

**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MODENA E REGGIO
EMILIA**

Dipartimento di Ingegneria “Enzo Ferrari”

**Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Ambientale –
Curriculum Sostenibilità Energetica**

**Modellazione di un sistema integrato di
valorizzazione dei residui della
viticoltura per la produzione di
biocombustibili**

Relatore:

Prof. Simone Pedrazzi

Correlatrice:

Dott.ssa Sophie Gueguen

Candidato:
Fantasia Niccolò

Anno accademico 2024/2025

Indice

1	INTRODUZIONE	1
1.1	La situazione energetica globale e l'urgenza della decarbonizzazione . . .	1
1.2	La gassificazione di biomasse come potenziale soluzione	6
1.3	Upgrading del Syngas	12
1.4	La filiera vitivinicola italiana: un serbatoio di risorse da valorizzare	17
2	MATERIALI E METODI	22
2.1	Raccolta e riduzione dimensionale	22
2.2	Caratterizzazione delle biomasse	31
2.3	Essiccazione	37
2.4	Pelletizzazione	40
2.5	Gassificazione	44
2.5.1	Potenziamento del modello	50
2.5.2	Limitazioni del modello	52
2.6	Upgrading del syngas	54
2.6.1	Stadi di <i>steam reforming</i> e <i>water-gas shift</i>	56
2.6.2	Modellazione degli stadi di <i>Pressure Swing Adsorption</i>	59
2.6.3	Sistemi ausiliari e considerazioni finali	64
3	RISULTATI	67
3.1	Validazione del modello di gassificazione	67
3.2	Analisi di sensitività	72
3.2.1	Effetto della variazione dell' <i>AFR</i>	74
3.2.2	Variazione dell' <i>SFR</i>	76
3.2.3	Effetto della variazione del tenore di Ossigeno	78
3.2.4	Individuazione della combinazione operativa ottimale	81
3.3	Simulazioni complete di filiera	85
3.4	Analisi economica	97
3.5	Conclusioni	104
	Ringraziamenti	105
	Bibliografia	106

Capitolo 1

INTRODUZIONE

1.1 La situazione energetica globale e l'urgenza della decarbonizzazione

Il panorama energetico globale sta attraversando una fase di profonda trasformazione, segnata da un costante incremento della domanda di energia e dall'urgente necessità di contenere le emissioni antropiche di gas serra. Nel solo 2024, tale domanda è aumentata del 2.2%, superando nettamente la media annua dell'1.3% registrata nel decennio 2013–2023: un'accelerazione in parte dovuta agli eventi meteorologici estremi, che si stima abbiano contribuito per 0,3 punti percentuali all'incremento totale.¹ In parallelo, la richiesta di energia elettrica ha mostrato un'espansione ancora più marcata, con una crescita superiore al 4% nello stesso periodo, a conferma della crescente elettrificazione dei consumi globali. Questo sviluppo riflette tendenze strutturali profonde come l'adozione diffusa di apparecchiature ad alto consumo energetico (prime tra tutte i condizionatori ad aria), la progressiva elettrificazione del settore manifatturiero e il contributo trainante dei servizi digitali, dei centri dati e dell'intelligenza artificiale.¹

L'analisi della ripartizione della domanda energetica per fonte, come evidenziato dal report del 2025 dell'*International Energy Agency*¹, sottolinea il ruolo predominante delle energie rinnovabili in questo contesto, responsabili del 38% dell'aumento della stessa nel 2024, seguite dal gas naturale (28%), dal carbone (15%), dal petrolio (11%) e dal nucleare (8%). Nonostante l'espansione e il continuo sviluppo delle fonti rinnovabili, anche la **richiesta di combustibili fossili** si è dimostrata **in crescita**: il gas naturale, in particolare, ha raggiunto un nuovo picco storico, trainato soprattutto dai mercati asiatici, mentre il carbone ha segnato un ulteriore record con un +1% annuo, sebbene in rallentamento rispetto al forte rimbalzo post-pandemia. Di contro, la domanda di petrolio mostra segnali di moderazione, riflettendo i profondi cambiamenti strutturali in atto, fra i quali la rapida diffusione dei veicoli elettrici, il cui mercato ha registrato una crescita significativa negli ultimi anni.

Il fatto che la domanda di carbone e gas naturale continui a crescere suggerisce che le fonti rinnovabili si stanno aggiungendo a un mix energetico in espansione, senza però sostituire in modo significativo e su larga scala i combustibili fossili. Questa dinamica riflette un duplice andamento: da un lato, la transizione energetica ha favorito una crescente elettrificazione nei settori dei trasporti e del riscaldamento, aumentando così la domanda complessiva di elettricità; dall'altro, **i combustibili fossili continuano a coprire una quota rilevante di questo fabbisogno**, soprattutto nelle economie emergenti e in

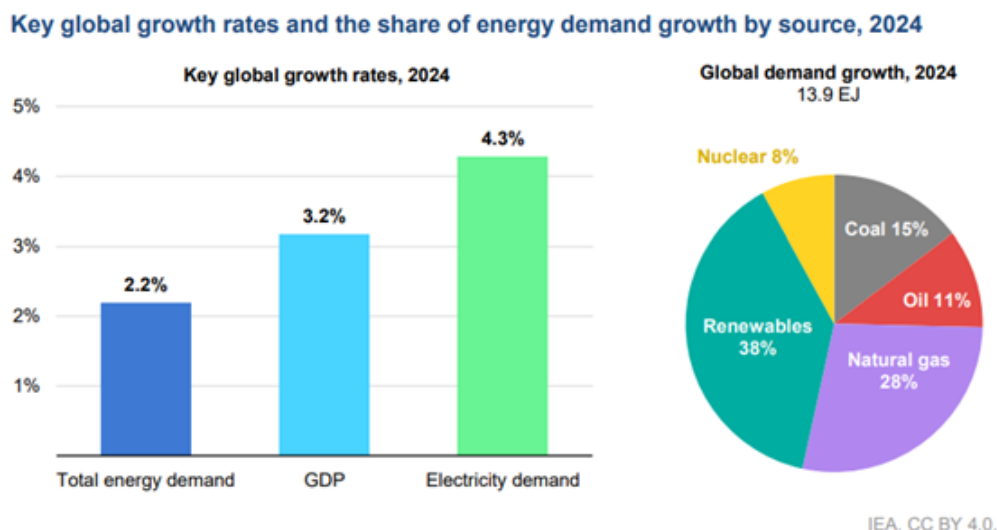


Figura 1.1: Tassi di crescita globale, principali e per fonte (IEA, Global Energy Review 2025).¹

ambiti industriali consolidati. La sfida, quindi, non è solo aumentare la quota di rinnovabili impiegate, ma farlo a un ritmo tale da soddisfare la nuova domanda energetica e contemporaneamente soppiantare le fonti fossili consolidate. Ciò sottolinea l'urgenza di implementare e sviluppare tecnologie alternative di produzione.

L'incremento della domanda energetica, soddisfatta come detto in gran parte ancora da fonti fossili, si traduce inoltre in un aumento delle **emissioni di gas ad effetto serra** (GHG, *greenhouse gases*), principali responsabili del cambiamento climatico. Le emissioni globali di CO₂ legate all'energia sono infatti cresciute di quasi un punto percentuale nel 2022, raggiungendo un nuovo massimo storico di oltre 36.8 gigatonnellate (Gt). Sebbene nel 2024 si sia osservato un rallentamento nel tasso di crescita (+0.8%), è stato comunque raggiunto un nuovo record assoluto di emissioni.¹ Le principali fonti di GHG emessi dalle attività antropiche includono l'**anidride carbonica** (CO₂), derivante principalmente dall'uso di combustibili fossili e dalla deforestazione; il metano (CH₄), originato da attività agricole, gestione dei rifiuti e produzione/utilizzo di energia; il protossido di azoto (N₂O), legato prevalentemente all'agricoltura e alla combustione di fonti fossili; e i gas fluorurati (F-gases), emessi da molti processi industriali e dall'uso di specifici prodotti chimici. Il settore industriale, da solo, risulta responsabile del 24% delle emissioni globali di queste sostanze (dato del 2019)², contribuendo in modo significativo all'aumento della concentrazione atmosferica di CO₂, che a maggio 2025 ha raggiunto le **430.5** parti per milione (ppm), un valore superiore del 50% rispetto ai livelli preindustriali (circa 280 ppm).³

L'influenza delle attività umane attraverso le emissioni di gas serra è riscontrabile in numerose tendenze scientificamente provate, prima fra tutte la correlazione diretta tra la concentrazione di queste sostanze nell'atmosfera terrestre e la temperatura media globale. Nel decennio 2011-2020 il valore registrato risultava superiore di 1.1°C rispetto al periodo preindustriale (1850-1900)², mentre il 2024 è stato l'**anno più caldo mai registrato**, con un aumento della temperatura superficiale di 1.55 ± 0.13 °C rispetto alla media di riferimento del '800'.

La tendenza al riscaldamento ha effetti già evidenti e diffusi, come dimostrato, ad esempio, dall'**aumento della frequenza e dell'intensità degli eventi meteorologici estremi** (ondate di calore, precipitazioni intense, siccità) degli ultimi anni² o dall'innalzamento del livello medio globale del mare (che ha raggiunto un nuovo record nel 2024 nel periodo di osservazione satellitare).⁴ Si stima inoltre che più di tre miliardi di persone vivano in contesti altamente vulnerabili agli impatti dei cambiamenti climatici.²

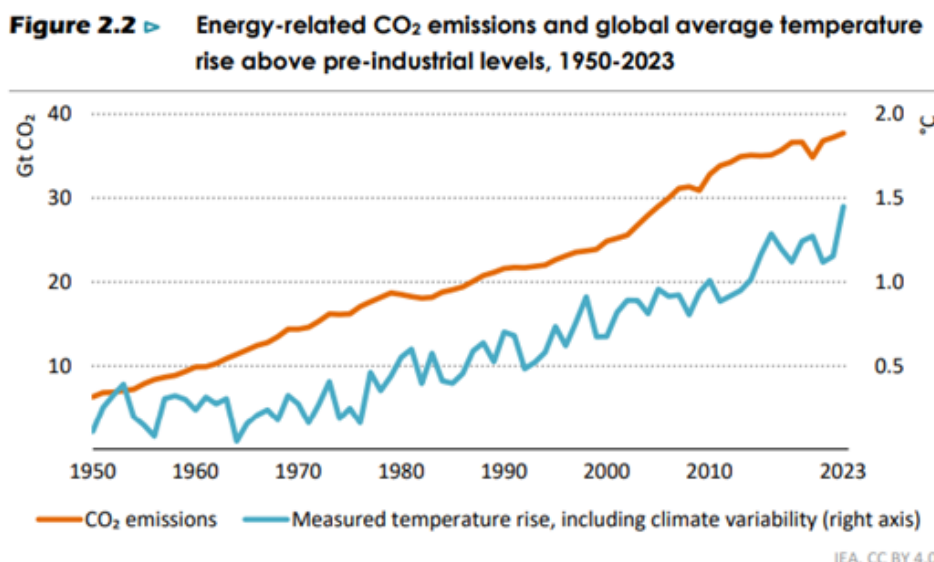


Figura 1.2: La crescita parallela delle emissioni di CO₂ legate all'energia (linea arancione) e della temperatura globale rispetto ai livelli preindustriali (linea blu) dal 1950 al 2023, che illustra come i due fattori siano correlati. (IEA, *World Energy Outlook*).⁵

L'inerzia caratteristica del sistema climatico implica che le emissioni passate e presenti abbiano già causato e "bloccato" un certo grado di riscaldamento futuro, indipendentemente dalle azioni che si possono intraprendere nell'immediato per contrastarlo.² L'aumento continuo delle concentrazioni di gas serra, anche se a un ritmo di crescita leggermente più lento come osservato recentemente per le emissioni, spinge dunque il sistema climatico globale sempre più vicino a potenziali "**punti di non ritorno**" (*tipping points*) ossia soglie oltre le quali i cambiamenti potrebbero diventare auto-rinforzanti e irreversibili su scale temporali umane, con conseguenze catastrofiche.¹

La situazione è dunque più urgente di quanto possa suggerire una semplice analisi dei tassi di variazione annuali delle emissioni ed è evidente la necessità di un cambio di rotta.

Di fronte all'evidenza scientifica e agli impatti osservati causati dalle emissioni antropiche, la comunità internazionale ha infatti riconosciuto la necessità di un'azione coordinata per contrastare i cambiamenti climatici. L'obiettivo ultimo della **Convenzione Quadro delle Nazioni Unite sui Cambiamenti Climatici** (UNFCCC), adottata nel 1992, è quello di "*stabilizzare le concentrazioni di gas ad effetto serra nell'atmosfera a un livello tale da prevenire pericolose interferenze antropogeniche con il sistema climatico*". Tale livello dovrebbe essere raggiunto in un lasso di tempo sufficiente a consentire agli ecosistemi di adattarsi naturalmente ai cambiamenti climatici, a garantire che la produzione alimentare non sia minacciata e a permettere che lo sviluppo economico proceda in modo sostenibile.⁶

L'Accordo di Parigi del 2015, nato anch'esso nell'ambito dell'UNFCCC, rappresenta una pietra miliare in questo impegno globale e stabilisce l'obiettivo di limitare l'aumento della temperatura media superficiale a 1.5° C rispetto ai livelli preindustriali, riconoscendo che ciò ridurrebbe significativamente i rischi e gli impatti dei cambiamenti climatici.⁶ Per concretizzare questo ambizioso obiettivo, i rapporti dell'IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change*) indicano la necessità di raggiungere emissioni nette di CO₂ pari a zero ("net zero") a livello globale intorno al 2050. Questo implica una riduzione di circa il 45% rispetto ai livelli del 2010.

Ciascun paese firmatario dell'accordo si impegna a elaborare, comunicare e mantenere dei piani d'azione climatici (NDC, *Nationally Determined Contributions*), ossia documenti che rappresentino gli sforzi nazionali individuali per ridurre le emissioni.⁶ Emerge, tuttavia, un divario significativo tra le ambizioni dichiarate a livello globale e le azioni necessarie per concretizzarle. L'Agenzia Internazionale per le Energie Rinnovabili (IRENA) sottolinea infatti che anche la piena implementazione degli attuali piani individuali da parte degli stati firmatari richiede comunque degli sforzi aggiuntivi per allinearsi con l'**obiettivo richiesto di 1,5°C**.⁷ Se la somma dei singoli impegni nazionali non è dunque allineata con gli obiettivi scientifici, come indicato da IRENA, si crea un divario tra ciò che è scientificamente necessario, ciò che è politicamente concordato a livello globale e ciò che i paesi si stanno attualmente impegnando a fare. Per colmare questo gap è indispensabile favorire l'impiego di fonti rinnovabili congiunto allo sviluppo di strategie di produzione energetica innovative, come la valorizzazione dei sottoprodotti agricoli oggetto di questo studio e più in generale di biomasse residuali.

Le **energie rinnovabili** sono universalmente riconosciute come un pilastro fondamentale nella lotta ai cambiamenti climatici e nella transizione verso un sistema energetico più sostenibile. Secondo IRENA, se abbinate a misure di efficienza energetica e all'elettrificazione degli usi finali, queste hanno il potenziale per produrre il **90% delle riduzioni delle emissioni di CO₂** richieste entro il 2050 per raggiungere gli obiettivi climatici menzionati in precedenza.⁷ L'Agenzia Internazionale dell'Energia (IEA) sottolinea la posizione centrale di queste nella transizione verso sistemi energetici più sostenibili, prevedendo che nei prossimi anni la generazione di elettricità da rinnovabili possa superare quella da carbone a livello globale, e successivamente quella da nucleare.¹ Nonostante i progressi attuali e quelli futuri previsti siano significativi, specialmente nel settore elettrico, è importante sottolineare che il consumo di energia elettrica rappresenta solo un quinto del consumo energetico finale globale. Pertanto rimane una sfida critica l'espansione del ruolo delle fonti rinnovabili nei settori in cui la decarbonizzazione è più complessa, come quello dei trasporti e della produzione di calore per l'industria e gli edifici. In questo contesto, la bioenergia moderna, che include biomasse solide, biogas e biocarburanti liquidi, gioca un ruolo di primo piano, essendo oggi **tra le più grandi fonti di energia rinnovabile** a livello globale, con oltre il 50% del contributo totale delle rinnovabili.¹ La Tabella. 1.1 riassume alcune delle tendenze globali più recenti relative al consumo energetico e alle emissioni di CO₂, evidenziando la portata della sfida e la direzione verso cui è necessario orientare gli sforzi.

Tra le potenziali soluzioni, come precedentemente accennato, l'impiego di energie rinnovabili, congiunto a processi di efficientamento energetico ed elettrificazione, permetterebbe di avvicinarsi significativamente agli obiettivi di riduzione delle emissioni richiesti per il 2050.⁷ All'interno di questo portafoglio di soluzioni, lo sfruttamento a

Tabella 1.1: Tendenze globali recenti del consumo energetico per fonte e delle emissioni di CO₂.

Indicatore	Valore ed anno di riferimento	Fonte
Crescita domanda energetica globale	2.2% (2024 vs 2023)	1
Crescita domanda elettrica globale	+ 4.3% (2024 vs 2023)	1
Crescita domanda energetica 2024: rinnovabili	38%	1
Crescita domanda energetica 2024: gas naturale	28%	1
Crescita domanda energetica 2024: carbone	15%	1
Emissioni globali di CO ₂ legate all'energia	>38.8 Gt, +0.9% (2022 vs 2021)	1
Crescita delle emissioni di CO ₂ legate all'energia	+0.8% (2024 vs 2023)	1
Concentrazione atmosferica di CO ₂	430.51 ppm (maggio 2025)	3

scopo energetico delle biomasse residuali emerge come un ottimo candidato. Il contenuto energetico di qualsiasi biomassa può essere infatti convertito in calore, elettricità, biocarburanti e una vasta gamma di prodotti chimici *bio-based*, sostituendo così le loro controparti di origine fossile. L'IEA Bioenergy Task 33, ad esempio, è un'iniziativa internazionale specificamente dedicata a promuovere la ricerca, lo sviluppo e la commercializzazione di tecnologie di gassificazione di biomasse e rifiuti, con l'obiettivo di produrre energia e intermedi chimici in grado di sostituire i combustibili fossili, contribuendo a un futuro energetico più sicuro e sostenibile.⁸

La **gassificazione** della biomassa, specialmente quando integrata con le tecnologie di *upgrading* del syngas descritte in seguito, offre un contributo significativo alla riduzione delle emissioni di gas serra e alla produzione di energia rinnovabile.⁹ Le tecnologie di gassificazione avanzata (AGT, *advanced gasification techniques*) sono infatti identificate come percorsi chiave per la produzione di Idrogeno, metano e biocarburanti "*drop-in*" (cioè direttamente compatibili con le infrastrutture e i motori esistenti) a basse emissioni di carbonio, in grado di sostituire i combustibili fossili.⁵ Un aspetto particolarmente promettente è la possibilità di ottenere da questa filiera di produzione energetica emissioni di carbonio "negative". Nel complesso, infatti, la sintesi di biocarburanti da biomasse, e nello specifico di Idrogeno, rappresenta un processo a **bilancio di carbonio negativo**, ovvero in grado di rimuovere più CO₂ dall'atmosfera di quanta ne emetta, grazie all'assorbimento di questa durante il ciclo di vita della biomassa.¹⁰ Studi di *Life Cycle Assessment* (LCA) indicano infatti che si possano raggiungere valori di emissioni nette negative fino a 15 ÷ 22 kg di CO₂ equivalente sottratta per ogni kg di Idrogeno prodotto attraverso la gassificazione di biomasse. La vegetazione assorbe infatti dall'atmosfera la CO₂ attraverso i processi fotosintetici: questa conferisce allo "scheletro" della biomassa gli atomi di carbonio necessari per la sua crescita. All'interno dei reattori di gassificazione, il carbonio "accumulato" nella matrice solida delle biomasse viene dunque convertito termochimicamente ed in parte "stoccato" nel CHAR, uno dei principali sottoprodotti di reazione. La CO₂ "equivalente" fissata agli atomi di carbonio che costituiscono il CHAR, e precedentemente assorbita dall'atmosfera dalla vegetazione, viene così **permanentemente eliminata** (in gergo, *segregata*), ottenendo una rimozione netta del gas.

1.2 La gassificazione di biomasse come potenziale soluzione

La gassificazione è un processo termochimico attraverso il quale l'energia chimica posseduta da materiali carboniosi, come per l'appunto le biomasse, viene convertita in una miscela gassosa combustibile nota come gas di sintesi o syngas. Questo fenomeno avviene attraverso l'ossidazione parziale del materiale a temperature elevate e in presenza di uno o più "agenti gassificanti" (aria, ossigeno, vapore o loro miscele).¹¹ Una vasta gamma di materie prime può essere impiegata nei processi di gassificazione, dunque non solo le biomasse lignocellulosiche (come legno, paglia etc.), ma anche rifiuti urbani solidi, fanghi di depurazione e altri materiali di natura organica. Il processo di gassificazione, sebbene complesso, si rivela dunque molto versatile e può essere descritto schematicamente da una serie di fasi principali che si susseguono all'interno dei gassificatori¹¹:

1. **Essiccazione:** l'umidità contenuta nella biomassa (tipicamente variabile dal 5% al 35% o più) viene rimossa per evaporazione, solitamente a temperature comprese tra 100 e 200 °C nella sezione d'ingresso del reattore. Un elevato contenuto di umidità iniziale (>25%) può comportare significative perdite energetiche nel processo complessivo, rendendo spesso necessaria l'adozione di pretrattamenti di essiccazione della biomassa.¹¹
2. **Pirolisi:** con l'aumentare della temperatura (tipicamente tra 200 e 500 °C) e in assenza (o quasi) di Ossigeno, la biomassa secca subisce una decomposizione termica. Questa fase porta alla rottura dei legami chimici complessi che caratterizzano la matrice solida della materia, con il rilascio di una frazione volatile composta da gas combustibili come CO, H₂, CO₂, CH₄ e da vapori organici complessi. Quest'ultimi, durante il raffreddamento del gas di sintesi, possono condensare portando alla formazione di liquidi noti come "tar" e oli pirolitici.¹¹ La reazione di pirolisi genera inoltre un residuo solido ricco di carbonio detto char o "bio-char", per sottolinearne la natura biogenica.
3. **Ossidazione:** una parte del char e dei prodotti volatili della pirolisi reagisce con l'ossigeno contenuto nell'agente gassificante dando luogo a reazioni esotermiche di combustione parziale o totale. Producendo CO₂ e H₂O, queste permettono di rilasciare il calore necessario a sostenere le altre reazioni endotermiche che avvengono nel gassificatore e a mantenere la temperatura nel range necessario per il processo (generalmente tra 500 e 1400 °C, a seconda della tecnologia e dell'agente gassificante). L'impiego di vapore come agente gassificante, seppur vantaggioso sotto alcuni punti di vista, fa sì che l'energia termica rilasciata in questa fase sia insufficiente ad alimentare il reattore, rendendo necessaria l'aggiunta di calore al sistema dall'esterno (gassificatori allotermici).¹¹
4. **Riduzione:** è la fase chiave dell'intero processo di gassificazione. Nelle zone del reattore (*throat*) ad alta temperatura e in condizioni di carenza di Ossigeno, il char residuo e i prodotti gassosi dell'ossidazione reagiscono attraverso una serie di reazioni endotermiche portando alla formazione dei componenti principali del syngas.

Le reazioni chimiche principali coinvolte nel processo sono principalmente tre:

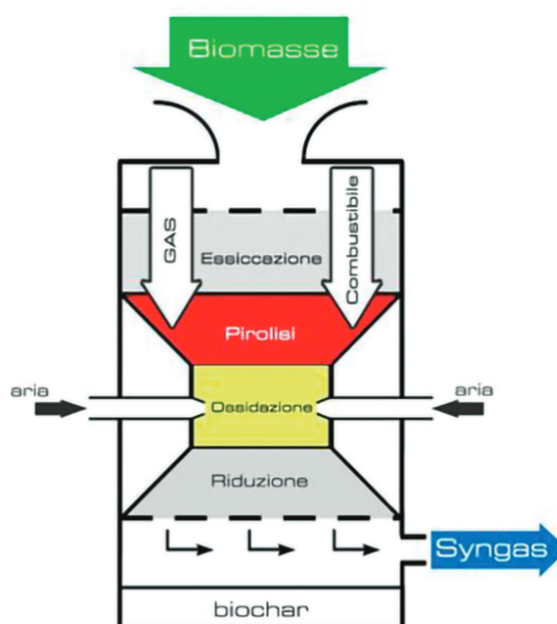


Figura 1.3: Fasi della gassificazione in ciascuna delle sezioni del reattore, in questo caso ottimizzato per la ridotta produzione di catrami (*downdraft single throat*) (Società Chimica Italiana, 2021).¹²

- la reazione di **Boudouard**: $C + CO_2 \rightleftharpoons 2 CO$
- la reazione di **water-gas shift**: $C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$
- la reazione di **reforming del metano**: $CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3 H_2$.

I prodotti ottenuti da queste possono essere raggruppati in tre fasi:¹¹ la più importante è quella **gassosa**, costituita dal syngas che è il principale risultato del processo. Si tratta di una miscela composta principalmente da monossido di carbonio (CO) e Idrogeno (H₂), con quantità variabili di anidride carbonica (CO₂), metano (CH₄), e, se si utilizza aria come agente gassificante, una significativa percentuale di azoto (N₂) che ne diluisce le potenzialità. Dalla concentrazione relativa di questi costituenti dipende la qualità del gas finale e dunque anche la riuscita globale del processo. Il **potere calorifico** del syngas ottenuto rappresenta una delle principali metriche di valutazione della potenzialità energetica del gas. Questo parametro può variare da circa 4-7 MJ/Nm³ per gassificazione ad aria, fino a 10-18 MJ/Nm³ per gassificazione mista aria-vapore o con ossigeno puro.

La produzione dei gas elencati è accompagnata dalla formazione, tipicamente concentrata nella sezione inferiore del reattore, dei **sottoprodotti solidi** di reazione, ossia principalmente cenere e CHAR. Quest'ultimo residuo, simile al carbone di legna, si ottiene dall'incompleta conversione degli atomi di carbonio contenuti nella biomassa in gas combustibili.

I prodotti di reazione più problematici si hanno all'interno della **fase liquida o condensata**, composta in parte da metalli alcalini e principalmente da una miscela complessa di vapori organici. Questi, a seguito del raffreddamento del syngas, condensano e formano fluidi molto densi e oleosi costituiti principalmente da idrocarburi policiclici aromatici (IPA) e altri composti eterociclici, liquidi o semi-solidi a temperatura ambiente. Un esempio ne è il naftalene, caratterizzato da una temperatura di solidificazione di 80 gradi a

pressione atmosferica. La formazione di sostanze catramose, a cui ci si riferisce in genere con il termine inglese generico "*tar*", rappresenta il principale ostacolo tecnologico alla gassificazione delle biomasse, compromettendo per una serie di aspetti l'efficienza dell'intero processo, sebbene promettente per la sua efficienza teorica e per la versatilità rispetto al tipo di "combustibile" utilizzato. Durante la pirolisi, fase inevitabile del processo, si generano infatti i composti organici volatili che, se non completamente convertiti nelle successive fasi di ossidazione e riduzione ad alta temperatura, portano alla formazione del *tar*.¹¹ Questa famiglia di composti semi-solidi può causare diversi **problemi operativi** nelle apparecchiature a valle del gassificatore dove è richiesto il raffreddamento del syngas. Un elevato contenuto di tar nel gas prodotto è spesso causa di intasamenti delle tubazioni, dei filtri e della disattivazione prematura dei catalizzatori utilizzati nelle fasi di condizionamento successivo del syngas. Occorre dunque prevedere dei sistemi di pulizia del gas finale, spesso complessi e costosi, che possono incidere negativamente sull'efficienza energetica complessiva dell'impianto e aumentarne i costi di investimento e di gestione.¹¹

La composizione e la quantità di tar prodotti dipendono fortemente dalle caratteristiche della biomassa impiegata (ad esempio, il contenuto di lignina), dal design costruttivo del reattore di gassificazione e dalle condizioni operative (temperatura, pressione, tipo di agente gassificante).¹¹ Per comprendere meglio come il design del reattore influenzi la produzione di tar ed altre caratteristiche fondamentali del processo, è utile analizzare le principali geometrie dei gassificatori. Tipicamente questi sono distinti in reattori a letto fisso e reattori a letto fluido.^{11,13}

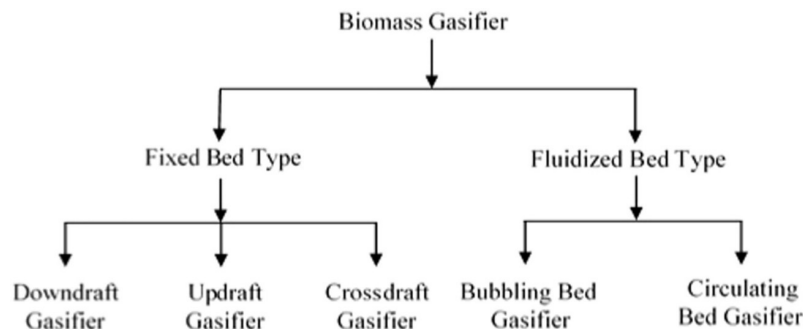


Figura 1.4: Classificazione più adottata dei gassificatori (Sansaniwal, S. K. et al, 2021).¹⁴

Gassificatori a letto fisso

Nei gassificatori a letto fisso la biomassa solida forma un letto stazionario attraverso il quale fluisce l'agente gassificante. La direzione relativa del flusso di combustibile e dell'agente impiegato determina diverse configurazioni^{11,13}:

- **Gassificatori updraft** (controcorrente): la biomassa viene alimentata dall'alto e scende per gravità, mentre l'agente gassificante si introduce inferiormente e prosegue verso l'alto. Il flusso in controcorrente che si instaura porta alla formazione, all'interno del reattore, delle "zone" distinte precedentemente descritte (essiccazione, pirolisi, riduzione e combustione). Un vantaggio significativo dei gassificatori updraft risiede nella loro capacità di processare biomasse con un **elevato contenuto di umidità**, che può superare il 50%, e di pezzatura relativamente grossolana. Inoltre, la zona di combustione, situata nella parte inferiore vicino alla griglia di estrazione delle ceneri, facilita una buona gestione e rimozione delle ceneri, che si formano nelle zone a

più alta temperatura. Un'altra caratteristica di pregio è rappresentata dalla **bassa temperatura del syngas** in uscita che si rileva per questo tipo di reattori, tipicamente compresa tra 200 e 400 °C. Tale vantaggio si ottiene grazie al flusso ascendente del gas nel reattore, durante il quale esso cede calore alla biomassa più fredda in ingresso, provocandone l'essiccazione e la pirolisi. Lo scambio termico interno che avviene produce dunque il raffreddamento del syngas alla sezione di uscita, riducendo dunque il carico termico sulle apparecchiature a valle del gassificatore.

Il principale svantaggio di questa architettura è l'**elevata produzione di tar**: i prodotti volatili della pirolisi, attraversando zone a temperatura progressivamente più bassa, non subiscono una conversione completa. Di conseguenza, il syngas prodotto può contenere fino a 100 g/Nm³ di tar, rendendo indispensabile un sistema di pulizia efficace a valle, specialmente se il gas viene destinato a terminazioni sensibili ai contaminanti come i motori a combustione interna o le turbine a gas.^{11,13}

- **Gassificatori downdraft** (equicorrente): a differenza dei precedenti, in questi reattori sia la biomassa che l'agente gassificante fluiscono verso il basso. Quest'ultimo viene iniettato inferiormente in corrispondenza del livello in cui avviene la reazione di combustione. Una configurazione particolarmente efficace nel **minimizzare la formazione di tar** è il downdraft a gola singola (*single throat*). Questo design presenta un restringimento, la "gola", in prossimità della zona di ossidazione, che permette la concentrazione delle reazioni di combustione in uno spazio relativamente ristretto e ad elevata temperatura. I gas prodotti durante le fasi precedenti ed in particolare gli idrocarburi pesanti subiscono, durante l'attraversamento di questa sezione, un efficace *cracking* termico, venendo convertiti in H₂, CO, CO₂ e CH₄. Il syngas ottenibile da questi reattori sarà dunque più pulito e in alcuni contesti anche adatto ad applicazioni dirette, rendendo tale configurazione un buon compromesso generale tra efficienza e qualità del prodotto finale. Tra gli svantaggi si annovera un'elevata temperatura d'uscita del gas, tipicamente tra 700 e 800 °C, da attribuire al passaggio attraverso la zona di combustione molto calda e alla minore opportunità di scambio termico con la biomassa fredda in ingresso rispetto al sistema updraft, implicando una maggiore spesa di raffreddamento del gas. Questi gassificatori sono anche più sensibili alle caratteristiche della biomassa, richiedendo una **pezzatura più uniforme** (tra 20 e 100 mm) e un contenuto di umidità inferiore (generalmente <25%) per garantire un flusso omogeneo e prevenire problemi operativi come la formazione di intasamenti. Infine, possono presentare una maggiore complessità operativa rispetto agli updraft per mantenere condizioni stabili nella zona della gola.^{11,13}

Come illustrato nella Fig. 1.5, altre configurazioni a letto fisso includono i **gassificatori crossdraft**, in cui l'agente gassificante viene iniettato orizzontalmente al livello di uscita del syngas. Tale configurazione permette di ottimizzare la conversione termica del tar, risultando in una frazione molto ridotta di questi nel gas finale. Tuttavia, come per i downdraft single throat, poichè lo sbocco è situato in prossimità delle zone più calde del reattore, le temperature di uscita del syngas risultano molto elevate (700-1500 °C). Inoltre, tali reattori si dimostrano più adatti alla gassificazione di biomasse di piccola pezzatura e con un basso contenuto di ceneri. I gassificatori downdraft *open top*, variante del downdraft priva di restringimento, consentono una media produzione di tar e ridotte temperature di uscita, ma possono soffrire di **flussi disuniformi** e richiedono biomassa di

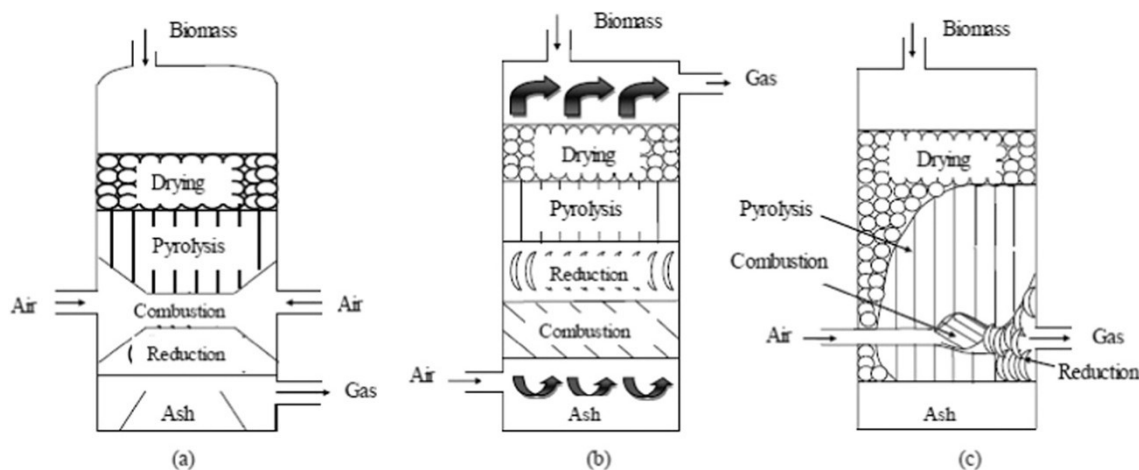


Figura 1.5: Diagramma schematico delle principali tipologie di gassificatori a letto fisso: (a): downdraft, (b) updraft, (c) crossdraft. (Sansaniwal S et al., 2017).¹⁴

piccola pezzatura per ottenere dei buoni livelli di efficienza.¹³

Gassificatori a letto fluido

Nei gassificatori a letto fluido la biomassa viene introdotta in un letto di materiale inerte (come sabbia o olivina) che viene mantenuto in sospensione dal flusso ascendente dell'agente gassificante. Questa tecnica crea un **ambiente di reazione turbolento**, caratterizzato da un'eccellente miscelazione e da un efficace trasferimento di calore. Si possono distinguere due principali tipologie: i **gassificatori a letto fluido bollente (BFB)** ed i reattori a **letto fluido circolante(CFB)**.^{11,13}

I vantaggi di queste architetture sono molteplici, tra cui l'intima miscelazione tra biomassa, agente gassificante e materiale del letto, che garantisce **elevate velocità di reazione** e un profilo di **temperatura uniforme** all'interno del reattore, eliminando i gradienti termici. Quest'ultima caratteristica li rende molto versatili rispetto al tipo di combustibile, potendo gestire un'ampia gamma di biomasse, incluse quelle con pezzatura fine o irregolare che risulterebbero problematiche per i gassificatori a letto fisso.

La produzione di tar riscontrata per i gassificatori a letto fluido è generalmente moderata o bassa, grazie alle temperature operative elevate (tipicamente 700-900 °C, con punte fino a 1100°C) e alla buona miscelazione, fattori che favoriscono il cracking di tali composti.¹³ Sebbene la quantità di catrami sia solitamente inferiore a quella degli updraft, può essere superiore a quella misurata per i downdraft a gola singola, a seconda delle condizioni operative adottate. I CFB, in particolare, grazie al **ricircolo del gas e del char**, possono raggiungere contenuti di tar inferiori rispetto ai BFB. L'**alta efficienza di conversione** della biomassa dimostrata da questa categoria di reattori rappresenta un ulteriore motivo di pregio, derivante dalle condizioni di reazione ottimizzate.¹³ Inoltre, i gassificatori a letto fluido si rivelano particolarmente adatti per **impianti di elevata potenza**, mostrando una buona scalabilità senza particolari limiti di capacità produttiva. Per promuovere ulteriormente il cracking del tar o la cattura di inquinanti vengono spesso aggiunti al letto di reali reattori materiali adsorbenti (come dolomite o calcare) o catalitici.

Tra gli svantaggi, il principale è che richiedono una biomassa pretrattata con **pezzatura molto fine**, condizione indispensabile per assicurare una fluidizzazione efficace e prevenire problemi di alimentazione. Inoltre, dal punto di vista economico e strutturale, risultano più complessi da progettare e comportano costi di investimento iniziali generalmente superiori rispetto a quelli tipici dei gassificatori a letto fisso. La temperatura di sbocco del syngas prodotto con tali tecnologie è tipicamente elevata (700-1100 °C), e tendenzialmente maggiore rispetto a quella misurata per i gassificatori downdraft. ¹¹

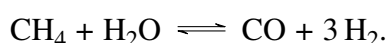
La scelta della **geometria del reattore** dipende da molteplici fattori, tra cui il tipo e le caratteristiche della biomassa disponibile, la scala dell'impianto ed i requisiti di qualità del syngas per le applicazioni a valle (in particolare il contenuto di tar).

1.3 Upgrading del Syngas

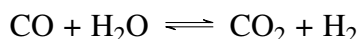
Come accennato in precedenza, il syngas grezzo prodotto dalla gassificazione raramente può essere utilizzato tale quale, specialmente per applicazioni avanzate come la sintesi di combustibili liquidi, prodotti chimici o per la produzione di Idrogeno. È quindi necessario sottoporlo a processi di condizionamento e pulizia volti a rimuovere le sostanze potenzialmente contaminanti e, se necessario, per modificarne la composizione aumentando il tenore dei gas più sfruttabili nelle fasi successive. I principali elementi da rimuovere includono: particolato (ceneri e char trascinato attraverso il reattore), metalli alcalini e pesanti, composti dello zolfo (principalmente H_2S), composti del cloro (principalmente HCl), ammoniaca (NH_3), acido cianidrico (HCN), solfuro di carbonile (COS) e, come già discusso, il tar. La presenza di questi composti può causare non solo incrostazioni e corrosione nelle apparecchiature finali ma anche l'avvelenamento irreversibile dei catalizzatori utilizzati per i successivi processi di trasformazione del syngas.¹¹

Le tecnologie di pulizia del gas, non descritte nel dettaglio in questa analisi, possono essere classificate in metodi primari, integrati all'interno del gassificatore stesso (es. ottimizzazione delle condizioni operative, uso di specifici catalizzatori), e metodi secondari, applicati a valle del gassificatore (es. cicloni, filtri ceramici, scrubber ad umido, letti adsorbenti). Una volta pulito, il syngas può subire una o più fasi di *upgrading* attraverso diverse vie catalitiche o biologiche per ottenere dei prodotti a maggior valore aggiunto. Tra i processi appartenenti a tale categoria, i principali sono:¹¹

- **Steam Methane Reforming (SMR)**: si tratta del metodo industriale dominante per la produzione di Idrogeno su larga scala, partendo dal gas naturale (metano). Il processo coinvolge la reazione del metano contenuto nel syngas con vapore ad alta temperatura (tra i 700°C ed i 1000°C) attraverso l'ausilio di un catalizzatore (tipicamente a base di Nichel). Lo scopo di questo processo è **aumentare il tenore di H_2 e CO** del syngas favorendo la reazione:



- **Reazione di Water-Gas Shift (WGS)**: è un processo reversibile che avviene nel gassificatore stesso e può essere ripetuto in uno stadio ad hoc installato a valle del reattore di *steam reforming*. La reazione tra il CO e l' H_2O



permette di **aumentare il contenuto di Idrogeno** nel syngas o di modificarne il rapporto molare H_2/CO , parametro critico per molti processi successivi di sintesi catalitica. Per la produzione di un flusso di Idrogeno puro, ad esempio, l'equilibrio della reazione viene "spinto" verso la formazione di H_2 e CO_2 , con l'obiettivo di convertire la maggior quantità di CO possibile. A valle di questo processo, è necessario uno stadio di **purificazione** della miscela ottenuta per separare l'Idrogeno dagli altri gas, principalmente CO_2 ed eventuali inerti.¹¹

- **Stadio di Pressure Swing Adsorption (PSA)**: questa tecnologia è ampiamente utilizzata per separare i gas che contaminano una qualsiasi miscela sfruttando l'**adsorbimento selettivo** che questi dimostrano quando a contatto con un materiale

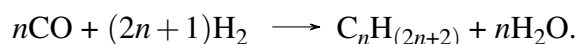
solido (l'*adsorbente*) in condizioni di pressione elevata. Si tratta di macchine che lavorano a cicli: la fase di cattura del gas target è alternata a quella che ne consente il rilascio (*desorbimento*), che si ottiene abbassando la pressione. Per ottenere un flusso di Idrogeno puro a valle dello stadio di *water gas shift*, si utilizzano sistemi PSA con materiali che adsorbono preferenzialmente la CO₂ (come zeoliti o carboni attivi). Il flusso di syngas, pressurizzato ed arricchito in H₂, viene portato ad attraversare il letto di materiale adsorbente per far sì che la CO₂ in esso contenuta venga trattenuta dalle cavità del materiale che permette invece il passaggio indisturbato dell'H₂. Rigenerando i letti a bassa pressione, la CO₂ rimossa viene dunque rilasciata come flusso concentrato, potenzialmente idoneo alla cattura e stoccaggio.¹¹

- **Rimozione N₂ (*Nitrogen rejection*):** se il syngas è stato prodotto utilizzando aria standard (ossia non arricchita d'ossigeno) come agente gassificante, esso conterrà una quantità significativa di N₂. Anche questo gas può essere rimosso attraverso la tecnica PSA, sebbene sia meno comune rispetto alla rimozione di CO₂ per la produzione di Idrogeno puro. Si utilizzano a tal scopo materiali adsorbenti specifici che hanno maggiore affinità per l'Azoto rispetto ad altri gas.¹¹
- **Metanazione catalitica:** ancora una volta si tratta di una reazione a cui si assiste già all'interno del reattore e che può essere ripetuta a valle in modo ottimizzato grazie alla presenza di appositi catalizzatori. Lo scopo di questo stadio è convertire i principali componenti del syngas in metano (CH₄), costituente primario del gas naturale. Le principali reazioni che consentono questo processo coinvolgono il monossido di carbonio e la CO₂



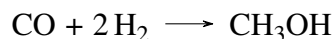
Il prodotto, noto come "biometano di sintesi" (*Bio-Synthetic Natural Gas*), può essere immesso nella rete del gas naturale.¹¹

- **Sintesi di *Fischer-Tropsch*** : si tratta d'un insieme di reazioni chimiche attraverso le quali una miscela di CO e H₂ viene convertita in **idrocarburi liquidi** (paraffine, olefine) di varia struttura molecolare. A seconda del catalizzatore impiegato nel processo (tipicamente a base di Ferro o Cobalto) e delle condizioni operative, si possono produrre combustibili sintetici come **benzina, diesel e cherosene** ("*drop-in fuels*") oltre che cere e prodotti industriali. La stechiometria generale per la produzione di paraffine è data dalla reazione:



Se destinato a questa serie di processi, il syngas richiede specifici condizionamenti volti ad ottenere precisi rapporti H₂/CO oltre che un elevato livello di pulizia.¹¹

- **Sintesi di metanolo:** il metanolo (CH₃OH) è un importante prodotto dell'industria chimica, intermedio per la produzione di numerose altre sostanze come la **formaldeide** e l'**acido acetico**. Può essere inoltre impiegato come additivo per carburanti e si ottiene grazie alla **conversione catalitica del monossido di carbonio** contenuto nel syngas attraverso la reazione¹¹:



- **Fermentazione del syngas:** alcuni microrganismi specializzati come i **batteri acetogeni** del genere *Clostridium* sono in grado di utilizzare i gas che compongono il syngas come fonte di carbonio per la produzione di **etanolo** ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), acido acetico e altri composti organici. Questa via biotecnologica opera a temperature e pressioni più basse rispetto alle sintesi catalitiche convenzionali e può mostrare una **maggiore tolleranza** ad alcune **impurità** del syngas¹¹.

