



Ricerca di Sistema elettrico

## Progetto e supporto alla sperimentazione di un reattore di reforming ossidativo e di conversione del tar

B. de Caprariis, P. De Filippis, A. Petruccio, M. Scarsella, N. Verdone



## PROGETTO E SUPPORTO ALLA SPERIMENTAZIONE DI UN REATTORE DI REFORMING OSSIDATIVO E DI CONVERSIONE DEL TAR

B. de Caprariis, P. De Filippis, A. Petruzzo, M. Scarsella, N. Verdone  
(Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente, Università degli studi di Roma La Sapienza)

Settembre 2016

### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2015

Area: Generazione di energia elettrica con basse emissioni di carbonio

Progetto: Bioenergia

Obiettivo: Tecnologie avanzate di gassificazione e abbattimento del tar

Responsabile del Progetto: Vincenzo Gerardi, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno del Contratto di Ricerca "Sperimentazione, progettazione e prove su un reattore di reforming ossidativo e di conversione del tar"

Responsabile scientifico ENEA: Claudia Bassano

Responsabile scientifico Sapienza Università di Roma: Paolo De Filippis

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 GASSIFICAZIONE E SISTEMI DI ABBATTIMENTO DEL TAR .....	6
2.1 GASSIFICAZIONE.....	6
2.2 ABBATTIMENTO DEL TAR.....	7
3 PROVE SPERIMENTALI.....	10
3.1 SET-UP SPERIMENTALE .....	10
3.2 SET-UP SPERIMENTALE .....	11
4 REATTORE DI ABBATTIMENTO DEL TAR.....	14
5 SIMULAZIONI FLUIDODINAMICHE .....	15
6 CONCLUSIONI.....	17
7 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	18

## Sommario

Le attività svolte nell'ambito di questo progetto sono il proseguo delle attività degli anni precedenti e riguardano lo sviluppo di un reattore di abbattimento del tar e la sua ottimizzazione mediante prove sperimentali e simulazioni fluidodinamiche. Si è inoltre definita una procedura di avviamento del reattore sperimentale che l'ENEA intende utilizzare nell'impianto pilota di gassificazione presente presso i suoi laboratori e di esecuzione delle prove sperimentali preliminari.

I processi di gassificazione per la produzione di syngas sono tra le tecnologie più promettenti per lo sfruttamento delle biomasse. Tuttavia tali tecnologie non sono ancora del tutto mature, uno dei maggiori problemi è legato alla produzione di tar, contenuto allo stato di vapore nel syngas. Questo può condensare nelle zone dell'impianto in cui la temperatura scende al di sotto del punto di rugiada dei composti organici che lo costituiscono, provocando sporcamento ed ostruzione di apparecchiature, tubazioni, filtri, nonché danneggiamento delle turbine. Lo sviluppo di un reattore di conversione del tar in gas leggeri è quindi di fondamentale importanza per uno sfruttamento economico ottimale del syngas.

Il lavoro è diviso in due parti, nella prima sono state eseguite prove di abbattimento del tar in un reattore su scala di laboratorio, nella seconda è stato ottimizzato, con l'ausilio di simulazioni fluidodinamiche, il funzionamento del reattore sperimentale che l'ENEA intende utilizzare per la sperimentazione sull'impianto pilota di gassificazione presente presso i suoi laboratori.

Allo scopo di assicurare un abbattimento efficace del tar attraverso la sua conversione in gas leggeri, così da aumentare la qualità del gas di sintesi prodotto, sono stati testati su un reattore di conversione del tar su scala di laboratorio diversi materiali di riempimento. Tra questi, quelli che hanno dato risultati migliori sono il carbone attivo e l'allumina. Tali materiali hanno permesso di raggiungere un abbattimento maggiore del 90 %, a fronte di una ridotta disattivazione del materiale stesso. Sono stati anche testati due catalizzatori, Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ni-Co-Ce-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, che hanno mostrato buona attività nelle reazioni di conversione del tar: rispetto all'utilizzazione di materiali inerti i catalizzatori permettono, tramite le reazioni di steam reforming, di arricchire il gas in H<sub>2</sub> e CO.

Le simulazioni fluidodinamiche hanno permesso di ottimizzare le variabili operative del processo e in particolare definire la portata di aria necessaria a sostenere le reazioni endotermiche di conversione del tar.

