catalitico** (fig.2). La pirolisi è un processo di degradazione termochimica che avviene tra i 400–600°C in assenza di ossigeno che, accoppiato con un

successivo trattamento di reforming che utilizza il char stesso come catalizzatore, permette di trasformare la materia organica (biomassa) in 3 frazioni: un **gas ricco in idrogeno**, un liquido composto da una fase acquosa e un **bio-olio** facilmente separabili, e un **biochar**.

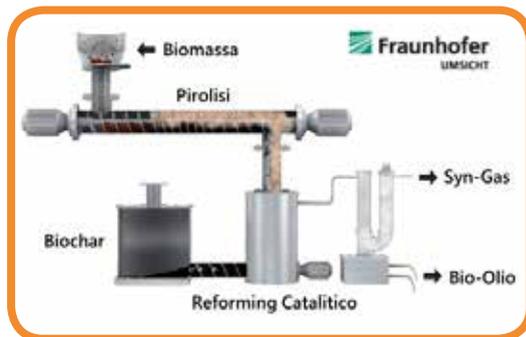


Fig. 2 - Schema del TCR in cui avviene la Pirolisi
Fonte: www.umsicht.fraunhofer.de

Per evitare impaccamento o produzione di polveri e ottenere un biochar ad elevata area di scambio, la biomassa è stata alimentata sotto forma di pellet facilmente ottenibili.

Il **termoreforming catalitico** delle biomasse utilizza il **processo TCR®** sviluppato dal Fraunhofer Umsicht e implementato e ottimizzato nell'impianto pilota in fig.3 inserendo: una **tramoggia** in grado di processare biomassa in continuo per oltre 12 ore; un **flusso di azoto** per avere una maggiore pulizia della vite di pirolisi ed evitare una continua manutenzione; un **sistema di riscaldamento potenziato** per aumentare la fase gas, e un



Fig. 3 – Termoreforming Catalitico sviluppato da TERMOREF

ciclone riscaldato a valle del processo per abbattere le polveri residue e ottenere un olio più pulito.

L'uso di **additivi** ha permesso di migliorare ulteriormente la qualità dei prodotti ed è in fase di valutazione brevettuale.

La conversione della biomassa nell'impianto consiste in un processo multistadio in cui avviene prima la pirolisi della materia organica, all'interno di una vite a $T < 500^{\circ}\text{C}$, con generazione di un vapore parzialmente condensabile e di un biochar, ricco in ceneri e specie metalliche, che una volta raccolto sul fondo funge da catalizzatore per reazioni principalmente di reforming di alcani leggeri o cracking dei catrami formatisi durante la pirolisi **umentando di fatto la qualità dei prodotti sia gassosi che liquidi.**

Il **gas**, il **bio-olio** e la frazione acquosa vengono raccolti in continuo mentre il **biochar**, fungendo da catalizzatore, viene rimosso al termine dell'intero processo.



Le prove del prototipo di termoreforming con diverse biomasse

Francesco Basile, Andrea Contin, Amer Inayat, Tito Della Rosa, Stefano Macrelli

Sono stati sviluppati prove su diverse biomasse con il prototipo di termoreforming allo scopo di individuare il grado di umidità, la grandezza ottimale dei pellet per evitare impaccamenti all'interno della vite di pirolisi e le condizioni operative del prototipo (T pirolisi, T reforming, velocità avanzamento biomassa). A tale scopo tutte le prove sono state condotte usando le temperature

450°C (pirolisi) e **730°C** (reforming) e un contenuto di acqua del ~15% come le condizioni ottimali.

Le prove effettuate senza additivi (fig.1) mostrano **ottime produzioni di gas** con il 35-50% di idrogeno con una forte variabilità dei prodotti a seconda della biomassa utilizzata.

In fig.1a si può notare ad esempio che i **tutoli di mais** generano elevata percentuale di gas derivante dalla decomposizione della sua principale componente: la cellulosa.