La tabella 1.2 offre una panoramica sintetica delle principali tecnologie di upgrading del syngas descritte e dei relativi prodotti ottenibili.

Tabella 1.2: Panoramica delle principali tecnologie di upgrading del syngas e relativi prodotti¹¹

Tecnologia di upgrading	Prodotto principale	Rapporto H_2/CO richiesto	Applicazioni
Reazione di <i>Water-Gas Shift</i> (WGS)	Idrogeno (H_2), CO_2	Variabile	Aumento della concentrazione di H_2 , produzione di H_2 puro (con separazione di CO_2), modifica del rapporto H_2/CO .
Metanazione catalitica	Metano (CH_4) / SNG	~ 3	Immissione in rete, carburante per veicoli.
Sintesi di <i>Fischer-Tropsch</i> (FT)	Idrocarburi liquidi (benzina, diesel, cherosene FT), cere	0.5 – 2.0 (dipende da prodotto e catalizzatore)	Produzione di biocarburanti liquidi “drop-in” e prodotti chimici.
Sintesi di metanolo	Metanolo (CH_3OH)	~ 2	Produzione di metanolo come carburante o intermedio chimico per formaldeide, acido acetico, DME, biodiesel.
Fermentazione del syngas	Etanolo ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), altri alcoli / acidi organici	Variabile	Conversione biologica del syngas in biocarburanti e prodotti chimici, potenzialmente più tollerante alle impurità.

L'efficacia di queste tecniche di upgrading è strettamente legata alla qualità del syngas in ingresso, che, come descritto in precedenza, riflette la scelta della tecnologia di gasificazione e il tipo di biomassa impiegata. Il livello di pulizia richiesto per ognuno di questi processi dipende principalmente dalla **sensibilità dei catalizzatori** adottati nei vari

stadi e dai requisiti di purezza del prodotto finale desiderato. Ad esempio, i catalizzatori per la sintesi di *Fischer-Tropsch* sono notoriamente molto sensibili all'avvelenamento da composti solforati, richiedendo quindi dei pretrattamenti di desolforazione del syngas. Un sistema di pulizia inadeguato o inefficiente porterà inevitabilmente a problematiche operative, a una scarsa qualità del prodotto finale e a potenziali fermi impianto. Questo crea un intricato compromesso tecnico-economico tra i costi associati alla pulizia del syngas (che possono essere considerevoli) e le prestazioni, la durata e i costi dei sistemi di upgrading. Pertanto, la progettazione di un impianto di valorizzazione energetica delle biomasse deve considerare integralmente l'intera catena di processo, dalle fasi di pretrattamento del combustibile al condizionamento del gas prodotto.¹¹

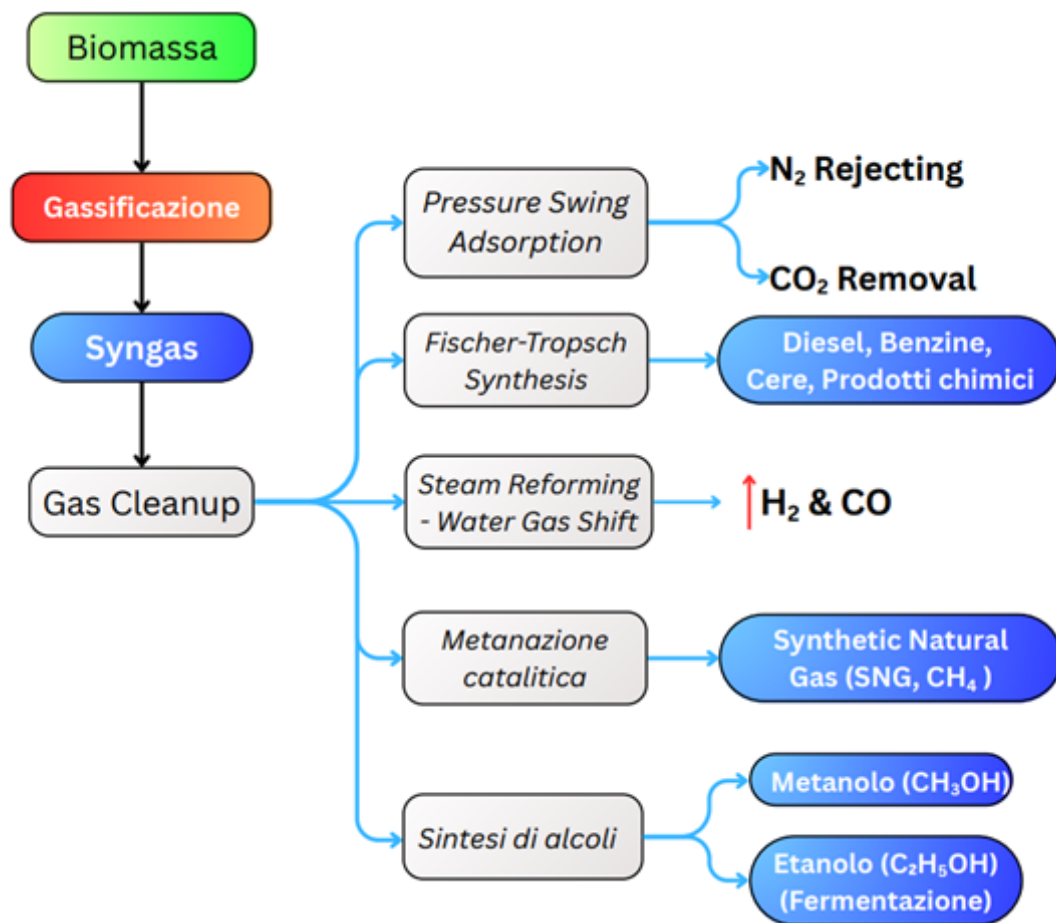


Figura 1.6: Diagramma sinttico delle principali tecniche di *upgrading* del Syngas (Basu P. et al., 2023).¹¹

Le tecniche di upgrading descritte e riassunte schematicamente nella figura 1.6, rendono la gassificazione una tecnologia chiave non solo per la gestione sostenibile delle biomasse residuali, ma anche come via per la produzione di un vettore energetico pulito e versatile come l'Idrogeno. La filiera per la **produzione di H₂ da syngas biogenico**, analizzata nel dettaglio in seguito, prevede tipicamente, dopo le indispensabili fasi di pulizia del gas grezzo (per rimuovere particolato, tar e altri contaminanti) l'impiego di appositi stadi di upgrading finalizzati a massimizzare il contenuto di Idrogeno presente nel gas di sintesi. Nella configurazione più classica questo processo può essere realizzato attraverso uno stadio iniziale di *water-gas shift*, dove il monossido di carbonio reagisce

con il vapore per produrre ulteriore idrogeno e anidride carbonica, seguito da diversi stadi di **Pressure Swing Adsorption**, fondamentali, come discusso in precedenza, per separare l'idrogeno dagli altri gas, tra cui principalmente la CO₂.¹¹ Si stima che dalla gassificazione delle biomasse, se correttamente accoppiata a fasi di *upgrading* del syngas, si possano ottenere circa 100 chilogrammi di H₂ per ogni tonnellata di materiale secco processato nel gassificatore.⁸

Indipendentemente dalla natura del processo attraverso il quale viene prodotto, l'Idrogeno rappresenta un vettore energetico versatile e a basso impatto ambientale. Nelle **celle a combustibile**, ad esempio, esso viene impiegato per alimentare veicoli elettrici, con il vantaggio (rispetto ai combustibili tradizionali) di produrre unicamente vapore acqueo come emissione allo scarico.⁵ Tra gli altri impieghi, l'Idrogeno può essere adottato a scopo energetico per la generazione stazionaria di energia elettrica o per la produzione di calore ad alta efficienza.⁵ L'utilizzo di questo gas si rivela inoltre fondamentale per la riuscita di numerosi processi industriali, tra cui si ricordano: la **produzione di ammoniaca**, la sintesi di metanolo e le operazioni di *idrocracking* (scissione di paraffine pesanti in idrocarburi leggeri, coadiuvata dalla presenza di Idrogeno) che avvengono nelle raffinerie di petrolio. L'Idrogeno, anche definito come "*bio-Idrogeno*" o "*Idrogeno verde*", che viene prodotto a partire dalla gassificazione di biomassa può quindi contribuire a **decarbonizzare** anche questi settori industriali tipicamente associati all'impiego di fonti fossili.

Esiste inoltre un crescente interesse per l'impiego del gas come mezzo di **accumulo di energia** su larga scala, specialmente per bilanciare la produzione intermittente da fonti rinnovabili come il solare e l'eolico.

Nonostante l'elevato potenziale teorico, il **livello di maturità tecnologica** (TRL - *Technology Readiness Level*) della filiera di produzione di Idrogeno da gassificazione di biomasse è stimato essere nella fascia 5÷7. Questo punteggio indica che, sebbene i singoli sottoprocessi (gassificazione, pulizia del syngas e *upgrading*) siano caratterizzati da una buona maturità, l'integrazione dell'intera catena produttiva e la sua dimostrazione operativa su larga scala richiedono ancora ulteriori sforzi di sviluppo.⁸

1.4 La filiera vitivinicola italiana: un serbatoio di risorse da valorizzare

L'attività vitivinicola rappresenta uno dei settori più importanti e simbolici dell'agricoltura e dell'agroindustria italiana, grazie a una tradizione secolare che ne ha consolidato sia il peso economico che il valore culturale. Con circa il **20% della superficie vitata europea**, l'Italia si conferma tra i principali produttori di uva a livello mondiale: nel 2023, la superficie vitata nazionale ammontava a 675.135 ettari, pari a circa il 21,56% del totale dell'Unione Europea¹⁵. Questa imponente produzione genera annualmente ingenti quantità di sottoprodotti, che costituiscono una fonte abbondante di biomassa ad alto potenziale di valorizzazione.

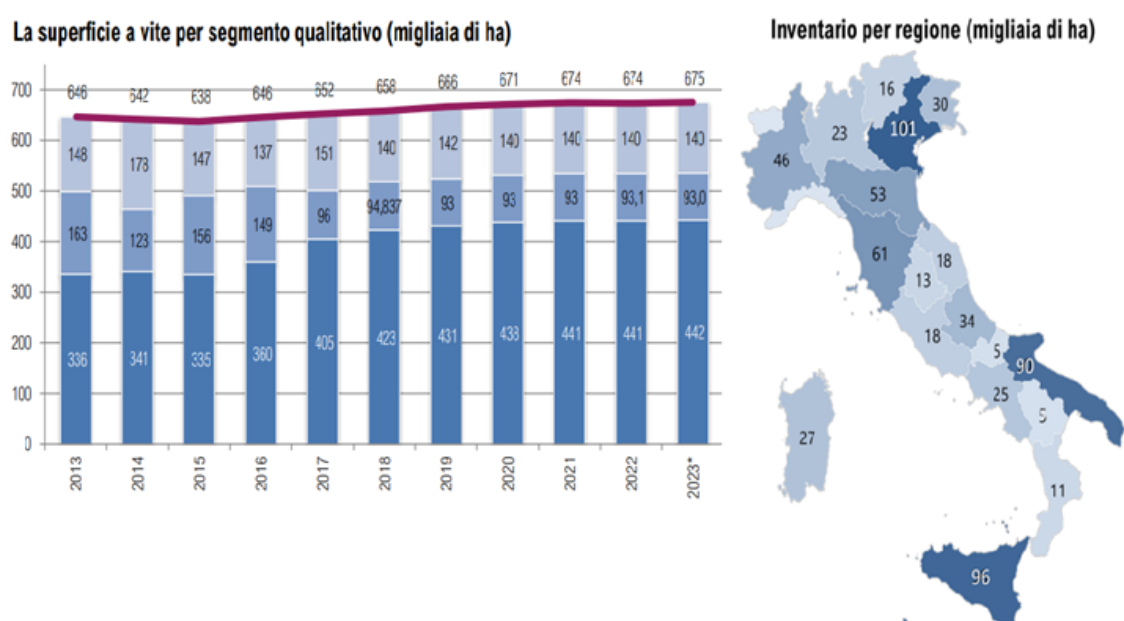


Figura 1.7: Evoluzione della superficie vitata in Italia per segmento qualitativo dal 2013 al 2023 (in migliaia di ettari) e distribuzione regionale delle superfici nel 2023. (ISMEA 2024)¹⁵

La complessità e la ricchezza del settore vitivinicolo italiano si manifestano attraverso una notevole biodiversità di vitigni, con la presenza di centinaia di varietà autoctone coltivate in parallelo a quelle internazionali. Nonostante una contrazione significativa della produzione vinicola italiana nel 2023, attestatasi sui 38.3 milioni di ettolitri (registrando un calo del 23.2% rispetto all'anno precedente, dovuto principalmente a condizioni climatiche sfavorevoli e fitopatie⁴), la viticoltura rimane un'attività ampiamente distribuita sul territorio nazionale. Diverse regioni si distinguono per i loro elevati volumi produttivi, tra cui spiccano tradizionalmente la **Puglia**, il **Veneto**, la **Sicilia** e l'**Emilia Romagna**.¹⁶ Quest'ultima, con una superficie vitata regionale di circa cinque mila ettari, rappresenta una delle aree più rilevanti a livello nazionale per la produzione di scarti lignocellulosici.¹⁶ I principali vitigni coltivati nel territorio emiliano romagnolo includono il Trebbiano Bianco, occupante poco meno di un terzo della superficie vitata regionale, il Sangiovese e diverse varietà di **Lambruschi** (Salamino, Grasperossa, Sorbara, Marani, Maestri). Una frazione minore dell'area totale è destinata invece alla coltura dell'Ancellotta (4.000 ha) e della Barbera (2.200 ha), affiancati da altre varietà come l'Albana, il Pignoletto e diverse

Malvasie.^{16,17}

Come dimostrato dal marcato calo registrato nel 2023 citato in precedenza, la produzione vinicola nazionale dimostra un'**alta volatilità**, fattore che si ripercuote direttamente sulla disponibilità dei sottoprodotti derivanti dalla lavorazione dell'uva. La quantità di **vinacce** (bucce, vinaccioli, residui di polpa), fecce (sedimenti della fermentazione) e **raspi** (la struttura legnosa del grappolo) è infatti direttamente proporzionale alla quantità di uva lavorata e, quindi, al volume di vino prodotto.¹⁸ Di conseguenza, una forte fluttuazione nella produzione di questo si traduce in un'analoga variazione nella disponibilità di tali sottoprodotti. Al contrario, la quantità di **sarmenti di vite** (ossia i tralci legnosi tagliati durante l'attività di potatura della vite) dipende principalmente dalla superficie vitata e dalle pratiche agronomiche adottate, risultando quindi in un flusso di biomassa quantitativamente più stabile e prevedibile nel tempo rispetto ai sottoprodotti diretti della vinificazione.¹⁶ Le variazioni nella produzione di scarti lignocellulosici da potatura sono funzione della varietà, dell'età delle viti e del metodo di allevamento, con valori stimati tra 0.5 e 5 tonnellate/ettaro/anno. A titolo d'esempio, il Sangiovese a cordone speronato può generare 3,3 t/ha, il Sangiovese in collina a cordone libero 0,51 t/ha, mentre il Trebbiano Romagnolo in pianura (Guyot) può arrivare fino a 4 t/ha.¹⁶

Comprendere l'importanza di questi dati è cruciale per pianificare la realizzazione di impianti di recupero energetico: mentre i **sarmenti** offrono una materia prima dalla **disponibilità pressoché costante**, l'utilizzo di vinacce e raspi richiede la capacità di gestire una maggiore variabilità nell'approvvigionamento, eventualmente attraverso strategie di stoccaggio o mediante l'integrazione con altre biomasse. Stime recenti indicano che, per ogni ettolitro di vino prodotto, si possano ottenere fino a 20 kg di vinacce, 3.85 kg di raspi e 6.36 kg di fecce e solidi di chiarificazione.¹⁸ Sulla base di questi fattori e sui dati di produzione e superficie menzionati in precedenza, è possibile stimare le quantità annuali disponibili di sottoprodotti per il territorio italiano^{15,16}:

- **Sarmenti di vite**: a livello nazionale, con circa ottocento mila ettari di vigneti, si stima una produzione potenziale di circa 540,000 tonnellate di potature all'anno. In Emilia Romagna, con una superficie vitata di più di cinquanta mila ettari, la quantità annua di sarmenti ammonterebbe a 87,000 tonnellate.
- **Vinacce** (bucce e vinaccioli): considerando il dato di produzione di 38,3 milioni di ettolitri di vino del 2023, la quantità di vinacce prodotte può essere stimata a circa 766,000 tonnellate.
- **Raspi**: applicando il fattore di 3,85 kg/hl alla produzione del 2023, si stimano circa 147,500 tonnellate annue di raspi ottenibili.

Complessivamente, escludendo i sarmenti, i sottoprodotti diretti della vinificazione per l'annata 2023 ammonterebbero a circa **1,157,100 tonnellate**. Questi dati evidenziano come l'estesa filiera vitivinicola italiana generi annualmente una quantità considerevole e costante di biomasse residuali. Tali materiali, ricchi di sostanza organica e composti bioattivi, possono rappresentare un oneroso costo di smaltimento per le aziende e una potenziale fonte di impatto ambientale (ad esempio, generando lisciviazione ed emissioni odorogene¹⁹) qualora non gestiti in maniera appropriata. Sebbene diffuse, le attuali pratiche di valorizzazione, come la distillazione o l'impiego agronomico diretto, spesso non permettono di sfruttare a pieno il potenziale intrinseco di queste biomasse.



Figura 1.8: Raspi d'uva (Adobe Stock)

Come evidenziato dai dati riportati poc'anzi, una significativa categoria di sottoprodotti è rappresentata **dalle potature dei vigneti** (sarmenti), la cui produzione annua oscilla tra 1 e 5 tonnellate per ettaro. Le modalità di gestione più comuni di quest' ultime comprendono la trinciatura e il rilascio in campo che, sebbene apporti un parziale ritorno di nutrienti al terreno, comporta rischi fitosanitari come la diffusione di patogeni e parassiti. Altra pratica ancora diffusa è la bruciatura, nonostante essa generi emissioni inquinanti (CO , NO_x , particolato fine) rappresentando un problema per la qualità dell'aria.



Figura 1.9: Sarmenti di vite, ranghinati dopo la potatura (Foto di Jennifer L Morrow - Adobe Stock)

Quando valorizzate, le biomasse residuali prodotte dall'attività vitivinicola seguono una serie di processi a cascata. Il modello tipicamente adottato per la gestione del ciclo di

vita di queste include, in ordine di priorità: il recupero energetico (attraverso la produzione di biogas, combustibili solidi e bioetanolo), l'utilizzo agronomico (sotto forma di digestato, compost e fertilizzanti) e il recupero chimico (per l'estrazione di polifenoli e acido tartarico). Un esempio di gestione avanzata degli scarti della filiera, in linea con questo approccio a cascata, è rappresentato dall'attività di operatori di rilievo nella regione Emilia Romagna, come il Gruppo Italiano Vini, la cui *governance* si radica tramite **Cantine Riunite & CIV SCA**. Nel triennio 2021–2023, i sottoprodotti di vinificazione dell'azienda sono stati gestiti attraverso la vendita di 1,791,911 kg di vinacce, raspi e fecce a distillerie, il reimpiego di 250,237 kg nei vigneti e lo smaltimento di soli 44,403 kg, raggiungendo una **valorizzazione complessiva del 98% dei sottoprodotti generati**.¹⁶ Un altro attore di rilievo operante nella regione è il Gruppo CAVIRO, una delle più importanti realtà cooperative vitivinicole italiane, che ha gestito nel 2023 ben 127,000 tonnellate di fecce e vinacce e 96,000 tonnellate di potature e sfalci, riuscendo a recuperare più del 99% degli scarti della vinificazione.

L'utilizzo energetico diretto di questi materiali, seppur in crescita nell'ultimo decennio, risulta tuttavia ancora poco diffuso. Nell'ottica della valorizzazione energetica, i sarmenti dimostrano un potere calorifico inferiore (PCI) medio pari a $4.5 \div 4.6$ kWh/kg e rendimenti di conversione energetica che variano tra il 49% e il 64%.¹⁶ La composizione chimica su base secca che, come analizzato successivamente, influenza la resa energetica di queste biomasse, rientra generalmente nei seguenti range di valori:

- Carbonio (C): $\sim 40 \div 50\%$
- Idrogeno (H): $\sim 5 \div 6,5\%$
- Ossigeno (O): $\sim 42 \div 46\%$
- Azoto (N): $\sim 0,7 \div 1,35\%$
- Zolfo (S): $\sim 0,01 \div 0,47\%$
- Ceneri: $\sim 2,6 \div 5,5\%$

Tra le caratteristiche potenzialmente problematiche si ricorda l'elevato contenuto di **metalli alcalini** e alcalino-terrosi che questi sottoprodotti dimostrano di possedere (es. CaO, fino al 53%, e K₂O, fino al 25%). I suddetti metalli, se presenti in alte quantità nelle ceneri delle potature, possono determinare diversi problemi, menzionati in seguito, durante i processi di conversione termochimica. La **temperatura di fusione delle ceneri**, parametro fondamentale per valutarne il potenziale incrostante, differisce in base alla varietà di vite considerata. Per il *Sangiovese*, ad esempio, si attesta attorno ai 1538 °C, mentre per il *Trebbiano* è di 1495 °C.

Le principali criticità logistiche che limitano lo sviluppo della filiera energetica da potature sono legate alla **bassa densità energetica** volumica dei sarmenti appena raccolti, che ne limita l'impiego tal quale, così come l'elevata umidità. Per superare queste limitazioni risulta necessario prevedere all'interno della filiera di valorizzazione soluzioni di **pre-condizionamento** del materiale grezzo, che verranno discusse nel dettaglio in seguito. Trattamenti come la **pellettizzazione**, ad esempio, permettono una movimentazione facilitata del materiale trasformato, oltre che ad un agevole stoccaggio ed una migliore resa durante i processi di combustione. Per ottenere un buon pellet, la biomassa necessita inoltre di operazioni preliminari di **riduzione dimensionale** (trinciatura) ripetute in più

passaggi. Nonostante questi fattori, le caratteristiche chimico-fisiche precedentemente discusse confermano il potenziale energetico e l'idoneità alla valorizzazione di tali biomasse residuali. La loro trasformazione da potenziale "rifiuto" a "risorsa" è un chiaro esempio di applicazione dei principi dell'economia circolare. Grazie alla loro disponibilità costante e al potenziale per il sequestro del carbonio, le **potature** e i **raspi** prodotti dai vigneti rappresentano dunque una risorsa strategica per lo sviluppo di modelli energetici sostenibili. La loro valorizzazione può portare a **benefici economici** (nuovi flussi di reddito per le aziende vitivinicole, riduzione dei costi di smaltimento), ambientali (riduzione delle emissioni di gas serra, produzione di energia pulita, minor pressione sulle discariche) e sociali (sviluppo di nuove filiere).

Nei capitoli che seguono verranno dunque descritte nel dettaglio le fasi che caratterizzano questa filiera di valorizzazione, con uno specifico focus sui processi necessari per ottenere un flusso di Idrogeno puro a partire dalla gassificazione di raspi e sarmenti.

Capitolo 2

MATERIALI E METODI

Nel presente capitolo verranno analizzate nel dettaglio le metodologie impiegate per modellare ciascuna delle fasi di cui si compone la filiera oggetto di questo studio. Il **modello finale** sviluppato si inserisce nell’ottica di fornire uno strumento versatile, intuitivo e completo per la stima dei principali parametri operativi che caratterizzano gli impianti di produzione di Idrogeno da biomasse residuali. Alla base di queste operazioni si collocano le fasi di **pretrattamento** della biomassa, indispensabili per poter ottimizzare i processi successivi.

2.1 Raccolta e riduzione dimensionale

La prima operazione a cui sottoporre la biomassa è la **riduzione dimensionale**, processo la cui bontà influenza significativamente la qualità del prodotto raccolto. Nella logica della filiera vitivinicola, questa fase risulta spesso contemporanea a quella di **raccolta** dei sarmenti di vite grazie all’impiego di macchinari in grado di assolvere a entrambe le funzioni. L’operazione di raccolta in senso stretto, quando distinta dallo sminuzzamento del materiale, può essere effettuata adottando molteplici tecniche, ognuna delle quali richiede specifiche macchine, scelte in funzione delle esigenze della singola azienda. I **sarmenti di vite**, precedentemente potati e disposti sul terreno, vengono tendenzialmente raccolti impiegando due tipi di strumenti:

1. **Ranghinatori per sarmenti**: macchine il cui scopo primario non è l’asportazione vera e propria del materiale potato dal vigneto bensì la sua **preparazione** alle fasi successive di raccolta. Passando tra i filari, esse consentono infatti di radunare i sarmenti sparsi, formando delle **andane** ordinate che facilitano i processi susseguenti.
2. **Rotoimballatrici per sarmenti**: il materiale precedentemente ranghinato viene **compattato** da queste macchine in balle (in gergo chiamate “ballette”, che possono essere quadrate o rotonde, quest’ultime anche dette “rotoballe”).²⁰ I sarmenti così trattati risultano di più semplice movimentazione oltre che maggiormente conservabili. Le balle ottenute mantengono, infatti, un buon livello di integrità nel tempo e si dimostrano più adatte alle fasi di triturazione successive. Per vigneti dai filari molto stretti, possono essere impiegate delle versioni di taglie ridotte, dette “mini rotoimballatrici”, in grado di produrre balle da 30 kg.²⁰

Le macchine che invece **combinano** la fase di **raccolta** a quella di **riduzione dimensionale** sono le **trinciatrici per sarmenti** (anche dette trinciacaricatrici a seconda dell’architettura), derivate da trinciatrici convenzionali e tendenzialmente trainate da trattori *ad hoc*

specificamente selezionati in base all'ampiezza dei filari del vigneto a cui accedere. Ne esistono diversi modelli, alcuni anche semoventi, che condividono lo stesso principio di funzionamento: i sarmenti di vite disposti sul terreno vengono prelevati dalla macchina e proiettati, una volta sminuzzati, in rimorchi o sacchi tramite un tubo lanciatore orientabile. Uno studio degli anni passati ha rilevato la presenza di più di settanta modelli di trinciatrici disponibili nel mercato europeo, con il 78% di queste fabbricato in Spagna e Italia²¹.



Figura 2.1: Trinciatrice per sarmenti all'opera: la macchina è trainata da un trattore di piccola taglia, in grado di muoversi agevolmente lungo i filari del vigneto (dimostrazione a video del canale *EnoVi Channel*).

La seconda categoria di macchine che permettono lo sminuzzamento dei sarmenti raccolti sono i bio-triturator (in gergo anche detti *cippatori* o *cippatrici*), operanti in modo del tutto analogo ai sistemi precedenti, ma con la sola differenza che offrono un **taglio più netto** e regolare del materiale (ridotto a scaglie, detto *cippato*). Questi possono essere alimentati a corrente o da motori a combustione interna, che ne permettono l'impiego diretto in campo. La prima soluzione risulta generalmente più indicata per applicazioni in cantina. Tipicamente i bio-triturator elettrici presentano una potenza nominale compresa tra 2 e 10 kWe, variante in funzione della taglia e delle caratteristiche della macchina. Inoltre, la pezzatura e la forma del materiale sminuzzato (*cippato*) cambiano a seconda dell'organo di taglio impiegato e dunque dal tipo di sistema scelto.

La selezione dello strumento più adatto per realizzare la fase di riduzione dimensionale è legata non solo all'utilizzo che si intende fare del materiale sminuzzato, ma anche alla dimensione dei sesti del vigneto (qualora si decidesse di impiegare una trinciatrice). Se l'impiego della biomassa pretrattata è volto alla produzione di biocombustibili da processi di gassificazione è preferibile scegliere macchine sviluppate in modo tale da permettere una raccolta di materiale quanto più possibile pulito e senza sfibrature. È facile notare infatti come raccolti non omogenei o coperti da fango vadano inevitabilmente incontro a processi di degradazione per fermentazione.²³



Figura 2.2: I sarmenti raccolti e sminuzzati dalla trinciacaricatrice vengono scaricati all'interno di appositi raccoglitori (dimostrazione a video del canale *EnoVi Channel*).



Figura 2.3: Diverse forme di cippato, ottenute con bio-triturator di vario tipo. La pezzatura del materiale sminuzzato dipende dal sistema di taglio di cui è dotata la macchina. Studio di M.Rosato²²

Per quanto riguarda i **raspi dell'uva**, generati in cantina durante la fase di diraspatura (separazione dei raspi dagli acini)¹⁸, la “raccolta” è chiaramente parte della catena di operazioni interne alla cantina. Questi vengono tipicamente conferiti tal quali agli impianti di **compostaggio** oppure, per ottimizzare questo processo successivo, possono essere anch'essi sminuzzati in sede; la triturazione (nell'ottica del compostaggio) ne facilita infatti la **decomposizione** e migliora l'omogeneità del compost finale ottenibile.¹⁸

Come confermato da numerosi studi di letteratura, il pretrattamento di riduzione dimensionale si rivela fondamentale per una **buona riuscita dei processi di gassificazione**, influenzandone direttamente i parametri d'efficienza. Le stime più recenti indicano che, scegliendo di gassificare la biomassa sminuzzata, sarebbe opportuno portarla ad una dimensione di circa **0.5 ± 0.1 mm** di diametro. Al contrario, raggiungere una pezzatura inferiore a 0.4 mm porterebbe a miglioramenti trascurabili e ad un maggiore consumo energetico²⁰. Come descritto nel paragrafo successivo, la dimensione ottimale è facilmente raggiungibile se il materiale cippato viene, prima del suo utilizzo nei reattori di gassificazione, trasformato per migliorarne le proprietà combustibili (pellettizzazione).

La **modellazione matematica** rigorosa del processo di riduzione dimensionale richiederebbe l'individuazione preventiva del **tipo di macchina** da impiegare e la conoscenza dei parametri che influenzano l'efficienza di taglio, tra cui la **velocità di taglio** della lama, il tipo (seghettata o liscia) oltre alla lunghezza del materiale trattato ed il consumo energetico misurato. Al fine di ottenere un modello pratico e che consenta una stima di massima dei principali parametri operativi si è scelto dunque di considerare prevalentemente i **flussi di massa** e di **energia** che caratterizzano la fase descritta e in generale i processi di pretrattamento. L'approccio adottato permette all'utente finale di ottenere delle stime verosimili a partire da una quantità ridotta di dati in ingresso e nello specifico di individuare i seguenti parametri fondamentali, ossia:

- la quantità di **biomassa tritata** (cippato), al netto di perdite dovute alla produzione di segatura, in kg
- il **tempo necessario** per processare tutta la biomassa disponibile, in ore
- la **potenza necessaria** per processare tutta la biomassa disponibile, in kW
- la **taglia minima** del bio-tritratore, in kg/h

L'assunto di base del modello sviluppato risiede nell'ipotesi di utilizzare il medesimo macchinario per processare **entrambe le tipologie di residui**, dando la possibilità all'utente, come descritto nel seguito, di selezionare **tre scenari di processo differenti** ma accomunati tutti dall'impiego di un'unica macchina interna all'azienda.

La quantità di cippato prodotto dalla fase di riduzione dimensionale rappresenta una certa frazione della massa in ingresso al sistema, tanto più ampia quanto sarà efficiente l'intero processo di sminuzzamento. È possibile dunque calcolare questo parametro introducendo un rendimento globale di processo, η_{shred} , che tenga conto dell'inefficienze della macchina. Il valore di questo parametro potrà essere indicato dall'utente in fase di compilazione dei dati d'ingresso ed è definito come il rapporto tra la massa di cippato ottenuto e la massa di residui totali processati dal sistema. In questo modo è possibile stimare, sulla base delle quantità di sarmenti e di raspi disponibili, la massa indicativa di

materiale sminuzzato effettivamente ottenibile.

L'efficienza di questa fase di condizionamento non è stimabile a priori in quanto dipendente da molti fattori, tra cui certamente la tipologia di macchina scelta. Sarà quindi premura dell'utente individuare, sulla base di misure sperimentali a monte e a valle del processo, un valore plausibile per questo parametro. Per il calcolo del flusso energetico associato alla riduzione dimensionale occorre stimare l'energia consumata durante una fase tipo di triturazione. Questo parametro, come già accennato, dipende dalle caratteristiche della macchina, e nello specifico da²⁴:

- **Angolo della lama:** è il parametro con la maggiore influenza sull'efficienza del processo. Idealmente dovrebbe essere mantenuto nell'intervallo tra 30 e 85 gradi.
- **Distanza tra lama e contro-lama:** influisce significativamente sul consumo energetico della trinciatrice.
- **Forze di taglio** misurate sulla lama, da cui dipende l'usura attesa del componente ed il consumo energetico.

Per la stima della potenza assorbita da una macchina tipo si è deciso perciò di sfruttare un **modello parametrico** e nello specifico quello individuato da Yiğit et al.²⁵ che mette in relazione la **velocità di rotazione** dell'asse di taglio e l'umidità della biomassa da tritare secondo la formula:

$$y = 1.259 + 0.002693s + 0.10557m \quad (2.1)$$

dove:

- y = fabbisogno di potenza (kW) per ogni kg di massa da tritare
- s = velocità del rotore (rpm)
- m = umidità del materiale su base umida (%)

Note, dunque, le caratteristiche chimico fisiche del cippato (assimilabili pari a quelle della biomassa grezza) e fissati i parametri di input relativi alla macchina, discussi nel dettaglio in seguito, è possibile stimare il fabbisogno di potenza atteso. Occorre tuttavia precisare che l'applicazione del modello empirico di Yiğit et al.²⁵, sviluppato per residui di potatura di olivo, al contesto oggetto di studio presenta alcune significative limitazioni, sebbene esistano degli importanti punti di contatto che ne giustificano l'applicazione.

Tra i fattori che permettono il parallelismo vi sono la natura legnosa del materiale processato, con i residui di olivo che possono ben approssimare le caratteristiche dei sarmenti di vite, e l'impiego in entrambi gli scenari di un meccanismo di triturazione simile, basato su lame a martello, tipicamente utilizzate dalle macchine usate in questa filiera. Tuttavia, il modello originale simula una condizione di **alimentazione continua** del materiale, che viene introdotto nel sistema **sciolto** tramite un nastro trasportatore. Tale configurazione differisce dalla lavorazione di biomassa pre-compattata in balle. Occorre inoltre considerare che i bio-triturator commerciali generalmente impiegati per questo tipo di filiere non dispongono di un sistema di alimentazione a nastro come quello considerato nell'indagine di Yiğit et al.²⁵.

L'energia supplementare richiesta per la disaggregazione della ballette e per un'alimentazione potenzialmente meno uniforme non è dunque considerata dal modello di riferimento. Ulteriori fattori di scostamento includono la scala di laboratorio dello studio originale e le

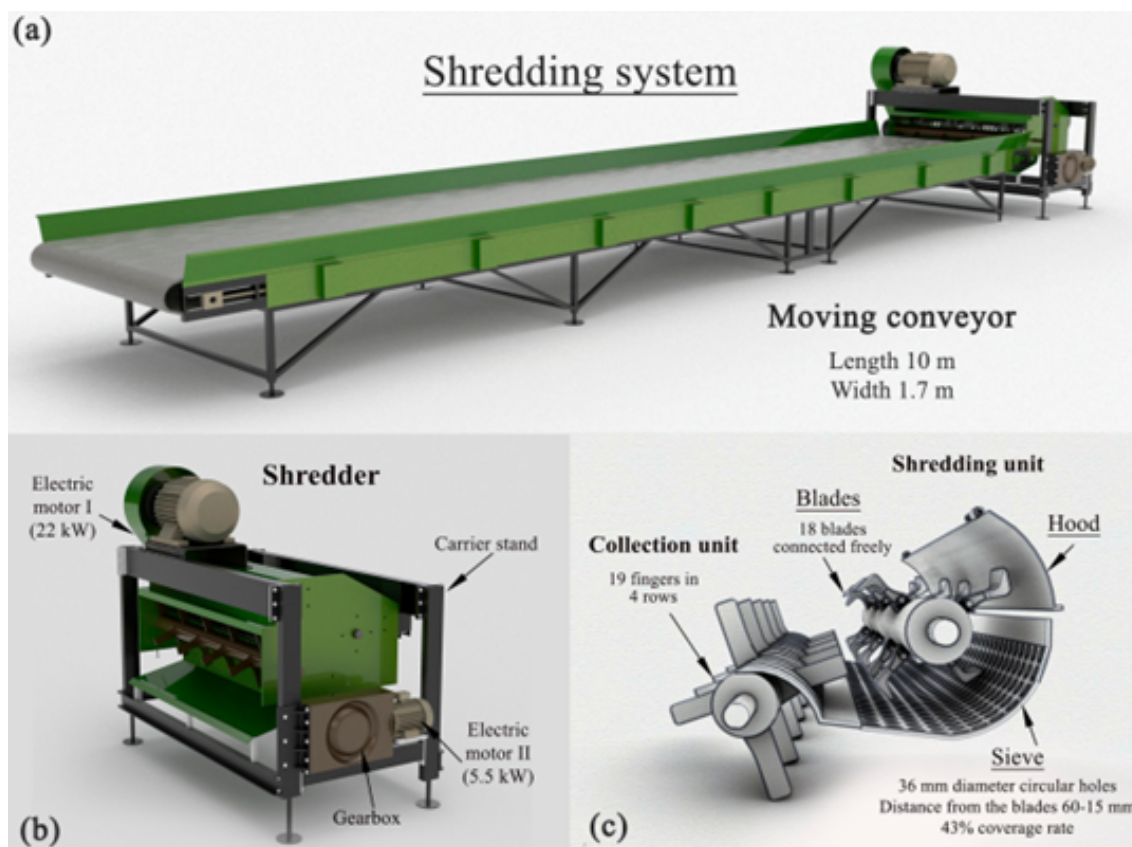


Figura 2.4: Sistema di movimentazione e triturazione delle potature di ulivo adottato nello studio di Yiğit et al.²⁵.

possibili differenze nelle proprietà fisico-meccaniche tra i residui di ulivo e i sarmenti di vite/raspi.

L'affidabilità del suddetto modello empirico, sviluppato considerando il trituratore per biomasse in Fig. 2.4, è elevata, come dimostrato dall'alto coefficiente di correlazione (R^2) di 0.859²⁵. Il macchinario utilizzato nello studio in questione è dotato, come accennato in precedenza, di un'unità di raccolta e vagliatura, con un rotore a martelli appositamente progettato e alimentato da un motore elettrico. Pur trattandosi di una tecnica di riduzione differente, si può adattare l'equazione succitata al caso studio in analisi, ipotizzando che l'unità di triturazione lavori in maniera analoga a quella considerata nell'articolo.

