



*P.O. Campania FSE 2007/2013 - Dottorati in azienda*

***Dipartimento di Ingegneria Industriale***

***Corso di Dottorato in Ingegneria Chimica***

***(XIV Ciclo – Nuova Serie)***

**Torrefazione a letto fluido di residui agro-industriali: caso studio dei  
residui provenienti dalla regione Campania, Italia**

**(Riassunto)**

**Supervisor**

*Prof. Michele Miccio*

**Dottorando**

*Paola Brachi*

**Comitato Scientifico**

*Ing. Giovanna Ruoppolo (IRC-CNR)*

*Dott.ssa. Letizia Magaldi (Magaldi Industrie S.r.l.)*

**Coordinatore del Corso di Dottorato**

*Prof. Paolo Ciambelli*

Questa Tesi di Dottorato si è proposta di analizzare le potenzialità di valorizzazione energetica delle principali biomasse residuali prodotte del comparto agro-industriale della regione Campania (Italia). In particolare, si è investigato sull'applicazione della tecnologia di torrefazione a letto fluido quale tecnica di pretrattamento termochimico delle biomasse per l'ottenimento di biocombustibili solidi di qualità.

Un'indagine conoscitiva preliminare ha fornito un quadro dettagliato delle tipologie e delle quantità di residui agro-industriali disponibili sul territorio regionale per essere avviati, al netto di altri potenziali usi, al recupero energetico. In particolare, la stima quantitativa dei residui è stata condotta a partire da dati ISTAT sulle produzioni agricole del territorio destinate all'industria di trasformazione a cui sono stati applicati dei coefficienti unitari di produzione scarto reperibili in letteratura per ciascuna tipologia di trasformazione. A valle dei dati e delle informazioni raccolte, i residui di lavorazione dell'industria olearia (sansa vergine) e dell'industria di trasformazione del pomodoro (bucce di pomodoro) sono stati quindi selezionati come materie prime da utilizzare nell'ambito del presente progetto di dottorato e, successivamente, sottoposti ad un'approfondita analisi chimico-fisica (i.e., analisi elementare, analisi approssimata, potere calorifico, ecc.) che ne ha evidenziato la compatibilità al recupero energetico.

Particolare attenzione è stata inoltre riservata allo studio del comportamento termico dei residui selezionati mediante termogravimetria accoppiata a spettrometria di massa (TG-MS). Tale indagine ha fornito utili informazioni sia sulla composizione qualitativa dei gas di torrefazione sia sulle cinetiche di decomposizione termica delle biomasse residuali investigate. In particolare, per entrambi i materiali, le misure termogravimetriche sono state condotte riscaldando i campioni a cinque diversi livelli di velocità (2, 5, 10, 20, 40 °C/min) da temperatura ambiente fino a circa 1000 °C sotto flusso di azoto. I dati termogravimetrici ottenuti sono stati quindi processati utilizzando l'analisi cinetica isoconversionale che ha consentito di determinare i valori dell'energia di attivazione del processo di decomposizione termica a diversi gradi di conversione del substrato solido, indipendentemente dalla conoscenza del modello cinetico (*Model Free Methods*). Nello specifico, per la sansa vergine, è stato assunto un meccanismo cinetico a singolo step a partire dal quale i parametri cinetici sono stati ricavati applicando comparativamente due diversi metodi isoconversionali di tipo integrale, ovvero il metodo lineare di Ozawa-Flynn-Wall (OFW), computazionalmente più semplice ma basato su approssimazioni di tipo matematico, e il metodo non-lineare di Vyazovkin, più rigoroso dal punto di vista matematico ma computazionalmente più complesso. I parametri cinetici ottenuti dall'applicazione del metodo approssimato di OFW sono risultati in perfetto accordo con quello ricavati dal metodo esatto di Vyazovkin. Ciò suggerisce che il metodo approssimato di OFW può essere affidabilmente utilizzato per studiare le cinetiche di decomposizione termica dei residui agro-industriali nel range di temperatura di interesse per la torrefazione. L'affidabilità dei parametri cinetici ottenuti dal metodo di OFW è stata inoltre ulteriormente verificata utilizzando gli stessi parametri per simulare due profili sperimentali di conversione isoterma registrati nel range di temperatura tipico del processo di torrefazione, ovvero rispettivamente a 250 e 300 °C, sotto flusso di azoto. Per i residui della lavorazione del pomodoro, invece, in virtù del più complesso pattern di decomposizione termica, come appunto testimoniato dalla presenza di numerosi picchi nella curva termogravimetrica differenziale (DTG), è stato assunto un meccanismo multicomponente a partire dal quale l'analisi cinetica dei dati termogravimetrici ha previsto una prima fase di deconvoluzione delle curve DTG e una fase successiva di analisi cinetica dei dati deconvoluti. La deconvoluzione delle curve DTG è stata eseguita utilizzando M-files di Matlab (cf. *ipf.m* e *peakfit.m*) che implementano algoritmi specializzati per l'ottimizzazione non lineare vincolata e che sono reperibili gratuitamente nell'area File Exchange del sito MathWorks. Diverse *peak shape functions* (i.e., funzioni matematiche di Gauss, Lorentz, Voigt, Pearson, ecc.) sono state testate nel processo di deconvoluzione. L'accordo migliore con le curve simulate è stato ottenuto utilizzando opportune combinazioni delle funzioni di Gauss e di Lorenz. L'analisi cinetica dei dati deconvoluti è stata condotta applicando il metodo isoconversionale differenziale di Friedman. L'affidabilità dei parametri cinetici ottenuti è stata successivamente verificata utilizzando gli stessi parametri per simulare un profilo di conversione non-isoterma ottenuto riscaldando il campione sotto flusso di azoto alla velocità di 60 °C/min da temperatura ambiente fino a circa 1000 °C sotto flusso di azoto. In entrambi i casi, il buon accordo riscontrato tra dati sperimentali e simulati suggerisce che i parametri cinetici ottenuti dall'analisi cinetica isoconversionale dei dati termogravimetrici consentono di effettuare previsioni affidabili sull'evoluzione del grado di conversione dei residui agro-industriali investigati quando trattati termicamente sia in condizioni dinamiche che isoterme.