I **pellet di legno** da scarti boschivi hanno scarso contenuto di ceneri (che in agiscono da catalizzatore) e molta lignina (ricca in composti fenolici) per cui è sfavorita la produzione di gas e favorito il bio-olio.

Il **digestato**, invece, produce un elevato contenuto di gas e più ricco in idrogeno (fig.1b) grazie alla elevata presenza di ceneri che catalizza il reforming.

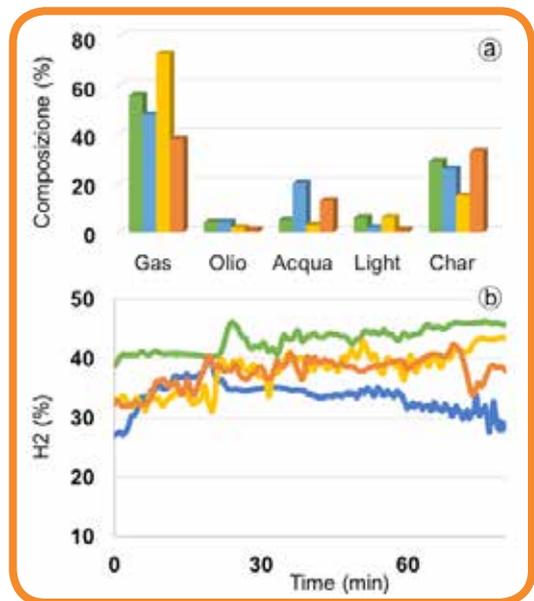


Fig.1a - Distribuzione dei prodotti
Fig.1b - Percentuale di Idrogeno in uscita per le 4 biomasse:
● Digestato, ● Legno, ● Mais, ● Pollina

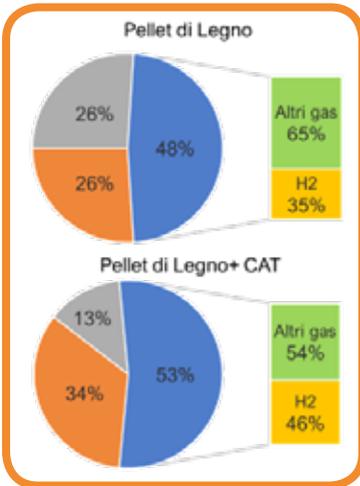


Fig. 2 - Distribuzione prodotti nel legno:
● Char, ● Condensato, ● Gas e composizione del gas: ● H₂, ● altri gas

Dai test in cui sono stati addizionati catalizzatore è stato riscontrato un effetto positivo maggiore nelle biomasse a minor contenuto di char, come il legno, nel quale, aggiungendo un 5% in peso di catalizzatore, si è visto un incremento sia nella produzione di gas sia nel contenuto di idrogeno (fig.2) che risultano simili a quelli ottenuti con digestato non additivato. Nel digestato, che invece ha già un elevato contenuto di char, aggiungendo il catalizzatore si è riscontrato un minore effetto nella produzione di gas, ma una maggiore stabilità e un raggiungimento più rapido delle

condizioni di stazionarietà.

Dalla fig.3 si può notare che con entrambi i catalizzatori, che hanno lo stesso elemento attivo, la produzione di idrogeno è più stabile e arriva a regime più rapidamente. Questo comporterebbe un minor quantitativo di char per ottenere la stessa composizione di idrogeno e quindi la possibilità di ridurre la sezione del reforming che necessita di essere scaldata a 730°C ed è l'unità più energivora del prototipo. Con conseguente **risparmio energetico ed economico globale.**

In definitiva i catalizzatori sviluppati sono risultati attivi nel reforming e nella produzione di idrogeno conferendo **stabilità, efficienza energetica ed economica** all'intero processo.