Per ricondurre il valore di potenza (kW) calcolato dal modello di riferimento ad un dato più rappresentativo per il caso in esame, è stato necessario tenere conto della procedura sperimentale seguita dagli autori dello studio. La **potenza istantanea** richiesta dal trituratore viene infatti stimata sulla base di una fissata configurazione di processo. Le misure ottenute non sono dunque direttamente utilizzabili per lo scenario in oggetto ma richiedono un'opportuna conversione.²⁵ Nell'analisi considerata la biomassa veniva disposta sul nastro trasportatore con una densità costante di 1 kg di **massa secca** per metro di nastro (1 kg *db/m*) con una velocità di avanzamento di **1.5 km/h**. Le condizioni descritte corrispondono dunque a un flusso di massa secca in ingresso al sistema di circa una tonnellata e mezzo all'ora. Tali parametri di processo saranno dunque considerati per allineare le grandezze d'interesse a quelle riportate nel modello di riferimento. Prima di dettagliare la procedura seguita a tal scopo, occorre esaminare il funzionamento del modello di calcolo sviluppato ed implementato nell'ambiente Simulink (MATLAB). Questo, come

accennato in precedenza, richiede all'utente la specificazione di alcuni dati fondamentali relativi sia alle caratteristiche della biomassa da processare che ai parametri operativi del bio-trituratore, ossia:

- La **velocità di rotazione** prevista per l'organo di taglio della macchina (rpm)
- L'**efficienza globale** stimata per il processo di triturazione, che tenga conto delle perdite di materiale (parametro interno al modello, modificabile)
- La **quantità totale di biomassa** (espressa come massa umida) che si intende processare, in kg
- Il contenuto di **umidità iniziale** della biomassa, espresso in percentuale su base umida.
- **Capacità media** della macchina considerata, in kg/h

A partire da questi input, il modello stima inizialmente una potenza di riferimento basandosi sull'equazione di Yiğit et al.²⁵, utilizzando la velocità del rotore fissata dall'utente e l'umidità della biomassa, nota dalle fasi di caratterizzazione precedenti. Il valore ottenuto, originariamente riferito al flusso di massa secca specifico dello studio sperimentale (1.5 tonnellate di massa secca all'ora), viene dunque opportunamente scalato in funzione del rapporto tra:

- la capacità di lavorazione oraria della macchina scelta (su base secca, calcolata internamente a partire da una dalla capacità di lavoro fissata e dalla frazione secca della biomassa in ingresso)
- ed il flusso di riferimento dello studio (1.5 tonnellate di massa secca all'ora).

$$K = \frac{\text{Capacità di lavorazione della macchina (kg/h)}}{1500 \text{ kg/h}} \quad (2.2)$$

La potenza effettiva viene dunque calcolata moltiplicando quella di riferimento precedentemente calcolata per il coefficiente correttivo K individuato. Parallelamente, viene stimata la quantità effettiva di **cippato ottenibile**, applicando il rendimento di processo alla massa iniziale. Infine, il modello fornisce un'indicazione sulla taglia oraria ottimale della macchina, qualora si volesse distribuire la lavorazione dell'intera massa di biomassa su un numero convenzionale di ore operative annuali.

Considerando le differenze in termini di quantità, composizione ed umidità tra raspi e sarmenti, il modello offre la flessibilità di analizzare scenari tre distinti. L'utente può infatti scegliere di simulare:

1. l'impiego esclusivo delle potature di vite,
2. dei soli raspi d'uva,
3. oppure di una miscela dei due.

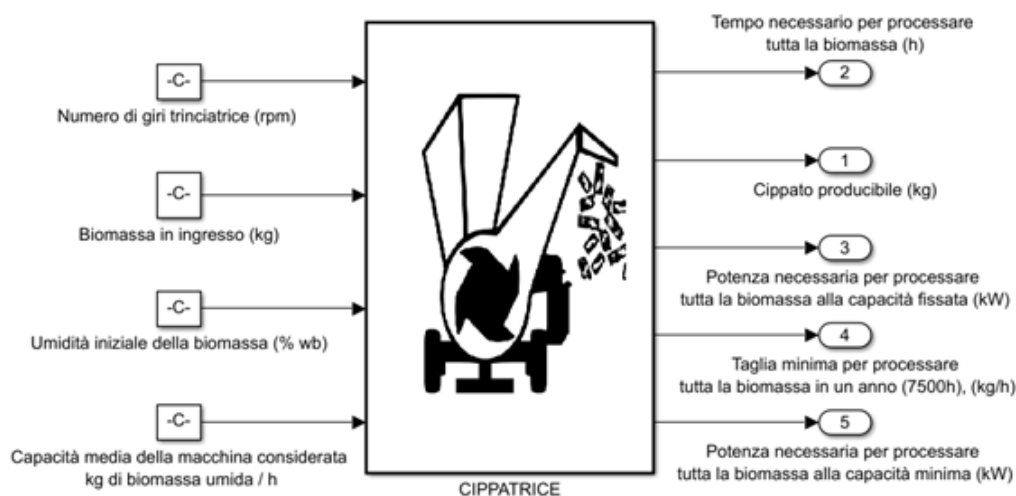


Figura 2.5: Blocco Matlab Function utilizzato per simulare il processo.

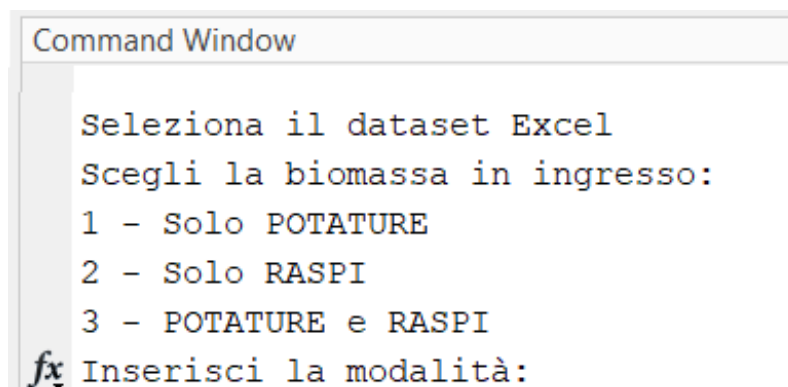


Figura 2.6: Schermata dell'ambiente MATLAB da cui far partire il modello.

Nell'ultimo caso le proprietà dell'unità di materiale miscelato vengono determinate attraverso una **media pesata**, calcolata in base alle rispettive **masse** dei due componenti. Questo terzo scenario presuppone inoltre che entrambi i sottoprodotti vengano **impiegati congiuntamente** lungo l'intera filiera considerata, a partire dalla fase di sminuzzamento. L'utente seleziona dunque la biomassa di cui si intende simulare l'impiego e definisce le variabili in *input* compilando un foglio di calcolo esterno che funge da database (Fig. 2.7). Il modello sviluppato legge da questo i parametri definiti, ovvero le masse dei sottoprodotti e la loro composizione.

Tipo	m_bio	MC	y_C	y_H	y_O	y_N	y_S	ash
	massa raccolta	umidità (AR)	% di C (daf)	% di H (daf)	% di O (daf)	% di N (daf)	% di S (daf)	% di ceneri (dab)
	kg (anno)	kg di acqua / kg bio daf	kg di C / kg bio daf	kg di H / kg bio daf	kg di O / kg bio daf	kg di N / kg bio daf	kg di S / kg bio daf	kg di S / kg bio secca
POTATURE	3389201	40.3	44.66	5.85	48.87	0.62	0	8.9
RASPI	159293	72.7520436	47.48	5.77	45.81	0.94	0	7.81

Figura 2.7: Schermata del foglio di calcolo da compilare per utilizzare il modello. Gli unici parametri richiesti sono la massa e la quantità dei sottoprodotti. E' sufficiente definire le suddette grandezze per la sola biomassa di cui si intende simulare l'impiego.

2.2 Caratterizzazione delle biomasse

La composizione chimico-fisica della biomassa ha un impatto dominante sull'efficienza dei processi termochimici come la gassificazione, influenzandone le prestazioni e determinando la qualità del syngas prodotto.²⁶ Si rivela dunque fondamentale prevedere una fase preliminare di caratterizzazione del materiale, specialmente per le seguenti ragioni:

- fornisce i **dati necessari** per ottimizzare i parametri operativi del processo, tra cui la temperatura raggiunta nel reattore, il tipo e la quantità di agente gassificante (aria, vapore, Ossigeno) necessario ed il tempo di residenza della biomassa all'interno del gassificatore;
- consente di **prevedere** con maggiore accuratezza la resa e la **qualità del syngas prodotto** (ad esempio, il potere calorifico e la composizione molare dello stesso);
- aiuta ad **anticipare** e mitigare **potenziali problematiche**, quali la formazione eccessiva di ceneri (che possono portare a fenomeni di agglomerazione (*slagging*) e deposito (*fouling*) all'interno del reattore), o la produzione elevata di tar, causa frequente d'ostruzioni delle tubazioni e delle apparecchiature a valle dell'impianto.

Le metodologie analitiche standard adottate per caratterizzare le biomasse sono l'**analisi prossima** e l'**analisi ultima** (anche detta elementare). Si tratta di due pratiche da laboratorio complementari e ampiamente diffuse per valutare la potenzialità delle materie destinate ai processi di conversione termochimica²⁶.

L'**analisi prossima** è una procedura analitica che permette di individuare le principali frazioni costitutive della biomassa, ossia umidità, contenuto di ceneri, materia volatile e contenuto di Carbonio fisso. La determinazione di queste si esegue sulla base di protocolli standardizzati, i cui principi generali verranno descritti di seguito. Il punto di partenza per la fase di caratterizzazione consiste nella determinazione del **contenuto d'umidità** (MC, *moisture content*), che rappresenta la quantità di H₂O presente nel campione. Questa viene quantificata per **gravimetria**, ossia misurando la perdita di peso subita dal materiale a seguito dell'essiccazione in una stufa termostata (tipicamente a 105 °C) fino al raggiungimento di un peso costante. Il risultato è espresso come percentuale sulla massa tal quale (% wb, *wet basis*)²⁶. Questa prima fase fornisce non solo il dato di umidità ma anche il campione di biomassa essiccata su cui verranno condotte le analisi successive.

Una porzione del campione così essiccato viene quindi destinata alla determinazione del contenuto di **ceneri**. Queste costituiscono il residuo inorganico solido che rimane a seguito della completa ossidazione della componente organica, che si ottiene riscaldando il materiale in atmosfera ossidante in una muffola a temperatura elevata (comunemente tra 550 °C e 750 °C) finché il peso del residuo si dimostra costante.²⁶ Il risultato che si ottiene viene espresso come percentuale di ceneri sulla massa del campione secco.

Parallelamente, un'altra aliquota del provino anidro viene utilizzata per quantificare la **materia volatile** (VM, *volatile matter*). Tale frazione include tutti i prodotti gassosi (escluso il vapore acqueo, già rimosso durante l'essiccamento iniziale) rilasciati dalla biomassa quando questa viene riscaldata rapidamente ad alta temperatura (comunemente intorno a 950 °C) per un intervallo di tempo definito, in assenza di Ossigeno (atmosfera inerte, ad esempio Azoto) e in un crogiolo coperto per limitare l'ossidazione superficiale.²⁶

Il **Carbonio fisso** (*Fixed carbon*, FC), che rappresenta la frazione Carboniosa non volatile della biomassa rimanente dopo la rimozione dell'umidità e della materia volatile (escludendo le ceneri), non viene determinato direttamente. Esso viene calcolato per

differenza, sottraendo dal totale (100%) le percentuali delle altre frazioni individuate in precedenza, ossia materia volatile e ceneri, tutte riferite alla stessa base.²⁶

È fondamentale riconoscere che le biomasse lignocellulosiche non costituiscono un materiale omogeneo: la loro composizione può variare significativamente in funzione di numerosi fattori, tra cui la specifica tipologia di pianta, l'età della stessa, il periodo in cui è avvenuta la potatura e le pratiche di gestione e raccolta adottate. A titolo d'esempio, il contenuto di umidità può differire drasticamente tra le potature fresche e quelle che hanno subito un periodo di essiccazione naturale. La quantità di ceneri è invece influenzata dal grado di contaminazione con il suolo, fenomeno a cui la biomassa è soggetta durante le operazioni di raccolta e movimentazione. Questa variabilità intrinseca implica che i risultati analitici ottenuti da un singolo campione potrebbero non essere pienamente rappresentativi dell'intera partita di biomassa disponibile.

I dati ottenibili dall'**analisi prossima** risultano fondamentali per valutare l'attitudine dei sottoprodotti in esame alla gassificazione e ai processi che la precedono. La stima del **contenuto di umidità** iniziale è indispensabile per progettare accuratamente le fasi di condizionamento della biomassa. Per ottenere un processo di conversione termochimica ottimale, valori intorno al **15%** sono generalmente preferiti²⁶, sebbene alcuni sistemi possano tollerare contenuti fino al 20-30%⁹. Tipicamente, sia i raspi d'uva che i sarmenti di vite tal quali risultano incompatibili con la gassificazione diretta, richiedendo una fase di essiccazione preventiva. Un'umidità eccessiva non solo **riduce il potere calorifico** del combustibile (poiché parte dell'energia viene consumata per l'evaporazione dell'acqua²⁶), ma ha anche un effetto endotermico, abbassando la temperatura all'interno del reattore e portando potenzialmente ad una gassificazione incompleta. Il contenuto di **materia volatile** (per il legno circa il 68-70% su base secca⁹) è anch'esso un dato ben spendibile per la valutazione preliminare della potenzialità energetica dei sottoprodotti. Una frazione elevata è infatti indice di una maggiore facilità di conversione della biomassa in prodotti gassosi²⁶, sebbene comporti un rischio superiore di **formazione di tar**. Per quanto riguarda il **contenuto di ceneri**, questo è tipicamente basso per i materiali legnosi puliti ma può aumentare nelle potature a causa dell'eventuale **contaminazione** durante la fase di raccolta. Un alto quantitativo implica una ridotta frazione organica della biomassa (frazione combustibile) e dunque un minor potere calorifico²⁶. Anche la **composizione chimica** delle **ceneri** (non determinata dall'analisi prossima) è da tenere in considerazione: alcuni componenti minerali possono infatti abbassare il punto di fusione di queste, aumentando il rischio di formazione di agglomerati o depositi. Il dato relativo al **contenuto di Carbonio fisso** (per materiali legnosi tipicamente pari al 18-19% su base secca)⁹ può essere invece impiegato per valutare l'attitudine della biomassa alle reazioni di pirolisi. Nello specifico, il rapporto tra il contenuto di materia volatile e la frazione di Carbonio fisso viene tipicamente considerato un indice della rapidità con cui il combustibile si trasforma in gas durante la pirolisi.²⁶

La seconda tecnica di caratterizzazione, complementare a quella appena descritta ed effettuata sul campione essiccato, è l'**analisi ultima** (o "elementare"), il cui scopo è determinare la **composizione ponderale** dei principali elementi chimici (Carbonio, Idrogeno, Azoto, Zolfo) che costituiscono la biomassa.²⁶ Tale procedura viene comunemente eseguita mediante analizzatori automatici (detti "elementari") che operano portando a combustione completa il campione precedentemente essiccato. I gas prodotti durante la

combustione (CO_2 , H_2O , N_2/NO_x , SO_2) vengono dunque separati e quantificati grazie all'impiego di detector specifici (gas-cromatografi). Dalle concentrazioni misurate di questi si risale alle quantità di ciascun elemento, mentre la percentuale di Ossigeno (O) viene successivamente calcolata per differenza, sottraendo dal totale la somma di C, H, N, S e delle ceneri. La composizione così individuata (CHNS-O) è definita dunque su **base secca** e priva di materia minerale (*dry ash free*, “daf”), ed è tendenzialmente molto simile per tutte le biomasse.⁹

L'iter di processo che la biomassa segue per essere caratterizzata è dunque il seguente:

1. si determina il contenuto d'umidità (per unità di massa umida), ottenendo dal processo un campione di biomassa anidro. Una frazione di questo viene destinata all'analisi delle ceneri (che produce un risultato su base secca);
2. l'altra parte del provino va all'analizzatore elementare per la stima della composizione CHNS-O, riportata su base secca e priva di ceneri (daf) previo calcolo dell'Ossigeno per differenza.

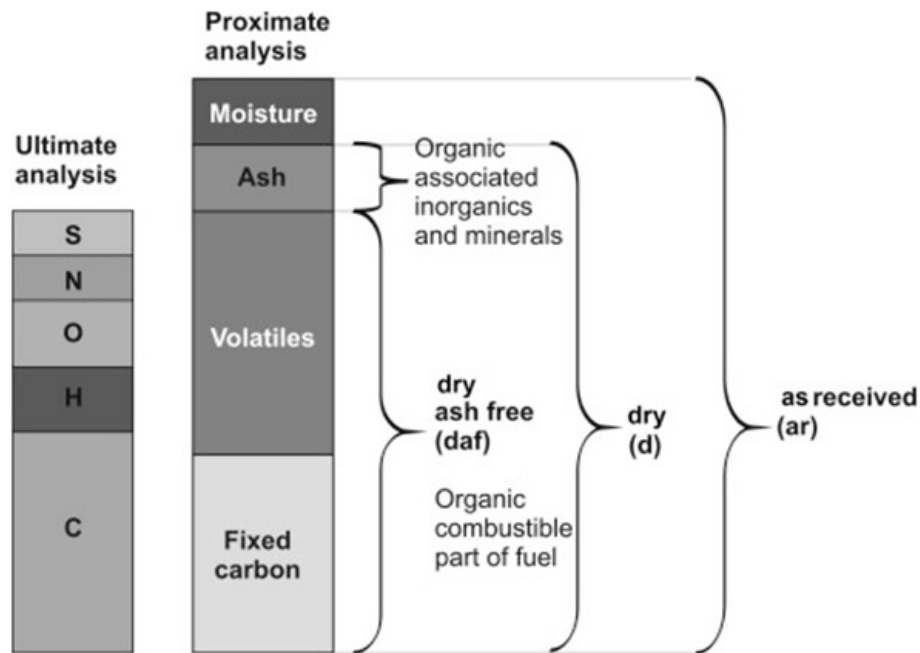


Figura 2.8: Panoramica riassuntiva dei risultati ottenibili con le due tecniche d'analisi. La somma delle frazioni costituenti rappresenta la composizione tal quale (*as received*) della biomassa.²⁷

La conoscenza della composizione elementare, oltre ad essere indispensabile per la simulazione degli scenari di gassificazione, è di particolare importanza per i seguenti motivi:

- un'elevata percentuale di **Carbonio** (per il legno *air dried* generalmente 44-45%⁹) è correlata ad un maggior potere calorifico del syngas (CO , CH_4).²⁶
- Il contenuto d'**Idrogeno** contribuisce anch'esso a determinare la qualità energetica del gas prodotto, influenzando la percentuale di H_2 e CH_4 presenti nella miscela ed il rapporto H/C.⁹ Quest'ultima grandezza viene spesso impiegata per valutare le potenzialità dei combustibili solidi.²⁶

- Sebbene presente in piccole quantità, l'**Azoto** contenuto nella biomassa, il cui valore è tendenzialmente inferiore all'1%, è particolarmente rilevante in tutti i processi termochimici come la gassificazione. Ad alte temperature, questo componente reagisce con l'Ossigeno portando alla formazione di ossidi di Azoto (NO_x), noti inquinanti atmosferici in grado di alterare il ciclo dell'Ozono.²⁶ Se l'agente gassificante impiegato è aria standard (ricca di N_2), il basso contenuto di Azoto tipico delle biomasse si dimostra certamente un beneficio aggiunto in tal senso. Allo stesso modo, lo **Zolfo**, presente in quantità trascurabili, reagisce con le molecole di Ossigeno per formare ossidi di Zolfo (SO_x), anch'essi dannosi inquinanti atmosferici.
- L'alta percentuale di **Ossigeno** che si misura analizzando le biomasse indica che queste rappresentano un combustibile già parzialmente ossidato, con un potere calorifico inferiore rispetto alle fonti fossili²⁶. La quantità di questo elemento influenza, inoltre, il rapporto *O/C*, altro parametro spesso impiegato per valutare la potenzialità di un combustibile. La quantità di Ossigeno da introdurre nel reattore (veicolata dall'agente gassificante) è tanto più ridotta quanto più è alto il tenore di O nel materiale.
- Infine, dalle frazioni degli elementi ricavate in questa fase è possibile stimare il **potere calorifico della biomassa** (qualora questo non sia stato direttamente misurato durante l'analisi prossima) impiegando formule empiriche come quella di *Dulong*.

Per interpretare correttamente i dati ottenuti dai due processi di analisi occorre considerare i **fattori d'incertezza** che influenzano l'affidabilità delle quantità misurate. Ad esempio, la composizione elementare e l'umidità dei sarmenti dipendono non solo dalla specie e dall'età della pianta quando questa viene potata ma anche dalla **modalità di gestione** della stessa. Inoltre, come già accennato, le balle di sarmenti raccolti, così come i raspi radunati in cantina, possono facilmente contenere **residui di terra** o polvere che ne aumentano il contenuto di ceneri, alterando il comportamento fusorio della biomassa.

L'approccio utilizzato per modellare la filiera di valorizzazione, come descritto nel dettaglio in seguito, implica la conoscenza della composizione delle biomasse considerate, incluso il contenuto d'umidità e di ceneri. Si ipotizza dunque che l'utente finale possa fruire del modello sviluppato in questo studio disponendo dei seguenti dati essenziali:

- quantitativo di **sottoprodotti disponibili** (massa di raspi d'uva e sarmenti di vite),
- **composizione elementare** (*daf*), umidità (su base umida) e contenuto di ceneri (su base secca) ottenuti dai risultati delle analisi prossime e ultime.

I dati impiegati per simulare gli scenari di valorizzazione analizzati in questo studio, riportati nel dettaglio in seguito, fanno principalmente riferimento ai risultati delle analisi svolte su campioni di sarmenti e di raspi raccolti nella sede di San Marino (Mo) dell'azienda vinicola Riunite CIV. Nello specifico, si è considerato:

- il risultato delle **analisi ultime** effettuate su entrambi i sottoprodotti;
- il risultato dell'analisi del **contenuto di ceneri**, svolte per i campioni di raspi d'uva essiccati e per il pellet ottenuto dai sarmenti.

Per reperire i **dati mancanti** si è ricorso all'integrazione dei risultati delle analisi con valori disponibili in letteratura che, al netto di alcune semplificazioni, è possibile ritenere validi per i sottoprodotti oggetto di studio. A tal scopo si è considerato:

- come valore d'**umidità** caratteristico per i **sarmenti** quello misurato per le balle di vite (Lambrusco) prodotte dall'azienda agricola modenese "La Golena" ed estratto dallo studio di Puglia et al.²⁸;
- per il contenuto di **ceneri** dei sarmenti si è ipotizzato di ritenere valido quello misurato per il *pellet*, assumendo che il parametro non si modifichi durante il processo di pellettizzazione della biomassa.

Per quanto riguarda i **raspi**, invece, l'unico dato mancante, ossia il contenuto d'umidità, è stato integrato sulla base dei valori ottenuti dall'analisi di García-Pérez et al.²⁹ che individua come valore medio del sottoprodotto grezzo 2.67 kg di acqua per kg di biomassa secca, pari al **73%** circa su base umida.²⁹ Le **quantità** dei sottoprodotti menzionati considerate in questo studio derivano anch'esse in parte da dati osservati e in parte da valori rappresentativi estratti dalla letteratura scientifica. Le misure considerate si riferiscono all'ipotesi di valorizzare localmente una quantità di sottoprodotti compatibile con la produzione annua di scarti di un'azienda tipo della provincia emiliana. Per individuare un valore indicativo della massa annua di sarmenti che è possibile raccogliere si è tenuto conto di due parametri:

1. valore di **produttività media** di sarmenti dei vigneti, pari a **2.9** tonnellate per ettaro di superficie processata (Puglia et al.²⁸);
2. superficie a vigneto totale gestita dalla sede di Carpi dell'azienda Riunite CIV (censimento 2020).

Dal prodotto di questi due dati, il cui valore stimato verrà dettagliato in seguito, è stato possibile ricavare una misura plausibile per la **quantità di sarmenti valorizzabile**. Per quanto riguarda invece la **massa di raspi** potenzialmente disponibile, si è ricorso a delle misure dirette, prodotte dal gruppo Riunite CIV in riferimento ai raspi raccolti nell'azienda vinicola situata a San Marino e diretti all'impianto di produzione di biogas C.A.T di Correggio. Nello specifico è stato considerato il valore di produzione medio delle tre annate comprese tra il 2022 e il 2024, tenendo conto delle seguenti semplificazioni:

- i dati disponibili si assumono riferiti alla medesima qualità di vite nonostante l'azienda in questione gestisca più varietà;
- l'indicazione sulla massa di raspi raccolti viene considerata indicativa della quantità di raspi valorizzabili. Si tratta in realtà di un valore puramente qualitativo che non riflette in modo esatto la massa reale raccolta dall'azienda. La misura esatta è difficilmente ottenibile a causa dell'interferenza di altri elementi (come vinacce e farine) che inevitabilmente si aggiungono ai raspi quando questi vengono adunati in cantina;
- si assume che i dati prodotti dal censimento CIV del 2020 per la sede di Carpi (superfici a vigneto confluenti alla cantina di San Marino di Carpi) rappresentino l'area vitata totale di riferimento, considerando l'ipotetica partecipazione al sondaggio da parte di tutti i possessori dei vigneti. Per verificare la validità di questa assunzione si è confrontato il dato estratto dal censimento (potenzialmente incerto poiché dipendente dalla bontà statistica dello stesso) con i dati disponibili relativi ai raspi (al netto di imprecisioni, considerati abbastanza certi). Rapportando la quantità di raspi gestiti (in un anno tipo) dalla cantina di Carpi succitata, alla massa

di questi prodotta da tutte le sedi del gruppo, si ottiene una stima della frazione dei sottoprodotti disponibili nell'ambito di un solo stabilimento. Moltiplicando la frazione così ottenuta per la superficie vitata complessiva su cui conta l'azienda è stato individuato un valore molto simile a quello estratto dal censimento, ritenuto dunque valido per lo scopo di questa analisi.

2.3 Essiccazione

L'essiccazione rappresenta una fase cruciale nel pretrattamento delle biomasse di origine residuale, come i sottoprodotti vitivinicoli considerati in questa analisi. Senza di questa non sarebbe possibile realizzare i processi successivi, che richiedono specifici valori di umidità in ingresso del materiale, pena il malfunzionamento delle macchine impiegate. Lo scopo del processo consiste nella rimozione controllata del contenuto d'umidità della biomassa, operazione indispensabile per aumentarne il potere calorifico, migliorarne la conservabilità (prevenendo processi degradativi microbici) e per ridurne il volume, ottimizzando così anche le fasi di trasporto e stoccaggio.¹¹

La *cinetica di essiccazione*, ovvero la velocità con cui l'umidità viene rimossa dai pori che costituiscono la matrice solida della biomassa, è un fenomeno complesso poiché influenzato da diverse proprietà del materiale (struttura, composizione, pezzatura, umidità iniziale etc.) oltre che dai parametri di processo (temperatura, velocità e umidità relativa dell'aria essicante).³⁰ Per descrivere matematicamente la fase di essiccazione, la letteratura scientifica propone numerosi modelli, classificabili principalmente in tre categorie: modelli teorici, semi-teorici/semi-empirici e modelli empirici.

I **modelli teorici** si basano sull'applicazione, più o meno rigorosa, dei principi fondamentali del trasporto di massa e calore (e.g. legge di Fick sulla diffusione molecolare, equazioni di bilancio energetico), cercando di descrivere i meccanismi fisici di trasformazione che avvengono all'interno del materiale durante il processo. La complessità matematica associata a questi modelli, aggiunta alla necessità di conoscere i numerosi parametri fisici che li governano, ne limita spesso l'applicazione pratica.

I **modelli empirici**, invece, si ottengono attraverso correlazioni matematiche derivate direttamente da dati sperimentali, svincolate da qualsiasi base fisica e dunque di più facile applicazione.³¹

Nel presente lavoro si è optato per un approccio modellistico semplificato, allineato ai principi fondamentali teorici che governano il processo e basato sull'individuazione dei bilanci di massa e d'energia che lo caratterizzano. Tale scelta offre un compromesso pragmatico che permette di ottenere un modello dalla ridotta complessità implementativa e con un minor requisito di dati di input specifici. Il sistema di essiccazione viene dunque descritto sulla base delle seguenti grandezze in ingresso (*input*):

- la **massa di cippato** umida che si stima venga prodotta dalla fase precedente, quantità *dioutput* della sezione del modello relativa alla riduzione dimensionale.
- L'**umidità iniziale** (UM_i) del cippato, espressa su base umida ($\frac{\text{kg di H}_2\text{O}}{\text{kg di cippato umido}}$), ben approssimabile a quella misurata prima della cippatura.
- L'**umidità finale** target (UM_f), su base umida.
- La **taglia** dell'essiccatore che si intende utilizzare, implicando la selezione a priori di una macchina con una certa capacità nominale di trattamento, in kg/h.

L'umidità finale del *cippato* una volta “essiccato” deve essere definita in funzione delle specifiche della macchina impiegata nella fase successiva, la pellettizzazione. Come descritto nel dettaglio in seguito, la biomassa in ingresso a questo secondo processo deve presentare un contenuto di umidità che rientra all'interno di uno **specifico range** ed in generale non superiore al **20%**, valore che verrà dunque assegnato alla variabile UM_f .

Sulla base dei tre parametri in input sopraelencati, noti dai risultati delle simulazioni dei processi precedenti, il modello permette di stimare:

- l'**energia termica** da fornire alla macchina, in kWh.
- La **massa di cippato** all'umidità target in uscita dall'essiccatore.
- La **taglia minima** richiesta per essiccare il materiale nel periodo d'esercizio di riferimento.
- La **potenza media richiesta** per essiccare l'intera quantità di biomassa alimentata nell'intervallo di tempo considerato, in kW.

L'energia termica di cui necessita la macchina viene stimata sulla base del **calore latente di vaporizzazione** richiesto per convertire l'acqua (liquida) contenuta nella biomassa in vapore, al netto delle inefficienze del processo. Quest'ultima grandezza rappresenta la quantità di energia necessaria per produrre la vaporizzazione di un chilogrammo di H₂O a temperatura costante. Il valore standard adottato nel modello è di **2260 kJ/kg**, tipico per l'acqua a 100 °C e pressione atmosferica; in realtà, si tratta di un parametro che varia leggermente con la temperatura ma per stime di primo ordine è tuttavia comunemente accettato il valore considerato. Occorre inoltre considerare che l'energia effettiva necessaria per provocare l'evaporazione deve essere non solo superiore al calore latente ma anche tale da vincere le forze resistenti interne alla matrice solida del materiale, che si oppongono al desorbimento (forze igroscopiche). La quantità di energia termica da fornire al sistema è dunque superiore al calore di vaporizzazione (energia utile) che l'essiccatore deve produrre per vaporizzare un chilogrammo di H₂O. Questo è dovuto in parte alle forze succitate e principalmente al fatto che parte dell'energia fornita alla macchina viene dissipata verso l'ambiente circostante. Nel caso specifico degli essiccatori, oltre alle dissipazioni termiche attraverso le pareti dell'involucro, bisogna tener conto dell'energia residua contenuta nell'**aria esausta** utilizzata per il processo e di quella impiegata per riscaldare la biomassa stessa e l'acqua in essa contenuta fino alla temperatura di evaporazione (calore sensibile). L'effetto di tali inefficienze viene quantificato nel modello attraverso un parametro (predefinito ma modificabile dall'utente) che simula il rendimento termico della macchina. I valori tipici di efficienza per gli essiccatori industriali per biomasse possono variare ampiamente a seconda dell'architettura e delle condizioni operative, e rientrano in un range compreso tra il **50%** e l'**80%**.³²

La prima operazione necessaria per caratterizzare il flusso energetico descritto è data dal calcolo della **sostanza secca** contenuta nel cippato, valutabile come:

$$\text{Massa di cippato secco} = \text{Massa di cippato umido} \times (1 - UM_i) \quad (2.3)$$

Mentre la massa totale del cippato quando questo raggiunge l'umidità target sarà:

$$\text{Massa di cippato a } UM_f = \frac{\text{Massa di cippato secco}}{(1 - UM_f)} \quad (2.4)$$

Nota la massa finale raggiunta dal materiale, si individua quindi la **quantità d'acqua** che bisogna portare a evaporazione come differenza tra la massa di cippato umido e la massa di cippato all'umidità target. L'energia termica totale richiesta dall'essiccatore, espressa in kJ, viene dunque calcolata moltiplicando il calore latente di vaporizzazione

(L_v) per la massa d'acqua individuata in precedenza.³² Il valore così trovato, rapportato al rendimento della macchina (η_{dry}), rappresenta il fabbisogno termico (E_{nd}) che deve essere fornito all'essiccatore dalla sua fonte di calore. Tipicamente, in impianti moderni, si sfrutta a tal scopo l'energia recuperata (attraverso appositi scambiatori di calore) dal raffreddamento del syngas.³²

$$E_{nd} = \frac{m_{H_2O} \cdot L_v}{\eta_{dry}} \quad [\text{kJ}] \quad (2.5)$$

Per la stima della **capacità di lavoro minima** richiesta, ossia la portata oraria media che la macchina dovrebbe avere per poter processare l'intero quantitativo di biomassa nel tempo a disposizione, si procede rapportando la massa di cippato umido in ingresso alle ore di funzionamento previste. A tal scopo viene considerato un valore pari a **7500** ore di funzionamento annue, cifra che, in una logica di pianificazione su larga scala, rappresenta il tempo d'esercizio tipico di un impianto di media taglia, tenendo conto dei vari periodi di fermo. Questa stima preliminare può risultare utile ad orientare l'utente finale nella scelta delle dimensioni della macchina.

Nota la massa totale di cippato in ingresso e la capacità oraria presunta dell'essiccatore scelto, il tempo totale di funzionamento stimato è calcolato come il rapporto tra le due quantità. Il valore così ottenuto sarà tanto più vicino al valore di riferimento di 7500 ore quanto più la capacità della macchina scelta si avvicina a quella minima teorica. Il modello individua quindi la **potenza termica media richiesta** (Q_{mn}) dall'essiccatore durante il suo funzionamento attraverso il rapporto tra l'energia termica totale da fornire (convertita in kWh) ed il tempo totale di esercizio. Questa quantità rappresenta la richiesta media di potenza istantanea che la macchina necessita per sostenere il processo di essiccazione quando operante alla sua capacità fissata:

$$Q_{mn} = \frac{(E_{nd} \cdot 0,000278) \text{ kWh}}{7500 \text{ h}} \quad (2.6)$$

È importante considerare che la sezione del modello così sviluppata si limita al solo calcolo dell'energia termica, trascurando l'**energia elettrica assorbita dai componenti ausiliari** dell'essiccatore (ventilatori, motori per la movimentazione del materiale, sistemi di controllo), che dovrebbe essere considerata per una stima più accurata del consumo energetico. Nonostante queste semplificazioni, l'approccio selezionato consente di avere un quadro utile per una stima di primo ordine del consumo energetico e dei flussi di massa risultanti da tale procedura. Per analisi più dettagliate o per la progettazione di specifici sistemi di essiccazione, sarebbero necessari modelli più sofisticati e dati sperimentali specifici.

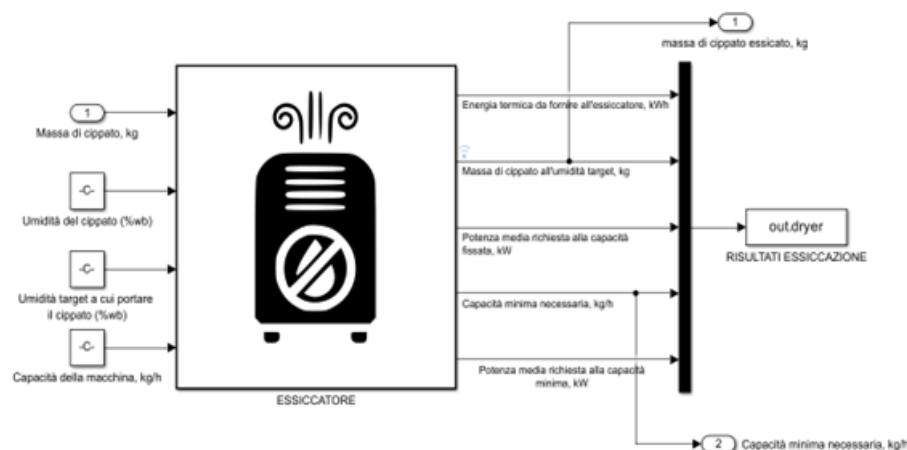


Figura 2.9: Blocco Matlab Function dedicato alla modellazione del processo di essiccazione.

2.4 Pellettizzazione

La pellettizzazione è un processo industriale utilizzato per la densificazione della biomassa lignocellulosica che si attua trasformando la materia prima sfusa e a bassa densità, come il *cippato* prodotto dalla fase di riduzione volumetrica ed essiccato, in un **biocombustibile** solido standardizzato, noto come pellet, caratterizzato da una maggiore densità energetica e una migliore maneggiabilità.³³

La riuscita del processo di densificazione e dunque la qualità del prodotto ottenuto dipendono da una serie di parametri di cui è indispensabile tener conto per una corretta progettazione della filiera in esame. Il **contenuto di umidità** del materiale in ingresso alla macchina è fondamentale: idealmente il *cippato* impiegato dovrebbe trovarsi in un range compreso tra il **15** ed il **25**%. Un'umidità corretta è cruciale per la riuscita del processo poiché facilita la compattazione e favorisce l'**azione legante** della lignina, la cui parziale plastificazione, che contribuisce ad addensare la biomassa, avviene grazie alle temperature raggiunte nella macchina (tipicamente $80 \div 130$ °C) per effetto dell'attrito e della compressione.³³ Se il cippato è **troppo secco** (umidità $< 8-10\%$), il pellet prodotto può risultare friabile e poco durevole, mentre un'umidità eccessiva ($> 20\%$) ostacolerebbe l'agglomerazione, aumentando il consumo energetico e portando alla produzione di pellet di scarsa qualità meccanica, oltre a causare **potenziali blocchi** della trafilatura (organo di estrusione della macchina).

Al termine del processo e del successivo raffreddamento, la biomassa densificata presenta tipicamente un'**umidità finale ridotta** rispetto a quella del cippato in ingresso, comunemente tra l'8% e il 12%, valori che garantiscono la stabilità dimensionale del pellet, la sua durabilità e un elevato potere calorifico. Oltre all'umidità, occorre sottolineare l'influenza della **pezzatura** della biomassa macinata alimentata alla macchina, che deve essere sufficientemente ridotta e uniforme per garantire un buon riempimento della trafilatura e una densificazione omogenea. Anche la **composizione chimica** del materiale, in particolare il contenuto di lignina (che, come detto, agisce da legante naturale) e di estrattivi (che possono fungere da lubrificanti o, al contrario, causare usura), gioca un ruolo importante. Il superamento dei range ottimali per questi parametri, così come per le condizioni operative della pellettatrice (e.g. velocità di rotazione della trafilatura, geometria dei canali), può portare a una ridotta qualità del pellet prodotto e ad un aumento dei costi di processo, associati sia

all'assorbimento energetico che all'usura delle componenti della macchina.³³

Il percorso produttivo che consente di arrivare alla trasformazione della biomassa in pellet è tipicamente multistadio e prevede, oltre che alle operazioni di pretrattamento succitate, una o più fasi di condizionamento del materiale sminuzzato, spesso realizzate con l'ausilio di vapore o acqua calda per migliorare il tenore di umidità e la temperatura del materiale prima che questo venga compresso all'interno della pellettatrice.³³ Il cuore del processo è la fase di **estrusione**, comunemente effettuata in presse a matrice anulare (*ring die*) all'interno delle quali dei rulli pressori spingono la biomassa condizionata contro la superficie interna di un cilindro forato e rotante, forzando il materiale ad attraversare i canali di pressatura (*press channels*). All'interno di questi la biomassa è soggetta a **pressioni elevate** e ad un intenso **riscaldamento** dovuto principalmente all'attrito: queste condizioni termo-meccaniche sono fondamentali per la riuscita del processo in quanto inducono la deformazione delle particelle solide della biomassa e promuovono la redistribuzione degli elementi che la compongono. E' infatti dalla ri-disposizione delle strutture di lignina che dipende la creazione dei ponti solidi tra le particelle lignocelulosiche, fondamentali nel produrre la resistenza meccanica del pellet una volta estruso e raffreddato.³³



Figura 2.10: Pellettatrice da 3 kW con una capacità produttiva di 40 kg/h. Il cippato, alimentato dall'alto, viene trasformato in pellet (immagine in basso). Frame estratti dal video dimostrativo dell'azienda "Negri".³⁴

Realizzare un modello matematico predittivo completo per la descrizione del processo di pellettizzazione può risultare complesso se si considerano tutti i fattori che lo caratte-

rizzano. L'efficienza energetica, la produttività della macchina pellettatrice e le proprietà qualitative finali del pellet sono infatti il risultato dell'interazione tra più elementi, tra cui:

- le **caratteristiche chimico-fisiche** della biomassa in ingresso (specie legnosa/tipo di biomassa, composizione, contenuto di umidità, forma e dimensione delle particelle),
- i **parametri operativi** della **pressa** (temperatura raggiunta all'interno della matrice, velocità di rotazione della matrice, portata di alimentazione, distanza tra rulli e matrice),
- le **specifiche geometriche** della matrice e dei canali di pressatura (rapporto lunghezza/diametro, profilo dell'imbocco, area attiva).

A livello microscopico la pellettizzazione è governata da fenomeni fisici quali **attrito particella-particella** e **particella-parete**, generazione e dissipazione di calore, **deformazione elasto-plastica della biomassa** sotto compressione, cinetiche di rilassamento degli sforzi nel materiale compattato e transizioni di fase dei polimeri che costituiscono la biomassa.³³ La difficoltà nel quantificare e accoppiare tutti questi meccanismi termo-fisico-meccanici rende la modellazione del processo un compito complesso che è stato assolto in questo studio adottando, come per le fasi precedenti, un approccio semplificato che consente di stimare le principali grandezze operative d'interesse.

La fase di pellettizzazione è stata dunque modellata in modo del tutto analogo al processo precedente, attraverso un blocco funzionale dedicato che riceve in *input* la **quantità totale di biomassa precedentemente essiccata** e i dati di progetto della macchina di cui si ipotizza la scelta (produttività e potenza media). Le principali grandezze calcolate sulla base di questi parametri sono:

- La **massa effettiva di pellet prodotta** (m_{pellet}): poiché non tutto il materiale alimentato alla macchina viene convertito in prodotto finito a causa di perdite intrinseche al processo (come la generazione di segatura, polveri e frazioni sottodimensionate), è stato introdotto un "rendimento di pellettizzazione". Questo parametro adimensionale, assunto costante e inferiore all'unità, rappresenta la frazione di *cippato* trasformato in pellet rispetto alla massa totale processata. Moltiplicando dunque questa quantità per i chilogrammi di materiale in ingresso si ottiene una stima del pellet producibile.
- Il **consumo energetico associato alla pellettizzazione** (kWh). Si stima inizialmente il numero di ore richieste (t_{pellet}) per ottenere tutto il pellet producibile calcolato in precedenza, considerata una capacità produttiva oraria fissata a priori dall'utente (P_{pellet}) e rappresentativa della macchina individuata:

$$t_{pellet} = \frac{m_{pellet}}{P_{pellet}} \quad [h] \quad (2.7)$$

Noto questo parametro, e nota la potenza elettrica nominale assorbita dalla macchina pellettatrice (Q_{pellet}) scelta, si può ottenere il consumo energetico stimato per pellettare tutto il materiale disponibile (E_{pellet}) come:

$$E_{pellet} = t_{pellet} \cdot Q_{pellet} \quad [kWh] \quad (2.8)$$

Inoltre, una volta calcolata la massa di pellet producibile è possibile stimare la **taglia minima** che il reattore deve possedere per gassificare, nell'intervallo di esercizio previsto di un anno, tutto il materiale disponibile. Analogamente a quanto visto per il processo precedente, tale quantità si individua rapportando la massa di pellet in uscita dal sistema alle ore di funzionamento previste.