## 1 Introduzione

La presente attività è il prosieguo delle attività degli anni precedenti, effettuate nell'ambito di un progetto sostenuto da Ministero per lo Sviluppo Economico sulla tematica generale di produzione di energia elettrica con basse emissioni di carbonio, e in particolare sullo studio di tecnologie avanzate di co-gassificazione e abbattimento del tar. L'oggetto di questa collaborazione riguarda lo sviluppo di un reattore di abbattimento del tar e la sua ottimizzazione con l'ausilio di simulazioni fluidodinamiche e prove sperimentali.

I processi di gassificazione e pirolisi per la produzione di syngas sono tra le tecnologie più promettenti per un agile utilizzo di combustibili solidi quali carboni e biomasse. Il syngas può essere utilizzato per la produzione diretta di energia elettrica, oppure essere convertito cataliticamente in prodotti chimici commercializzabili quali metanolo, dimetiletere, idrocarburi e altri prodotti. Durante il processo di gassificazione, la carica (carbone o biomassa) è convertita (in presenza di aria, ossigeno e vapore) in una miscela di gas ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) e di idrocarburi volatili a basso peso molecolare (principalmente  $\text{CH}_4$ ). Tuttavia, il prodotto gassoso ottenuto contiene alcune sostanze come particolato, composti solforati, composti azotati, metalli volatili e tar. Per tale motivo il gas prodotto dai processi di gassificazione non può essere utilizzato direttamente, ma deve essere purificato dalle sostanze che possono creare problemi all'impianto stesso e ai successivi trattamenti del syngas. La purificazione del syngas rappresenta uno degli aspetti più critici della gassificazione di carboni e biomasse.

Per eliminare o ridurre il contenuto dei coprodotti del processo presenti nel syngas e rendere utilizzabile quest'ultimo è necessaria una fase di condizionamento. Tra i coprodotti presenti nel syngas il tar è quello che crea maggiori problemi, e che quindi va eliminato. La definizione di tar non è univoca. Secondo quanto stabilito dall'IEA Gassification Task meeting, il tar è costituito da tutti i composti organici che hanno una temperatura di ebollizione superiore a quella del benzene. Tali sostanze se esposte a temperature inferiori al loro punto di rugiada possono condensare nelle successive parti dell'impianto creando problemi di ostruzioni di tubature, scambiatori di calore, filtri e turbine. Inoltre, nel tar, sono contenute anche sostanze cancerogene che devono essere rimosse allo scopo di salvaguardare la salute dell'uomo e l'ambiente.

Il tar viene prodotto dalle biomasse in elevate quantità (10-20% in peso) e di conseguenza contiene un'elevata percentuale dell'energia di partenza della biomasse. Per questo motivo è di fondamentale importanza recuperare tale energia trasformando il tar in ulteriore gas di sintesi ( $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$ ), o comunque in prodotti idrocarburici gassosi tramite processi catalitici.

Oggetto della presente attività sarà pertanto la progettazione e realizzazione di un dispositivo di abbattimento del tar di tipo autotermico, che possa essere implementato su impianti di taglia medio-piccola.

## 2 Gassificazione e sistemi di abbattimento del tar

### 2.1 Gassificazione

La gassificazione è un processo di natura termochimica per la conversione di un combustibile solido o liquido in uno gassoso, il syngas. La composizione del syngas prodotto dipenderà dalle condizioni operative utilizzate, in particolare dalla temperatura e dall'agente gassificante. Le temperature di esercizio variano in un intervallo tra gli 800 e i 1200 °C, a seconda del tipo di reattore utilizzato. Come agente gassificante si può usare aria, ossigeno, vapore o loro miscele. In un processo di gassificazione la biomassa passa attraverso diverse fasi, illustrate schematicamente in Fig.1:

1. Essiccamento
2. Decomposizione termica (produzione del tar)
3. Gassificazione di parte dei prodotti della decomposizione termica
4. Gassificazione del residuo solido carbonioso (char)
5. Combustione del residuo solido e di parte dei prodotti della decomposizione termica.