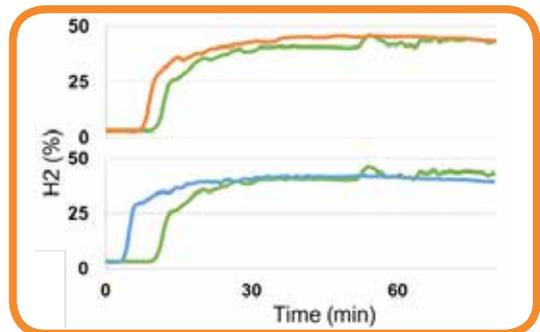


Fig.3 - Produzione idrogeno nel digestato
● senza catalizzatore con ● Catalizzatore 1 e con ● Catalizzatore 2.



Reazioni di Reforming Catalitico per migliorare la resa in SynGas

Francesco Basile, Amer Inayat, Tito Della Rosa, Andrea Fasolini, Marco Errani, Nicola Baraldi, Francesco Miccio, Alessandra Sanson, Angela Gondolini

Lo sviluppo del **prototipo di gassificazione** ha riguardato l'inserimento della caldaia, l'implementazione di una seconda alimentazione in grado di alimentare biomasse ad elevato grado di umidità rendendo molto più flessibile il processo e lo sviluppo di una sezione in grado di testare il **syngas** (prodotto dalla gassificazione) sottoponendolo a reforming, prima della camera di combustione. Questa sezione permette la necessaria **purificazione del gas** prodotto da tar e aumenta al contempo la **produzione di idrogeno** tramite reazioni di reforming catalitico. Sebbene le reazioni di reforming catalitico siano già note un nuovo sviluppo dei catalizzatori è stato necessario per comprendere il ruolo dei contaminanti (tar e specie contenenti zolfo), presenti nella corrente gassosa uscente. Sono stati preparati a tal scopo **catalizzatori a base di nichel, magnesio e alluminio** testati nell'impianto in scala da laboratorio



Fig.1 - Gassificatore completato

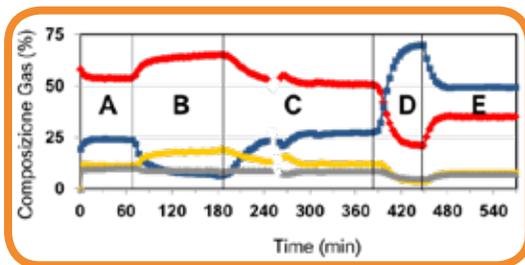


Fig. 2 - Composizione del gas: ● H₂, ● CH₄, ● CO, ● CO₂
 Test senza zolfo: A) 800°C - B) 900°C
 Test con zolfo: C) 900°C - D) 800°C - E) 850°C

a temperature comprese tra 700 e 900°C al fine di ottenere una **resa più alta possibile e stabile di idrogeno**. Dai test catalitici effettuati si nota che in assenza di specie contenenti zolfo (fig.2A e 2B) la produzione di syngas è elevata fino a valori del **70%** in idrogeno a 900°C.

Non appena aggiungiamo 300 ppm di H_2S all'alimentazione notiamo una diminuzione repentina dell'idrogeno fino al 20% a 800°C (fig.2D) e 35% a 850°C (fig.2E) dovuta all'avvelenamento da zolfo del catalizzatore inibendo la reazione di reforming. Tuttavia, lavorando a 900°C (fig.2C), con questi catalizzatori, si può ottenere, anche in presenza di zolfo, un'elevata e stabile produzione del 50% di idrogeno.

L'ulteriore sviluppo del catalizzatore è consistito nella formulazione di nuove specie per aumentare la resa in idrogeno e inibire l'avvelenamento. Un tentativo è stato quello di inserire nel catalizzatore metalli (rame, cobalto) più affini alle specie contenenti zolfo e rendere il nichel più disponibile al reforming. Effettivamente è stato riscontrato un aumento della composizione di idrogeno (fig.3), anche se a lungo termine le prestazioni convergono agli stessi valori. Per questi risultati il **catalizzatore a base di nichel** è stato scelto per lo *scale-up* del processo, proseguendo verso una