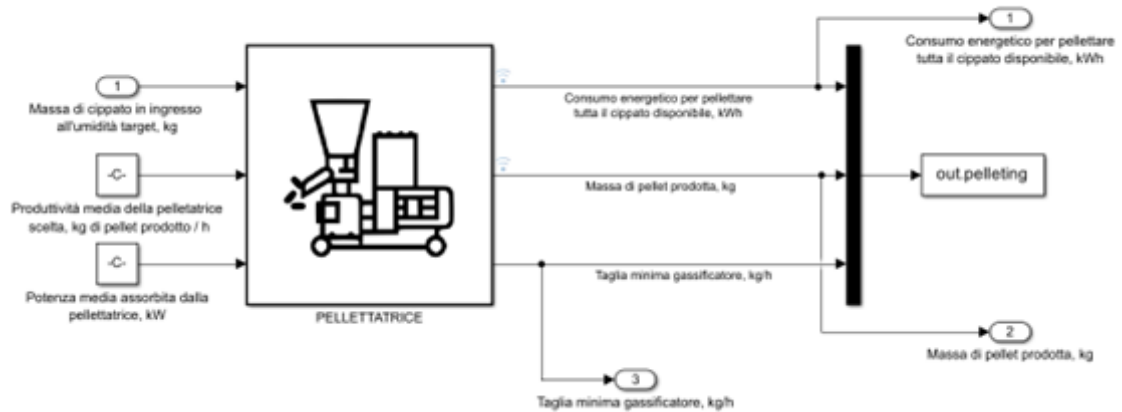


Figura 2.11: Blocco implementato per descrivere il processo di pellettizzazione.

È importante sottolineare che questo approccio modellistico rappresenta una semplificazione del complesso processo reale di pellettizzazione, focalizzandosi sulle relazioni macroscopiche di *input/output* e sui parametri medi di performance (rendimento, capacità, potenza assorbita). Tale scelta è coerente con l'obiettivo di una simulazione a livello di sistema, piuttosto che una dettagliata analisi fluidodinamica o termomeccanica interna alla pellettatrice, consentendo di stimare in modo efficace i flussi di massa, i tempi operativi e i consumi energetici di questa fase nel contesto dell'intero impianto. Il trattamento della biomassa descritto produce dunque la materia prima di cui si ipotizza l'impiego nel reattore (pellet) e la cui composizione si assume pari a quella riscaldata a valle del trattamento di essiccazione descritto in precedenza.

2.5 Gassificazione

Il nucleo dell'intera filiera di valorizzazione delle biomasse residuali è rappresentato dalla fase di gassificazione, un processo termochimico complesso la cui riuscita è indispensabile per ottenere un syngas di qualità e adeguato ai successivi trattamenti di *upgrading*. Per simulare il comportamento del reattore di gassificazione e prevederne le prestazioni, è stato impiegato un approccio di modellazione matematica basato sull'**equilibrio termodinamico**. Prima di dettagliare le basi teoriche del modello specifico adottato, le caratteristiche della sua implementazione computazionale, le modifiche apportate e le sue limitazioni intrinseche, è utile fornire una breve panoramica delle **principali metodologie di modellazione** disponibili per i processi di gassificazione della biomassa.

I modelli di gassificazione rappresentano strumenti comuni per la progettazione, l'ottimizzazione ed il dimensionamento preliminare dei reattori. Essi permettono infatti di analizzare l'influenza dei principali parametri operativi e del tipo di biomassa sulla composizione del gas prodotto e sull'efficienza complessiva. Esistono diverse strategie di modellazione, ciascuna con i propri punti di forza, debolezze, semplificazioni e capacità predittive. Le principali categorie includono i modelli basati sull'equilibrio termodinamico, i modelli cinetici, i modelli di fluidodinamica computazionale (CFD) e i modelli individuati a partire da dati sperimentali (*data-driven*).³⁵

I modelli all'**equilibrio termodinamico**, come quello impiegato in questo studio, si basano sul **principio di minimizzazione dell'energia libera di Gibbs** per determinare la composizione teorica del syngas. L'assunto di base è che qualsiasi sistema chimico, lasciato evolvere in condizioni di temperatura e pressione costanti, tenderà spontaneamente a raggiungere lo stato di **massima stabilità**, che si verifica quando l'energia libera di Gibbs (G) raggiunge il suo valore minimo ($\Delta G = 0$). Tale grandezza è una funzione di stato fondamentale, definita dalla relazione $G = H - TS$, dove H rappresenta l'entalpia, S l'entropia e T la temperatura assoluta del sistema³⁶. Essa rappresenta la "forza motrice" delle trasformazioni che avvengono all'interno del reattore, nulla quando questo raggiunge l'equilibrio. Nel contesto della gassificazione, si può pensare all'energia libera di Gibbs come alla grandezza che determina l'esito della "competizione" tra le molecole diverse che si formano all'interno del gassificatore. Ad alte temperature (dunque quando il contributo del termine entropico, TS , è elevato) il sistema cerca di raggiungere la sua configurazione più stabile ($\Delta G = 0$) in due modi complementari:³⁶

- da un lato esso "ostacola" la formazione dei composti più stabili (che richiedono una bassa energia di formazione, come CO_2 o H_2O) minimizzando il termine entalpico (H),
- dall'altro tenta di massimizzare il disordine molecolare (S) in modo da aumentare il contributo entropico.

I modelli di questo tipo, spesso definiti anche "zero-dimensionali", simulano il raggiungimento di questa duplice condizione per stimare la concentrazione finale più probabile delle molecole che partecipano al processo di gassificazione (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , etc.) e che andranno a costituire il syngas.³⁵

Gli approcci modellistici all'equilibrio si classificano ulteriormente in **stechiometrici**, ossia basati su meccanismi di reazione definiti, e **non stechiometrici**, quando minimizzano direttamente l'energia libera di Gibbs del sistema senza specificare le esatte reazioni che

avvengono all'interno del reattore. Il vantaggio principale di questa categoria di modelli risiede nella loro relativa semplicità di applicazione e nel **basso onere computazionale**, che li rende adatti per valutazioni preliminari, studi parametrici e per l'integrazione in analisi di processo più ampie. Le grandezze che questi permettono di calcolare sono la composizione del gas prodotto, la temperatura di gassificazione raggiunta all'equilibrio e l'efficienza teorica massima, esprimibile, ad esempio, in termini di potere calorifico del syngas generato. La principale semplificazione, e dunque limitazione di tali modelli, risiede nel principio cardine su cui essi poggiano ossia il raggiungimento dell'equilibrio, condizione **raramente osservata** nei reattori reali a causa di limitazioni cinetiche e tempi di residenza finiti. Inoltre, la maggior parte dei modelli all'equilibrio non considera parametri di primaria importanza come la **geometria del reattore**, i fenomeni di trasporto che avvengono al suo interno e la formazione di prodotti tipicamente non modellabili all'equilibrio, se non attraverso relazioni empiriche, come il tar.³⁵

I **modelli cinetici**, a differenza di quelli appena descritti, tengono conto della velocità delle reazioni chimiche che avvengono durante la gassificazione. Si tratta di approcci modellistici indispensabili se è richiesto lo studio dell'influenza di parametri come il **tempo di residenza**, il **design del reattore** e la velocità di alimentazione del combustibile. Questi si basano sulla risoluzione di sistemi di **equazioni differenziali** che descrivono i bilanci di massa ed energia, incorporando le espressioni delle velocità di reazione per le diverse fasi del processo (essiccamento, pirolisi, combustione e riduzione). I modelli cinetici possono dunque fornire una descrizione più realistica della conversione termochimica che avviene nel reattore, predicendo la formazione e la decomposizione del tar e la concentrazione delle specie gassose in funzione del tempo o della posizione nel reattore. L'applicazione di questi richiede, tuttavia, una conoscenza dettagliata dei **meccanismi di reazione** e dei parametri cinetici (energie di attivazione, costanti di velocità), che possono essere difficili da determinare e spesso dipendono dal tipo di biomassa impiegata e dalle condizioni operative. La loro complessità computazionale è generalmente superiore a quella dei modelli di equilibrio.³⁵

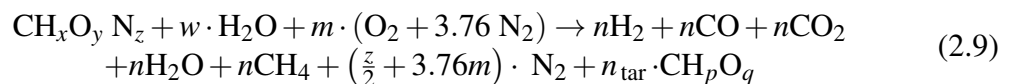
I **modelli di fluidodinamica computazionale** (CFD) offrono l'approccio più dettagliato, risolvendo le equazioni di conservazione della massa, della quantità di moto e dell'energia per descrivere il flusso multifase (gas - solido) che si osserva all'interno del reattore oltre che ai profili di temperatura, pressione e concentrazione delle specie chimiche coinvolte nel processo. Questi possono inoltre incorporare sia aspetti di equilibrio chimico che parametri di natura cinetica, permettendo di simulare l'influenza della **geometria del reattore** e delle condizioni fluidodinamiche sulle prestazioni del gassificatore. L'impiego dei suddetti modelli consente un'analisi di dettaglio dei fenomeni che avvengono all'interno della macchina, come la **miscelazione turbolenta**, il trasporto di particelle oltre che le reazioni chimiche, eterogenee ed omogenee. Sebbene i modelli CFD possano fornire previsioni molto accurate, la loro principale debolezza risiede nell'elevato costo computazionale e nella necessità di dati di input dettagliati e di sotto-modelli accurati per la caratterizzazione delle reazioni chimiche e delle fasi coinvolte nel processo. La modellazione del tar rimane complessa anche optando per approcci di questo tipo.³⁵

Infine, i modelli basati sui dati (**data-driven**), come le Reti Neurali Artificiali (ANN), rappresentano un approccio alternativo che mira a scoprire le **correlazioni** tra le **variabili di stato** del sistema (*input* e *output*) senza una conoscenza a priori del comportamen-

to chimico-fisico della materia. I modelli *data driven* vengono "addestrati" utilizzando grandi quantità di dati sperimentali o risultati di modelli più dettagliati per "apprendere" i legami tra, ad esempio, le caratteristiche della biomassa e le condizioni operative, e la composizione del syngas risultante. Il vantaggio del loro impiego risiede nella capacità che questi dimostrano nel modellare sistemi complessi e non lineari attraverso calcoli e previsioni relativamente rapide.³⁵ Tuttavia, la loro accuratezza dipende interamente dalla qualità e **quantità dei dati** di "addestramento" oltre che dalla loro capacità predittiva, che può essere limitata al di fuori del range di informazioni utilizzate per la strutturazione del modello (scarsa generalizzazione).³⁵

La scelta dell'approccio di modellazione più appropriato dipende quindi dagli obiettivi specifici dello studio, dalla disponibilità di dati, dalle risorse computazionali di cui si dispone e dal livello di dettaglio richiesto.³⁵ Per l'analisi condotta in questo lavoro si è optato per un **modello all'equilibrio termodinamico adattato**, in grado di offrire un buon compromesso tra semplicità implementativa e capacità di predire le tendenze generali del processo, particolarmente utile per valutazioni comparative e analisi di sensibilità nell'ambito di una filiera complessa. Nello specifico, il modello matematico implementato per descrivere il processo di gassificazione si configura come un **approccio ibrido**. Esso trae fondamento dai modelli di equilibrio termodinamico, ispirandosi in parte all'approccio di Jarungthammachote and Dutta³⁷ per quanto riguarda la struttura di base e le equazioni di equilibrio principali³⁸, e integrando concetti più avanzati per una gestione più realistica di alcuni prodotti di reazione, mutuati da modelli più complessi come quello proposto da Barman et al.³⁹ Ulteriori modifiche specifiche, analizzate nel dettaglio in seguito, sono state introdotte prendendo spunto dalla letteratura recente, ad esempio dal lavoro di Cvetinović et al.⁴⁰. Pertanto, la seguente descrizione illustra i principi generali e le equazioni fondamentali comuni a questa tipologia di modelli di equilibrio, utilizzando il lavoro di **Barman et al.**³⁹ come riferimento per una trattazione completa delle basi teoriche, pur tenendo presente che l'implementazione specifica adottata in questo lavoro potrebbe presentare delle semplificazioni o adattamenti, come meglio dettagliato successivamente.

Nei modelli succitati, la biomassa in ingresso al gassificatore sotto forma di pellet viene rappresentata da una **formula molecolare unificata**, $\text{CH}_x\text{O}_y\text{N}_z$, dove gli indici x, y , e z sono determinati sperimentalmente tramite l'analisi elementare del combustibile³⁹. La reazione di riduzione globale, che converte la biomassa (considerata già seccata dalle fasi precedenti) in syngas, può essere espressa in forma generale come segue³⁹:



In questa equazione:

- 'w' rappresenta le moli di umidità contenuta nella biomassa rapportate alle moli totali della stessa (in ingresso al gassificatore).
- 'm' indica le moli di Ossigeno (provenienti dall'agente gassificante) per mole di biomassa.
- Il termine 3.76N_2 si riferisce alla quantità di moli di Azoto che si hanno per ogni mole di O_2 in ingresso al sistema. Se si considera una composizione indicativa dell'aria secca (79% Azoto e 21% Ossigeno) questa è costituita da $79/21 = 3.76$ moli di N_2 per ogni mole di O_2 .

- n_{H_2} , n_{CO} , n_{CO_2} , n_{H_2O} , n_{CH_4} e $(z/2 + 3.76m)N_2$ sono le moli dei principali gas di cui è composto il syngas prodotto, espresse per mole di biomassa. Si noti che ognuno di questi termini rappresenta un'**incognita a sé stante**, nonostante possa sembrare dalla simbologia originale scelta dagli autori del modello che "n" sia un coefficiente moltiplicativo comune.
- $n_{tar} CH_p O_q$ rappresenta le moli di *tar* prodotte, dove $CH_p O_q$ è la formula chimica utilizzata per descrivere questa famiglia di composti. Il modello di Barman et al.³⁹ considera il *tar* come un *output* definito, utilizzando una composizione e una frazione molare basate su dati di letteratura (ad esempio, $CH_{1.003}O_{0.33}$ da Tinaut et al.)

Il cuore del modello risiede nella risoluzione simultanea di un **sistema di equazioni algebriche non lineari**, che derivano dai bilanci di massa elementari e dalle condizioni di equilibrio termochimico per le reazioni più significative che avvengono nel gassificatore. I bilanci atomici per Carbonio (C), Idrogeno (H) e Ossigeno (O) sono fondamentali per correlare i reagenti ai prodotti³⁹:

- **Bilancio del Carbonio:** $1 = n_{CO} + n_{CO_2} + n_{CH_4} + n_{tar}$ (normalizzato per una mole di C in ingresso dalla biomassa).
- **Bilancio dell'Idrogeno:** $x + 2w = 2n_{H_2} + 2n_{H_2O} + 4n_{CH_4} + p \cdot n_{tar}$.
- **Bilancio dell'Ossigeno:** $y + w + 2m = n_{CO} + 2n_{CO_2} + n_{H_2O} + q \cdot n_{tar}$.

Le reazioni chimiche considerate dal modello, per le quali si presume il raggiungimento dell'equilibrio alla temperatura di gassificazione (T_{gas}) sono le seguenti:

- Reazione di **Water-Gas Shift** (WGS): $CO + H_2O \longleftrightarrow CO_2 + H_2$. La costante di equilibrio della reazione, K_1 , è data da:

$$K_1 = \frac{n_{CO_2} \cdot n_{H_2}}{n_{CO} \cdot n_{H_2O}} \quad (2.10)$$

Il valore di K_1 è tipicamente calcolato tramite correlazioni empiriche dipendenti dalla temperatura, come quella proposta da Pedroso et al. (2005) e utilizzata nello studio di Barman et al.³⁹:

$$K_1 = \exp \left(\frac{4276}{T_{gas}} - 3.961 \right) \quad (2.11)$$

- Reazione di **metanazione**: $C + 2H_2 \longleftrightarrow CH_4$. Per questa reazione la costante di equilibrio, K_2 , è definita come:

$$K_2 = \frac{n_{CH_4} \cdot n_{total}}{n_{H_2}^2} \quad (2.12)$$

dove n_{total} è il numero totale di moli gassose prodotte. Barman et al.³⁹ utilizzano, anche in questo caso, una relazione empirica per il calcolo di questo parametro. È importante notare che la reazione di metanazione spesso non raggiunge l'equilibrio completo in condizioni reali. Per tenere conto di questa deviazione, il modello di Barman introduce un coefficiente di correzione empirico, A , tale per cui la relazione utilizzata diventa $A \cdot K_2$ ³⁹.

- Reazione di **Steam Reforming** del metano: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \longleftrightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$. La costante di equilibrio, K_3 , è data da:

$$K_3 = \frac{x_{\text{CO}} \cdot x_{\text{H}_2}^3}{x_{\text{CH}_4} \cdot x_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (2.13)$$

dove x_i rappresenta la frazione molare del componente i -esimo. Anche per K_3 si utilizza una correlazione empirica dipendente dalla temperatura. L'inclusione di questa reazione è cruciale perché, come osservato da Barman et al.³⁹, permette di superare alcune discrepanze dei modelli precedenti, in particolare riguardo la stima della quantità di Azoto (e quindi di aria) necessaria per soddisfare i bilanci quando confrontati con dati sperimentali.

La definizione di un'equazione che tenga conto del bilancio energetico, infine, è indispensabile per stimare la temperatura di equilibrio a cui avviene la gassificazione, T_{gas} , che non è un input fissato a priori ma viene determinata risolvendo il sistema di equazioni descritto. Le assunzioni chiave per la formulazione di questo bilancio sono³⁹:

- Processo in **stato stazionario**, ossia invariante rispetto al tempo.
- Reattore **adiabatico**, ipotesi molto restrittiva che implica l'assenza di scambi di calore con l'ambiente ($Q_{\text{in}} = Q_{\text{out}} = 0$).
- Variazioni di energia cinetica e potenziale all'interno del reattore trascurabili.

Fatte queste premesse, il bilancio energetico (entalpico) si riduce quindi alla seguente equazione che impone la conservazione dell'entalpia totale (H) all'interno del sistema:

$$H_{\text{Reagenti}} = H_{\text{Prodotti}} \quad (2.14)$$

L'entalpia dei reagenti include l'**entalpia di formazione** della biomassa (ossia l'energia necessaria perché i legami chimici che la caratterizzano si formino) e l'entalpia (calore) sensibile acquistati dall'umidità contenuta nel sistema e dall'agente gassificante se preriscaldati (tipicamente si assume l'ingresso dell'aria di gassificazione a temperatura ambiente, 298 K).

Anche per i prodotti della reazione, l'entalpia totale si compone della quota associata all'energia necessaria per la formazione di ciascun costituente (entalpia di formazione) del syngas e del tar, più la loro entalpia sensibile calcolata rispetto alla temperatura di riferimento (298 K) e alla temperatura d'equilibrio T_{gas} . Le capacità termiche (C_p) dei gas, figuranti in quest'ultima equazione di bilancio e necessarie per calcolare i termini che la compongono, vengono espresse attraverso polinomi i cui coefficienti dipendono dalla temperatura.³⁹ Il modello di Barman et al.³⁹ prende dunque in *input*:

- La composizione elementare della biomassa (x, y, z).
- Il contenuto di umidità della biomassa (w).
- Le moli di Ossigeno in ingresso per mole di biomassa (m).
- La quantità e la composizione molare del tar (n_{tar}, p, q), predefinite all'interno del modello.

Mentre i principali parametri di *output* sono:

- Composizione molare del **syngas umido**: $n_{H_2}, n_{CO}, n_{CO_2}, n_{H_2O}, n_{CH_4}, n_{N_2}$ da cui si può facilmente risalire alla composizione secca, scalando la precedente in funzione delle moli di H_2O prodotte (n_{H_2O}).
- La temperatura di gassificazione di equilibrio (T_{gas}).
- Parametri prestazionali derivati, principalmente il **potere calorifico del syngas** e l'**efficienza a gas freddo** (*cold gas efficiency, CGE*), ossia il rapporto tra il potere calorifico del gas prodotto e quello della biomassa in ingresso.

Oltre alle semplificazioni già citate, occorre sottolineare che il modello sviluppato da Barman et al.³⁹ opera sulla base di una serie di assunzioni. Nello specifico, per quanto riguarda le fasi gassose coinvolte nel processo, si ipotizza che queste rispondano alla legge di *Boyle-Mariotte* dimostrando un comportamento assimilabile a quello dei gas ideali. La **pressione** all'interno del reattore viene inoltre considerata costante e pari a quella **atmosferica** (come è tipico osservare per i gassificatori downdraft di piccola taglia). Le **ceneri** vengono assunte inerti e dunque non partecipanti alle reazioni chimiche.

Sulla base delle assunzioni descritte, la soluzione del sistema di equazioni non lineari (bilanci di massa, equilibri chimici e bilancio energetico) viene dunque ottenuta in modo iterativo mediante metodi numerici. Come accennato in precedenza, un modello ibrido tra quello appena descritto ed altri approcci molto simili dal punto di vista teorico, è stato dunque tradotto in un codice computazionale nell'ambiente di lavoro MATLAB per consentire la simulazione numerica del processo di gassificazione. È importante premettere che il codice utilizzato in questo studio non è stato interamente sviluppato ex novo, ma deriva dall'integrazione di un modello di gassificazione sviluppato da un altro studente in linguaggio Python³⁸. Tale codice è stato successivamente adattato e trasferito in ambiente MATLAB per una più agevole integrazione con gli altri sotto-moduli che compongono il modello Simulink complessivo della filiera di valorizzazione. L'implementazione originale da cui trae le basi il presente lavoro è fondata sull'ibridazione del modello termodinamico di Jarungthammachote and Dutta³⁷ con il più dettagliato approccio proposto da Barman et al.³⁹ descritto pocanzi.³⁸ Rispetto alla teoria completa seguita dal modello di Barman et al.³⁹, il codice nativo implementato presenta alcune semplificazioni significative. La differenza più sostanziale risiede nella modellazione di **char** e **tar**, assunti inizialmente assenti nonostante il tentativo di inclusione di una frazione di tar fissa (come prodotto secondario della reazione) basata su dati di letteratura. Questa modifica è stata successivamente scartata poiché non portava a miglioramenti significativi del modello.³⁸ Al contrario, l'approccio completo proposto da Barman et al.³⁹ include esplicitamente questo prodotto nelle equazioni di bilancio di massa e nel bilancio energetico fin dalla sua formulazione iniziale.

Per la trasposizione del codice originariamente disponibile da Python a MATLAB si è cercato di preservare, seppur con le modifiche in seguito descritte, la logica e le funzionalità del modello nativo, focalizzandosi sulla modifica di alcuni parametri chiave, necessaria per simulare un più ampio spettro di scenari. Al fine di estendere le capacità simulate del modello di gassificazione e di analizzare processi più vicini a configurazioni impiantistiche avanzate, sono stati dunque introdotti dei parametri che permettano di valutare l'**impiego di agenti gassificanti alternativi** e nello specifico:

- **Aria arricchita** di Ossigeno, per la produzione di un syngas meno diluito da Azoto.

- Miscele di aria e vapore acqueo.

2.5.1 Potenziamiento del modello

Di seguito si illustrano le modifiche più rilevanti introdotte nel codice nativo, finalizzate al potenziamento delle sue funzionalità. L'analisi si focalizzerà sugli **interventi principali** relativi all'impianto teorico-modellistico, tralasciando, per ragioni di sintesi, gli adattamenti considerati secondari, ma comunque necessari per l'allineamento completo dell'applicativo originario agli scenari analizzati.

Per modellare l'utilizzo di aria con un tenore di Ossigeno superiore a quello atmosferico (circa 21% in volume), ottenibile attraverso l'impiego di apposite **membrane di arricchimento**, è stato introdotto nel codice un parametro di input, definibile dall'utente in fase di compilazione, che tenga conto della frazione di Ossigeno effettivamente contenuta nell'aria impiegata per gassificare. Questo parametro ($O_{2,frac}$) rappresenta la frazione volumetrica di Ossigeno nell'agente gassificante in ingresso. La logica implementata prevede che, a partire dal rapporto tra la portata d'aria e quella di biomassa (*Air to Fuel Ratio*, *AFR*)⁴⁰ che viene fornito dall'utente e dalle moli di O_2 stechiometriche, si calcolino le moli di Ossigeno effettivamente impiegate per la gassificazione, m (kmol $O_2 \div$ kmol biomassa).

Il concetto di *AFR* è stato implementato adattando il codice originale, basato sulla definizione del parametro “ m ” (moli di Ossigeno introdotte per moli di biomassa), all'approccio modellistico proposto da Cvetinović et al.⁴⁰ L'implementazione di tale grandezza, precedentemente fornita in *input* dall'utente, è stata dunque allineata al concetto di *AFR* come segue:

$$m = AFR \cdot 0.21 \quad (2.15)$$

Il parametro m viene dunque calcolato dal codice a partire dall'*AFR* fornito in *input*. Il coefficiente moltiplicativo 0.21 permette di ricondurre la portata d'aria (standard) immessa nel reattore alla portata d'Ossigeno introdotto con essa, pari al 21% del totale. Il parametro di processo m così ricalcolato è riferito all'impiego di aria standard e verrà, come descritto in seguito, adattato per tenere conto di un eventuale processo di arricchimento dell'aria gassificante. Per rendere effettiva quest'ultima modifica è stato dunque necessario ridefinire il calcolo delle quantità di Ossigeno ($n_{O_2,gasif}$) e di Azoto ($n_{N_2,gasif}$) che partecipano ai bilanci massa, ricalcolate come segue in funzione del tenore d'Ossigeno dell'aria gassificante ($O_{2,frac}$):

$$n_{O_2,gasif} = m \cdot \frac{O_{2,frac}}{0.21} \quad (2.16)$$

$$n_{N_2,gasif} = 3.76 \cdot m \cdot \frac{(1 - O_{2,frac})}{0.79} \quad (2.17)$$

Occorre sottolineare che il termine m , in accordo con la logica del codice nativo, non viene modificato e rappresenta nel modello sviluppato le moli di O_2 che sarebbero fornite dall'aria standard *per un dato AFR*. Nonostante si potesse ristrutturare l'applicativo in funzione della nuova grandezza in input, si è scelto in questo studio di mantenere i rapporti logici tra le grandezze di base. Tale scelta è motivata dall'obiettivo di minimizzare le potenziali discrepanze ottenibili dall'allineamento del modello originale a quello considerato per estendere il codice. Tutte le modifiche effettuate sono state dunque introdotte

"esternamente", ossia legando le grandezze aggiuntive a quelle presenti in origine.

Le due nuove quantità di $n_{O2,gasif}$ e $n_{N2,gasif}$ vengono quindi utilizzate nei bilanci di massa fondamentali:

- $n_{O2,gasif}$ contribuisce al bilancio dell'Ossigeno (modificando il coefficiente $b = W + 2 \cdot n_{O2,gasif} + Y$),
- mentre $n_{N2,gasif}$ aggiorna il calcolo delle moli totali di Azoto nei prodotti $n_{N2} = Z/2 + n_{N2,gasif}$.

Questa modifica, congiunta a quella descritto in seguito, è stata concepita specificamente per le esigenze di questo studio, finalizzato a simulare anche processi di gassificazione avanzati che supportino, ad esempio, l'impiego di vapore durante il processo. L'**aggiunta di vapore acqueo** all'agente gassificante è infatti una pratica diffusa per modulare la composizione del syngas ed in particolare per aumentarne il tenore di Idrogeno. Per simulare questa condizione, è stato introdotto il concetto di **Steam to Fuel Ratio (SFR)**, definito come il rapporto tra la portata di vapore e la portata di combustibile alimentate al gassificatore, in accordo con il modello proposto da Cvetinović et al.⁴⁰

L'utente fornisce in input il parametro *SFR* (ad esempio, 0.5) che il codice interpreta, per tenere conto dell'impiego di vapore esterno, come un'**aggiunta fittizia di umidità** rispetto a quella già contenuta nel pellet di biomassa in ingresso al gassificatore. Le proprietà del materiale (contenuto di umidità, tenore di Carbonio, Idrogeno ecc.) vengono dunque riscalate per tenere conto del quantitativo addizionale d'acqua introdotta nel reattore. Specificamente, il nuovo contenuto di umidità della biomassa, W_{mbio} , viene calcolato come:

$$W_{mbio} = \frac{MC_{originale} + SFR \times 100}{y_{sum_originale} + SFR \times 100} \quad (2.18)$$

dove $MC_{originale}$ è l'umidità del pellet, sommata all' *SFR*, che rappresenta la frazione di vapore introdotta nel reattore (espressa in percentuale). $y_{sum_originale}$ è invece la somma delle percentuali dei componenti della biomassa (facente 100). Questo incremento dell'umidità effettiva W_{mbio} partecipante alla reazione si ripercuote sul calcolo del parametro W (kmol H₂O / kmol biomassa) che è una variabile chiave nei bilanci dell'Idrogeno e dell'Ossigeno. Adottando la medesima logica, per tenere conto della massa aggiuntiva di vapore e/o Ossigeno coinvolta nel bilancio entalpico, sono state modificate le sezioni relative al calcolo delle masse di reagenti, necessarie per la stima del termine $H_{reagenti}$. L'implementazione di queste modifiche consente una maggiore flessibilità del modello, permettendo di esplorare l'effetto di diverse composizioni dell'agente gassificante sulla qualità del syngas prodotto e sull'efficienza energetica del processo, aspetti rilevanti per l'ottimizzazione della produzione di Idrogeno. Nella sezione finale di quest'analisi verrà fornita la prova di **validazione** del codice così modificato, basata sulla convergenza tra i risultati ottenuti dall'applicativo sviluppato e quelli rilevati da Cvetinović et al.⁴⁰

Ricapitolando, il modello generato e impiegato in questo studio prende in **input**:

- La massa di raspi e potature, la loro composizione (*daf*), il contenuto di ceneri su base secca (*db*) e l'umidità su base umida (*wb*) ossia i dati ottenibili dalle analisi prossime ed elementari della biomassa. Il codice trae i suddetti parametri dal foglio di calcolo Excel compilato dall'utente.

- L'*AFR*, l'*SFR* e il tenore di Ossigeno nell'agente gassificante.

Mentre risulta **preimpostato**, ma comunque modificabile dall'utente, il diametro della gola del reattore, da cui il modello deduce la sezione trasversale. La definizione di tale parametro, seppur non necessaria per il calcolo delle principali grandezze d'interesse citate in precedenza, consente all'applicativo di stimare altre variabili secondarie ma certamente utili, come la produzione specifica di syngas.

2.5.2 Limitazioni del modello

Occorre sottolineare che, nonostante l'utilità dei modelli di equilibrio nel fornire una stima della composizione del syngas, essi risentono di alcune limitazioni applicative. Queste derivano principalmente dalle assunzioni semplificative su cui si basano tali approcci modellistici, ossia:

- **deviazioni dall'equilibrio termodinamico:** l'assunzione fondamentale che tutte le reazioni chimiche rilevanti raggiungano l'equilibrio termodinamico rappresenta la principale discrepanza rispetto ai **processi reali**. Nei reattori di gassificazione, fattori come i tempi di residenza finiti dei reagenti, le eterogeneità di temperatura e le cinetiche di reazione (talvolta lente) impediscono il raggiungimento completo dell'equilibrio, specialmente per reazioni come quella di metanazione. Sebbene il modello di Barman et al.³⁹ tenti di ovviare parzialmente a ciò introducendo coefficienti di correzione empirici per alcune costanti di equilibrio (ad esempio, il coefficiente A per K_2), questa rimane un'approssimazione che necessita di calibrazione sperimentale.
- **Modellazione semplificata del tar:** la formazione e la conversione del tar sono fenomeni estremamente complessi poiché influenzati da numerosi parametri operativi oltre che dalle caratteristiche del combustibile. Nonostante il modello di Barman et al.³⁹ lo includa come uno dei prodotti di reazione, utilizzando una sua composizione chimica rappresentativa, questo approccio non può cogliere la vera natura del processo di generazione del tar e né la varietà di composti che lo costituiscono. I modelli di equilibrio non riescono infatti a descrivere i meccanismi di *cracking* termico degli idrocarburi complessi che avvengono all'interno del reattore.
- **Assenza di cinetica e fenomeni di trasporto:** come discusso in precedenza, il modello basato sull'equilibrio non considera esplicitamente le velocità delle reazioni chimiche né i fenomeni di trasporto di massa (diffusione molecolare dei reagenti e dei prodotti) e di calore che avvengono nel reattore. Questi possono avere un impatto significativo sulla reale composizione del gas finale e sui profili di temperatura nel gassificatore.
- **Indipendenza dalla geometria del reattore e dalla fluidodinamica:** l'approccio considerato si inserisce nella categoria dei modelli "a parametri concentrati" o "black-box" (0-D), sviluppati senza tener conto della geometria specifica del sistema (es. altezza, forma della gola), del regime fluidodinamico, della distribuzione dei flussi di gas e solido, o dei profili spaziali di temperatura e concentrazione³⁸. Questi aspetti sono invece determinanti per le prestazioni di un gassificatore reale.
- **Ipotesi di adiabaticità:** come già discusso, il modello assume che il reattore sia perfettamente adiabatico. Nella realtà, specialmente per impianti di piccola taglia

o sperimentali, le perdite termiche possono essere non trascurabili e influenzare la temperatura di esercizio e, di conseguenza, la composizione del syngas e l'efficienza del processo.

- **Omogeneità del combustibile e delle condizioni operative:** questo tipo di modelli opera considerando le proprietà del combustibile (composizione elementare, umidità) costanti e omogenee, e assumendo che le condizioni operative (flusso di agente gassificante) siano stabili. Fluttuazioni in questi parametri, comuni nella pratica, possono in realtà portare a variazioni nelle prestazioni, non quantificabili dal modello scelto.
- **Validità delle correlazioni empiriche e dei dati di *input*:** l'accuratezza complessiva di questo approccio dipende fortemente dalla qualità dei dati di input (analisi della biomassa) e dalla validità delle correlazioni empiriche utilizzate per le costanti di equilibrio. Queste sono spesso sviluppate per scenari specifici e la loro estrapolazione può introdurre incertezze. Ad esempio, Barman et al.³⁹ notano che per allineare i risultati con i dati sperimentali di Jayah et al., i modelli precedenti richiedevano una quantità di aria teorica superiore a quella sperimentale per bilanciare l'Azoto, indicando deviazioni tra le condizioni ideali presunte dal modello e la realtà sperimentale.

In sintesi, pur essendo uno strumento prezioso per analisi preliminari, studi parametrici e per la comprensione delle tendenze generali, il modello di gassificazione basato sull'equilibrio deve essere utilizzato con la consapevolezza di queste limitazioni. I suoi risultati forniscono una stima delle prestazioni ideali o di equilibrio, che spesso necessitano di essere affinati e validati attraverso confronti con dati sperimentali specifici ottenuti dal tipo di biomassa e dal reattore di interesse.

2.6 *Upgrading* del syngas

A valle del processo di gassificazione, il gas di sintesi grezzo deve essere sottoposto ad una serie di trattamenti di *upgrading* per massimizzare la concentrazione di Idrogeno e rimuovere le impurità, al fine di raggiungere le specifiche richieste per le applicazioni finali, come la sintesi di biocarburanti o la produzione di Idrogeno. In questo lavoro verrà considerato questo secondo iter, con uno specifico focus sulla modellazione dei processi richiesti per ottenere un flusso di Idrogeno ad alta purezza a partire dal syngas biogenico.

L'**integrazione** efficace degli stadi di *upgrading*, descritti in questo paragrafo, al resto dell'impianto è fondamentale per la riuscita dell'intera filiera e richiede uno specifico **condizionamento** del syngas prima del suo ingresso negli apparati successivi. La scelta delle tecnologie di pretrattamento e dell'ordine con cui i processi di *upgrading* vengono effettuati dipende dalle specifiche esigenze impiantistiche e dalla composizione del gas prodotto. La sequenza di processi che caratterizza questa sezione d'impianto può infatti assumere molteplici configurazioni, seppur tutte riconducibili all'impiego di una serie di apparati standard comuni ad ognuna di esse.

Tipicamente, quando la gassificazione della biomassa viene realizzata impiegando **aria** o miscele di **aria e vapore**, la scelta della sequenza operativa ricade su filiere "**a freddo**" (*cold gas conditioning*), che prevedono il **raffreddamento** preliminare del syngas grezzo. L'impiego di una filiera di questo tipo è obbligato dalla necessaria rimozione dell'elevato quantitativo d'**Azoto** contenuto nel syngas da gassificazione ad aria. Nel caso specifico dello scenario simulato in questo studio, la sequenza di operazioni considerate è tratta da configurazioni tipiche riportate in letteratura, ipotizzando un ordine logico leggermente differente e di seguito discusso:

1. una volta uscito dal gassificatore (alla temperatura di circa 700°C e alla pressione di un bar)⁴¹, il gas prodotto subisce un processo di raffreddamento e di pulizia per la rimozione di polveri ed altre impurità. A tal scopo vengono impiegati degli **scambiatori di calore** (in grado di recuperare parte del calore dissipato) congiuntamente a degli **scrubber** ad umido. Quest'ultimi, non solo producono un ulteriore raffreddamento, ma permettono anche la **rimozione** di buona parte delle **impurità** formatisi durante la gassificazione. Al loro interno il syngas viene a contatto con una colonna raffreddante che, se trattata superficialmente con sostanze organiche adsorbenti come gli **esteri metilici** (in genere si impiega quello di colza, indicato con la sigla RME, *rapeseed methyl ester*), consente anche la rimozione del tar.⁴¹ All'uscita di tale apparato il syngas si trova a temperature inferiori ai 100 °C ed è facile osservare un'importante riduzione dell'H₂O in esso contenuta. A ragione di quest'ultima considerazione il syngas raffreddato può essere con buona approssimazione assunto come privo di vapore.⁴²
2. A seguito del raffreddamento, il gas secco e pulito viene dunque **compresso** fino alla pressione operativa richiesta dallo stadio successivo di *Pressure Swing Adsorption* (PSA) per la rimozione dell'**Azoto**, compresa tra i 5 e i 10 bar.⁴²
3. A questo punto, il syngas freddo e in pressione può essere introdotto nell'unità **PSA** per l'adsorbimento selettivo dell'**Azoto**. La rimozione di questo componente (che è un gas inerte e può costituire il 40-50% della miscela se si impiegano gassificatori ad aria) in testa al sistema è energeticamente vantaggiosa in quanto riduce il volume totale di gas da trattare, permettendo di dimensionare i reattori e gli scambiatori di

calore successivi in modo più compatto e meno costoso.⁴¹ Inoltre, il processo di cattura porta ad un aumento delle pressioni parziali dei reagenti (CH_4 , H_2O , CO), favorendo le reazioni chimiche che avvengono negli stadi successivi. L'Azoto può essere adsorbito attraverso l'impiego di letti adsorbenti di vario tipo, in genere i materiali più adottati sono le **zeoliti** (es. tipo 5A, 13X) e i carboni molecolari attivi (CMS).⁴²

4. Una quota del syngas prodotto può essere combusta in un apposito bruciatore che permette la produzione del **calore necessario** a riscaldare il gas (ora freddo e deazotato) per renderlo compatibile con il sistema successivo, lo stadio di *steam reforming* (SR). Quest'ultimo, infatti, per convertire il metano contenuto nel syngas in CO e H_2 , necessita di un flusso in ingresso ad **alta temperatura** (tipicamente intorno agli 850°C)⁴² e di opportuni catalizzatori. Se il processo di *steam reforming*, economicamente vantaggioso solo nel caso di gas ad **alto tenore di CH_4 (10-15%)**, è reputato fattibile, il gas così riscaldato, viene introdotto in un reattore *ad hoc* in cui avviene la reazione di *cracking*. Per favorire il processo nella direzione dei prodotti e ridurre al minimo la quantità di metano non reagita, questa viene tipicamente catalizzata impiegando all'interno del sistema supporti alluminati contenenti composti a base di **Nichel**. Lo stadio di *reforming* viene considerato all'interno del presente modello per consentirne l'adattabilità su più scenari, nonostante la **ridotta percentuale di metano** tipicamente osservata nel syngas da biomasse.
5. Dopo lo SR, il gas arricchito in CO e H_2 deve essere nuovamente **raffreddato** per essere introdotto negli stadi di *Water-Gas Shift*, in cui l'abbondante CO viene convertito in ulteriore Idrogeno ed anidride carbonica. Il raffreddamento tramite scrubber comporta tipicamente cali di pressione dell'ordine dei 100 mbar (0.1 bar), consentendo l'impiego diretto del syngas in questa fase successiva. Una configurazione comune prevede l'impiego di uno **stadio ad alta temperatura**, operante a $350\text{-}550^\circ\text{C}$ e 6-10 bar di pressione, con catalizzatori a base di ossidi di Ferro e Cromo (Fe-Cr), seguito da uno **stadio di bassa temperatura** ($200\text{-}250^\circ\text{C}$) che impiega composti più attivi a base di Rame, Zinco e Alluminio (Cu-Zn-Al) per raggiungere conversioni di CO molto elevate.
6. Il syngas in uscita dallo stadio di WGS, ricco di H_2 e CO_2 , con piccole quantità di CO residuo e CH_4 , risulta inumidito dal vapore formatosi durante la reazione.⁴³ Prima di attraversare il secondo modulo di *Pressure Swing Adsorption*, configurato per la **rimozione selettiva della CO_2** , questo deve essere nuovamente raffreddato e privato del vapore. Se il gas entrasse in questo stadio ancora umido, le molecole d'acqua saturerebbero immediatamente le cavità del materiale adsorbente del letto impedendo la cattura dell'anidride carbonica. I PSA impiegati a tal scopo sono tendenzialmente dotati di materiali adsorbenti come carboni attivi, zeoliti e, per le applicazioni più recenti, anche reticoli metallorganici (*Metal-Organic Frameworks*, MOFs). Con questo processo finale si può ottenere un flusso di Idrogeno con purezze superiori al **90%**.⁴²

La sezione di *upgrading* modellata in questo studio, che comprende gli stadi di *steam reforming* del metano, *water-gas shift* e i due sistemi di *Pressure Swing Adsorption* (PSA), si inserisce in questa logica di processo, focalizzandosi sulla stima delle grandezze principali, utili per un pre-dimensionamento dell'impianto.