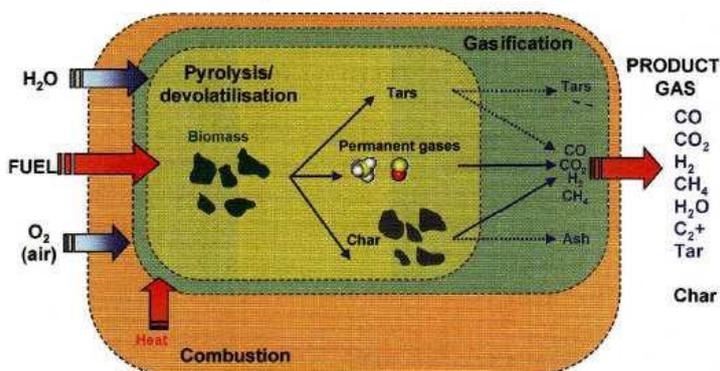


Figura 1. Principali fasi della gassificazione delle biomasse [1]

Le reazioni che avvengono in questo processo sono riportate di seguito. La prima reazione è la decomposizione termica della biomassa, o pirólisi, che avviene non appena la biomassa entra in contatto con un ambiente ad elevata temperatura in carenza di ossigeno. I prodotti della pirólisi sono tar, gas incondensabili quali CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO e CH<sub>4</sub>, vapor d'acqua (derivante sia dall'umidità della biomassa sia dalla eliminazione dei gruppi funzionali) e char, che rappresenta il residuo carbonioso della biomassa. La reazione di pirólisi si può schematizzare come:



Dopo la fase di pirólisi avvengono le reazioni di ossidazione e gassificazione dei prodotti di pirólisi, in particolare del char riportate in Tabella 1.

Tabella 1. Tipiche reazioni che avvengono in un processo di gassificazione

Reazioni di gassificazione	
Boudouard	$\text{C} + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 172 \text{ kJ/mol}$
Gassificazione con vapore	$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2 + 131 \text{ kJ/mol}$
Idrogassificazione	$\text{C} + 2 \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 - 74,8 \text{ kJ/mol}$
Ossidazione parziale	$\text{C} + 0,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} - 111 \text{ kJ/mol}$
Reazioni di ossidazione	
	$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 - 394 \text{ kJ/mol}$
	$\text{CO} + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 - 284 \text{ kJ/mol}$
	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} - 803 \text{ kJ/mol}$
	$\text{H}_2 + 0,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} - 242 \text{ kJ/mol}$

Altre reazioni che avvengono in fase gassosa sono riportate in Tabella 2.

**Tabella 2. Reazioni in fase gassosa nel reattore di gassificazione**

<b>Reazione di water gas shift</b>	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2 - 41,2 \text{ kJ/mol}$
<b>Reazioni di metanazione</b>	
	$2\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2 - 247 \text{ kJ/mol}$
	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} - 206 \text{ kJ/mol}$
	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} - 165 \text{ kJ/mol}$
<b>Reazioni di Steam reforming</b>	
	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2 + 206 \text{ kJ/mol}$
	$\text{CH}_4 + 0,5 \text{ O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2 - 36 \text{ kJ/mol}$

## 2.2 Abbattimento del tar

Al fine di selezionare la tecnologia più efficace per la rimozione del tar dal gas prodotto, è necessario considerare il quantitativo di tar prodotto nell'impianto e le applicazioni cui il gas è destinato.

Il quantitativo di tar prodotto dipende dal tipo di biomassa ma soprattutto dalla tipologia di reattore di gassificazione. In Tabella 3 sono riportati i quantitativi di tar prodotti in base al reattore.

**Tabella 3. Tipica concentrazione di tar nel syngas per tipo di gassificatore [2]**

Tipo di gassificatore	Concentrazione media di tar nel gas (g/Nm <sup>3</sup> )	Resa di tar rispetto alla biomassa alimentata (%peso)
Up-draft	50	10 ÷ 20
Down-draft	< 1,0	< 2,0
A letto fluidizzato	10	1 ÷ 5
A letto trascinato	Trascurabile	Trascurabile

In Tabella 4 sono invece elencati i limiti superiori di contenuto di tar e particolato nel syngas per alcuni specifici utilizzi.

**Tabella 4. Limiti superiori di contenuto di tar e particolato nel syngas per diverse applicazioni [3]**

Applicazione	Particolato (mg/Nm <sup>3</sup> )	Tar (mg/Nm <sup>3</sup> )
Combustione diretta	Nessun limite	Nessun limite
Motori a combustione interna	30	50-100
Turbine a gas	0,1-120	0,05-5
Sintesi di chemicals	0,02	0,1

Le tecnologie di rimozione del tar possono essere suddivise in due categorie:

- tecniche di rimozione primarie o in situ;
- tecniche di rimozione secondarie o post-gassificazione.