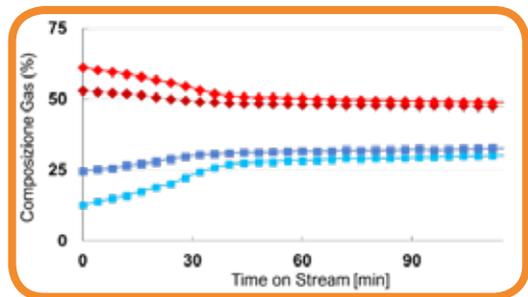


Figura 3 - Composizione gas: ● H_2 e ● CH_4 con catalizzatore Nickel-Cobalto, ● H_2 e ● CH_4 con catalizzatore solo Nickel

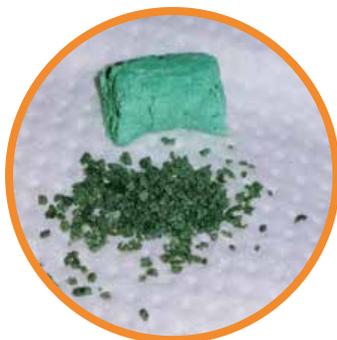


Fig. 4 - (Dall'alto): pellet estruso dal CNR, polvere di catalizzatore pre-estrazione

produzione più massiva dei pellet eseguita dal **CNR-ISTEC** che si è occupato dello *scale-up* del catalizzatore attraverso lo sviluppo del catalizzatore in pellet di dimensione idonee (fig.4) al prototipo di gassificazione tramite un processo di estrusione. I pellet così prodotti sono stato quindi testati per confermare le prestazioni catalitiche ottenute nello studio preliminare ed escludere qualsiasi tipo di modifica post-estrazione con risultato positivo.



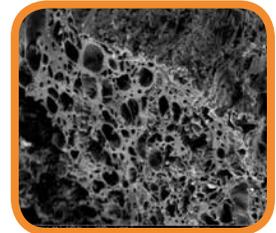
Il biochar: un termine nuovo per un concetto antico

Nelson Marmiron, Elena Maestri, Alessio Malcevshi, Marta Marmiron, Davide Imperiale, Francesca Mussi

Con il nome **biochar** si intende un "carbone" derivato da "bio"masse. Anche se oggi lo produciamo con tecnologie all'avanguardia, il **concetto è antico**. Molte popolazioni umane nei secoli hanno aggiunto carbone al suolo per renderlo più fertile; la novità è che adesso il carbone lo produciamo anche per **proteggere l'ambiente e combattere i cambiamenti climatici**.



Biochar da diverse matrici



Struttura del biochar al microscopio elettronico

- Il **carbone** ottenuto dalla pirolisi controllata delle materie di scarto o dei residui agroalimentari trattiene la maggior parte del carbonio in forma stabile, perciò **impedisce all'anidride carbonica di liberarsi in atmosfera**. Questo agisce **contro i gas serra** e il **riscaldamento globale**.
- Se lo si produce riutilizzando materie di scarto è possibile ottenere **energia rinnovabile**, risparmiare sui combustibili fossili, facilitare lo smaltimento dei rifiuti.
- Gli spazi e le cavità del biochar, oltre alle sue proprietà fisico-chimiche, lo rendono come una spugna che cattura l'acqua rendendola disponibile nel tempo, ma anche che **cattura sostanze contaminanti immobilizzandole**, o che trattiene nutrienti e fertilizzanti cedendoli a poco a poco.
- La microstruttura del biochar è un **ambiente ideale per la crescita di microrganismi e piccoli invertebrati**, che rappresentano componenti essenziali della fertilità del suolo.

- Il biochar **migliora la struttura del suolo**, il suo pH, e insieme ad altri fertilizzanti organici e inorganici **migliora la crescita, la salute e la produttività delle piante**, soprattutto su terreni poveri o marginali.
- Il biochar riesce anche a **trattenere gas** di diverso tipo, come ossidi di azoto, anche questi responsabili dell'effetto serra. Viene anche usato come **filtro depuratore**, in particolari circostanze.



Differenti granulometrie del biochar

Nessun rischio, dunque? Non proprio: il biochar può contenere sostanze contaminanti, come idrocarburi policiclici aromatici, o metalli pesanti, o semplicemente sali in eccesso. Ma **se viene controllato e fatto bene**, può essere usato come ammendante in agricoltura.