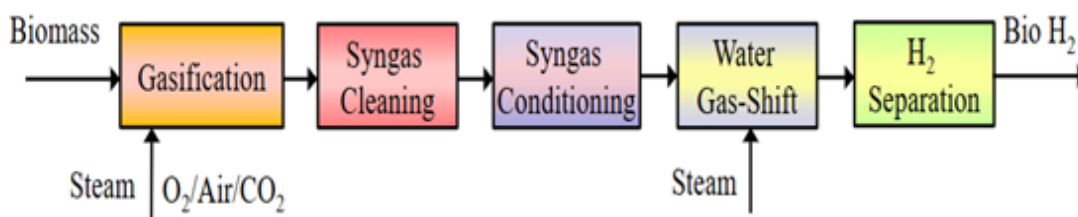


Figura 2.12: Schema tipico di una filiera a freddo (“cold gas route”). Essendo riferito ad uno scenario di produzione di syngas a ridotto tenore di Azoto, esso non considera lo stadio PSA per la cattura del N_2 ⁴¹.

2.6.1 Stadi di *steam reforming* e *water-gas shift*

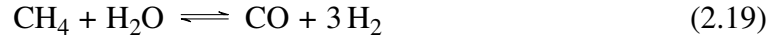
La modellazione matematica dei reattori impiegati per eseguire i processi di *steam reforming* (SR) e *water-gas shift* (WGS) è fondamentale per prevederne le prestazioni e stimare i principali flussi di massa d’interesse. Data la similarità nell’approccio modellistico, la trattazione di questi due stadi verrà qui presentata congiuntamente per chiarezza espositiva, nonostante la loro specifica collocazione nella catena di processo.

La letteratura scientifica propone principalmente due approcci distinti, del tutto comparabili a quelli descritti in relazione al processo di gassificazione. Per la modellazione di queste due fasi si impiegano, anche in questo caso, due tipi di modelli: i modelli cinetici e i modelli all’equilibrio termodinamico. I **modelli cinetici** descrivono le cinetiche di reazione che avvengono nei reattori di *upgrading* attraverso sistemi di equazioni differenziali che dipendono da temperatura, pressione e concentrazione dei reagenti oltre che dalle proprietà del catalizzatore impiegato. L’impiego di questi richiede la conoscenza dei parametri specifici dei catalizzatori (e.g. energia di attivazione) che devono essere determinati sperimentalmente richiedendo un maggiore onere modellistico. Sebbene offrano una descrizione dettagliata del comportamento del reattore, la loro complessità e la necessità di una caratterizzazione sperimentale approfondita li rende più adatti alla progettazione di dettaglio e all’ottimizzazione di un reattore specifico.

I modelli all’**equilibrio termodinamico**, d’altra parte, si basano sui principi della termodinamica per determinare la composizione finale del gas quando il sistema ha raggiunto uno stato di equilibrio. Come visto per l’insieme di reazioni di gassificazione, anche in questo caso la condizione di massima stabilità viene imposta sfruttando il principio di minimizzazione dell’energia libera di Gibbs. Poiché i modelli all’equilibrio sono computazionalmente meno onerosi e richiedono un numero inferiore di parametri noti a priori, in questo studio si è optato per un approccio basato su di essi. Inoltre, per le reazioni in oggetto, le velocità sono generalmente elevate, e la composizione di uscita dal reattore risulta con buona precisione approssimabile a quella di equilibrio. L’approccio scelto si rivela quindi adeguato agli obiettivi di questo studio, permettendo di valutare le principali grandezze d’interesse.

Il primo stadio di *upgrading* catalitico considerato nel modello è quello in cui avviene la reazione *steam reforming* (SR), un processo endotermico ad alta temperatura finalizzato alla conversione del metano contenuto nel syngas, e di altri idrocarburi leggeri, in Idrogeno e monossido di Carbonio. La reazione principale di riferimento per questo stadio, facilitata

dall'impiego di catalizzatori a base di Nichel, è la seguente:



Si tratta di una reazione fortemente **endotermica** che richiede, per una buona conversione del metano, l'impiego di alte temperature (in genere superiori a 800 °C) e pressioni comprese tra i 3 e 25 bar.⁴² Sulla base di queste considerazioni il modello è stato sviluppato per simulare condizioni di alta temperatura, considerata pari a 1193 K (T_{SR}) ossia circa 850 °C, e alla pressione di 6 bar (P_{SR}).⁴² Fissati questi parametri di riferimento, il codice implementato, in linea con l'approccio scelto, permette di determinare la composizione molare della miscela gassosa all'equilibrio risolvendo simultaneamente un sistema di quattro equazioni. Le incognite del sistema sono le **moli all'equilibrio** delle quattro specie chimiche attive coinvolte nella reazione, che verranno assunte rappresentative della composizione del syngas in uscita dal sistema. Gli altri gas presenti nel syngas in ingresso, come l'Azoto residuo dallo stadio di PSA (N_2) e l'anidride carbonica (CO_2), sono considerati inerti e dunque non partecipanti alle reazioni, sebbene contribuiscano alla pressione totale del sistema.

Il sistema di equazioni si fonda su due principi cardine: il bilancio atomico per gli elementi e la condizione di equilibrio chimico. La conservazione degli atomi di Carbonio (C), Idrogeno (H) e Ossigeno (O) tra l'ingresso e l'uscita del reattore permette di impostare i primi tre vincoli di bilancio, considerando solo le specie attive, che si traducono nelle seguenti equazioni:

$$\text{Bilancio C: } n_{\text{CH}_4, \text{in}} + n_{\text{CO}, \text{in}} = n_{\text{CH}_4, \text{out}} + n_{\text{CO}, \text{out}} \quad (2.20)$$

$$\text{Bilancio H: } 4 \cdot n_{\text{CH}_4, \text{in}} + 2 \cdot n_{\text{H}_2\text{O}, \text{in}} + 2 \cdot n_{\text{H}_2, \text{in}} = 4 \cdot n_{\text{CH}_4, \text{out}} + 2 \cdot n_{\text{H}_2\text{O}, \text{out}} + 2 \cdot n_{\text{H}_2, \text{out}} \quad (2.21)$$

$$\text{Bilancio O: } n_{\text{H}_2\text{O}, \text{in}} + n_{\text{CO}, \text{in}} = n_{\text{H}_2\text{O}, \text{out}} + n_{\text{CO}, \text{out}} \quad (2.22)$$

in cui pedici “in” ed “out” fanno riferimento rispettivamente alle moli in ingresso al sistema e al raggiungimento dell'equilibrio, quest'ultime considerate rappresentative della **composizione in uscita** dallo stadio. Occorre precisare che le moli delle molecole coinvolte nella reazione non possono essere calcolate direttamente in funzione della composizione molare del syngas (secco) in ingresso, ma devono essere individuate sulla base delle moli di H_2O aggiunte attraverso l'**introduzione di vapore**. Per garantire condizioni operative ottimali, la quantità di vapore da aggiungere non è fissata, ma viene calcolata dinamicamente dal modello per imporre un rapporto **Vapore/Carbonio (S/C)** target pari a **2.5**⁴², che rappresenta la soglia critica richiesta secondo gli studi di letteratura per prevenire la formazione di residui solidi Carboniosi (*coke*) a partire dal CO non reagito. A tal fine, il codice prima quantifica le moli totali di Carbonio reattive (non si considerano quelle contenute nella CO_2 poiché inerte) e di vapore già presenti nel syngas, per poi calcolare per differenza la quantità esatta di vapore supplementare necessaria a soddisfare precisamente tale rapporto, in linea con le raccomandazioni scientifiche.¹¹ Note, dunque, le moli totali delle specie all'interno dello stadio, tenendo conto del vapore aggiunto, il modello procede a riscalarle le frazioni molari di ciascun componente del syngas.

La quarta equazione necessaria per risolvere il sistema impone che il rapporto tra le pressioni parziali dei prodotti e dei reagenti sia uguale alla costante di equilibrio termodinamico (K_p) alla temperatura operativa specificata (T_{SR}). La costante K_p per la

reazione di *steam reforming* è definita come:

$$K_p(T) = \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2}^3}{p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}} \quad (2.23)$$

dove p_i è la pressione parziale del componente i -esimo, calcolata come $p_i = y_i \cdot P_{SR} = \frac{n_i}{n_{tot}} \cdot P_{SR}$. Sostituendo quest'ultima relazione all'equazione della costante di equilibrio, si ottiene l'equazione finale implementata nel codice per descrivere la reazione:

$$K_p(T_{SR}) - \frac{n_{CO} \cdot n_{H_2}^3}{n_{CH_4} \cdot n_{H_2O}} \cdot \left(\frac{P_{SR}}{n_{tot,out}} \right)^2 = 0 \quad (2.24)$$

Il valore della costante K_p (in bar²) dipende fortemente dalla temperatura e viene calcolato tramite una correlazione empirica derivata da dati termodinamici, come riportato in letteratura. La formula utilizzata nel codice è la seguente⁴⁴:

$$\ln K_p = 30.11 - \frac{26830}{T_{SR}} \quad (2.25)$$

Il sistema di quattro equazioni non lineari viene dunque risolto numericamente utilizzando la funzione 'fsolve' di MATLAB, che trova il vettore di moli all'equilibrio $[n_{CH_4}, n_{H_2O}, n_{CO}, n_{H_2}]$. L'output di questa sezione del modello rappresenterà la nuova composizione molare del syngas, secco e arricchito in Idrogeno e monossido di Carbonio a scapito del metano.

A valle dello stadio di *steam reforming*, il syngas, ora ricco di monossido di Carbonio, subisce una serie di condizionamenti che lo rendono compatibile con il secondo apparato di upgrading, ossia un reattore ottimizzato per favorire la reazione di **water-gas shift** (WGS). Lo scopo di questo sistema è convertire il CO residuo nel syngas in ulteriore H₂, portandolo a reagire con il vapore d'acqua secondo la seguente, già citata, reazione di equilibrio:



Nella presente trattazione i due stadi ad alta e a bassa temperatura, tipicamente accoppiati per la realizzazione del processo, verranno modellati come una singola unità operante a condizioni intermedie di temperatura e pressione, impostate rispettivamente pari a 360 C (T_{WGS}) e 6 bar (P_{WGS}).⁴⁵ L'approccio modellistico individuato è analogo a quello adottato per il processo di *steam reforming* e si basa sulla determinazione della composizione all'equilibrio termodinamico, considerando in questo caso un rapporto vapore/Carbonio pari a 3.⁴² Le specie attive in questa reazione sono CO, H₂O, CO₂ e H₂, mentre il metano e l'Azoto residui dai processi precedenti vengono considerati inerti.

Anche in questo caso il modello risolve un sistema di quattro equazioni per le quattro incognite molarie all'equilibrio $[n_{H_2O}, n_{CO}, n_{H_2}, n_{CO_2}]$ impostando i bilanci per C, H e O per le sole specie reattive e garantendo la condizione di equilibrio chimico attraverso la relazione⁴⁴:

$$K_p(T) = \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}{p_{CO} \cdot p_{H_2O}} \quad (2.27)$$

Una caratteristica importante di questa reazione è che il numero di moli gassose non cambia ($\Delta n_{gas} = (1 + 1) - (1 + 1) = 0$). Di conseguenza, i termini relativi alla pressione

totale e al numero di moli totali si elidono, e la costante di equilibrio può essere espressa direttamente in funzione delle moli (o delle frazioni molari). L'equazione implementata nel codice riflette questa semplificazione:

$$K_p(T_{WGS}) \cdot n_{CO} \cdot n_{H_2O} - n_{CO_2} \cdot n_{H_2} = 0 \quad (2.28)$$

La costante K_p , viene calcolata in funzione della temperatura (T_{WGS}) tramite una correlazione esponenziale consolidata in letteratura¹¹, implementata nel codice come segue:

$$K_p(T_{WGS}) = \exp\left(\frac{4577.8}{T_{WGS}} - 4.33\right) \quad (2.29)$$

Il sistema di equazioni viene dunque risolto in modo numerico, come per lo stadio precedente, attraverso la funzione 'fsolve', utilizzando come valori di ingresso le moli in uscita dallo stadio di raffreddamento (e simultanea rimozione del vapore) che segue al reattore di *steam reforming*. La composizione molare in *output* a questo stadio risulta massivamente **arricchita in Idrogeno e anidride carbonica**, con una concentrazione di monossido di Carbonio ridotta al minimo valore termodinamicamente possibile in quelle condizioni. Questa verrà impiegata come dato di input per il processo finale di upgrading del syngas realizzato all'interno del PSA per la rimozione della CO_2 .

2.6.2 Modellazione degli stadi di *Pressure Swing Adsorption*

La fattibilità dell'intera filiera di produzione di Idrogeno dal syngas biogenico dipende in larga parte dall'efficacia dei processi di *Pressure Swing Adsorption* (PSA), fondamentali sia per ottenere un gas finale ad elevata purezza che per ridurre i volumi in gioco grazie alla rimozione selettiva dell'Azoto.⁴¹

La modellazione di una qualsiasi unità PSA può essere affrontata con diversi livelli di complessità. Gli approcci **dinamici** rappresentano l'attuale stato dell'arte per la descrizione più dettagliata del processo e si basano sulla soluzione di un sistema di equazioni differenziali alle derivate parziali che descrive i bilanci di materia, energia e quantità di moto all'interno del letto adsorbente⁴⁶. Questi modelli possono predire l'evoluzione temporale e spaziale della concentrazione e della temperatura (le cosiddette "*breakthrough curves*"), ma richiedono la conoscenza di numerosi parametri, come i coefficienti di trasporto di materia, le proprietà termo-fisiche del gas e del solido, oltre che le specifiche delle leggi di adsorbimento per tutti i componenti della miscela di gas in ingresso all'unità di PSA⁴⁶. La loro complessità li rende adatti per l'ottimizzazione e la progettazione di dettaglio, ma onerosi per un'analisi a livello di sistema.

Un approccio alternativo, più semplice, si basa su **modelli di equilibrio semplificati**⁴⁶. Questi trascurano i fenomeni di trasporto e la dinamica del ciclo di adsorbimento-desorbimento che caratterizza il processo, focalizzandosi sul bilancio di massa complessivo. Il loro scopo è stimare le prestazioni globali del sistema e le principali grandezze utili al dimensionamento dell'unità, come la massa di adsorbente necessaria. Il cuore di questi modelli è insito nell'applicazione delle **isoterme di adsorbimento**, ossia relazioni di equilibrio che rappresentano la capacità di un materiale (l'adsorbente) di catturare le molecole di uno specifico componente, quantificando la concentrazione della specie adsorbita (adsorbato) in funzione della sua pressione parziale nella fase gassosa trattata. I parametri chiave necessari per l'impiego di questi modelli sono la **capacità massima**

di adsorbimento (q_m), che indica la quantità massima di gas che può essere catturata per unità di massa di adsorbente, e la **costante di adsorbimento** (B), che riflette l'affinità tra le molecole del gas e il materiale componente il letto.

Dato l'obiettivo di questo studio, focalizzato sulla valutazione a livello di sistema dell'intera filiera, si è scelto di adottare un approccio modellistico semplificato basato sull'**isoterma di Langmuir** per miscele **multicomponente** (isoterma "estesa"). A differenza dell'approccio teorico originale, l'isoterma estesa ammette, come avviene per il caso in esame, la sovrapposizione delle molecole durante l'adsorbimento, implicando una cattura su più strati. Questa scelta permette dunque di considerare l'**adsorbimento competitivo** tra i diversi gas presenti nel syngas e di stimare la massa di adsorbente richiesta per raggiungere un ragionevole grado di purezza (fissato a priori) e la composizione del gas in uscita. Offrendo un'utile approssimazione per un dimensionamento preliminare d'impianto, l'approccio selezionato permette di ottenere stime di primo ordine con un ridotto numero di dati di input specifici.

Nel flusso di processo simulato, la prima unità PSA è posizionata a monte degli stadi di *upgrading* successivi, allo scopo di **rimuovere** la quantità di N_2 contenuta nel syngas (N_2 rejecting). Questa fase si rivela di fondamentale importanza qualora il processo di gassificazione utilizzi aria (o miscele di aria e vapore) come agente gassificante, scelta che comporta la presenza di una frazione significativa di N_2 nel gas finale. L'Azoto, essendo praticamente inerte nei processi di *upgrading* descritti, se non rimosso diluirebbe il prodotto finale e aumenterebbe il volume complessivo da elaborare nei reattori successivi.⁴⁶

Il modello implementato in questo studio non simula in senso stretto la dinamica del ciclo PSA, ma esegue un calcolo di dimensionamento basato sull'**equilibrio di adsorbimento**. L'approccio adottato permette di stimare la massa di materiale adsorbente necessaria per raggiungere un'efficienza di rimozione dell'Azoto prefissata al **98%**, tenendo conto della competizione con gli altri gas tramite l'isoterma multicomponente. Nota tale massa di adsorbente, possono essere dunque desunte le quantità degli altri gas che vengono co-adsorbiti. Il modello tiene dunque conto della **non-idealità** del processo di adsorbimento, ipotizzando che l'adsorbente utilizzato (tipicamente una Zeolite) catturi selettivamente (in funzione della frazione molare in ingresso) anche parte del **monossido di Carbonio** e del metano contenuto nel syngas, con una perdita stimata del 20% del CH_4 in ingresso. Il materiale considerato di riferimento per questo studio (Zeolite) esibisce infatti il co-adsorbimento di molecole simili all'Azoto in presenza di una miscela multicomponente.⁴⁷ Tale comportamento, ben noto e documentato in letteratura, è attribuibile alla similarità tra le molecole gassose considerate in termini di dimensioni e caratteristiche fisico-chimiche, che le porta a competere per l'occupazione degli stessi siti attivi sulla superficie del materiale. La presenza di vapore acqueo, inoltre, può influenzare significativamente questa competizione a causa della sua elevata affinità per i siti polari della Zeolite. Le proprietà **elettrostatiche** e le dimensioni molecolari sono i principali fattori che determinano l'**affinità gas-adsorbente** e quindi l'entità del co-adsorbimento.

Una volta fissata la capacità di rimozione attesa, il codice prosegue con la risoluzione dell'isoterma estesa di Langmuir. Per l' i -esimo gas componente la miscela presente all'interno del PSA, questa è espressa in funzione della capacità di adsorbimento molare q_i

(mol/kg) come⁴⁸:

$$q_i = \frac{q_{m,i} \cdot B_i \cdot p_i}{1 + \sum_j^N B_j \cdot p_j} \quad (2.30)$$

dove $q_{m,i}$ è la capacità massima di adsorbimento per il componente d'interesse i (mol/kg), B_i è la sua costante di affinità (1/Pa), e p_j è la pressione parziale del componente j nella miscela (Pa).

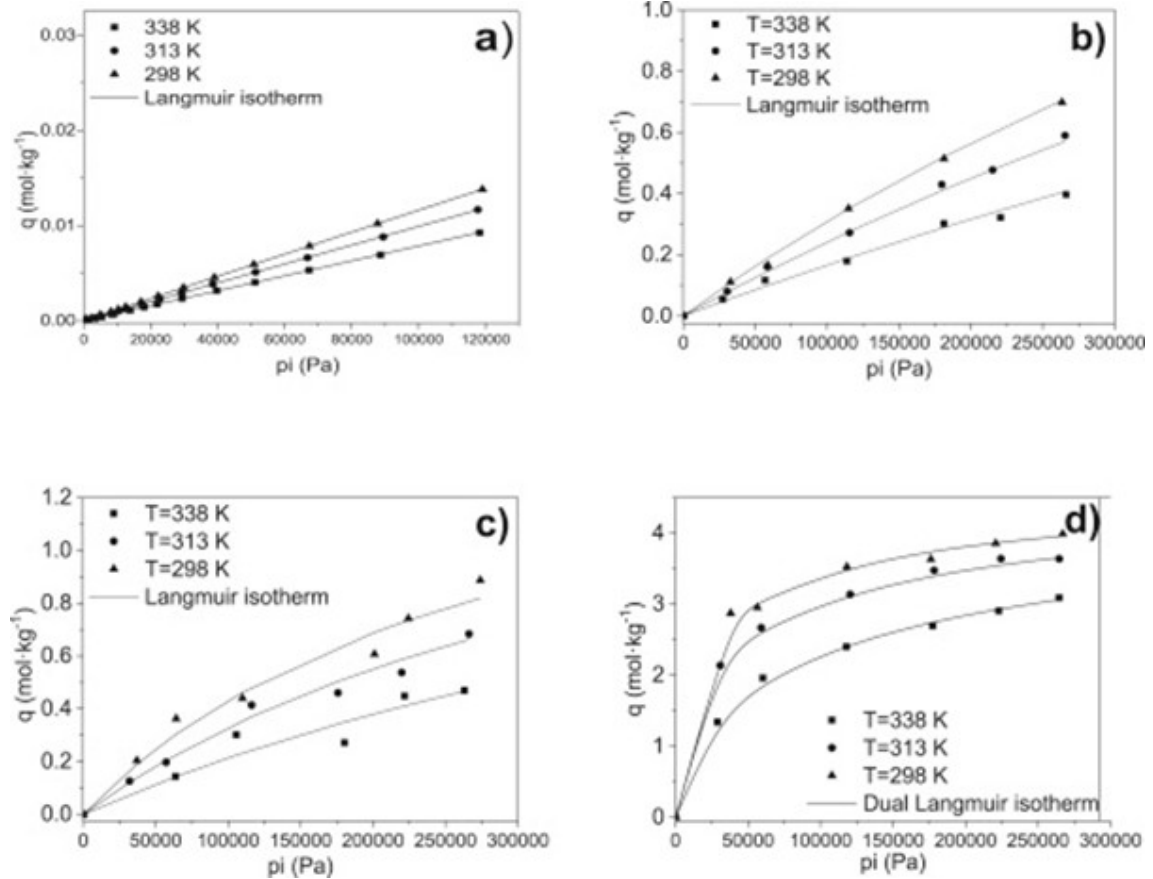


Figura 2.13: Isotherme di adsorbimento per H₂ (a), CH₄ (b), CO (c), CO₂ (d), a tre temperature diverse (25, 35 e 50 °C), ottenute da misure sperimentali effettuate su Zeoliti. (Brea P. et al.)⁴⁹.

Il parametro chiave per il dimensionamento dell'unità è la capacità di lavoro (Δq) del materiale, che rappresenta la quantità netta del componente target da rimuovere che può essere adsorbita e rilasciata nel corso di un ciclo operativo. Questa viene calcolata come la differenza tra la quantità adsorbita alla pressione di adsorbimento (fissata a 10 bar⁴⁸, P_{ads}) e quella che rimane all'interno delle cavità del letto alla pressione di desorbimento (P_{des}), considerata in linea con i valori tipici indicati in letteratura, pari a 7 bar. Per l'Azoto tale grandezza viene dunque calcolata come:

$$\Delta q_{N_2} = q_{N_2}(P_{ads}) - q_{N_2}(P_{des}) \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{kg}} \right] \quad (2.31)$$

Individuate dunque queste due equazioni principali, il processo di calcolo implementato nel codice segue i seguenti passaggi logici:

1. si calcolano le **pressioni parziali** di tutti i componenti alle pressioni di adsorbimento e desorbimento, moltiplicando le frazioni molari di questi per i suddetti valori di pressione.
2. Utilizzando i parametri rappresentativi dell'isoterma di Langmuir (q_m e B), specifici per il materiale adsorbente (Zeolite) di cui si simula l'utilizzo, si calcolano le **quantità adsorbite** di ciascun componente alle pressioni di adsorbimento e desorbimento (P_{ads} e P_{des}) tramite l'equazione estesa succitata. Nella pratica sperimentale, queste informazioni vengono individuate interpolando le misure sperimentali effettuate a diversi valori di pressione e temperatura e valutando le prestazioni dell'adsorbente specifico scelto in presenza di miscele diverse. Per questi motivi i parametri considerati in questa analisi, pur rifacendosi a valori di letteratura, sono da considerarsi **plausibili ma non certi**. Per una simulazione accurata di questi processi occorre infatti valutare e sperimentare le prestazioni ottenibili da diverse configurazioni di processo e dall'impiego di adsorbenti di vario tipo.
3. Noto q_m e B , il codice prosegue con la determinazione della **capacità di lavoro** per tutti i componenti in grado di essere (seppur in parte) adsorbiti. Si ottiene dunque Δq_{N_2} .
4. Si calcola in seguito il **flusso molare totale di Azoto da rimuovere** ad ogni ciclo per raggiungere l'efficienza di rimozione prefissata del 98% in un semi-ciclo di adsorbimento considerato della durata di due minuti in accordo con i valori tipici riportati in letteratura.
5. La **massa di adsorbente richiesta** (sulla base dell'obiettivo di rimozione dell' N_2) viene così calcolata come il rapporto tra le moli totali di Azoto da rimuovere e la capacità di lavoro per chilogrammo di adsorbente:

$$m_{ads}[\text{kg}] = \frac{\text{Moli di } N_2 \text{ da rimuovere}}{\Delta q_{N_2}} \quad (2.32)$$

6. Si procede infine con la stima delle quantità di CO_2 e CH_4 che vengono co-adsorbite, calcolando le rispettive capacità di lavoro (Δq_{CO_2} e Δq_{CH_4}), derivate dalle capacità di adsorbimento e desorbimento precedentemente calcolate, e moltiplicandole per la massa di adsorbente individuata.

Il modello fornisce dunque in output la massa di adsorbente necessaria alla rimozione dell'Azoto e la **nuova composizione del syngas**, ricalcolata e normalizzata dopo aver sottratto le moli di N_2 target e le quantità stimate di CO_2 e CH_4 co-adsorbite dal flusso totale.

A valle dei reattori di upgrading di SR e WGS, il syngas risulta composto principalmente da Idrogeno, vapore e anidride carbonica e si trova a temperature comprese tra 200 e 300 °C ⁴⁶, incompatibili con l'apparato descritto in questo paragrafo, fondamentale per ottenere un flusso di Idrogeno ad alta purezza. Per la realizzazione dell'obiettivo ultimo della filiera modellata in questo studio è infatti indispensabile l'inclusione di uno stadio di *Pressure Swing Adsorption* appositamente configurato per la **cattura selettiva della CO_2** dal flusso di syngas. Analogamente al sistema descritto in precedenza, anche questo risulta

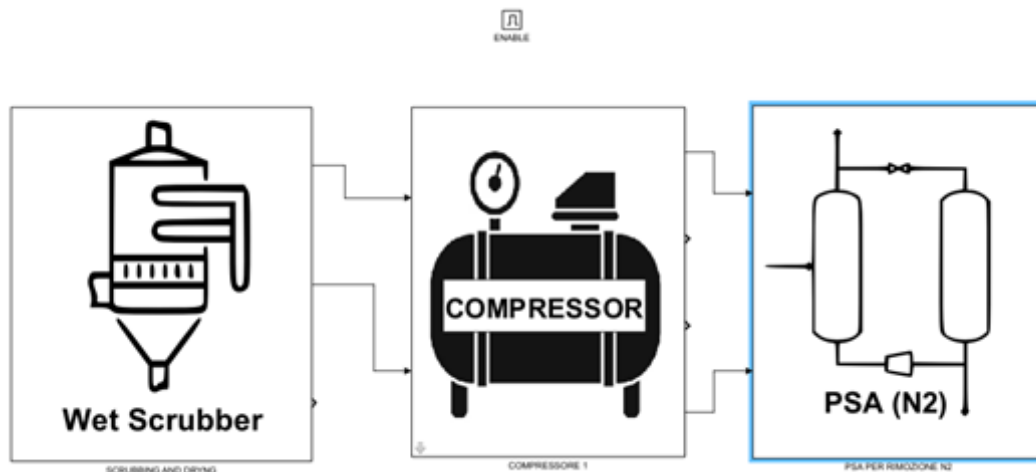


Figura 2.14: Schermata del modello sviluppato. Blocco PSA per la rimozione dell’Azoto.

inadattabile alle temperature elevate (superiori a 50 °C)⁴² e alla presenza di vapore acqueo, che occuperebbe le cavità del letto assorbente. Occorre dunque predisporre, ancora una volta, un sistema di raffreddamento della miscela in uscita dal reattore di *water-gas shift* ed un’unità di compressione che porti il flusso alle pressioni richieste per il processo di adsorbimento selettivo della CO₂, in genere maggiori di dieci bar⁴⁶.

Per la modellazione matematica di questo secondo stadio PSA, tecnologicamente identico a quello descritto in precedenza, si è seguita la stessa logica di implementazione utilizzata per l’unità di rimozione dell’Azoto, tenendo però conto dell’ormai elevato grado di purezza raggiunto dal flusso trattato. La concentrazione dei gas residui (CO, CH₄ ed N₂) contenuti nel syngas in ingresso a questo stadio è talmente ridotta da poter considerare il flusso “monofase”, vista la scarsa affinità dimostrata dall’Idrogeno nei confronti delle Zeoliti. Occorre dunque modellare questo secondo processo di *Pressure Swing Adsorption* tenendo conto di parametri di adsorbimento differenti da quelli utilizzati in precedenza e molto più simili a quelli ottenibili trattando un **flusso di gas bifasico**⁴⁷. Il codice sviluppato per simulare il funzionamento del sistema è ancora una volta basato sull’equilibrio di adsorbimento e permette di determinare la massa di zeolite necessaria per adsorbire la quasi totalità della CO₂ presente nel flusso di gas in ingresso e la composizione in uscita di questo, da cui si desume la purezza dell’Idrogeno ottenibile. L’efficienza di rimozione viene fissata a priori dal modello scegliendo dei valori plausibili estratti da studi di letteratura⁴⁸ e le condizioni operative del ciclo vengono fissate a **dieci bar** per la pressione di adsorbimento (P_{ads}) e sei bar per quella di desorbimento (P_{des}), in accordo con le pratiche industriali.

Il modello impiegato, del tutto analogo al precedente, risolve l’equazione estesa di Langmuir considerando dei parametri (q_m e B) differenti da quelli selezionati per il sistema di rimozione dell’Azoto, in quanto, come accennato in precedenza, relativi all’adsorbimento di un flusso principalmente composto da CO₂ ed H₂.⁴⁸ Nello specifico, i dati utilizzati per modellare questo sistema si rifanno allo studio di Khoramzadeh et al.⁴⁸, finalizzato alla valutazione delle performance di adsorbimento di Zeoliti di ultima generazione rispetto ad un flusso di CO₂ e Azoto. La Fig. 2.15 riporta l’estratto da cui sono state dedotte le suddette proprietà.

Table 5. Parameters of Temperature-Dependent Langmuir, Sips and Toth Isotherm Models on 13X-5CB Composite.

models	parameters	CO ₂	N ₂
Langmuir	$C_{\mu s,0}$ (mol kg ⁻¹)	6.167	2.339
	χ (-)	0.766	0.006
	b_{∞} (bar ⁻¹)	43.5×10^{-6}	6.04×10^{-6}
	Q/R (K)	3896	3080
	AARD (%)	0.326	0.022

Figura 2.15: Parametri dell'isoterma di Langmuir, individuati da Khoramzadeh E. et al per la Zeolite 13X, interpolando i risultati delle curve sperimentali. Il materiale adsorbente viene attraversato da un flusso di Azoto e CO₂. I dati di interesse considerati (e opportunamente convertiti) sono indicati con $C_{\mu s,0}$ (capacità massima di adsorbimento) e b_{∞} (costante di affinità)⁴⁸.

Calcolate le grandezze d'interesse (capacità molare di adsorbimento e massa d'adsorbente) il modello implementato individua, dunque, il **flusso molare in uscita** dall'unità sottraendo al flusso in ingresso la portata molare delle componenti rimosse (principalmente CO₂) e ipotizzando una perdita del 5% di Idrogeno, assumendo che l'apparato sia ben funzionante. La composizione finale del syngas (o meglio, dell'Idrogeno con ridotte percentuali dei gas residui) si ottiene quindi normalizzando le frazioni di tutti gli altri componenti, ormai praticamente assenti, rispetto al nuovo flusso molare totale, più basso a causa della perdita dell'anidride carbonica. Il gas risultante rappresenta il prodotto finale del processo: un flusso di Idrogeno contenente solo piccole tracce di gas residui dagli altri processi.

È fondamentale sottolineare che questo approccio semplificato, basato sull'equilibrio descritto dall'isoterma di Langmuir, presenta delle limitazioni, in quanto non tiene conto dei fenomeni dinamici come le resistenze al trasporto della materia e gli effetti termici che caratterizzano il funzionamento reale di un'unità PSA. Di conseguenza, la **massa di adsorbente calcolata è da ritenersi valida per stime di massima**. Inoltre, poiché la misura fornita è fortemente influenzata dalla scelta dei parametri di adsorbimento, questa non verrà considerata nei bilanci finali. Al contrario, i dati ottenuti per il flusso molare (da cui dipende la produzione attesa di Idrogeno) e per la composizione risultante da tali processi, pur essendo cautelativi possono essere considerati verosimili. Nonostante le suddette limitazioni, l'approccio modellistico adottato si rivela utile per un dimensionamento preliminare dei letti adsorbenti e dei sistemi successivi, che richiedono la conoscenza del flusso molare in uscita da queste unità.

2.6.3 Sistemi ausiliari e considerazioni finali

È importante precisare che, nell'approccio modellistico adottato, le fasi di **compressione**, di **raffreddamento** e di **pulizia** del syngas intermedie, necessarie per l'integrazione tra i diversi sistemi, non sono state simulate nel dettaglio. Questa considerazione vale anche per gli apparati ausiliari indispensabili per il funzionamento dell'intero impianto ma trascurati in questo studio come, ad esempio, il generatore di vapore. In un'ottica d'insieme si è

dunque concentrata l'attività di modellazione sull'implementazione dei processi fondamentali, tenendo conto, seppur in maniera approssimativa, anche delle principali **unità di compressione**, riducibili ad almeno tre stadi di condizionamento necessari lungo la filiera di *upgrading*. A tal scopo si è considerato un approccio semplificato basato sull'ipotesi che ciascuna delle macchine di pressurizzazione del gas lavori operando una **trasformazione isoentropica** (compressione adiabatica e reversibile). Questo metodo permette di stimare la **potenza richiesta** da ogni compressore, dati il flusso molare e le condizioni in ingresso del syngas (temperatura e pressione), la pressione di uscita desiderata e un valore di rendimento termodinamico che tenga conto delle dissipazioni energetiche durante la trasformazione.

Il primo sistema di cui si simula l'impiego è rappresentativo della macchina necessaria per elevare la pressione del syngas da circa 1 bar (pressione di uscita dal primo scrubber) a 6, per il funzionamento del PSA di rimozione dell'Azoto. Si ipotizza poi che il gas compresso attraversi gli stadi di *steam reforming* e di *water-gas shift* senza significative perdite di carico, entrando quindi nel secondo compressore a 6 bar. Quest'ultimo innalza la pressione del syngas fino a 10 bar, valore compatibile con il funzionamento dell'unità di rimozione della CO₂ e comune in applicazioni industriali. Infine, si simula che il flusso d'Idrogeno ad elevata purezza uscente dal PSA, assunto circa alla pressione di mandata (10 bar), venga ulteriormente compresso **fino a 20 bar** per uno **stoccaggio preliminare** o per applicazioni a media pressione. Quest'ultima pressione target non è in realtà un dato noto a priori, in quanto dipendente dall'effettiva **quantità di Idrogeno producibile**. Un maggior volume di gas prodotto implica infatti l'impiego di sistemi di stoccaggio a più alta pressione.

Il modello stima dunque la potenza richiesta da ciascun compressore (P_{comp}) attraverso la relazione¹³:

$$P_{comp} = \frac{\dot{n}_{in} \cdot L_{comp,iso}}{\eta_{comp}} \quad (2.33)$$

Che diventa, esplicitando $L_{comp,iso}$ (lavoro specifico compiuto per comprimere isoentropicamente una mole di gas ideale)¹³:

$$P_{comp} = \frac{\dot{n}_{in}}{\eta_{comp}} \cdot \frac{n_{poly}}{n_{poly} - 1} \cdot R \cdot T_{in} \cdot \left[\left(\frac{P_{target}}{P_{in}} \right)^{\frac{n_{poly}-1}{n_{poly}}} - 1 \right] [W] \quad (2.34)$$

L'equazione impiegata rappresenta il calcolo della potenza (P_{comp}) assorbita da un compressore che opera una trasformazione politropica reale. I termini che figurano in questa relazione sono il **flusso molare in ingresso** ($\dot{n}_{in}$), la **temperatura iniziale** (T_{in}) e il **rapporto di compressione**, ossia quello tra la pressione finale desiderata e quella iniziale $\frac{P_{target}}{P_{in}}$.

Il rendimento politropico (η_{comp}) e l'esponente (n_{poly}) sono parametri che correggono il calcolo per tenere conto delle inefficienze e del comportamento termodinamico reale del gas. Questo approccio, pur trascurando le perdite di carico dettagliate e le complessità fluidodinamiche dei macchinari reali, fornisce una stima di primo ordine della potenza assorbita da queste macchine. La somma delle potenze dei tre compressori di cui si simula l'impiego offre un'indicazione del fabbisogno energetico complessivo per la fase di compressione, utile nell'ottica d'insieme individuata in questo studio.

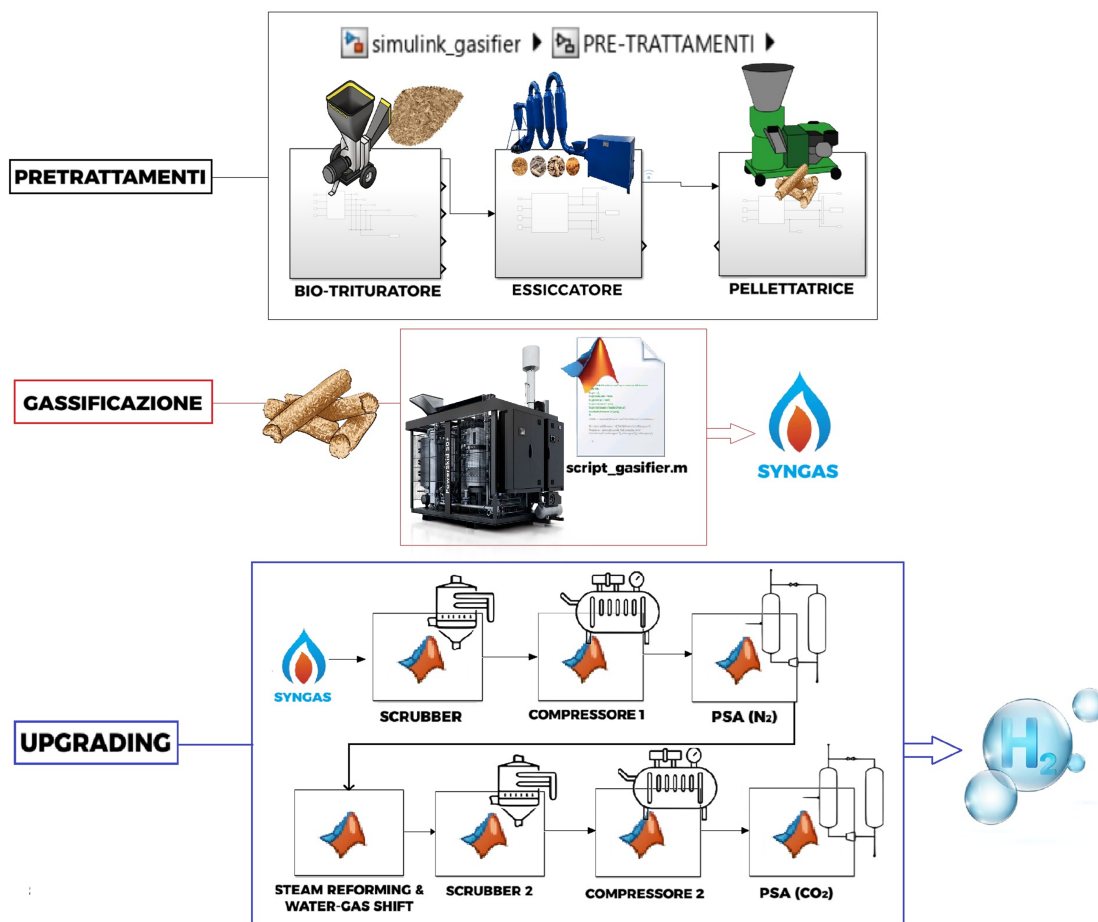


Figura 2.16: Rappresentazione schematica dei blocchi di cui è composto il modello sviluppato. La sezione di upgrading è stata schematizzata in maniera semplificata data la complessità del blocco. Il compressore necessario per lo stoccaggio dell'idrogeno è stato omesso.

Capitolo 3

RISULTATI

Il presente capitolo è dedicato all'analisi e alla discussione dei risultati ottenuti dall'impiego del modello sviluppato per la simulazione dell'intera filiera di produzione di bio-Idrogeno da biomasse residuali. Un'attenzione particolare è stata rivolta alla validazione del modello di gassificazione, identificato come la sezione più critica dell'intero applicativo a causa della complessità delle reazioni termochimiche coinvolte e della sua significativa influenza sulla bontà dei risultati attesi. La composizione del syngas e la quantità di Idrogeno stimate dal codice implementato per la gassificazione rappresentano infatti i parametri chiave del processo, da cui dipende la fattibilità dell'intera filiera.

3.1 Validazione del modello di gassificazione

Ai fini della validazione del codice sviluppato che, come discusso in precedenza, integra due distinti approcci modellistici per simulare un più ampio spettro di scenari operativi, si è scelto di confrontare i risultati ottenuti con quelli presentati nello studio di Cvetinović et al.⁴⁰ Quest'ultimo, basato anch'esso sulla minimizzazione dell'energia libera di Gibbs, è stato considerato di riferimento per le modifiche effettuate all'applicativo di cui si disponeva inizialmente. Per verificare la validità di tali aggiustamenti e dei risultati del modello così sviluppato si è impostato un confronto focalizzato sulla simulazione di uno scenario di **gassificazione mista aria-vapore** con un rapporto *Steam-to-Fuel (SFR)* **pari a 0.5**. Il parametro così fissato è rappresentativo di un processo in cui, per ogni chilogrammo di biomassa introdotta nel gassificatore nell'unità di tempo, viene contemporaneamente iniettata una portata di mezzo chilogrammo di vapore. Considerando, ad esempio, un gassificatore *downdraft* di piccola taglia con una capacità in ingresso tipica di 100 kg di pellet all'ora¹³, un *SFR* di 0.5 comporterebbe l'immissione di **50 kg/h di vapore**, corrispondenti a poco più di 60 Nm³/h. Lo scenario descritto (*SFR* = 0.5) è rappresentativo di una condizione operativa comune e ben documentata di gassificazione mista aria-vapore, configurazione che consente di ottenere un flusso di syngas di maggior qualità.