Un nuovo apparato sperimentale in scala da laboratorio è stato appositamente progettato e realizzato per la conduzione delle prove di torrefazione a letto fluido. La sezione di torrefazione del sistema è rappresentata

da un reattore batch a letto fluido a riscaldamento diretto costituito da una colonna di fluidizzazione in vetro borosilicato avente un diametro interno di 100 mm e un'altezza di 750 mm. È stata inoltre prevista la presenza di una camicia esterna sottovuoto al fine di assicurare l'isolamento termico del reattore senza perdere il vantaggio della sua trasparenza. Tale soluzione ha consentito di monitorare visivamente il comportamento fluidodinamico del letto in tutto il range di temperatura di interesse per i processi di torrefazione (i.e., 200-300 °C).

Test preliminari di fluidizzazione a temperatura ambiente sono stati condotti con l'obiettivo di studiare il comportamento rispetto ai fenomeni di fluidizzazione e segregazione assiale di diverse miscele binarie sabbia/biomassa ottenute variando il tipo di sabbia utilizzato, le dimensioni della biomassa e la frazione in massa di biomassa nel letto. Tale indagine ha consentito di individuare le condizioni operative più idonee per la conduzione delle prove di torrefazione a letto fluido sui residui di lavorazione dell'industria di trasformazione del pomodoro. In particolare sabbia silicea disponibile in due diverse granulometrie (sabbia fine: 100 – 400 µm e sabbia grossa: 100 – 700 µm) è stata testata durante le prove di fluidizzazione a freddo mentre il contenuto di biomassa nella miscela è stato variato nel range 0-9 % wt. Le prestazioni migliori sia in termini di qualità della fluidizzazione che di maximum batch loading raggiungibile (i.e., massimo contenuto di biomassa nel letto oltre il quale le proprietà fluidodinamiche della miscela si deteriorano) sono state ottenute utilizzando la sabbia silicea di granulometria fine. Difficoltà pratiche riscontrate nell'ottenimento di un solido dimensionamento omogeneo a partire dai residui di lavorazione dell'industria olearia hanno portato a scartare tale residuo in quanto ritenuto non idoneo per essere trattato mediante la tecnologia di torrefazione a letto fluido.

Un'estensiva campagna sperimentale di prove di torrefazione a letto fluido è stata quindi condotta sui residui di lavorazione dell'industria di trasformazione del pomodoro con l'obiettivo di studiare l'effetto dei principali parametri del processo (i.e., la temperatura e il tempo di trattamento) sia sulle proprietà chimico-fisiche del prodotto torrefatto sia sulle prestazioni del processo in termini di resa energetica e resa in massa. Nello specifico test di torrefazione a letto fluido sono stati condotti a tre diversi livelli di temperatura (i.e., 200, 240 e 285 °C) e per tre diversi tempi di trattamento (i.e., 5, 15 e 30 min). I risultati ottenuti hanno confermato che la torrefazione è un trattamento impiegabile non solo sulle classiche biomasse legnose, ma anche su materiali agro-industriali di scarto, quali ad esempio le bucce di pomodoro, permettendo di migliorarne le proprietà chimico-fisiche di interesse per applicazioni energetiche. In particolare nelle condizioni di torrefazione più spinte investigate (i.e., 285 °C e 30 min) è stato riscontrato un incremento del potere calorifico inferiore (LHV) di circa il 20 % rispetto a quello della biomassa di partenza (LHV = 24.14 MJ/kg su base secca per le bucce di pomodoro tal quali), una riduzione del rapporto elementare O/C pari a circa il 40 % del valore iniziale (H/C = 0.4 su base secca e priva di ceneri) e una forte diminuzione dell'igroscopicità (i.e., adsorbimento di umidità fino al 55 % in meno rispetto alla biomassa tal quale), a fronte di una perdita in massa (~ 25 % su base secca e priva di ceneri) e di una perdita di energia (~ 10 %) del substrato solido relativamente ridotte.

Un numero limitato di prove di torrefazione a letto fisso è stato inoltre condotto sui residui della lavorazione del pomodoro utilizzando un reattore in scala da laboratorio che è stato appositamente progettato al fine di confrontare le prestazioni delle due configurazioni reattoristiche (i.e., letto fisso e letto fluido) nelle condizioni operative previste dalla torrefazione. Da tale confronto è emerso che la tecnologia a letto fluido in grado di assicurare un migliore controllo della temperatura di processo, un basso rischio di carbonizzazione e una migliore qualità del prodotto torrefatto, grazie anche all'effetto di volano termico legato alla presenza dell'inerte (sabbia) che agisce livellando eventuali fluttuazioni della temperatura dovute alla variabilità degli effetti termici delle reazioni di torrefazione.