Nell'ambito del progetto Termoref sono stati confrontati diversi tipi di biochar, ottenuti da materie di scarto diverse, eseguendo analisi chimiche, fisiche, morfologiche, di fitotossicità. Il risultato è che ogni **biochar ha caratteristiche diverse**, e per questo si possono pensare usi diversi.



Test di fitotossicità: sinistra orzo, destra lattuga



Come si produce il biochar

Nelson Marmioli, Elena Maestri, Alessio Malcevshi, Marta Marmioli, Davide Imperiale,
Francesca Mussi, Ivano Vassura

Nell'ambito del progetto Termoref, l'azienda **Iridenergy S.r.l.**, in collaborazione con **Sauber S.r.l.**, ha modificato un impianto innovativo di piro-gassificazione per produrre energia elettrica e termica, pensato per la valorizzazione degli scarti di ogni genere di biomassa organica, materiali che normalmente rappresentano un problema logistico e di smaltimento.

Grazie alla pirolisi prevalente in questo impianto, si permette la **dissociazione di molecole organiche complesse in composti più semplici**, associata alla produzione di un **gas naturale sintetico (Bio-SNG)** usato per produrre energia; rimane alla fine del processo un residuo solido carbonioso, il **biochar** appunto, in cui vengono prevalentemente "sequestrate" le molecole di anidride carbonica (CO_2), permettendone la **sottrazione dall'atmosfera**. E' un impianto studiato per la carbonizzazione delle materie di risultato dai processi agroindustriali, per la produzione di un biochar con bassa percentuale di idrocarburi policiclici aromatici.



Il prototipo di Iridenergy



La peculiarità brevettata dell'impianto è l'**alimentazione multipla**, che, grazie a un sistema specifico posto tra il corpo di supporto e il corpo principale, permette un'alimentazione della biomassa tal quale, cioè anche **con umidità superiore al 60%**. Questa sua **versatilità** si adatta a un grande numero di potenziali utilizzatori in quanto non richiede impianti di pre- e post-trattamento del materiale per l'alimentazione.

È inoltre fornito di un **sistema informatico con controllo remoto che consente la gestione a distanza dell'impianto**.

Altra peculiarità del prodotto brevettato sta nella capacità di **controllo autonomo** del flusso dei combustibili e del comburente, nella camera di dissociazione e nella adiacente camera di combustione, ottimizzando le temperature di processo.

Il prototipo ha dimensioni che ne consentono l'applicazione a un **mercato globale**. Idealmente, è in grado di **soddisfare i principali requisiti di una filiera agroalimentare "smart"** in cui ogni residuo è potenzialmente recuperabile come energia e biochar, nel pieno rispetto dell'**economia circolare** e degli **obiettivi di sviluppo sostenibile**.

Cosa si può chiedere di più?



Prove agronomiche in vaso su uso del biochar come ammendante agricolo

Nicola Labartino, Sergio Piccinini

Al fine di testare il **biochar come ammendante agricolo**, è stata allestita una prova agronomica sulla crescita di piante di orzo in vaso, 5 tesi con 3 repliche ciascuna.

Le tesi erano rappresentate da:

- **Controllo**: terreno non ammendato
- **Liquame**: terreno con aggiunta di liquame suino (apporto di 170 kg di N/ha)
- **Liquame + biochar**: terreno con aggiunta di liquame suino (apporto di 170 kg di N/ha da suino) e 170 g di biochar (1% in peso dei primi 10 cm di terreno)
- **Compost**: terreno con aggiunta di compost (equivalente alla sostanza organica apportata dal biochar)
- **Biochar**: terreno con aggiunta di 170 g di biochar (1% in peso dei primi 10 cm di terreno)



Le fasi di semina e sviluppo delle piante di orzo

La prova, durata circa tre mesi, non ha evidenziato problemi di germinazione delle piante. Alla raccolta è emersa una maggiore produzione (+25%, riferita alla sostanza secca, rispetto al testimone) nelle tesi con biochar.