L'impiego della miscela, rispetto al processo tradizionale ad aria, permette infatti di introdurre nel reattore una quantità aggiunta di moli di H₂O reattive. Queste, partecipando attivamente alle reazioni di *reforming* e di *water-gas shift*, favoriscono la conversione dei prodotti intermedi nei gas combustibili d'interesse (principalmente H₂ e CO), il cui tenore è direttamente correlato al potere calorifico del syngas¹³. Inoltre, poiché una parte dell'Ossigeno necessario per le reazioni esotermiche di ossidazione (che forniscono il calore necessario per alimentare l'intero processo di gassificazione) viene introdotto attraverso il vapore (H₂O) anziché esclusivamente dall'aria, si riduce ulteriormente la quantità

necessaria di quest'ultima. L'introduzione nel sistema di un minor volume di aria implica parimenti un ridotto apporto di Azoto inerte nel reattore, portando di conseguenza a una concentrazione di N_2 più bassa in ingresso al reattore. Questo fattore, sommato alle minori temperature di processo ottenibili aggiungendo vapore, porta non solo alla produzione di un syngas meno diluito da Azoto, ma anche ad una ridotta formazione di NO_x .

In definitiva, considerando le potenzialità della gassificazione mista aria-vapore, si è proceduto a **validare il modello implementato confrontando i risultati da esso ottenuti per lo scenario succitato di $SFR = 0.5$** , con quelli presentati dallo studio di Cvetinović et al. Il confronto è stato effettuato rispetto alla temperatura di equilibrio di circa $572\text{ }^{\circ}\text{C}$, calcolata dal modello e risultante da un processo per cui l'*equivalence ratio* stimato risulta di 0.27. Questa grandezza, originariamente definita in input nel codice matrice, rappresenta il rapporto tra il quantitativo d'Ossigeno effettivamente contenuto nell'aria introdotta come agente gassificante e quello stechiometricamente necessario per la completa ossidazione del materiale¹³. Tipicamente, per ottenere un processo di gassificazione ottimale, questo valore deve rientrare in un range compreso tra 0.2 e 0.4¹³. Il campione di riferimento per le simulazioni effettuate da Cvetinović et al., che ha fornito i dati di input per la biomassa in ingresso considerata dal modello sviluppato, presentava le caratteristiche illustrate nella Tabella 3.1.

Tabella 3.1: Risultati della caratterizzazione del campione usato per le simulazioni nel lavoro di Cvetinović et al.⁴⁰.

Analisi prossima		Analisi elementare (% daf)	
Materia volatile	69.76	C	45.50
Carbonio fisso	17.50	H	7.00
Ceneri	4.36	N	0.10
Umidità	8.38	S	0.10
		O	47.30

Una volta individuata la composizione del materiale in ingresso e definiti (da input) i parametri operativi (AFR, SFR e tenore di O_2 nell'agente gassificante) si è potuto simulare il processo di gassificazione mista ad aria (standard) e vapore, i cui risultati, confrontati con quelli ottenuti da Cvetinovic et al., sono riassunti nella Tab. 3.2 e visualizzati nel Grafico 3.1.

Dall'analisi comparativa si osserva una buona corrispondenza qualitativa: entrambi i modelli producono, per gassificazione mista aria/vapore e alla temperatura stimata di equilibrio di circa $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, stime molto simili sulla resa attesa in termini di produzione di Idrogeno e monossido di Carbonio (una volta normalizzata la composizione molare al netto del vapore e dell'Azoto presenti). Nonostante l'obiettivo principale di quest'analisi sia ottenere una buona convergenza (e dunque presunta affidabilità) rispetto alla percentuale molare di Idrogeno, occorre comunque considerare le cause delle differenze osservate rispetto allo scenario in esame oltre che quelle potenzialmente misurabili considerando parametri di processo diversi.

I principali fattori da cui dipendono gli scostamenti, seppur accettabili, tra i risultati ottenuti e quelli prodotti dal modello di riferimento si rifanno alle differenze nell'approccio di modellazione utilizzato, di seguito elencate:

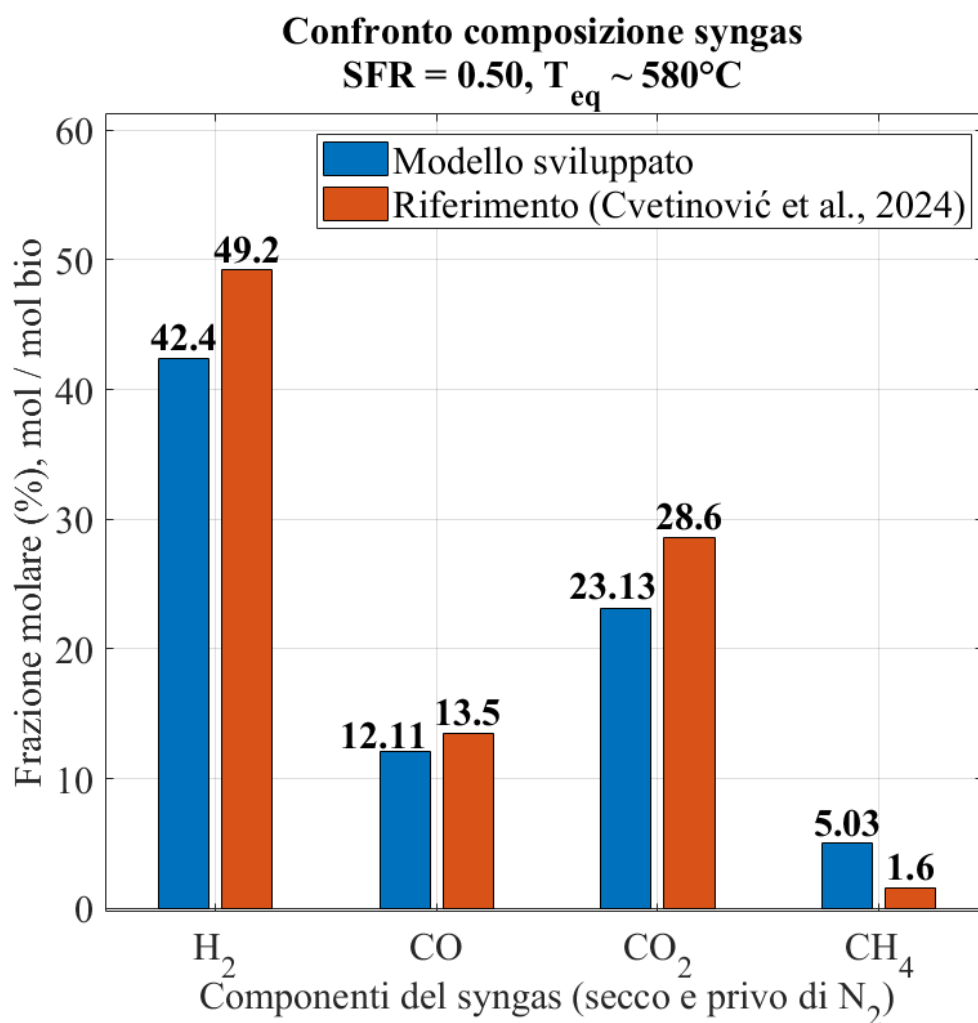


Figura 3.1: Confronto tra i risultati ottenuti dal modello sviluppato ed dal modello di riferimento di Cvetinovic et al.

Tabella 3.2: Tabella riassuntiva del confronto tra il modello sviluppato e il modello di riferimento⁴⁰.

Parametro	Modello Sviluppato	Riferimento
<i>Input di processo</i>		
<i>AFR</i>	1.30*	Non specificato
<i>SFR</i>	0.50	0.50
Tenore di O ₂ dell'agente gassif.	21%	21%
<i>Output (composizione syngas secco e privo di N₂)</i>		
<i>T_{eq}</i> [°C]	572	~580
H ₂ [% mol]	42.40	49.20
CO [% mol]	12.11	13.50
CO ₂ [% mol]	23.13	28.60
CH ₄ [% mol]	5.03	1.60

- **Logica di modellazione:** il modello iniziale su cui sono state apportate le modifiche è stato concepito per operare sulla base di un *equivalence ratio* (ER) definito dall'utente (da cui poi venivano derivate le moli di Ossigeno effettivamente disponibili per la reazione). L'equazione presentata da Cvetinovic et al.⁴⁰ è invece strutturata in funzione di due input: *AFR* e *SFR*. Per allineare dunque il modello iniziale ai concetti di *Air-to-Fuel Ratio* (*AFR*) e di *Steam-to-Fuel Ratio* (*SFR*) adottati nel riferimento sono state introdotte le conversioni di cui si è discusso in precedenza. Dunque, sebbene entrambi gli studi utilizzino i concetti di *AFR* e *SFR*, i dettagli della loro implementazione nel codice del modello di riferimento non sono stati completamente esplicitati. Nello specifico, le modalità con cui le due grandezze siano state tradotte in flussi molari per il bilancio di massa e per il calcolo dell'equilibrio non sono note e potrebbero quindi differire da quelle utilizzate nel modello sviluppato, portando a diverse quantità effettive di agente gassificante per mole di biomassa.
- **Condizioni operative per le simulazioni:** un'ulteriore limitazione significativa deriva dal fatto che, nello studio di riferimento **non viene specificato il valore di *AFR* fissato per le simulazioni**. Nello specifico, gli autori dello studio, seppur indicando un range entro cui è stato fatto variare il parametro, non indicano il valore risultante da ciascuna simulazione e né se questo venga effettivamente fissato a priori o stabilito in funzione del *SFR* considerato. La simulazione del processo attraverso il modello sviluppato ha invece richiesto la definizione di un **valore fisso di *AFR*** (considerato pari a 1.30, scelto per portare a un ER tipico per la gassificazione di circa 0.27) per poter valutare la composizione del gas ottenibile impostando il rapporto vapore/biomassa a 0.5. Questa potenziale differenza nella definizione delle condizioni al contorno per l'agente ossidante rappresenta dunque una fonte di incertezza.
- **Approccio di modellazione dell'equilibrio:** il modello sviluppato in questo studio si basa, come discusso in precedenza, su un approccio "ibrido", utilizzando le costanti di equilibrio delle reazioni chiave (*water-gas shift*, metanazione) e integrando correlazioni empiriche per la conversione del Carbonio, come derivato dai lavori di Jarunthammachote and Dutta³⁷ e Cvetinović et al.⁴⁰. Il modello di Cvetinović et al.⁴⁰ è tuttavia complesso poiché considera la minimizzazione dell'energia libera per l'**intero sistema**, assumendo dunque il raggiungimento di un equilibrio termodinamico completo. Il reattore è dunque simulato in modo tale da considerare che tutte le specie in esso presenti raggiungano la condizione di massima stabilità, senza implementare correzioni empiriche come quelle utilizzate nell'approccio sviluppato in questo studio.

Considerando questi fattori, in particolare l'incompleta specificazione delle condizioni di *AFR* per le simulazioni con aria e vapore nel lavoro di riferimento e le differenze intrinseche negli approcci di modellazione, gli scostamenti osservati possono essere ritenuti una conseguenza logica. Lo scostamento sul CO (-10.30%) è relativamente contenuto, suggerendo che le principali reazioni che lo coinvolgono vengono modellate in modo simile. Le maggiori discrepanze osservate per H₂ (-13.82%) ma principalmente per il CH₄ (+214.38%) potrebbero invece essere dovute all'incertezza sull'*AFR* considerato nello studio di riferimento (e quindi sulla disponibilità di Ossigeno e sulla temperatura effettiva raggiunta) e alle differenti cinetiche/equilibri considerati per la reazione di metanazione.

Nonostante ciò, la capacità del modello di prevedere correttamente le tendenze generali e di fornire ordini di grandezza plausibili per i componenti principali lo rende uno strumento valido per le analisi successive della filiera.

3.2 Analisi di sensitività

Appurata la validità del modello sviluppato, si è proseguito con un'analisi di sensitività applicata ai tre principali parametri di input definiti dall'utente per la simulazione degli scenari di gassificazione, ossia:

- *Air-to-Fuel Ratio (AFR)*
- *Steam-to-Fuel Ratio (SFR)*
- Tenore di O_2 nell'aria introdotta nel reattore

Questa fase dello studio si è concentrata sull'ottimizzazione del processo attraverso l'individuazione della **combinazione ottimale** dei tre parametri che consentisse la massimizzazione della resa in Idrogeno (H_2) all'interno del syngas prodotto. In un secondo momento si è valutato quale delle configurazioni trovate permettesse inoltre di **ottimizzare la produzione combinata** di Idrogeno e monossido di Carbonio ($H_2 + CO$), data l'importanza di entrambi i composti nel definire le potenzialità del gas finale.

Al fine di simulare condizioni operative realistiche e ben documentate in letteratura, l'analisi di sensitività è stata guidata da una serie di "vincoli" di processo di cui si è tenuto conto nell'individuazione delle possibili configurazioni di funzionamento:

- **Equivalence ratio (ER)** compreso tra **0.2 e 0.4**, intervallo ben documentato in letteratura e considerato ottimale per ottenere dei processi stabili. I valori di *AFR* utilizzati nelle prove descritte in seguito sono stati scelti per simulare scenari operativi all'interno di questo range, considerato "standard" per i gassificatori a letto fluido.
- **Temperatura di equilibrio (T_{eq})** limitata nell'intervallo tra **650 e 1000 °C**. Il limite superiore è stato imposto per rispettare i limiti costruttivi e di resistenza dei materiali tipici costituenti le pareti dei gassificatori. Inoltre, si è cercato di simulare processi a temperature superiori di 650-700 °C, al di sotto delle quali è facile osservare cinetiche di reazione lente che possono essere potenziale causa di una maggiore produzione di catrami.

Le simulazioni sono state effettuate considerando le caratteristiche specifiche sia dei **sarmenti di vite** che dei **raspi d'uva** ed ipotizzando l'ingresso nel reattore di entrambi i materiali sotto forma di pellet con un'umidità dell'**8% (% wb)**. Per ragioni di sintesi e data la marcata somiglianza nelle tendenze osservate, si è scelto di riportare i grafici illustrativi ottenuti dalle simulazioni condotte considerando i sarmenti di vite come biomassa di riferimento. Le conclusioni generali tratte sono risultate perfettamente traslabili anche allo scenario d'impiego dei raspi d'uva. Nelle Tabelle 3.3 e 3.4 vengono riportati i dati relativi alla biomassa raccolti in questa indagine e impiegati per la simulazione degli scenari di valorizzazione.

Metodologia

L'analisi in oggetto è stata strutturata facendo variare un parametro operativo alla volta e mantenendo costanti gli altri due, al fine di isolare e comprendere l'impatto specifico di ciascuna grandezza sulle variabili di *output* del processo. I range di variabilità per i tre parametri considerati sono stati selezionati in modo tale da esplorare un ampio spettro di

Tabella 3.3: Dati della Cantina di Carpi (Riunite CIV).

Massa di raspi disponibile	2022	2023	2024	Media
Unità	quintali/anno	quintali/anno	quintali/anno	tonn/anno
Valore	1948,5	1488,2	1342,1	159,3

Sarmenti di vite disponibili	Superficie a vigneto	Produttività media	Qtà stimata
Unità	ha	tonn/ha (rotoballe)	tonn
Valore	1168*	2,9**	3387,2

* valore estratto dal Censimento di Riunite CIV 2020 (cantina di Carpi).

** valore estratto da letteratura (Puglia M., Pedrazzi S. et al.).

Tabella 3.4: Dati di caratterizzazione della biomassa (Puglia M.).

	Qtà (tonn/anno)	Umidità (ar)	% di C (daf)	% di H (daf)	% di O (daf)	% di N (daf)	% di S (daf)	% ceneri (db)
Sarmenti di vite	3387	40,30	44,66	5,85	48,87	0,62	0,00	8,90
Raspi d'uva	159	72,75*	47,48	5,77	45,81	0,94	0,00	7,81

* Valore da letteratura (Perez J.V. et al.)

condizioni operative, sempre tenendo conto dei vincoli precedentemente definiti. La logica generale che ha guidato le prove è stata quella di identificare inizialmente le condizioni ottimali di *AFR* e *SFR* simulando l'impiego di **aria standard o leggermente arricchita** (+15% O₂). Successivamente, partendo dalle condizioni rivelate più promettenti, è stato investigato l'effetto di un ulteriore arricchimento in Ossigeno dell'aria introdotta nel reattore. L'obiettivo di questa seconda fase di analisi è duplice: simulare condizioni di processo in grado di ridurre la quantità di Azoto (N₂) diluente nel syngas – aumentandone così il potere calorifico – e, contemporaneamente, valutare le **variazioni di temperatura** nel reattore, parametro che tende ad aumentare con l'incremento del tenore di O₂. Inoltre, gli scenari di gassificazione considerati simulano l'impiego di diverse miscele di aria e vapore in modo da valutare l'effetto dell'aggiunta di quest'ultimo sulla temperatura e sulla conversione della CO (reazione di *water-gas shift*) in H₂. Di seguito vengono dunque presentati e discussi i principali risultati ottenuti dalle simulazioni, illustrati attraverso una serie di grafici che evidenziano le interdipendenze tra i parametri di *input* e le performance del gassificatore.

3.2.1 Effetto della variazione dell'*AFR*

Le prime serie di simulazioni sono state condotte al fine di investigare l'influenza dell'*AFR* sulle principali grandezze di processo d'interesse, mantenendo costanti il tenore di Ossigeno e l'*SFR*. Nello specifico, si è considerato:

- la variazione della **concentrazione molare** dei due principali costituenti combustibili del syngas, H₂ e CO, valutati per il gas secco e al netto del contenuto di Azoto;
- l'andamento della **temperatura** di equilibrio (T_{eq}).

Il primo caso analizzato simula un processo di gassificazione ad aria non arricchita: come illustrato nel Grafico 3.2, simulando l'impiego di aria standard e un apporto di vapore esterno nullo, all'aumentare dell'*AFR* si ottiene un andamento crescente della temperatura di equilibrio (T_{eq}) e variazioni significative nella composizione del syngas (riscalata al netto di Azoto e vapore in esso contenuti). La prima tendenza osservata è chiaramente dipendente dalla maggiore quantità di Ossigeno reagente che si otterrebbe aumentando il volume d'aria in ingresso al reattore. Per quanto riguarda la composizione del syngas, si può distinguere una curva a campana per l'andamento del tenore di Idrogeno, con un picco osservato per un *AFR* di circa **1.6**. Il CO, invece, tende ad aumentare per poi stabilizzarsi a valori di *AFR* più elevati.

Come discusso in precedenza, è fondamentale correlare l'andamento dell'*Air-to-Fuel Ratio* con il corrispettivo valore di *Equivalence Ratio* (ER), calcolato dal modello a posteriori e dipendente dalle moli di Ossigeno effettivamente reagenti, determinate a partire dall'*AFR* definito in input. Valori maggiori di 0.4 e inferiori di 0.2 comporterebbero infatti un allontanamento dalle condizioni tipiche di gassificazione considerate ottimali.

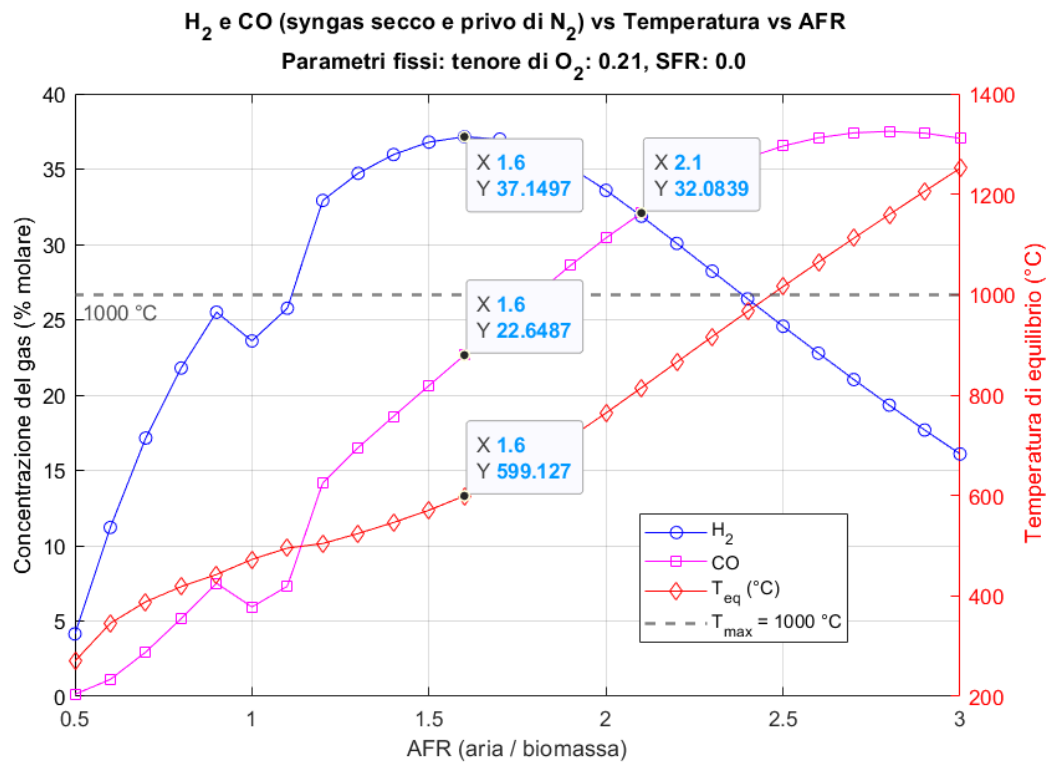


Figura 3.2: Andamento della concentrazione molare di Idrogeno, CO, e della temperatura di equilibrio al variare dell'*AFR* (aria standard: 21% vol di O₂).

Il Grafico 3.3 mostra come, gassificando con aria standard e in assenza di vapore aggiunto, il range ottimale di ER (0.2 - 0.4) corrisponda a un *AFR* compreso approssimativamente tra **0.95 e 1.9**. Questo intervallo è stato quindi considerato rappresentativo di un processo standard nelle successive simulazioni. Come evidenziato dal Grafico 3.2, per la configurazione simulata, emerge che all'aumentare dell'*AFR* oltre **2.5**, la T_{eq} raggiunge il limite superiore di 1000°C, mentre per valori inferiori a 1.6, questa scende al di sotto dei 600°C.

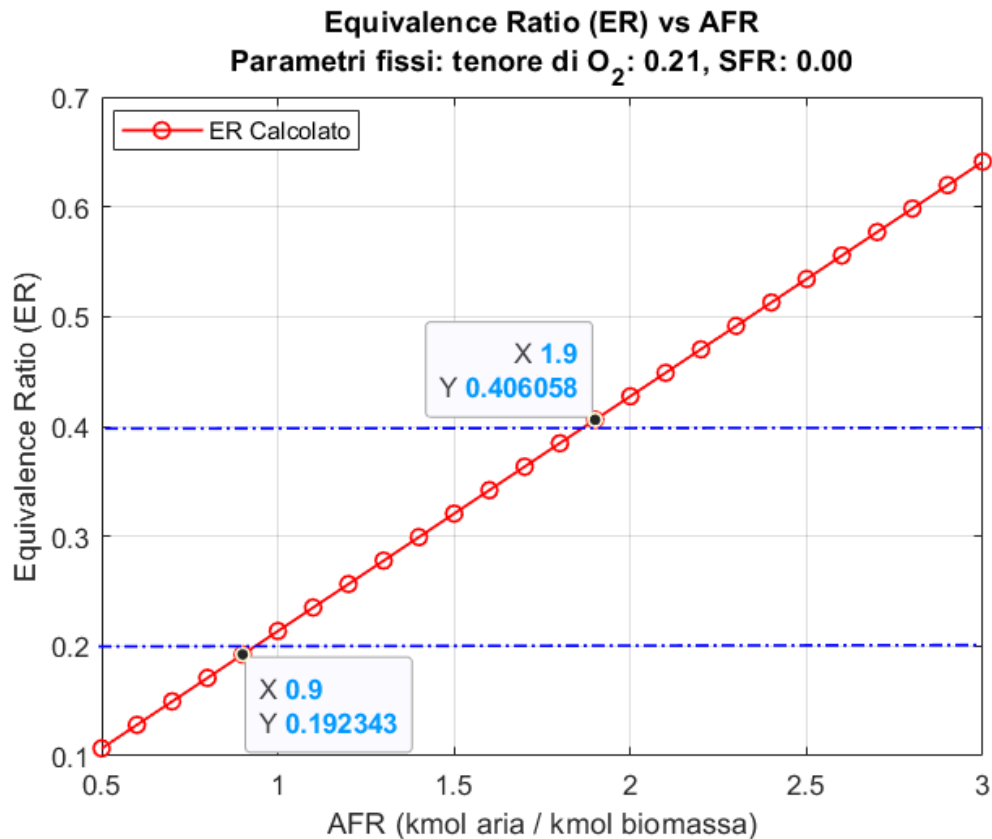


Figura 3.3: Andamento dell'ER al variare dell'AFR (impiegando aria standard come agente gassificante).

3.2.2 Variazione dell'*SFR*

Per tenere conto delle possibili configurazioni di gassificazione ad aria misto vapore sono state condotte una serie di prove fissando l'*AFR* ed il tenore di Ossigeno. Il Grafico 3.4 descrive alcuni dei possibili scenari di gassificazione attraverso miscele di aria leggermente arricchita (con un tenore di Ossigeno superiore del **15%** rispetto all'aria standard) e vapore.

L'andamento descritto dalle grandezze d'interesse riflette l'effetto della potenziale aggiunta di vapore nel mix di gassificazione già a ridotte portate. Dall'osservazione del Grafico 3.4 si evince infatti come già per ridotti valori di *SFR* il sistema tenda a favorire la reazione di *water-gas shift* ($CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$), portando ad un incremento della concentrazione di H_2 e a una diminuzione di quella di CO . Il beneficio apportato dall'iniezione di vapore raggiunge il suo picco ad un *SFR* di **0.3** (che corrisponde ad un ingresso del 30% di H_2O in più nel sistema). Come si osserva dalla curva della temperatura, l'aggiunta di vapore nel reattore produce un **effetto endotermico** che contribuisce a **ridurre le temperature di esercizio**. Questo aspetto risulta chiaramente vantaggioso quando si opera con aria arricchita, soprattutto a tenori di Ossigeno più spinti, che tenderebbero altrimenti a generare temperature eccessive. Come discusso in precedenza, bisogna però tener conto del legame tra la temperatura e le cinetiche di reazione che spiega la tendenza decrescente osservata per la concentrazione di H_2 quando la T_{eq} si avvicina al limite inferiore di 600 °C.

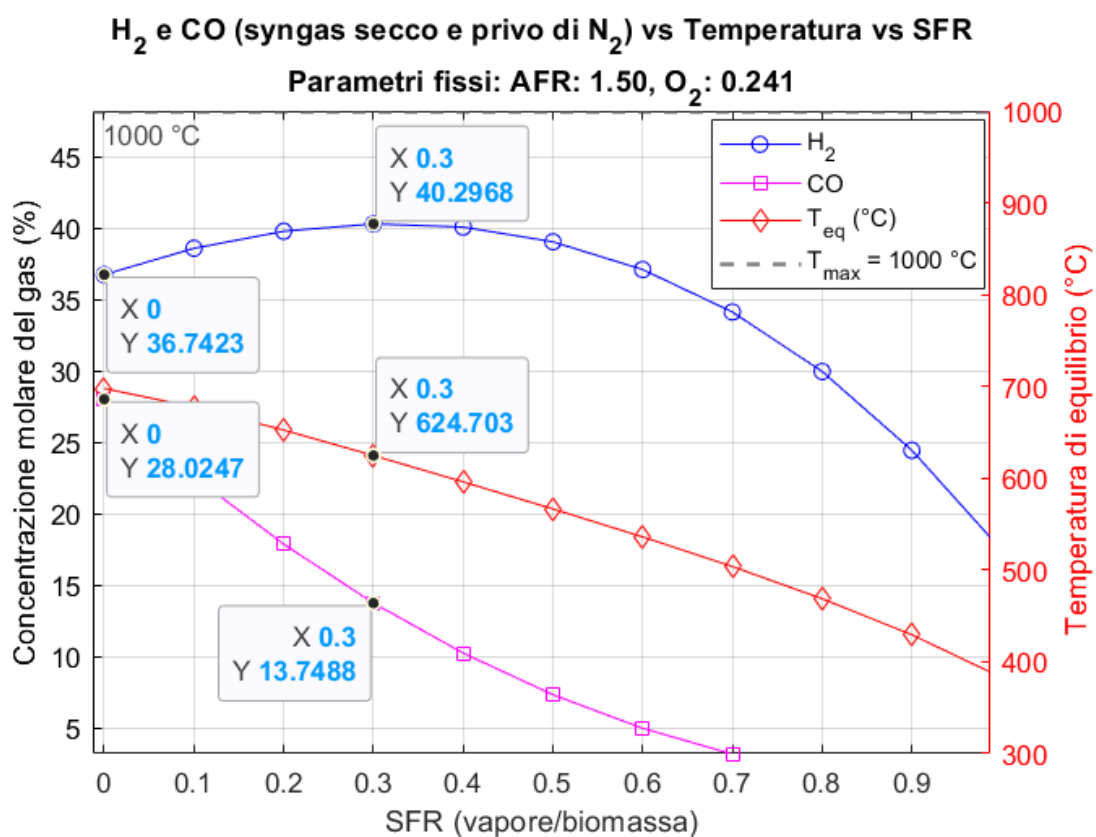


Figura 3.4: Andamento delle grandezze considerate al variare del *SFR* (*AFR*: 1.50, Tenore di O₂: 0.2415, corrispondente ad un aumento del 15% di O₂).

3.2.3 Effetto della variazione del tenore di Ossigeno

Per ridurre la diluizione provocata dall’Azoto presente nell’aria e aumentare il potere calorifico del syngas, è stato dunque analizzato l’effetto di un progressivo arricchimento in Ossigeno dell’aria gassificante a valori fissati di *AFR* e *SFR*. Per simulare degli scenari di gassificazione facilmente replicabili e documentati in letteratura, sono state effettuate due prove con i seguenti parametri:

- *AFR* = 1.3; *SFR* = 0.5 (Grafico 3.5);
- *AFR* = 1.5; *SFR* = 0.8 (Grafico 3.6);

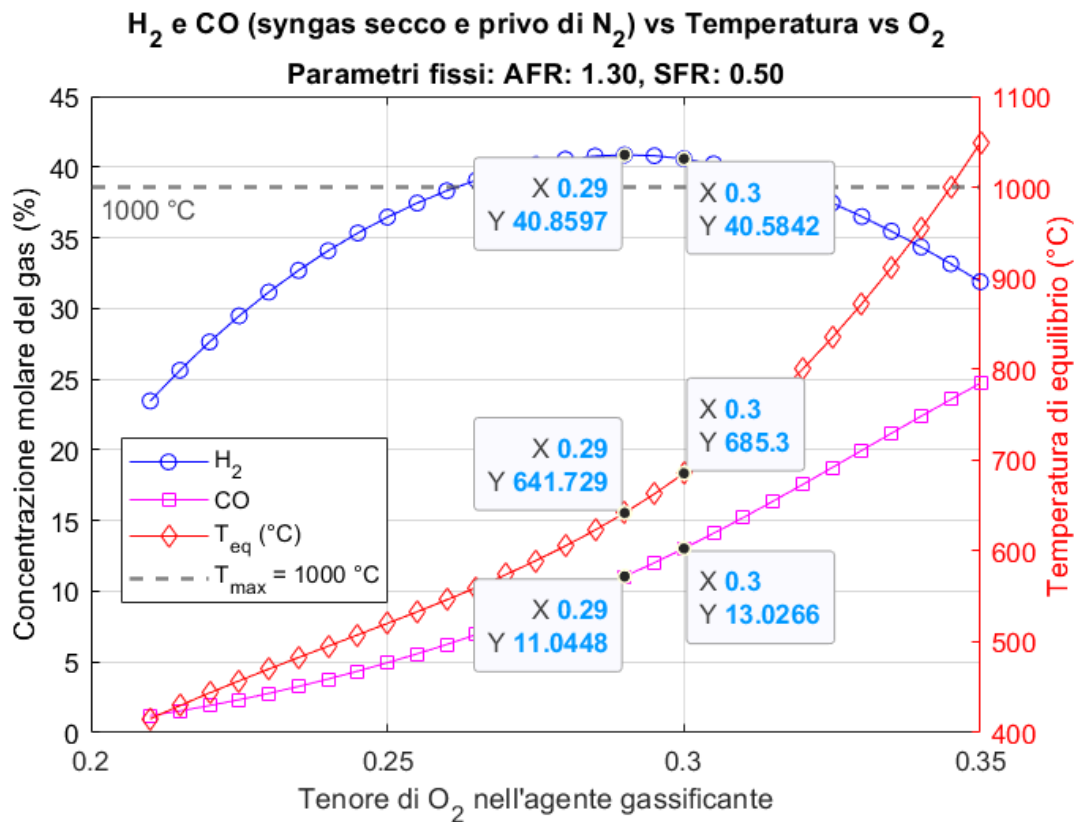


Figura 3.5: Andamento delle grandezze d’interesse al variare del tenore di O₂ (*AFR*: 1.30, *SFR*: 0.50).

Da queste due simulazioni si evince chiaramente come l’aumento del tenore di O₂ nell’aria introdotta nel reattore porti ad un duplice vantaggio, ossia **l’incremento della concentrazione di H₂** (fino a un certo punto) e di **CO**. Tuttavia, tale arricchimento in Ossigeno porta prevedibilmente ad un marcato **innalzamento della temperatura di equilibrio**: è quindi necessario individuare una configurazione che permetta non solo di massimizzare la produzione dei due gas costituenti d’interesse ma anche di non superare il limite termico del reattore (1000°C). A tal scopo si è considerato un ulteriore scenario volto a comprendere gli effetti dell’impiego di aria a diversi livelli di arricchimento, limitando il range di temperatura.

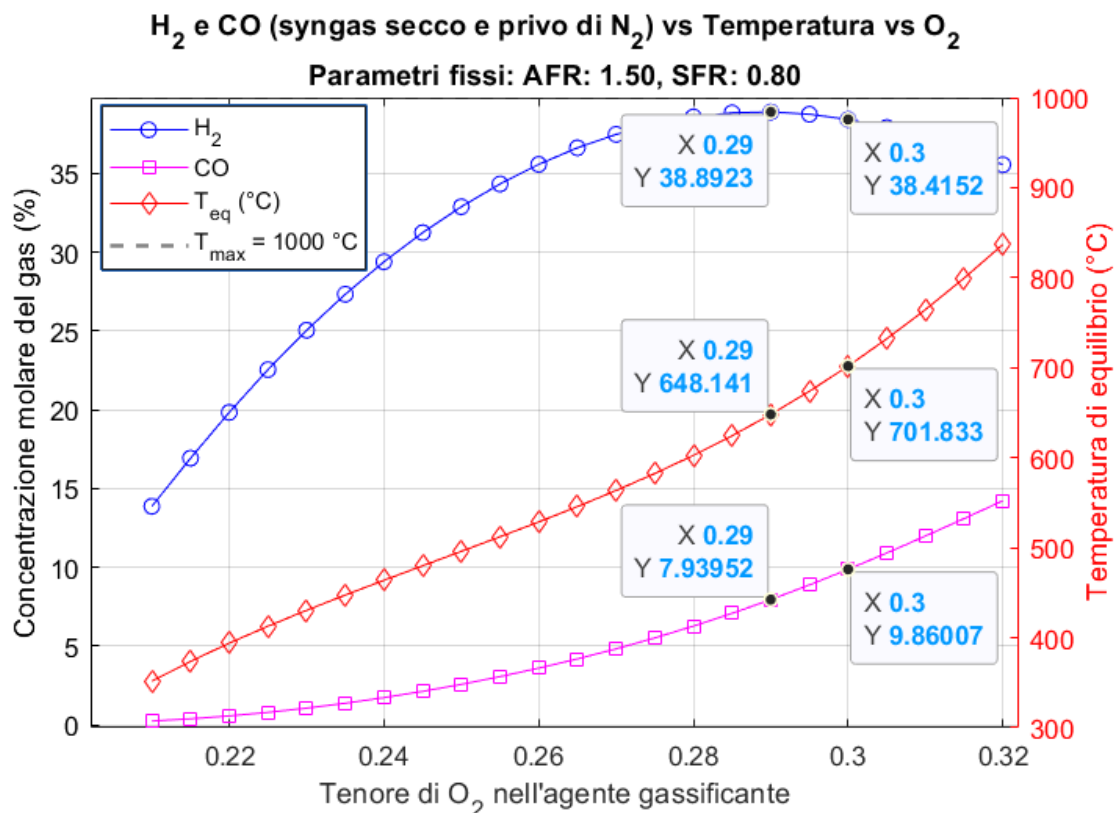


Figura 3.6: Andamento delle grandezze d'interesse al variare del tenore di O₂ (AFR: 1.50, SFR: 0.80).

Il diagramma ottenuto da questa fase e rappresentato in Figura 3.7, è infatti limitato inferiormente e superiormente per quanto riguarda la temperatura. L'analisi dei risultati ottenibili entro tale intervallo ha permesso dunque di confrontare le possibili configurazioni di processo repute ottimali e di individuare dunque lo scenario più promettente.

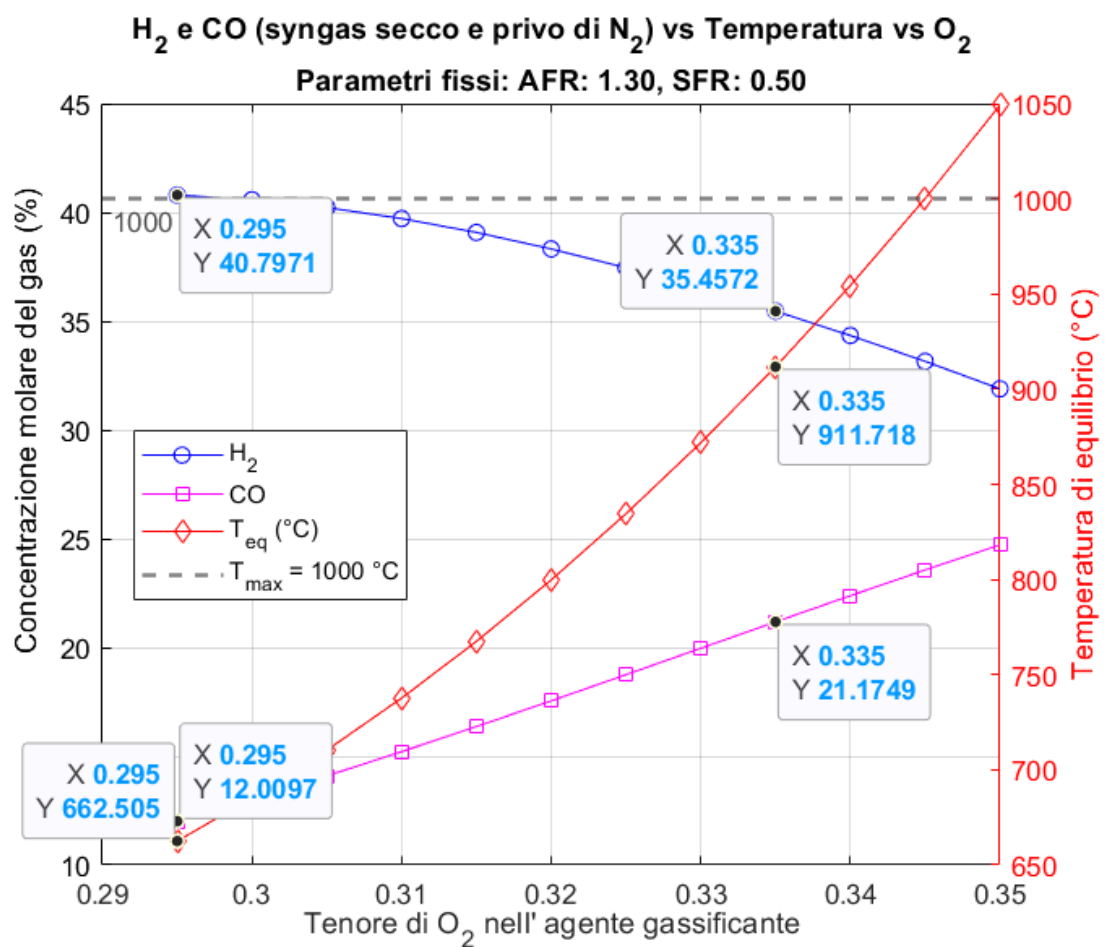


Figura 3.7: Andamento delle grandezze d'interesse al variare del tenore di O₂ (AFR: 1.30, SFR: 0.50) valutato all'interno del range di temperatura ottimale.

3.2.4 Individuazione della combinazione operativa ottimale

Dato lo scopo primario di massimizzazione della frazione molare di H_2 nel syngas e considerati i vincoli di temperatura e di ER già discussi, i risultati ottenuti dalle diverse simulazioni sono stati confrontati. Dall'analisi di questi emerge che una delle combinazioni più promettenti per la **massimizzazione dell'Idrogeno** producibile si ottiene per (Grafico 3.5):

- **AFR: 1.30**
- **SFR: 0.5**
- Tenore di O_2 : **0.29**

In queste condizioni si stima una produzione di H_2 di circa il 40.9% impiegando la biomassa considerata, con una temperatura di equilibrio di $642^\circ C$ ed un potere calorifico atteso del syngas secco di 4.25 MJ/Nm^3 . Il valore di temperatura ottenuto è vicino al limite inferiore desiderato (idealmente $>700^\circ C$), ma rispetta comunque il vincolo base, mentre l'ER misurato in tali condizioni di processo è di circa 0.27, valore che rientra nel range ottimale. L'arricchimento dell'aria fino ad un tenore di Ossigeno di 0.29 (corrispondente ad un aumento del 38%) contribuisce a mantenere la temperatura sufficientemente elevata e a ridurre la diluizione prodotta dalla presenza di Azoto.

Tuttavia, se l'upgrading del syngas finalizzato all'ottenimento di Idrogeno non è lo scopo principale della filiera, **massimizzare la somma di H_2 e CO** nel gas può risultare preferibile. A ragione di ciò, analizzando i dati, è stata individuata la configurazione che favorisce una elevata produzione di entrambi i gas, che si ottiene per (Grafico 3.4):

- **AFR: 1.50**
- **SFR: 0.00**
- Tenore di O_2 : **0.2415** (corrispondente a un arricchimento di circa il 15% rispetto all'aria standard).

Questa combinazione porta ad una somma (**$H_2 + CO$**) stimata intorno al **65%**, con una temperatura di equilibrio prossima ai **$700^\circ C$** e un ER di 0.315, risultando in un potere calorifico del gas finale secco di circa **4.6 MJ/Nm^3** . Nonostante questa possa sembrare in termini relativi molto promettente, occorre valutare l'effetto della ridotta temperatura stimata (che porterebbe a cinetiche di reazione lente) e dell'elevato AFR che comporta un'introduzione maggiore di aria nel reattore.

In definitiva, la scelta della combinazione operativa migliore per simulare l'intera filiera non è univoca e deve tenere conto non solo delle massime rese, ma anche di aspetti pratici, economici e di gestione dell'impianto. Al fine di selezionare la configurazione più adatta alle simulazioni complete descritte in seguito sono stati dunque considerati i seguenti criteri:

- Il mantenimento della temperatura di esercizio tra $750^\circ C$ e $1000^\circ C$.
- L'impiego di aria "leggermente arricchita" per bilanciare i benefici ottenibili da un syngas meno diluito da N_2 con i costi e le complessità associati a elevati livelli di arricchimento

- L'introduzione di una modesta quantità di H_2O per sfruttare i vantaggi della gassificazione mista senza incorrere in eccessivi costi energetici per la produzione del vapore.

Considerando questi fattori, la seguente combinazione di parametri di processo è stata individuata come **ottimale** nella logica della **filiera di produzione di Idrogeno**:

- $AFR = 1.30$ (corrispondente ad un ER di 0.278)
- $SFR = 0.50$ (corrispondente a un'umidità totale equivalente del 58% per la biomassa in ingresso)
- Tenore di $O_2 = 0.315$ (corrispondente a un arricchimento di circa il 50% rispetto all'aria standard)

A titolo di completezza, si riporta di seguito, per quest'ultimo scenario simulato, l'andamento delle grandezze d'interesse al variare dell' SFR . Nel Grafico 3.8 sono stati evidenziati il punto di ottimo assoluto per la produzione di H_2 ($SFR = 0.7$) e la configurazione individuata come ottimale ($SFR = 0.5$).

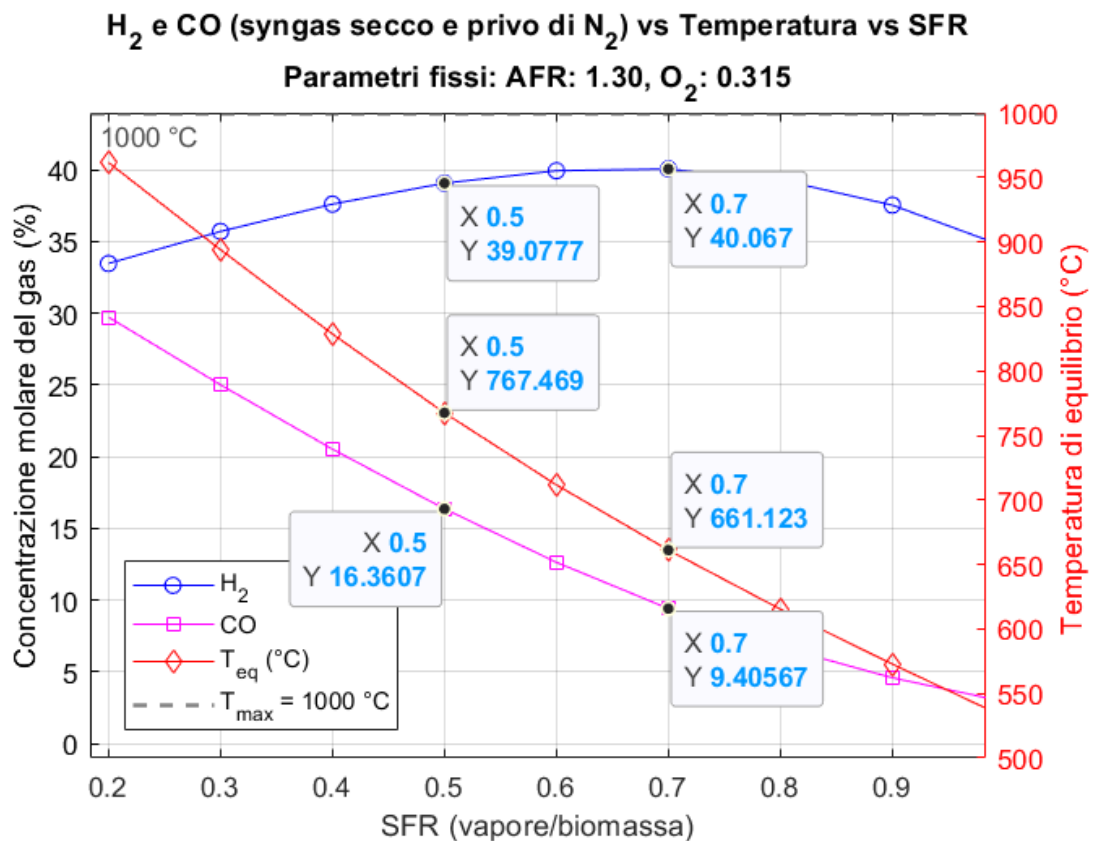


Figura 3.8: Andamento delle grandezze d'interesse al variare del SFR ($AFR: 1.30$, tenore di $O_2: 0.315$).

Come si evince dal Grafico 3.8, lo scenario discusso in precedenza e scelto per le simulazioni complete successive, offre i seguenti vantaggi:

- **Buona resa per entrambi i gas combustibili:** Si stima una produzione di H_2 inferiore del 4% circa rispetto al valore massimo ottenibile, con una percentuale

molare del 39.1%. Questo risultato, sommato ad una non trascurabile resa di CO del 16.4% (75% in più rispetto al punto di ottimo per l'Idrogeno) porterebbe ad una somma di gas combustibili del **55.5%**. La frazione relativamente alta di CO permetterebbe un buon arricchimento di Idrogeno nelle successive fasi di *upgrading*, ipotizzando una buona riuscita del processo di *water-gas shift*.

- **Parametri di processo adeguati:** con una temperatura di equilibrio che si attesta intorno ai **770°C** (per i sarmenti, poco più alta per i raspi d'uva) e un ER stimato intorno a 0.27-0.28, questa configurazione simula l'esecuzione di un processo "maturo" che ben si colloca all'interno degli scenari tipici descritti dalla letteratura. Inoltre, la discreta quantità di vapore di cui si simula l'iniezione dovrebbe teoricamente conferire **stabilità** al processo grazie all'effetto endotermico dell'acqua aggiunta al sistema.

Per offrire un quadro completo si riporta uno dei diagrammi ottenuti simulando la gassificazione dei **raspi d'uva** con aria arricchita e vapore (AFR: 1.3, Tenore di O₂ : 31.5 %) che dimostra come la configurazione individuata si riveli ottimale per la valorizzazione di entrambi i tipi di biomassa. Dalla Fig. 3.9 si evince infatti che scegliendo la combinazione di parametri reputata ottimale, si otterrebbe una somma di H₂ + CO del 60 % circa, con una produzione di Idrogeno inferiore del solo 7% rispetto al punto di ottimo e un resa in CO doppia.

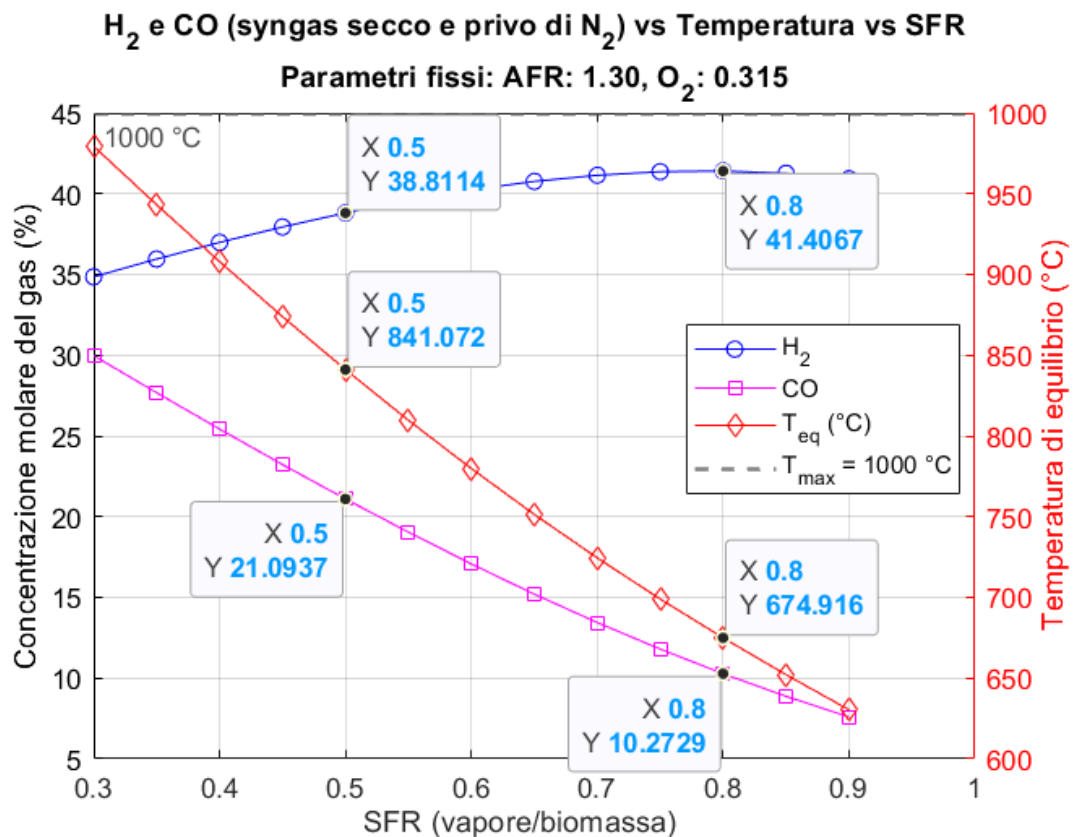


Figura 3.9: Diagramma ottenuto simulando la gassificazione del pellet ottenibile dai raspi d'uva. Il grafico riporta l'andamento delle grandezze d'interesse al variare del SFR (AFR: 1.30, tenore di O₂: 0.315).

Occorre infine sottolineare che le configurazioni di processo discusse in questo paragrafo, nonostante valide dal punto di vista teorico, debbano essere opportunamente valutate in funzione del **rapporto costi/benefici** associato alla realizzazione dell'intera filiera. I vantaggi apportati dall'introduzione di vapore aggiuntivo e dall'impiego di aria arricchita, se non contestualizzati all'interno di un'analisi tecno-economica dettagliata, rischiano infatti di essere mal interpretati e potenzialmente inconsistenti. Tenendo conto di ciò, la configurazione ottimale individuata in questa fase sarà quindi considerata di riferimento per le successive simulazioni complete, nell'ottica di produzione di un flusso di Idrogeno ad elevata purezza.

3.3 Simulazioni complete di filiera

Nella seguente sezione verranno riportati i risultati ottenuti dall'impiego del modello integrale, in grado di simulare tutti i processi che compongono la filiera di valorizzazione delle biomasse considerate, a partire dai pretrattamenti fino alla compressione dell'Idrogeno necessaria per lo stoccaggio. Gli scenari considerati in questa fase, individuati per valutare le potenzialità dei diversi tipi di sottoprodotti disponibili, sono i seguenti:

- A. valorizzazione dei soli **sarmenti di vite** disponibili;
- B. valorizzazione dei soli **raspi d'uva** prodotti da **una** cantina (valore medio di tre annate);
- C. valorizzazione del **mix** di sarmenti e raspi;
- D. valorizzazione dei raspi prodotti da **sei** cantine emiliano romagnole.

Nello specifico, lo scenario "D" è stato simulato a partire dai dati di produzione di raspi d'uva di sei stabilimenti del gruppo Riunite C.I.V. Come dimostrato in Tab. 3.5, la quantità considerata per quest'ultimo caso studio è di circa **cinquecento tonnellate**, valore che risulta molto inferiore rispetto a quello stimato per la massa di sarmenti teoricamente disponibile. Nell'attuale logica di gestione aziendale delle suddette cantine, i raspi d'uva vengono interamente convogliati all'impianto di digestione anaerobica "C.A.T" di Correggio. Il compostaggio di questa materia prima, come accennato in precedenza, rappresenta difatti la destinazione d'uso finale più comune nella pratica vitivinicola. L'inclusione dei raspi nello Scenario "C" comporta un incremento del materiale da valorizzare del solo **4.7%** rispetto al totale considerato nel primo caso simulato (scenario "A"). La frazione contenuta di questa quantità aggiuntiva produce differenze trascurabili nei risultati, vista la scarsa incidenza che essa esercita sulle medie pesate che il modello calcola per la stima dei parametri relativi alla biomassa in ingresso ai vari sistemi. Per interpretare correttamente i risultati delle simulazioni è dunque fondamentale considerare le quantità in gioco, da cui dipendono le differenze rilevate nei principali flussi di massa e d'energia.

Tabella 3.5: Quantità di raspi raccolti nei diversi scenari per cantina. Per lo scenario "D" sono stati considerati solo i dati più recenti disponibili (2024).

Cantina considerata (Comune)	Scenario "B" (tonn)	Scenario "D" (tonn)
Campagnola	0	113.65
Canali	0	7.42
Carpi	159.29	134.21
Castelvetro	0	49.03
Correggio	0	128.14
V. Argine	0	60.28
Totale	159.29	492.73

I principali dati di *input* definiti dall'utente per la simulazione dei quattro scenari sono rappresentati dalle dimensioni delle macchine di cui si ipotizza l'impiego nei vari processi della filiera e dai parametri operativi di gassificazione. Le **taglie minime** degli

apparati considerati vengono individuate in maniera iterativa e tenendo conto delle tecnologie standard tipicamente impiegate nella pratica procedurale. Per quanto riguarda le **grandezze di processo** considerate per le simulazioni, è stata scelta, come accennato nel capitolo precedente, la combinazione di valori che permette di ottimizzare sia la fase di gassificazione che i seguenti trattamenti di *upgrading* del syngas. Il confronto dei risultati ottenuti per ciascuno degli scenari simulati si è operato esaminando i **flussi di massa** e di **energia** che caratterizzano l'intera filiera. Nello specifico, le seguenti grandezze sono state analizzate:

- la **composizione** stimata del **syngas secco**, indicativa della riuscita del processo;
- la massa di **pellet** producibile;
- il volume ottenibile di **syngas**;
- il volume ottenibile d'**Idrogeno**;
- il **fabbisogno energetico** complessivo;
- la quantità d'**energia** potenzialmente **recuperabile**;
- la quantità di **CO₂ equivalente** "risparmiata".

Tabella 3.6: Dati di input e parametri di processo definiti per i diversi scenari

Dati di input del modello	Unità	A	C	B	D
<i>Biomassa utilizzata (pellet 8% umidità)</i>		Sarmenti	Mix	Raspi tot.	Raspi
Taglia fissata del biotrituratore	kg/h	500	500	50	100
Regime di funzionamento del biotrituratore	rpm	2500	2500	2500	2500
Taglia fissata dell'essiccatore	kg/h	350	350	50	50
Potenza nominale della pellettatrice	kW	7.5	7.5	2.5	2.5
Taglia del gassificatore (pellet in ingresso)	kg/h	200	200	25	25
Parametri di processo					
Periodo di esercizio del gassificatore	h	7500	7500	7500	7500
Diametro della gola del gassificatore	cm	20	20	20	20
AFR (aria / biomassa)	–	1.3	1.3	1.3	1.3
SFR (vapore / biomassa)	–	0.5	0.5	0.5	0.5
Tenore di O ₂ nell'aria introdotta	% vol	31.5	31.5	31.5	31.5

La Tab. 3.6 riassume i valori delle grandezze definite in fase di compilazione, la cui scelta è dipesa dai risultati ottenuti da una serie di simulazioni preliminari necessarie al dimensionamento dei vari apparati. Per valutare correttamente le differenze nei dati rilevati da ciascuna casistica si è scelto infatti di adottare un processo **iterativo**. Nello specifico, il procedimento logico seguito per la simulazione degli scenari descritti è stato il seguente:

1. si avvia una simulazione "di dimensionamento", impiegando dati di *input* di prima stima. Il modello fornisce dunque in *output* le **taglie minime** richieste per la scelta dei macchinari da impiegare nei vari processi. Esse rappresentano le portate d'alimentazione sufficienti ad elaborare l'intera quantità di biomassa disponibile nel periodo di esercizio fissato;
2. noti questi parametri (tra cui la taglia del gassificatore considerato, corrispondente alla produttività nominale della pellettatrice) si procede con una serie di simulazioni impostate sulla base delle taglie calcolate in precedenza. Da queste si ricavano le prime misure di massima riguardanti i **flussi energetici**;
3. in funzione delle stime ottenute dalla fase precedente si definisce un valore plausibile per la **percentuale di autoconsumo**, ossia la quantità di syngas prodotto che si ipotizza di destinare alla generazione interna di energia. Si ripete dunque il processo simulativo fino a raggiungere la completa convergenza tra la percentuale ipotizzata di autoconsumo e quella effettiva necessaria calcolata dal modello. La quantità finale individuata rappresenta dunque il volume di syngas da impiegare per garantire l'autosufficienza dell'impianto.

Quest'ultima grandezza, la cui stima è indispensabile per le analisi successive, influenza direttamente le misure ottenute dai calcoli di bilancio energetico. La frazione di syngas prelevata per la produzione d'energia determina infatti la quantità effettiva (ottenuta per differenza) di gas che raggiunge gli apparati di *upgrading* successivi. Come descritto in precedenza, qualsiasi sistema a valle del reattore di gassificazione processa una certa portata di syngas, che si riduce di volta in volta principalmente per effetto dei raffreddamenti e della rimozione selettiva che avviene nei PSA. Come dimostrato nel seguito, gli apparati più energivori che compongono la maggior parte del fabbisogno energetico d'impianto sono i **compressori**, fondamentali per i processi di separazione dell'Azoto e della CO₂ dal flusso di syngas. Poiché la potenza richiesta da questi è funzione del **flusso molare** elaborato, una quantità maggiore di gas 'spillato' implica una minore portata processata e dunque un ridotto assorbimento energetico per le fasi di compressione. Il fabbisogno d'energia totale stimato dal modello si aggiorna dunque ad ogni simulazione sulla base della percentuale di syngas che si ipotizza di prelevare, definita in *input* dall'utente. Per calcolare dunque il volume effettivo da impiegare per far sì che l'impianto si auto-alimenti, si imposta un ciclo di simulazioni che viene ripetuto fino a quando la differenza tra l'autoconsumo calcolato e quello ipotizzato nell'iterazione precedente diventa trascurabile, raggiungendo così una soluzione stabile e coerente.

In accordo con la logica di simulazione seguita, si riportano dunque i risultati estratti dal primo ciclo di simulazioni, visualizzabili in Tab. 3.7. Questi saranno impiegati per il **dimensionamento** di massima degli apparati che compongono l'impianto.

Una volta note le capacità minime di cui dovrebbero essere dotate le macchine considerate, si è proceduto con il secondo ciclo di simulazioni, operato definendo in *input* le quantità fissate per queste grandezze, emulando dunque l'avvenuta scelta dei sistemi di pretrattamento e del reattore di gassificazione. Le taglie individuate in questa fase sono state selezionate a partire dall'analisi delle tipiche macchine disponibili in commercio, ipotizzando l'impiego delle misure più vicine a quelle minime calcolate. Ad esempio, per quanto riguarda il gassificatore, si è definita una capacità nominale di alimentazione pari a 200 kg/h di pellet per lo scenario "A", dimensione caratteristica di impianti downdraft di

Tabella 3.7: Risultati ottenuti dal primo ciclo di simulazioni dei quattro scenari

Variabile	Unità	A	B	C	D
Biomassa utilizzata	–	Sarmenti Raspi (1)		Mix	Raspi tot.
Massa disponibile	tonn	3387.2	159.3	3546.5	492.7
Qtà di cippato producibile	tonn	2372.4	111.5	2483.9	344.9
Qtà di pellet producibile	tonn	1239.3	26.6	1265.9	82.2
Taglia min. del biotrituratore	kg/h	451.89	21.24	473.13	65.69
Taglia min. dell'essiccatore	kg/h	316.33	14.87	331.19	45.99
Taglia min. del gassificatore	kg/h	165.24	3.54	168.79	10.96
Pot. richiesta per tritare alla taglia min	kWe	3.69	0.22	3.91	0.69
Pot. richiesta per essiccare alla taglia min.	kWth	71.99	8.79	80.78	27.19
Pot. richiesta per pellettare alla taglia fissata	kWe	6.20	0.35	6.33	1.10

piccola taglia in grado di produrre fino a 200 kWe. La Tab. 3.6 riassume i dati definiti in fase di *input* per questo secondo ciclo di simulazioni.

A partire dal primo utilizzo del modello, ancor prima dunque di definire i parametri utili al dimensionamento, è possibile valutare la **composizione del syngas** prodotto, indipendente dalle grandezze finora considerate. Questa è infatti calcolata esclusivamente in funzione delle variabili di processo del reattore e della composizione in ingresso della biomassa. Come anticipato, la modesta variazione della massa in ingresso tra gli scenari "A" e "C", sommata alla similarità delle due tipologie di biomasse residuali in termini di composizione, si riflette nei risultati ottenuti dalle simulazioni. La **composizione del syngas secco** calcolata dal codice per le due casistiche risulta infatti pressoché identica per entrambi i gruppi di scenari analizzati. Le differenze nelle concentrazioni molari dei componenti del gas sono infatti ben al di sotto dell'accuratezza ottenibile da un modello all'equilibrio come quello impiegato. Occorre inoltre precisare che, per la simulazione dell'ultimo scenario (D), si è assunto che la composizione media dei raspi d'uva rilevata dalle analisi dei campioni raccolti nella cantina di riferimento possa ritenersi valida anche per **l'intera massa prodotta dalle sei sedi** considerate. Questa scelta si riflette nei risultati ottenuti dalle simulazioni degli scenari "B" e "D", per i quali si evince la medesima composizione del syngas risultante. La Fig. 3.11 mette a confronto la composizione molare calcolata dal modello per le due famiglie di scenari.



	PowerSkid 50	PowerSkid 100	PowerSkid 200
Potenza Elettrica	50 kW _e	100 kW _e	200 kW _e
Potenza Termica	73 kW _{th}	146 kW _{th}	292 kW _{th}
Biochar	4,2 kg/h	8,4 kg/h	16,8 kg/h
Consumo Biomassa	60 kg/h	120 kg/h	240 kg/h
Dimensioni	Skid 3,5x2,4 (m)	Skid 3,7 x 2,4 (m) + Container 10'	Skid 7,4x2,4 (m) + Container 30'

Figura 3.10: Gassificatore downdraft di piccola taglia del marchio "Reset". Il modello in foto ha una capacità di 60 kg/h mentre la versione da 200kW_e è in grado di processare 240 kg/h in ingresso.⁵⁰

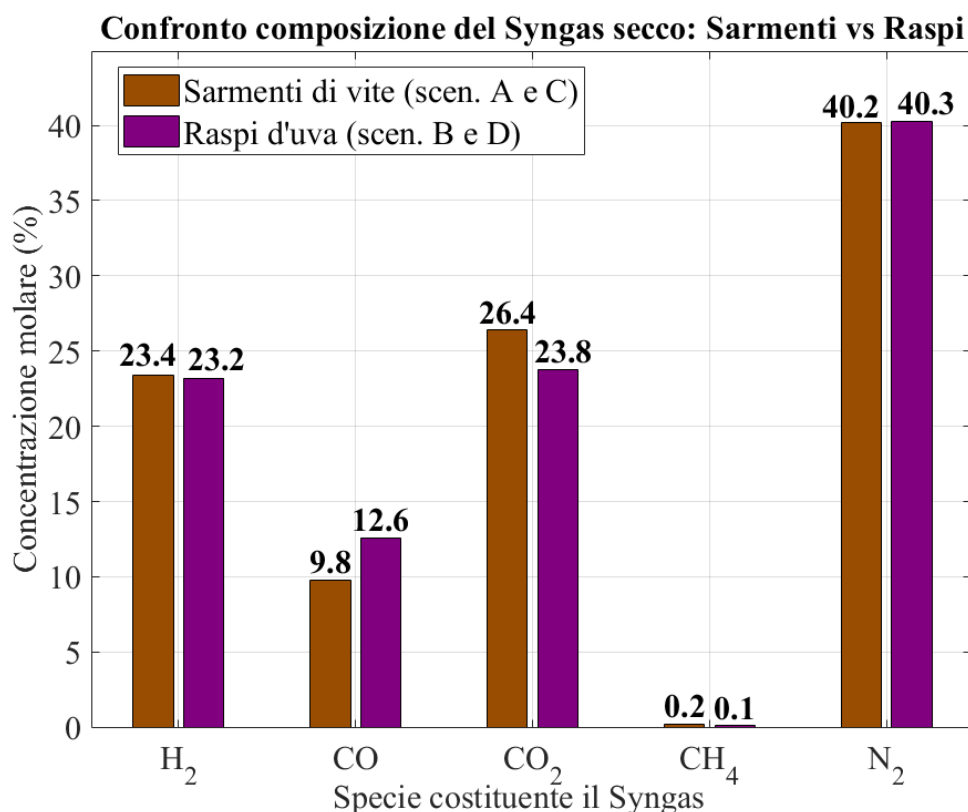


Figura 3.11: Risultati ottenuti dalle simulazioni dei quattro scenari. La principale differenza si osserva nelle quantità di CO e CO₂, maggiori simulando l'impiego dei raspi d'uva, poichè contenenti una maggiore percentuale di Carbonio rispetto ai sarmenti di vite.

Dall'analisi di questi primi risultati, rappresentati in Fig. 3.11 emerge una resa di produzione di **Idrogeno** molto simile per entrambi gli scenari simulati. Le divergenze riscontrate nelle frazioni molari di CO e CO₂ sono da imputarsi prevalentemente alla differente composizione elementare delle due tipologie di sottoprodotti. Come osservabile dalla Tab. 3.4, i **sarmenti di vite**, essendo caratterizzati da un tenore di Ossigeno maggiore, promuovono cinetiche di ossidazione più spinte, il che si traduce in una maggiore conversione della sostanza organica in CO₂. Viceversa, i raspi d'uva, poichè dotati di una frazione Carboniosa più cospicua, favoriscono in misura maggiore la reazione di *Boudouard* portando ad una maggiore conversione dell'anidride carbonica in CO e giustificando dunque la più elevata concentrazione di quest'ultimo nel syngas risultante. La composizione così individuata, pur non rappresentando una misura diretta dei flussi di massa e d'energia che caratterizzano la filiera, influenza fortemente la riuscita dei processi successivi, determinando, come già discusso, le potenzialità energetiche del syngas.

Al completamento di questa seconda serie di simulazioni si è proceduto con il terzo e ultimo ciclo iterativo, che ha permesso, con un numero relativamente contenuto di esecuzioni del modello, di individuare le principali grandezze d'interesse.

Come si può appurare dalla Tab. 3.8, che riassume la prima parte di risultati ottenuti in questa ultima fase, le differenze osservate tra gli scenari simulati sono marcate solo se si confrontano le due famiglie di sottoprodotti (Raspi vs Sarmenti/Mix). Nello specifico, vista l'importante differenza tra le quantità in gioco, è immediato notare come, anche ipotizzando di prelevare circa un quarto del syngas generato per produrre energia, per gli

Tabella 3.8: Riepilogo dei risultati del modello per ciascuno degli scenari descritti

Grandezze riferite ad un anno di esercizio	Unità	A	B	C	D
HHV del syngas secco	MJ/Nm ³	4,29	4,59	4,30	4,59
Volume totale di syngas producibile	Nm ³	$1,56 \times 10^6$	$2,10 \times 10^5$	$1,56 \times 10^6$	$4,20 \times 10^5$
Volume di syngas spillato (ipotesi)	Nm ³	$3,81 \times 10^5$	$1,05 \times 10^5$	$3,82 \times 10^5$	$1,32 \times 10^5$
Percentuale di syngas spillato (ipotesi)	%	24,44	49,90	24,45	31,35
Idrogeno totale producibile	Nm ³	$6,57 \times 10^5$	$6,24 \times 10^4$	$6,61 \times 10^5$	$1,71 \times 10^5$
Purezza stimata dell'Idrogeno prodotto	%	93,60	93,80	93,60	93,80
Produzione specifica di Idrogeno	Nm ³ /kg pellet	0,53	2,35	0,52	2,08

scenari "A" e "C" si ottiene comunque una resa d'Idrogeno **di un ordine di grandezza superiore** a quella calcolata per le altre due casistiche. Differenze più contenute si osservano invece paragonando i risultati ottenuti simulando la valorizzazione dei soli sarmenti (A) e del mix contenente la massa aggiuntiva di raspi d'uva, con una produzione attesa per il secondo caso maggiore di meno di un punto percentuale. Quanto rilevato conferma dunque la **limitata influenza** di questa seconda frazione di biomassa sui parametri di produzione, come anticipato in precedenza. Il confronto dei risultati ottenuti dalla simulazione degli scenari "B" e "D" evidenzia invece il significativo vantaggio potenzialmente ricavabile dalla valorizzazione di una maggiore quantità di raspi d'uva. La quantità di Idrogeno generabile stimata per tale scenario risulta infatti quasi tripla rispetto a quella ottenuta considerando l'impiego della biomassa proveniente da una singola cantina. Tale evidenza suggerisce il beneficio, almeno su base teorica, conseguibile dalla scelta di un modello di gestione degli scarti centralizzato, in cui i raspi d'uva prodotti dalle sei sedi in esame vengano conferiti ad un unico impianto di trattamento.

Un aspetto cruciale per la valutazione della sostenibilità economica e operativa della filiera è rappresentato dal **bilancio energetico**. Le simulazioni effettuate in questa fase hanno permesso, seppur a grandi linee, di quantificare sia l'**energia richiesta dalle macchine** che compongono l'impianto sia quella virtualmente recuperabile. Il parametro principale da cui dipende la fattibilità e il potenziale ritorno economico del progetto è descritto dalla percentuale d'**autoconsumo**, ovvero la quota di syngas prodotto che si stima debba essere 'spillata' per soddisfare il fabbisogno di potenza complessivo (termico ed elettrico) dell'intera filiera. Come descritto nei capitoli precedenti, il gas ad alta temperatura in uscita dal reattore viene raffreddato tipicamente grazie all'impiego di uno scrubber preceduto da uno **scambiatore di calore**. Quest'ultimo componente permette di recuperare parte della potenza termica ceduta durante il processo di raffreddamento per destinarla all'essiccazione della biomassa umida. La quantità d'energia in eccesso dall'essiccazione, anziché essere dissipata, può essere anch'essa valorizzata per la produzione di vapore a bassa temperatura, idoneo ad alimentare un **generatore di corrente** a Ciclo Rankine Organico (ORC).

L'installazione di un'unità ORC di piccola taglia (ad esempio 20 kW elettrici) permetterebbe di convertire questo calore di scarto in energia elettrica, aumentando l'efficienza complessiva e l'autosufficienza dell'impianto. Ipotizzando dunque di riuscire a valorizzare parte dell'energia termica altrimenti persa e considerando dei **rendimenti di generazione** ampiamente **conservativi** ($< 15\%$), si è potuto valutare, seppur in maniera approssimativa, il bilancio energetico dell'intero impianto. Come evidenziato dalla seconda serie di risultati ottenuti in quest'ultimo ciclo di simulazioni, riassunti nella Tab. 3.9, il processo genera un significativo esubero di energia termica. Tuttavia, per poter beneficiarne (una volta soddisfatto il fabbisogno di calore per l'essiccazione della biomassa) risulta necessario prevedere sistemi di generazione termica di corrente. La quasi totalità della potenza da fornire è infatti di tipo elettrico, composta principalmente dall'**assorbimento dei compressori**, che rappresentano le macchine più energivore dell'intera filiera. A ragione di ciò, in quest'ultima analisi si è ipotizzato di destinare l'intera frazione di syngas prelevata alla generazione di energia elettrica. I rendimenti caratteristici di questi processi sono tipicamente molto bassi, se si considera il ridotto potere calorifico del gas e le inefficienze dei generatori di corrente. Dai risultati ottenuti emerge infatti che, **l'unica filiera in grado di autosostenersi prelevando una ridotta quantità di gas** è rappresentata dallo scenario di valorizzazione dei **sarmenti** (o equivalentemente di questi con l'aggiunta della massa di raspi). L'impiego delle potature di vite permetterebbe la compensazione del fabbisogno

Tabella 3.9: Riepilogo delle prestazioni energetiche e del bilancio del syngas nei diversi scenari

Parametro	Unità	A	B	C	D
Percentuale ipotetica di syngas 'spillato'	%	24,44	49,90	24,45	31,35
Potenza assorbita dai compressori	kWe	22,22	2,01	22,32	5,51
Potenza termica totale da fornire	kWth	4,59	11,83	4,91	11,83
Potenza elettrica totale da fornire	kWe	32,16	4,65	32,22	8,29
Potenza termica utile recuperabile	kWth	4,55	11,83	4,88	11,83
Potenza elettrica utile recuperabile	kWe	17,07	0,22	17,06	2,70
Potenza elettrica ricavabile dal syngas 'spillato'	kWe	15,13	4,45	15,24	5,59
Deficit di potenza totale	kWth + kWe	0,0041	-0,0091	-0,033	0,014
Volume di syngas da 'spillare' per pareggiare i consumi	Nm ³	$3,81 \times 10^5$	$1,05 \times 10^5$	$3,82 \times 10^5$	$1,32 \times 10^5$
Percentuale di syngas da 'spillare' per pareggiare i consumi	%	24,44	49,89	24,44	31,35

energetico con una percentuale di syngas prelevato del 24% circa, garantendo al contempo la produzione di più di **seicento mila Nm³** di H₂. La valorizzazione dei **raspi d'uva**, invece, nonostante porti virtualmente ad una maggiore resa specifica stimata (mediamente 2 Nm³ di H₂ per ogni kg di pellet processato), richiederebbe l'utilizzo di un'ingente quantità di syngas per la generazione di energia, specialmente considerando i dati ottenuti per il caso "B". Con una percentuale di gas da "spillare" pari a circa la metà di quello prodotto, la convenienza di tale scenario andrebbe infatti valutata in maniera più approfondita. Meno gravosa e potenzialmente più redditizia potrebbe invece dimostrarsi la filiera di **valorizzazione centralizzata** (scenario "D"), che al netto di un autoconsumo richiesto di poco superiore al trenta per cento, garantirebbe la produzione di più di cento mila Nm³ di Idrogeno, con una sintesi specifica stimata di 2.08 Nm³ per kg di pellet impiegato. I valori così ottenuti risultano coerenti con le stime più recenti presenti in letteratura⁵¹, le quali

indicano una produzione di Idrogeno attesa compresa tra 40 e 190 kg per tonnellata di biomassa gassificata, corrispondente a una resa volumetrica di circa $0,45 \div 2,15 \text{ Nm}^3$ di H_2 per kg di biomassa. Il valore calcolato per i raspi d'uva si colloca dunque nella fascia alta di tale intervallo, risultando più incerto rispetto ai risultati ottenuti per gli scenari "A" e "C", da considerarsi più plausibili.

Tra le ridotte divergenze che emergono dal confronto dei dati misurati per le suddette due casistiche, la più rappresentativa è certamente associata al differente fabbisogno di energia termica calcolato. Il maggior contenuto d'acqua apportato dall'inclusione dei **raspi d'uva** (molto più umidi dei sarmenti) alla massa valorizzata si traduce infatti in un leggero incremento (+7% circa) della potenza termica necessaria, dovuto al superiore dispendio energetico per la fase di essiccazione. Nonostante ciò, come dimostrano i risultati riportati nella Tab. 3.9, anche per questo scenario si stima garantita l'autosufficienza dell'impianto, con una percentuale di syngas identica a quella calcolata per il caso "A".

Come discusso in precedenza, il calcolo del **volume minimo** di gas necessario per soddisfare il fabbisogno d'impianto avviene per via iterativa. Quando si raggiunge la convergenza tra il valore (espresso come percentuale sul totale) ipotizzato e quello di calcolo, la potenza totale richiesta stimata eguaglia quella producibile dallo sfruttamento del flusso di syngas prelevato, risultando in un deficit di potenza prossimo a zero. Per gli scenari "B" e "D" tale condizione si verifica per valori relativamente elevati di autoconsumo (50 % vs 31 %), indice del fatto che la filiera simulata potrebbe rivelarsi poco efficiente e dunque meno adatta dal punto di vista tecnologico se confrontata con le altre casistiche analizzate. I risultati ottenuti per gli scenari di valorizzazione dei raspi d'uva ("B" e "D") necessitano di una valutazione economica d'insieme, che permetta di indagare la convenienza di tali processi attraverso una lente più ampia. Il potenziale ritorno economico atteso dalla realizzazione degli impianti in oggetto è infatti principalmente legato al commercio dell'Idrogeno prodotto. Tipicamente, per ottenere delle quantità remunerative di gas, sarebbe necessario destinare non più di un quarto del syngas prodotto alla generazione interna di energia. Lo sfruttamento fruttuoso dei raspi d'uva potrebbe dunque richiedere l'integrazione di energia da fonti esterne, il cui vantaggio andrebbe esaminato attraverso specifiche analisi.

A complemento dell'indagine sulla fattibilità tecnica ed energetica, il modello sviluppato consente di valutare la **sostenibilità ambientale** della filiera attraverso la quantificazione delle emissioni di gas a effetto serra (GHG) evitate, espresse in termini di anidride carbonica equivalente. Per poter dimostrare il beneficio ambientale dei processi descritti occorre definire uno scenario di riferimento rispetto al quale effettuare il confronto. La tecnologia attualmente dominante per la produzione di Idrogeno su scala industriale, e quindi assunta come termine di paragone in questa fase, è rappresentata dal processo di **steam reforming** del metano (SMR, *steam methane reforming*). Analogamente a quanto descritto per l'upgrading del syngas, tale procedura si articola in due fasi principali: il gas naturale viene dapprima trattato con un flusso di vapore acqueo ad alta temperatura (*reforming*), portando alla produzione di una miscela di Idrogeno e monossido di Carbonio. Quest'ultimo gas viene dunque ulteriormente convertito in Idrogeno ed anidride carbonica attraverso la reazione di *water gas shift*.¹⁰

Le emissioni di CO_2 associate all'impiego di questa tecnologia non derivano solo dalla quantità del gas generata come sottoprodotto della suddetta reazione ma anche dalle attività

di **combustione** necessarie per sostenere tale filiera. Come già discusso, il *reforming* del metano richiede un'ingente quantità di calore data la natura endotermica del processo. Nei reattori industriali, l'energia termica necessaria per alimentare la reazione viene tipicamente fornita bruciando una frazione del gas naturale in ingresso all'interno di un apposito sistema.¹⁰ Tale combustione ausiliaria rappresenta una fonte significativa di emissioni di CO₂, potenzialmente evitabili scegliendo di adottare una filiera di produzione d'Idrogeno come quella descritta in questo studio.

Per operare il confronto tra i processi di sintesi da biomassa e la tecnologia industriale di riferimento per la generazione di H₂, il modello sviluppato considera un impianto SMR standard, privo di sistemi di recupero del calore o di segregazione della CO₂ prodotta. Le installazioni più moderne, soprattutto quelle di grande taglia, integrano complessi processi di ottimizzazione; dunque tale assunzione, pur rappresentando uno scenario conservativo, può essere considerata realistica per impianti di dimensioni ridotte.¹⁰ Come accennato in precedenza, a differenza dei combustibili fossili, le biomasse residuali sono universalmente riconosciute come un vettore energetico a "Carbonio neutro". Le numerose analisi LCA (*Life Cycle Assessment*) relative alla valorizzazione di tali biocarburanti disponibili in letteratura dimostrano infatti la neutralità del ciclo del Carbonio biogenico: la CO₂ emessa durante il processo di gassificazione risulta quantitativamente equivalente a quella assorbita dalle biomasse durante il loro ciclo di vita¹⁰. Di conseguenza, la conversione energetica di queste non introduce nuovo Carbonio fossile nel delicato sistema atmosfera-oceani, contrariamente a quanto accade per i processi di combustione di fonti fossili, tra cui per l'appunto il gas naturale. Gli atomi di Carbonio che compongono tali combustibili derivano infatti da processi milionari di trasformazione della sostanza organica sedimentata nel sottosuolo. Durante la combustione questi vengono in parte ossidati in CO₂ che, se non opportunamente intercettata, viene rilasciata in atmosfera producendo un'immissione netta di Carbonio (precedentemente stoccato nel terreno) nel sistema, alterandone dunque gli equilibri e contribuendo all'intensificazione dell'effetto serra.¹⁰

Alle luce di tali considerazioni, il modello è stato dotato di una sezione dedicata al calcolo delle **emissioni di CO₂ evitate** rispetto al processo standard industriale. L'obiettivo del computo considerato è quantificare l'impatto ambientale misurato per unità di gas prodotto, ovvero nel caso in esame 1 Nm³ di Idrogeno. Il bilancio emissivo stimato per ciascuno degli scenari simulati è stato determinato considerando due contributi principali:

- le emissioni di CO₂ evitate rispetto alla produzione convenzionale di Idrogeno;
- la CO₂ equivalente sequestrata sotto forma di **biochar**.

Per la stima della prima quantità si è considerato un **fattore emissivo** specifico per il processo di *Steam Methane Reforming* e ampiamente accettato in letteratura, pari a **10 kg di CO_{2,eq} per ogni kg di H₂ prodotto**¹⁰. Tale grandezza, opportunamente convertita in termini volumetrici, ha permesso di calcolare le emissioni totali evitate su base annua, ottenute moltiplicando il suddetto fattore per la produzione attesa di Idrogeno. Il dato così individuato rappresenta il primo vantaggio ottenibile dalla sostituzione del metano con il syngas da biomasse residuali per la sintesi di H₂.

Il secondo fondamentale beneficio derivante dalla filiera di valorizzazione dei sottoprodotti in esame è, come già accennato, insito nella generazione del **char** (detto "biochar"), il principale sottoprodotto solido del processo di gassificazione. La frazione di Carbonio

originariamente presente nella biomassa che non viene convertita in syngas, rimane all'interno di questa matrice solida, risultando dunque in un **sequestro netto** di Carbonio dal sistema atmosfera-oceani. Per quantificare questo effetto, il modello calcola la massa di biochar prodotta per ogni Nm^3 di Idrogeno sulla base della resa del gas e della frazione percentuale di char tipicamente generata dalla gassificazione delle biomasse, cautelativamente assunta pari al cinque per cento.¹¹ Noto questo parametro, viene dunque stimato il **Carbonio sequestrato** assumendo che questo componga circa l'**80%** della massa di char. La quantità così individuata viene poi convertita in CO_2 equivalente sulla base del rapporto stechiometrico tra le masse molari di CO_2 (44.01 g/mol) e C (12.01 g/mol):

$$CO_{2,eq} = \underbrace{\text{Prod. specifica di char}}_{\left[\frac{\text{kg char}}{Nm^3 \text{ di } H_2} \right]} \times \underbrace{0.8}_{[kg \text{ C} / kg \text{ char}]} \times \underbrace{\frac{44.01}{12.01}}_{[kg \text{ CO}_2 / kg \text{ C}]} \quad (3.1)$$

Il beneficio ambientale complessivo ottenibile dalla filiera è dato dunque dalla somma delle due quantità calcolate, riportate in Tab. 3.10.