Tesi	Produzione totale di sostanza secca delle tre repliche (g)
Controllo	253,01
Liquame	290,63
Liquame+biochar	238,18
Compost	256,91
Biochar	316,13

L'analisi del terreno e delle acque di percolazione hanno evidenziato un **aumento della disponibilità di nitrati** nelle tesi con biochar; quest'ultimo potrebbe aver fatto da substrato ai batteri nitrificanti, rendendo i nitrati più disponibili per la crescita delle piante. Questo emerge dai confronti tra le concentrazioni di NO_3^- nelle acque percolate dalle diverse tesi, campionate, a seguito di irrigazione in eccesso, dopo 80 giorni dall'inizio della prova.

IDENTITA'	Matrice	Soluzioni acquose				
	Tesi	Controllo	Liq suino	Liq+Biochar	Compost	Biochar
Parametro	Unità di misura					
NTK	[mg/kg tq]	6,89	3,62	4,45	4,86	4,94
N-NH₄⁺	[mg/kg tq]	0,11	0,15	0,2	0,15	0,12
	%NTK	1,7	8,16	9,99	4,68	2,49
N-NO₃⁻	[mg/kg tq]	200,55	415,06	582,78	358,54	273,16
NO₃⁻	[mg/kg tq]	887,79	1837,37	2579,86	1587,18	1209,21

Analisi delle acque percolate dopo 80 giorni dall'inizio della prova (valori medi)

Alla fine delle prove, dopo la raccolta, sono stati effettuati dei carotaggi del terreno dei vasi in prova. Un importante risultato è la **conferma dell'aumento molto significativo di sostanza organica nel terreno dovuta all'uso del biochar (+36% della sostanza organica in tesi biochar rispetto alla tesi di controllo)**

IDENTITA'	Matrice	Terreni	Terreni	Terreni	Terreni	Terreni
	Tesi	Controllo	Liq suino	Liq+Biochar	Compost	Biochar
Parametro	Unità di misura					
ST	[g/kg tq]	833,58	812,3	799,66	812,25	844,23
	[%tq]	83,36	81,23	79,97	81,23	84,42
NTK	[mg/kg SA]	2579	2540,67	2511,33	2664,33	2513,33
	[mg/kg ST]	2601,34	2583,35	2564,38	2702,98	2538,25
N-NH₄⁺	[mg/kg ST]	4,08	4,24	4,32	4,03	4,97
TOC	[%ST]	2,11	2,46	2,9	2,31	2,88
	C/N	6,85	7,86	9,24	7,04	9,68
N-NO₃⁻	[mg/kg ST]	203,67	146,33	90,57	207,67	152,5

Analisi del terreno campionato a fine prova (valori medi)



Sostenibilità

Alessandro Tignoli, Valeria Casson Moreno, Valerio Cozzani

Il processo di termoreforming catalitico applicato alla valorizzazione di biomasse di scarto quali le **potature d'ulivo** ed il **digestato** da digestione anaerobica, è stato valutato dal punto di vista della **sostenibilità energetica, ambientale ed economica**. Tale processo è stato integrato in **due filiere** (Fig. 1 e 2), sviluppate con lo scopo di collocare i prodotti ottenuti (biochar, bio-oil e syngas) ad **uso energetico o a campo** (per il caso del bio-char), cercando di garantire in primis l'**autosostenibilità energetica del processo**.