Tabella 3.10: Analisi del beneficio ambientale ottenibile dai quattro scenari considerati

Parametro	Unità	A	B	C	D
Idrogeno totale producibile	Nm^3/anno	$6,57 \times 10^5$	$6,24 \times 10^4$	$6,61 \times 10^5$	$1,71 \times 10^5$
Emissioni di CO_2 eq. evitate	t/anno	590,7	56,1	594,5	153,8
CO_2 eq. segregata nel char	t/anno	181,65	3,90	185,55	12,05
Qtà totale di CO_2 eq. evitata/segregata	t/anno	772,4	60,0	780,1	165,8
Risparmio specifico totale	kg/Nm^3	-1,18	-0,96	-1,18	-0,97

Come si evince dai risultati ottenuti da quest'ultima fase dello studio e riassunti in Fig. 3.10, l'analisi del bilancio emissivo della filiera, seppur basata su stime di primo ordine, sottolinea la possibilità di ottenere benefici ambientali non trascurabili dalla valorizzazione dei sottoprodotti vitivinicoli. I parametri calcolati evidenziano la capacità del processo non solo di evitare un'ingente quantità di emissione di gas serra sostituendo la tecnologia alimentata a metano, ma anche di portare ad una **permanente segregazione di CO_2** attraverso il biochar. Nello specifico, il modello sviluppato ha permesso di individuare lo scenario con i migliori risultati attesi in termini ambientali relativi. La valorizzazione del mix di **sarmenti e raspi d'uva** porterebbe infatti ad un abbattimento stimato di più di settecento tonnellate di CO_2 equivalente all'anno, con un discreto contributo dato dalla quantità immagazzinata nel char sotto forma di Carbonio. Tale risultato ha un'implicazione fondamentale: l'intera filiera potrebbe qualificarsi, se opportunamente progettata, non solo come sostenibile, ma come fortemente **carbon negative**. In altri termini, ogni metro cubo di Idrogeno prodotto attraverso la gassificazione delle biomasse residuali contribuirebbe

attivamente alla riduzione netta della concentrazione di gas ad effetto serra in atmosfera.

È tuttavia cruciale contestualizzare i dati ottenuti in questa fase, da considerarsi validi come stime di primo ordine ma certamente soggetti ad una serie di limitazioni associate al livello di dettaglio dell'analisi condotta. La validità dei risultati riportati andrebbe infatti appurata attraverso un'approfondita analisi LCA di ogni sottoprocesso che compone la filiera. Il bilancio emissivo stimato trascura le emissioni di CO₂ (sebbene di natura biogenica) associate alla combustione del syngas prelevato e sfruttato per la produzione di energia interna, da sommare alla quantità complessiva. In secondo luogo, un'analisi "dal produttore al consumatore" (in gergo, *from cradle to grave*) dovrebbe essere inclusa per valutare le emissioni "grigie" (o *embodied*) ossia legate alla costruzione, manutenzione e dismissione dell'impianto stesso. Inoltre, l'approccio considerato omette il calcolo del quantitativo di CO₂ derivante dai processi di logistica e da tutte le operazioni che precedono le attività descritte in questo studio. Infine, occorre considerare l'incertezza associata alla stabilità a lungo termine del Carbonio contenuto nel biochar e alle potenziali emissioni fuggitive di altri gas serra (CH₄, N₂O) di cui non si è tenuto conto.

Per normalizzare il vantaggio stimato in rapporto alla produzione attesa di Idrogeno, è stata individuata la massa specifica di CO₂ equivalente risparmiata, che ammonta a circa un chilogrammo per ogni Nm³ di H₂ prodotto, con un valore massimo ottenibile di 1.18 (Tab. 3.10), risultante dalla simulazione dell'impiego dei sarmenti di vite. Nonostante le semplificazioni adottate, le stime di primo ordine prodotte da quest'analisi risultano allineate a quanto riportato in letteratura da studi comparativi più dettagliati sulle filiere di produzione di Idrogeno come quella in esame. A titolo esemplificativo, il rapporto *Biomass Gasification for Hydrogen Production*, pubblicato nel febbraio 2025 dall'International Energy Agency (IEA), documenta un beneficio atteso per la filiera in oggetto compreso tra -15 e -22 kg di CO₂ equivalente per ogni chilogrammo di Idrogeno prodotto, ossia circa **1,4 ÷ 2 kg di CO₂eq per Nm³ di gas**⁵¹. Il risultato ottenuto, volutamente conservativo, si colloca lievemente al di sotto di tali valori, confermando la coerenza e la validità del metodo adottato.

3.4 Analisi economica

La valutazione economica di una filiera complessa come quella in oggetto necessiterebbe di un'analisi dettagliata che consideri tutte le voci di costo associate alla realizzazione, all'acquisto e alla manutenzione dei singoli componenti d'impianto. Data la natura innovativa e la configurazione teorica individuata per la filiera descritta, una stima puntuale richiederebbe la conoscenza di molti fattori di costo specifici oltre che di preventivi dettagliati da parte dei fornitori. Nonostante inizialmente si fosse tentato di integrare dati specifici per le macchine da fonti commerciali e valori da letteratura per le voci di spesa incognite, si è scartato tale approccio poiché valutato potenzialmente incompleto. Si è scelto dunque di adottare una metodologia d'analisi consolidata in ingegneria di processo per stime preliminari di natura economica, basata sull'adattamento e lo "*scaling*" dei dati di costo di un impianto di riferimento documentato in letteratura scientifica. Tale scelta permette di considerare, seppure al netto dell'errore associato allo *scaling*, tutti i fattori che compongono le spese d'impianto, valutati in modo dettagliato dalla fonte di riferimento. La difficoltà principale nell'adottare tale approccio consiste nell'individuazione di analisi relative a filiere di taglia simile a quella dell'impianto d'interesse. Se le dimensioni di

riferimento si discostano eccessivamente da quelle considerate, le valutazioni economiche scalate risultano meno affidabili. Dunque, per minimizzare l'inevitabile errore associato al processo di *scaling*, si è considerato lo studio prodotto da Lv et al.⁵², ritenuto idoneo allo scopo di quest'analisi in quanto relativo a un impianto di produzione di idrogeno da syngas biogenico configurato in modo molto simile a quello di cui si simula l'impiego nel presente lavoro. L'indagine riportata nella pubblicazione considerata fa infatti riferimento ad una filiera in grado di sintetizzare **240 Nm³/h di Idrogeno**, con una capacità di trattamento di **266.7 kg/h di biomassa**. L'impianto oggetto di questo studio è caratterizzato (individuando i casi "A" e "C" come riferimento) da dimensioni molto simili, trattando **200 kg/h di biomassa** per una produzione oraria di **88 Nm³ di Idrogeno** (scenario "C"). Occorre considerare che, seppur vi siano diversi punti di contatto tra la filiera considerata e l'impianto analizzato dallo studio di riferimento, l'allineamento tra i due sistemi è soggetto alle seguenti limitazioni:

1. la natura dei pretrattamenti adottati e le relative macchine impiegate non vengono specificati nell'analisi considerata;
2. l'impianto di riferimento non dispone dell'unità PSA per la rimozione dell'Azoto e non considera l'impiego di un reattore apposito per lo *steam reforming*, includendo un solo stadio di *water-gas shift*.

Per tenere conto di tali divergenze verrà considerata una percentuale aggiuntiva e prudenziale nei costi d'impianto, che simuli l'incremento della spesa complessiva associato all'acquisto dei sistemi mancanti.

Stima delle spese in conto capitale (CAPEX)

Il costo d'investimento di un sistema tecnologico non varia linearmente con la sua dimensione, ma segue una relazione esponenziale nota come **legge di potenza** (o *six-tenths rule*), ampiamente impiegata in letteratura per analisi economiche d'impianto. Essa permette di stimare il costo di un impianto B conoscendo la taglia ed il costo di un impianto A di diverso tipo. L'equazione che descrive tale legge è la seguente:

$$\text{Costo}_B = \text{Costo}_A \times \left(\frac{\text{Taglia}_B}{\text{Taglia}_A} \right)^n \quad (3.2)$$

Dove:

- **Costo_A** e **Costo_B** sono i costi di investimento degli impianti considerati.
- **Taglia_A** e **Taglia_B** sono le rispettive capacità produttive (266.7 kg/h e 200 kg/h).
- **n** è l'**esponente di scala**, un fattore empirico che dipende dal tipo di impianto. Per impianti di conversione termochimica un valore comunemente accettato per stime preliminari è **n = 0.6**.

Al fine di correlare i costi tra le due filiere, si utilizza dunque un fattore di scala basato sulla capacità di processo (266.7 kg/h vs 200 kg/h). L'approccio adottato prevede quindi di applicare la legge succitata al costo di investimento totale (CAPEX) dell'impianto di riferimento, al fine di stimare il CAPEX della filiera simulata. Il punto di partenza per tale

Tabella 3.11: Decomposizione del CAPEX dell'impianto di riferimento (Lv et al.⁵²)

Voce di costo	Costo (in migliaia di RMB)
Gassificatore e reattore di <i>water-gas shift</i>	300
Sistemi di pulizia del gas	50
Unità PSA per la produzione di Ossigeno	800
Unità PSA per la purificazione dell'Idrogeno	1200
Costi di costruzione	200
CAPEX tot. di riferimento	2550

calcolo è l'analisi dei costi di investimento della filiera descritta nello studio di Lv et al.⁵². I dati riportati in Tab. 3.11 riassumono i costi capitali delle principali sezioni dell'impianto di riferimento, originariamente espressi in Renminbi Cinese (RMB) dell'anno 2007.

Applicando dunque la legge di potenza al costo totale di 2,55 milioni di yuan cinesi, si ottiene:

$$\text{CAPEX}_{\text{stimato}} = 2,550,000 \text{ RMB} \times \left(\frac{200.0}{266.7}\right)^{0.6} \approx 2,148,000 \text{ RMB}$$

Il valore ottenuto, di circa **2.15 milioni di RMB** (valuta 2007), rappresenta il costo di investimento scalato per un impianto con una capacità di trattamento di 200 kg/h di biomassa. A tale cifra occorre sommare la spesa associata alle componenti non incluse e l'incremento dei costi associati all'aggiornamento della valuta all'anno corrente. Per rendere significativa la stima ottenuta nel contesto attuale è infatti indispensabile aggiornarla in funzione dell'inflazione del settore industriale. Per l'attualizzazione dei costi d'impianti di conversione termochimica viene comunemente impiegato il **Chemical Engineering Plant Cost Index (CEPCI)**, indice che traccia l'evoluzione delle spese di costruzione e dei prezzi delle apparecchiature nel tempo. La formula per l'aggiornamento è:

$$\text{Costo attuale} = \text{Costo storico} \times \left(\frac{\text{CEPCI attuale}}{\text{CEPCI storico}}\right) \quad (3.3)$$

Per questa analisi si sono considerati i seguenti valori dell'indice:

- Indice CEPCI storico (media 2007): 525.4⁵³
- Indice CEPCI attuale: stima di marzo 2025, circa 800⁵⁴

Per convertire dunque le voci di costo dalla valuta cinese a quella europea (EUR) si è considerato il tasso di cambio medio degli ultimi dieci anni, pari a 7.59 RMB/EUR.⁵⁵ Il processo di calcolo completo (scaling, aggiornamento e conversione), riassunto in Tab. 3.12, viene dunque applicato alle voci di costo pertinenti per ottenere la stima finale del CAPEX. Per tener conto dell'eventuale spesa associata all'acquisto di apparecchiature mancanti si è considerato un onere aggiuntivo e prudenziale pari al 50% del totale. E' stato inoltre mantenuto l'importo riportato nell'analisi originale per il sistema PSA di produzione di Ossigeno, ipotizzando che il costo di questo possa emulare la spesa associata all'unità per la rimozione dell'Azoto, non presente nell'indagine di riferimento.

Tabella 3.12: Stima finale dei costi d'investimento (CAPEX)

Voce di costo	Costo imp. di riferimento (migliaia di RMB, 2007)	Costo imp. in esame (migliaia di EUR, 2025)
Gassificatore e reattore WGS	300	51
Sistemi di pulizia del gas	50	8
Sistemi PSA (N ₂ e CO ₂)	2000	338
Costi di costruzione	200	34
<i>Subtotale</i>	<i>2550</i>	<i>431</i>
Imprevisti e costi aggiuntivi (50%)	1275	216
CAPEX tot. stimato	3825	647

Stima delle spese operative (OPEX)

Oltre al costo di investimento iniziale (CAPEX), stimato a circa 650 mila euro, la sostenibilità economica di un impianto è determinata sulla base dei costi operativi (OPEX), ovvero le spese necessarie per la gestione e per le attività di manutenzione dello stesso. Per la stima di queste si è tentato inizialmente di adattare le misure fornite dallo studio di riferimento al caso in esame. Nello specifico, l'indagine di Lv et al.⁵², considera in tale bilancio il costo del lavoro, le spese per l'acquisto della biomassa e dell'energia, i materiali di consumo (catalizzatori), la manutenzione e le spese generali. Nel tentativo di allineare tali stime senza introdurre alcun adattamento si è ottenuto inizialmente un OPEX pari ad un terzo del costo d'investimento iniziale, senza considerare le spese relative all'acquisto dell'energia, della biomassa e dei catalizzatori riportate dall'analisi di riferimento. Il risultato rilevato è certamente irrealistico se si considera che la maggior parte delle stime presenti nella letteratura scientifica riporta valori tra il 3 ed il 6% per questo tipo di impianti.^{56,57} La principale fonte di scostamento tra queste e le quantità individuate da Lv et al.⁵² è da attribuirsi al calcolo del costo del lavoro, stimato pari al 10% del CAPEX. È invece ben documentato in letteratura l'impatto dell'onere associato all'acquisto dei **catalizzatori** per gli stadi di upgrading, la cui vita utile influenza in larga parte l'entità della spesa e la fattibilità dell'intera filiera.⁵² L'indagine considerata stima questa voce di costo a 50 RMB per chilogrammo di materiale, pari a circa 7 €/kg. La spesa legata a tali prodotti chimici è difficilmente stimabile a priori in quanto dipendente da molti fattori, tra cui principalmente la tipologia e le prestazioni del catalizzatore scelto. Sulla base di tali considerazioni si è scelto di adottare per la stima degli **OPEX** un valore cautelativo superiore a quello massimo riportato dalla letteratura e pari al 10% del CAPEX calcolato. A questo si è ipotizzato di sommare, a favore di sicurezza, una spesa annua associata all'acquisto dei catalizzatori pari ad un ulteriore 10%, portando gli **OPEX complessivi al 20%** del costo d'investimento. La frazione individuata per i catalizzatori è considerabile cautelativa: impianti industriali di produzione di Idrogeno su larga scala da cento tonnellate al giorno riportano l'impiego di circa 25 tonnellate di catalizzatori a base di **Nickel**, con una vita utile stimata di 4 anni.⁵⁸ Tale misura, corrispondente ad una quantità specifica di 0.25 chilogrammi per ogni unità di Idrogeno prodotta al giorno, non può essere direttamente applicata agli stadi di *upgrading* del syngas, per i quali si rileva un consumo molto più elevato, causato dalla differente composizione del gas trattato. Lo studio di riferimento riporta un valore medio di vita utile di questi di circa 150 ore⁵², che implicherebbe la sostituzione del materiale con una frequenza di 50 volte all'interno delle 7500 ore di funzionamento annue ipotizzate. In

assenza di stime specifiche si può pensare di scalare la quantità misurata per un impianto di **reforming** industriale alla frequenza individuata. Con una produzione stimata di 163 kg di Idrogeno al giorno, l'impianto simulato in quest'analisi necessiterebbe di circa 2040 chilogrammi di catalizzatori all'anno. Ad un prezzo prudenziale di 20 €/kg si otterrebbe un costo annuo di 40800 €, ossia poco più del 7% del CAPEX calcolato. La percentuale aggiuntiva del 10 % considerata per tale spesa si rivela dunque plausibile e decisamente conservativa. Dalle quantità ipotizzate, riassunte in Tab. 3.13, si ottiene un OPEX totale di 130 mila euro per ogni anno di esercizio.

Tabella 3.13: Stima dei costi operativi (OPEX) annuali

Voce	Valore	Unità
<i>Riferimento base:</i>		
TOT CAPEX	650,000	€
<i>Componenti OPEX:</i>		
OPEX (OP&MA)	10	% del CAPEX
	65,000	€/anno
OPEX (Catalizzatori)	10	% del CAPEX
	65,000	€/anno
Tot. OPEX stimato	130,000	€/anno

Valutata dunque una stima plausibile e cautelativa di CAPEX e OPEX e nota la produzione annua attesa di Idrogeno, si è proceduto all'analisi del prezzo di vendita del gas necessario per ripagare l'investimento (*break-even price*), considerando un payback time massimo di dieci anni. A tal scopo si è valutato il **Valore Attuale Netto (VAN)**, grandezza che "sconta" i flussi di cassa futuri al loro valore odierno tramite un **tasso di sconto (i)** che rappresenta il rendimento minimo richiesto dall'investitore. Per questa analisi si è scelto un valore dell'8%, comune per progetti di questo tipo.⁵⁹ Indicando con t l'anno considerato, il VAN si calcola come:

$$VAN = \sum_{t=1}^n \frac{\text{Ricavi annui}(t) - \text{OPEX annui}(t)}{(1+i)^t} - \text{CAPEX} = \quad (3.4)$$

$$PVAF \cdot [\text{Ricavi annui}(t) - \text{OPEX annui}] - \text{CAPEX} \quad (3.5)$$

dove il *Present Value Factor* (PVAF) rappresenta il prezzo che porta una rendita costante di 1 euro all'anno per 10 anni al tasso di sconto dell'8%.

Per trovare dunque il prezzo di vendita necessario a garantire un ritorno dell'investimento in un periodo n (*payback time*), si impone la condizione di VAN nullo e si risolve rispetto al prezzo, nota la produzione annua di Idrogeno di 59,471 kg calcolata per lo scenario "C". Considerando come caso limite un ritorno dell'investimento in **10 anni**, il prezzo di vendita richiesto si ottiene sviluppando l'equazione del VAN come segue:

$$PVAF = \sum_{t=1}^n \frac{1}{(1+i)^t} = \frac{1 - (1+i)^{-n}}{i}$$

Per $n = 10$ anni e $i = 8\% = 0.08$:

$$\frac{1 - (1 + 0.08)^{-10}}{0.08} = \frac{1 - 0.4632}{0.08} = \frac{0.5368}{0.08} \approx 6.7101$$

Esprimendo i ricavi come il prodotto tra la quantità stimata di Idrogeno producibile in chilogrammi ed il prezzo di vendita del gas in €/kg, e imponendo la condizione di VAN nullo si ottiene:

$$0 = -\text{CAPEX} + \text{PVA} \cdot [(\text{Prod. annua di H}_2 \cdot \text{Prezzo H}_2) - \text{OPEX}]$$

Sostituendo i valori noti e risolvendo rispetto al prezzo:

$$\text{Prezzo di vendita H}_2 = \frac{650000 + 130000 \cdot 6,7101}{59471 \cdot 6,7101} \approx \boxed{3,81 \text{ €/kg}}$$

La cifra così individuata rappresenta il prezzo di vendita dell'Idrogeno che consente l'ammortamento dell'investimento iniziale in dieci anni. Tale valore si colloca nella fascia alta dell'attuale intervallo di prezzo definito dal mercato europeo per l'Idrogeno verde, posizionandosi come una cifra strategica ma non ancora pienamente competitiva. A titolo di confronto, analisi specialistiche come quelle condotte da IEA Bioenergy indicano che il costo di produzione dell'Idrogeno rinnovabile da biomasse può raggiungere un valore minimo di 2,70 €/kg.⁶⁰ Questo dato stabilisce un importante punto di riferimento per la competitività delle diverse filiere produttive e sottolinea il potenziale delle biomasse nella riduzione dei costi di produzione. In tale contesto, risulta particolarmente significativo il tetto massimo (*ceiling price*) di **4,50 €/kg** fissato dalla Commissione Europea nell'ambito della prima asta pilota del "European Hydrogen Bank" a fine 2023.⁶¹ Tale soglia rappresenta il massimo incentivo offerto per stimolare la produzione interna e colmare il divario di costo con le alternative fossili. La definizione di questo limite da parte delle istituzioni europee conferma che un costo di produzione prossimo ai 4,00 €/kg è considerato un obiettivo realistico e strategico per consolidare il nascente mercato continentale dell'Idrogeno.

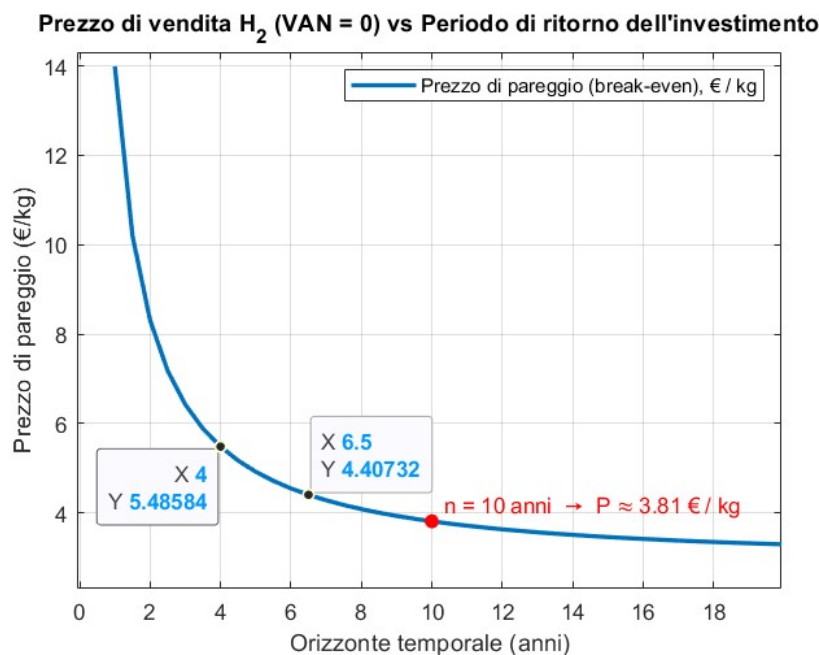


Figura 3.12: Andamento del prezzo di pareggio dell'Idrogeno (VAN = 0) in funzione del tempo di ritorno dell'investimento.

Il Grafico 3.12 illustra l'andamento del prezzo di pareggio dell'Idrogeno in funzione dell'orizzonte temporale di ammortamento. Per periodi brevi (< 4 anni) è richiesto un prezzo di vendita relativamente elevato (> 5 €/kg). Considerando invece un orizzonte temporale di poco superiore ai sei anni, il costo stimato di pareggio risulta competitivo poiché inferiore al tetto di 4,50 €/kg fissato dalla Commissione Europea. I risultati ottenuti evidenziano dunque come la sostenibilità economica del progetto sia fortemente sensibile alla durata considerata per il rientro dell'investimento.

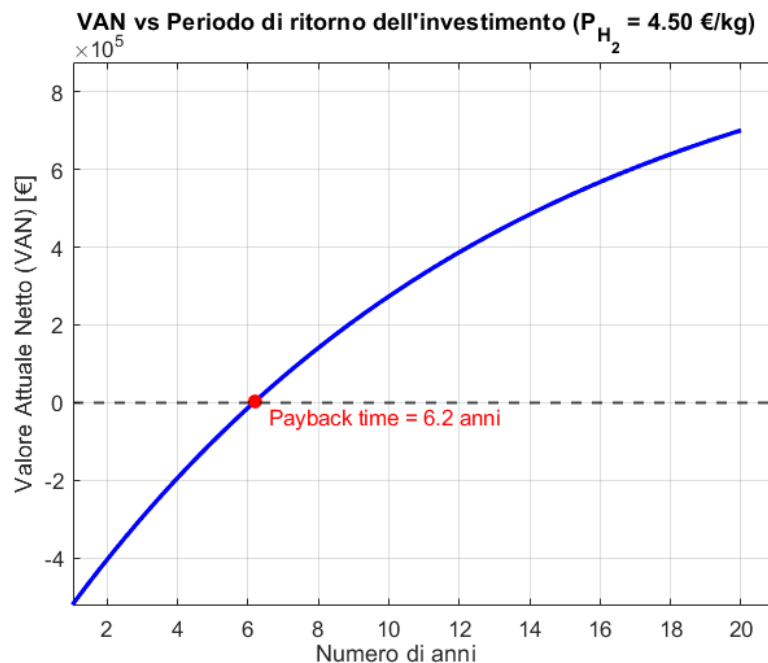


Figura 3.13: Andamento del VAN al variare del periodo di ritorno dell'investimento, per un prezzo di vendita fisso di 4,50 €/kg.

Per valutare il potenziale guadagno ricavabile assumendo un prezzo di vendita fisso di **4,50 €/kg**, si può diagrammare l'andamento del VAN in funzione del periodo di ritorno dell'investimento. Il Grafico 3.13 dimostra quanto discusso in precedenza: in questo scenario strategico, il punto di pareggio ($\text{VAN} = 0$) si raggiunge a poco più di **6 anni** dalla realizzazione della filiera. I dati misurati in questa fase riguardano la simulazione dello scenario di massima produzione di Idrogeno (caso "C"), con una massa producibile attesa di 59,471 kg. I risultati ottenuti simulando la valorizzazione dei soli **sarmenti di vite** sono altrettanto promettenti: a fronte di una generazione stimata di 59,059 kg di H_2 si pareggerebbero le spese a dieci anni dall'investimento con la vendita dell'Idrogeno a 3.84 €/kg, prezzo superiore del solo 7% rispetto a quello rilevato per il caso precedente. Al contrario, l'impiego dei **raspi d'uva** nell'impianto da 200 kg/h simulato, si è confermato, come previsto, infruttuoso, richiedendo il commercio del gas ad un prezzo di 40.5 €/kg per lo scenario "B" e di 14.8 €/kg per lo scenario "D". Tali risultati sottolineano la necessità, nell'ipotesi di utilizzo energetico di tali sottoprodotti, di integrare l'autogenerazione interna di corrente con una quota esterna prelevata dalla rete, indispensabile per rendere remunerativa l'attività nell'arco temporale considerato.

3.5 Conclusioni

Gli esiti di questo studio dimostrano con chiarezza la validità tecnica e la spiccata sostenibilità della filiera di valorizzazione dei residui vitivinicoli. Il processo integrato di gassificazione e upgrading del syngas biogenico si conferma una tecnologia efficace nella trasformazione di scarti agricoli in un vettore energetico pulito come l'Idrogeno e in un co-prodotto fruibile come il biochar. L'analisi comparativa tra gli scenari operativi ha evidenziato come l'utilizzo dei sarmenti di vite, con o senza l'aggiunta dei raspi d'uva, si confermi una valida strategia di valorizzazione, offrendo un buon compromesso tra resa specifica di produzione ed autoconsumo energetico.

Il principale punto di forza del sistema risiede nel suo duplice vantaggio ambientale ed economico, che lo qualifica come un modello esemplare di economia circolare. Dal punto di vista ambientale, il processo si dimostra non solo a Carbonio neutro, ma in grado di produrre un abbattimento netto di CO₂ dell'ordine delle centinaia di tonnellate all'anno. Questo contributo attivo alla decarbonizzazione è affiancato da una solida sostenibilità finanziaria. L'analisi economica ha infatti quantificato tale potenziale, dimostrando che un prezzo di vendita di inferiore ai 4 €/kg consente l'ammortamento completo dell'investimento in un orizzonte decennale. Inoltre, nello scenario di adozione del prezzo limite di 4,50 €/kg, in linea con gli incentivi europei, **il tempo di ritorno dell'investimento si ridurrebbe a soli sei anni**, confermando non solo l'autosufficienza ma anche una notevole capacità di profitto del sistema.

In definitiva, la valorizzazione dei sottoprodotti dell'attività vitivinicola non rappresenta solo una soluzione per la gestione di un rifiuto, ma un'opportunità concreta per creare valore aggiunto, come dimostrato dalla sua comprovata redditività, produrre energia rinnovabile a livello locale e contribuire in modo significativo agli obiettivi della transizione energetica.

Ringraziamenti

Desidero esprimere la mia più sincera gratitudine al Professor Simone Pedrazzi, Relatore di questa tesi, per avermi concesso l'opportunità di intraprendere questo stimolante progetto di ricerca. La sua costante disponibilità, unita a una guida paziente e umana, è stata un punto di riferimento fondamentale che ha arricchito il mio percorso e reso possibile la realizzazione di questo elaborato. Un sentito ringraziamento è rivolto anche alla Dottorssa Sophie Gueguen, Correlatrice di questo progetto, il cui contributo competente e generoso si è rivelato prezioso per la realizzazione del presente lavoro.

Desidero inoltre ringraziare tutti i professori che ho avuto il privilegio di incontrare in questi due anni, per avermi trasmesso le conoscenze che ho adesso e per avermi dato l'opportunità di appassionarmi alle discipline di questo campo.

Grazie a i miei compagni di corso, con i quali ho condiviso esperienze di gioia, svago e difficoltà. Grazie anche a tutti i miei amici, vicini e lontani, e in particolare ad Alessandro e Daniele, con cui ho vissuto momenti pieni di allegria fin dai primi giorni a Modena.

Dedico inoltre questo traguardo a me e alla mia preziosa famiglia. Al mio compagno di giochi, Riccardo. Spero di essere sempre la tua spalla come tu sei la mia. A Papà, grazie per avermi guardato, in ogni momento, con negli occhi l'orgoglio di chi crede in me. A Mamma, al tuo sostegno incondizionato e all'abbraccio stretto che mi hai dato quando ne ho avuto più bisogno. Allo zio Roger, grazie per essere un amico e una guida silenziosa, sempre presente anche da lontano. A te, nonna, che mi guardi col sorriso più bello.

Bibliografia

- [1] International Energy Agency. Global energy review 2025. Technical report, IEA, 2025. URL <https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2025>.
- [2] Intergovernmental Panel on Climate Change. Climate change 2023: Synthesis report. contribution of working groups i, ii and iii to the sixth assessment report of the intergovernmental panel on climate change. Technical report, IPCC, 2023.
- [3] NOAA Global Monitoring Laboratory. Trends in Atmospheric Carbon Dioxide (CO₂). <https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/>, May 2025.
- [4] World Meteorological Organization. State of the global climate 2024, wmo-no. 1368. Technical report, WMO, 2025.
- [5] International Energy Agency. *World Energy Outlook 2024*. International Energy Agency, 2024.
- [6] United Nations. United nations framework convention on climate change, 1992. Pubblicato online.
- [7] International Renewable Energy Agency. World energy transitions outlook 2024: Towards the global stocktake. Technical report, IRENA, 2024.
- [8] IEA Bioenergy. Task 33: Gasification of biomass and waste - mission and vision, 2024.
- [9] L. Emami-Taba, M.F. Irfan, W.M.A. Wan Daud, and M.H. Chakrabarti. Fuel blending effects on the co-gasification of coal and biomass – a review. *Biomass and Bioenergy*, 57:249–263, 2013. doi: 10.1016/j.biombioe.2013.02.043.
- [10] A. Valente, D. Iribarren, and J. Dufour. Life cycle sustainability assessment of hydrogen from biomass gasification: A comparison with conventional hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 2019. doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.01.105.
- [11] P. Basu and P. Kaushal. *Biomass Gasification, Pyrolysis, and Torrefaction: Practical Design, Theory, and Climate Change Mitigation*. Elsevier, 2023.
- [12] F. Trifirò et al. Pirogassificazione di biomasse per produrre energia. *La Chimica e l'Industria*, 103(4):52, 2021. doi: 10.17374/CI.2021.103.4.52.
- [13] Prof. Ing. Simone Pedrazzi. Diapositive del corso di sostenibilità energetica e fonti rinnovabili, 2024.

- [14] S.K. Sansaniwal, K. Pal, M.A. Rosen, and S.K. Tyagi. Recent advances in the development of biomass gasification technology: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 72:363–384, 2017. doi: 10.1016/j.rser.2017.01.038.
- [15] T. Sarnari. I numeri del settore vino italiano: 2023. ismea - aprile 2024, Aprile 2024. URL https://www.ismeamercati.it/flex/files/1/8/d/D.27ba040513ab5d8cb1c6/SchedaVino_2024_Aprile_2024.pdf. Visitato il 16/05/2025.
- [16] Allegato 3 - report finale sulla quantificazione e caratterizzazione chimico-fisica degli scarti lignocellulosici della filiera viti-vinicola e loro attuale logistica, valorizzazione e smaltimento. Technical report, PIANO NAZIONALE DI RIPRESA E RESILIENZA (PNRR) Missione 4 - Componente 2 - Investimento 13, 2022. Pubblicato online.
- [17] I. D’Agata. *Native Wine Grapes of Italy*. University of California Press, 2014.
- [18] E. Qama. *Valorizzazione Degli Scarti Dell’industria Vitivinicola*. PhD thesis, Università Politecnica delle Marche, 2023.
- [19] V.C. Niculescu and R.E. Ionete. An overview on management and valorisation of winery wastes. *Applied Sciences*, 13(8):5063, 2023. doi: 10.3390/APP13085063.
- [20] L. Pari et al. Current and innovative technologies for pruning harvesting: A review. *Biomass and Bioenergy*, 107:398–410, 2017.
- [21] V. Alfano. *Valorizzazione di biomasse residuali del settore agricolo*. PhD thesis, Università degli studi della Tuscia, 2020.
- [22] Cippatore per biomasse forestali - bioenergie - agronotizie. URL <https://agronotizie.imagelinenetwork.com/bio-energie-rinnovabili/2022/09/23/1-efficienza-energetica-del-cippatore-per-biomasse-forestali/77045>. Visitato il 19/05/2025.
- [23] A. Saorin. *Studio di fattibilità di due filiere per la valorizzazione energetica dei sarmenti di vite*. PhD thesis, Università di Padova, 2013. Pubblicato online.
- [24] D. Wilczyński et al. Energy consumption of the biomass cutting process preceding the biofuel production. *Biosystems Engineering*, 237:142–156, 2024.
- [25] M. Yiğit, M. Çanakcı, and D. Karayel. Empirical modelling of power requirements in olive pruning residue shredding: Effects of varying moisture content and rotary speeds. *Agronomy*, 14(7):1455, 2024.
- [26] P. Tanger, J.L. Field, C.E. Jahn, M.W. DeFoort, and J.E. Leach. Biomass for thermochemical conversion: Targets and challenges. *Frontiers in Plant Science*, 4:218, 2013. doi: 10.3389/FPLS.2013.00218.
- [27] Proximate analysis - an overview | sciencedirect topics. URL <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/proximate-analysis>. Visitato il 22/05/2025.

- [28] M. Puglia, S. Pedrazzi, G. Allesina, N. Morselli, and P. Tartarini. Vine prunings biomass as fuel in wood stoves for thermal power production. *INTERNATIONAL JOURNAL OF HEAT AND TECHNOLOGY*, 35(Special Issue 1):S96–S101, 2018. doi: 10.18280/IJHT.35SP0113.
- [29] J.V. García-Pérez, J.A. Carcel, M.A. García-Alvarado, and A. Mulet. Simulation of grape stalk deep-bed drying. *Journal of Food Engineering*, 90(2):308–314, 2009. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2008.07.002.
- [30] M. Abderrahman, B. Abdelaziz, and O. Abdelkader. Thermal performances and kinetics analyses of greenhouse hybrid drying of two-phase olive pomace: Effect of thin layer thickness. *Renewable Energy*, 199:407–418, 2022.
- [31] Z. Erbay and F. Icier. A review of thin layer drying of foods: theory, modeling, and experimental results. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 50(5):441–464, 2010.
- [32] M. Ståhl, K. Granström, J. Berghel, and R. Renström. Industrial processes for biomass drying and their effects on the quality properties of wood pellets. *Biomass and Bioenergy*, 27(6):621–628, 2004. doi: 10.1016/j.biombioe.2003.08.019.
- [33] S.K. Nielsen, M. Mandø, and A.B. Rosenørn. Review of die design and process parameters in the biomass pelleting process. *Powder Technology*, 364:971–985, 2020. doi: 10.1016/j.powtec.2019.10.051.
- [34] P70, una pellettatrice versatile. URL <https://www.mondomacchina.it/it/p70-una-pellettatrice-versatile-c3273>. Mondomacchina.it.
- [35] A. Kushwah, T.R. Reina, and M. Short. Modelling approaches for biomass gasifiers: A comprehensive overview. *Science of The Total Environment*, 834:155243, 2022. doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.155243.
- [36] J.J. Middelburg. The gibbs free energy. In *Thermodynamics for Geochemists*, pages 35–46. Springer, 2024. doi: 10.1007/978-3-031-53407-2_4.
- [37] S. Jarungthammachote and A. Dutta. Thermodynamic equilibrium model and second law analysis of a downdraft waste gasifier. *Energy*, 32(9):1660–1669, 2007. ISSN 0360-5442. doi: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2007.01.010>. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544207000199>.
- [38] G. Luddeni. *Calibrazione e Ottimizzazione Su Base Sperimentale Di Un Modello Matematico 0-D in Python Di Gassificatori Downdraft*. PhD thesis, Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia, 2014.
- [39] N.S. Barman, S. Ghosh, and S. De. Gasification of biomass in a fixed bed downdraft gasifier – a realistic model including tar. *Bioresource Technology*, 107:505–511, 2012. doi: 10.1016/j.biortech.2011.12.124.
- [40] D. Cvetinović, A. Erić, N. Milutinović, N. Petrov, J. Anđelković, and V. Bakić. Thermodynamic equilibrium modeling of biomass gasification: Effects of operating conditions on gasifier performance. *Journal of King Saud University - Science*, 36(9):103370, 2024. doi: 10.1016/j.jksus.2024.103370.

- [41] Filomena Pinto and Paula et al. Costa. Analysis of bio-h₂ production routes from biomass gasification. *Chemical Engineering Transactions*, 99:19–24, 5 2023. ISSN 2283-9216. doi: 10.3303/CET2399004. URL <https://www.cetjournal.it/index.php/cet/article/view/CET2399004>.
- [42] K. Liu, C. Song, and V. Subramani. *Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies*. John Wiley & Sons, 2009. doi: 10.1002/9780470561256.
- [43] M. Voldsund, K. Jordal, and R. Anantharaman. Hydrogen production with co₂ capture. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(9):4969–4992, 2016. doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.01.009.
- [44] K. Hou and R. Hughes. The kinetics of methane steam reforming over a ni-al₂o₃ catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 82(1-3):311–328, 2001. doi: 10.1016/S1385-8947(00)00367-3.
- [45] G. Bang, D.K. Moon, J.H. Kang, Y.J. Han, K.M. Kim, and C.H. Lee. High-purity hydrogen production via a water-gas-shift reaction in a palladium-copper catalytic membrane reactor integrated with pressure swing adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 411:128473, 2021. doi: 10.1016/j.cej.2021.128473.
- [46] R. Augelletti, M. Conti, and M.C. Annesini. Pressure swing adsorption for biogas upgrading. a new process configuration for the separation of biomethane and carbon dioxide. *Journal of Cleaner Production*, 140:1390–1398, 2017. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.10.013>.
- [47] S. Cavenati, C.A. Grande, and A.E. Rodrigues. Adsorption equilibrium of methane, carbon dioxide, and nitrogen on zeolite 13x at high pressures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 49(4):1095–1101, 2004. doi: 10.1021/JE0498917.
- [48] E. Khoramzadeh, M. Mofarahi, K. Chung, and C.H. Lee. Equilibrium adsorption and kinetic study of co₂ and n₂ on synthesized carbon black–zeolite composite. *Separation and Purification Technology*, 280:119917, 2022. doi: 10.1016/j.seppur.2021.119917.
- [49] P. Brea, J.A. Delgado, V.I. Águeda, P. Gutiérrez, and M.A. Uguina. Multicomponent adsorption of h₂, ch₄, co and co₂ in zeolites nax, cax and mgx. evaluation of performance in psa cycles for hydrogen purification. *Microporous and Mesoporous Materials*, 286:187–198, 2019. doi: 10.1016/j.micromeso.2019.05.021.
- [50] Gassificatori per biomassa reset. URL <https://www.reset-energy.com/syngasmart/>.
- [51] J. Lundgren, B. Vreugdenhil, Y. Ganjkhanlou, and R. Baldwin. *Biomass gasification for hydrogen production*. IEA Bioenergy, 2025. ISBN 979-12-80907-56-1.
- [52] Pengmei Lv, Chuangzhi Wu, Longlong Ma, and Zhenhong Yuan. A study on the economic efficiency of hydrogen production from biomass residues in china. *Renewable Energy*, 33(8):1874–1879, 2008. ISSN 0960-1481. doi: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2007.11.002>. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148107003370>.

- [53] The University of Manchester. Chemical engineering plant cost index (cepci). <https://www.training.itservices.manchester.ac.uk/public/gced/CEPCI.html?reactors/CEPCI/index.html>, n.d. n.d.
- [54] Scott Jenkins. 2025 CEPCI updates: March (prelim.) and February (final). *Chemical Engineering Online*, May 2025. URL <https://www.chemengonline.com/2025-cepci-updates-march-prelim-and-february-final/>.
- [55] European Central Bank. Euro–chinese yuan (cny) reference exchange rate. https://www.ecb.europa.eu/stats/policy_and_exchange_rates/euro_reference_exchange_rates/html/eurofxref-graph-cny.en.html, June 2025.
- [56] Gonçalo Lourinho, Octávio Alves, Bruno Garcia, Bruna Rijo, Paulo Brito, and Catarina Nobre. Costs of gasification technologies for energy and fuel production: Overview, analysis, and numerical estimation. *Recycling*, 8(3), 2023. ISSN 2313-4321. doi: 10.3390/recycling8030049. URL <https://www.mdpi.com/2313-4321/8/3/49>.
- [57] Global CCS Institute. Renewable energy technologies: Cost analysis series. volume1 – hydropower. Technical Report 138178, Global CCS Institute, 2025. URL <https://www.globalccsinstitute.com/archive/hub/publications/138178/hydropower.pdf>.
- [58] K Eyalarasan, Melake Daniel Tesfamariam, Hagos Meleake, and Aineta Gebreyonas. Design of process plant for producing hydrogen from steam reforming of natural gas. *Int. J. Eng. Res. Technol*, 2:746–754, 2013.
- [59] U.S. Energy Information Administration (EIA). Capital cost estimates for utility scale electricity generating plants. Technical report, U.S. Department of Energy, Washington, D.C., 2023. Contiene stime dei tassi di sconto e dei costi del capitale utilizzati per valutare progetti energetici.
- [60] IEA Bioenergy. Hydrogen from biomass gasification. Technical report, IEA Bioenergy, 2019. URL https://www.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/2019/01/Wasserstoffstudie_IEA-final.pdf.
- [61] European Commission. L’asta della banca europea dell’idrogeno fornisce 720 milioni di eur. Press release, European Commission, January 2024. URL https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/it/ip_24_2333.