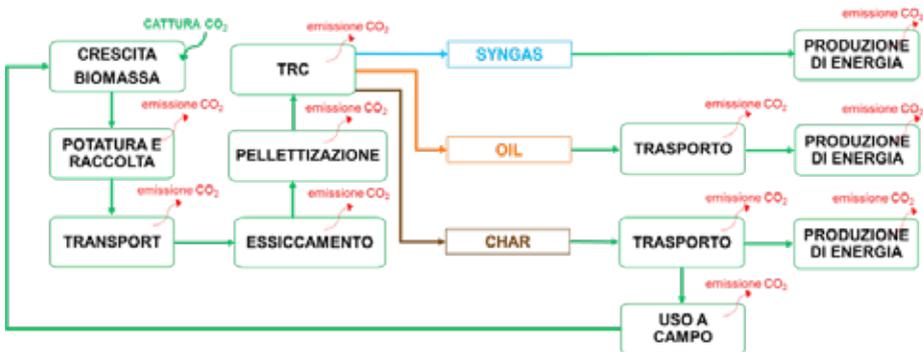


Fig. 1 - Filiera sviluppata per l'analisi della valorizzazione delle potature d'ulivo

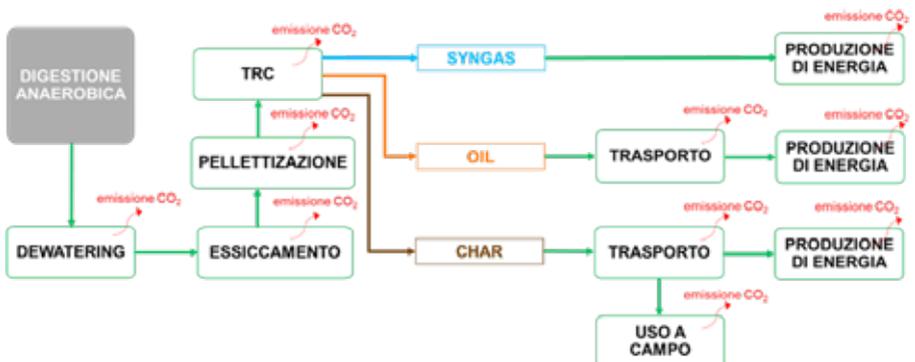


Fig. 2 - Filiera sviluppata per l'analisi della valorizzazione del digestate da digestione anaerobica

Per ciascuna filiera, sono stati analizzati vari scenari, ovvero possibili configurazioni per l'utilizzo dei prodotti come, ad esempio, usarli *in situ* per garantire l'autosostenibilità energetica del processo oppure usarli per produrre energia che verrà consumata all'esterno della filiera. Sono stati anche valutati, come termine di paragone, scenari più convenzionali di utilizzo per la biomassa di partenza, come ad esempio lasciare le potature a terra oppure bruciarle in campo, oppure ancora spargere il digestato a campo.

Per valutare la **sostenibilità ambientale** sono state calcolate le emissioni di CO₂ per ciascuno step della filiera, per tutti i diversi scenari ipotizzati per l'utilizzo dei prodotti. Dall'analisi si evince che la **tipologia di biomassa da valorizzare influisce molto sulla sostenibilità ambientale del processo**, in quanto determina da un lato la qualità dei prodotti ottenuti e dall'altro il numero e la tipologia di pre-trattamenti a cui essere sottoposta.

Di particolare rilevanza è l'**impatto positivo che si ottiene nell'utilizzare il syngas *in situ*** (per la cogenerazione di energia termica ed elettrica) ed il biochar a campo. Questo scenario consente di avere **emissioni totali negative**, soprattutto se paragonati a scenari di utilizzo più convenzionali della biomassa di scarto.

Anche i risultati dell'analisi economica sono strettamente correlati alla tipologia di biomassa da trattare, per gli stessi motivi elencati precedentemente.

E' importante sottolineare che l'investimento diventa interessante dal punto di vista economico quando i prezzi ottenuti variano ragionevolmente entro gli attuali range di mercato dei prodotti (500-2.500 €/ton per il biochar e 15-25 €/kg per il bio-olio).



CAPOFILA

Coordinatore, Responsabile Scientifico:
prof. Francesco Basile

**Centro Interdipartimentale di Ricerca
Industriale Energia e Ambiente**



ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA
CENTRO INTERDIPARTIMENTALE
DI RICERCA INDUSTRIALE ENERGIA E AMBIENTE

PARTNER



IMPRESSE PARTECIPANTI



CONTATTI

www.termoref.it
f.basile@unibo.it