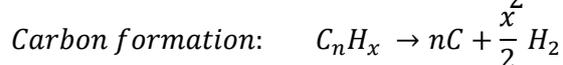
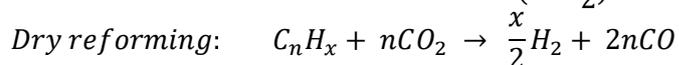
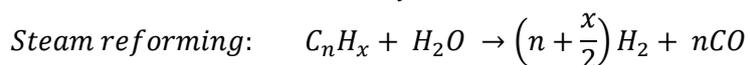
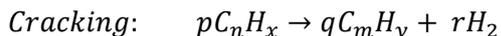
Le tecniche primarie hanno l'obiettivo di eliminare il tar formato direttamente all'interno del reattore di gassificazione. Questi metodi prevedono l'ottimizzazione delle condizioni operative e della progettazione del reattore o l'aggiunta di un catalizzatore all'interno del reattore (*in bed catalyst*). Tali metodi non consentono un abbattimento del tar tale da garantire il rispetto degli standard previsti per le successive applicazioni del syngas, perciò, è preferibile integrarli con quelli secondari per ottenere rese di abbattimento sufficientemente elevate.

Le tecniche secondarie prevedono l'utilizzo di un reattore secondario, a valle del reattore di gassificazione, in cui avviene la rimozione del tar. I metodi secondari si dividono a loro volta in metodi fisici, che prevedono l'utilizzo di sistemi di filtrazione per il tar, e metodi chimici, nei quali il tar viene convertito in specie gassose

leggere e la sua energia recuperata. I processi di rimozione chimici sono il cracking termico e il cracking catalitico.

Oggetto di interesse per questo lavoro sono i metodi di abbattimento secondari mediante conversione termica e catalitica del tar.

Il cracking termico è un processo in cui avviene la decomposizione delle molecole di tar ad elevata temperatura [4]. Aumentando la temperatura, vengono inoltre favorite anche le reazioni di reforming e di shift, determinando un aumento della concentrazione di idrogeno nel gas prodotto [5]. Le reazioni che avvengono in questo processo sono:



Queste reazioni sono tutte endotermiche e termodinamicamente favorite ad elevate temperature. Per raggiungere elevate rese è necessario lavorare a temperature superiori a 800 °C in assenza di catalizzatore e con elevati tempi di residenza. Elevati tempi di residenza si ottengono facendo passare gas e tar in un reattore a letto fisso con materiale di riempimento poroso. In Fig. 2 è riportata la percentuale residua del tar in uscita da un reattore di cracking termico in funzione della temperatura di esercizio e del tempo di permanenza nel reattore. Si vede che aumentando la temperatura da 500 a 900 °C la percentuale di tar diminuisce di tre volte. Dal grafico è evidente come anche il tempo di residenza ha un effetto positivo sulla conversione del tar.

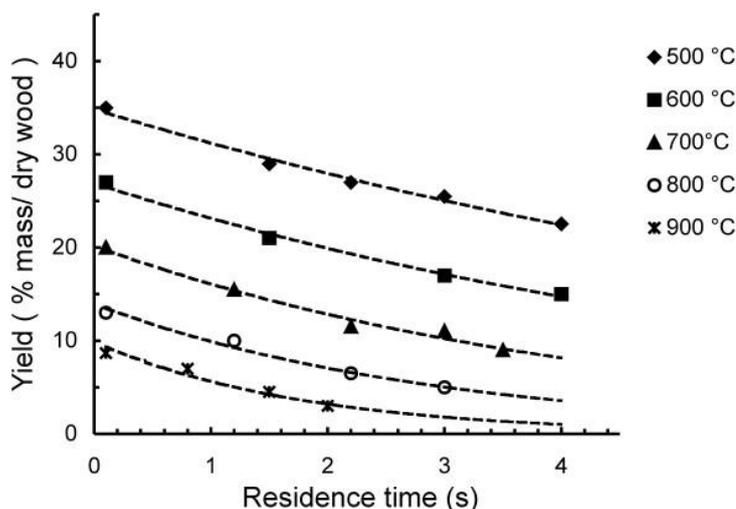


Figura 2. Percentuale di tar in uscita da un reattore di cracking termico in funzione della temperatura e del tempo di residenza [6]

Il cracking termico presenta alcuni svantaggi: si deve lavorare a temperature molto elevate ( $T > 1000^{\circ}C$ ) per ottenere una completa conversione del tar e la conversione del tar porta inoltre alla formazione di un elevata quantità di residui carboniosi, che rimangono adsorbiti sul riempimento del reattore e che costituiscono una perdita di energia per l'impianto.

Un'altra tecnica sviluppata per la rimozione del tar dal gas prodotto dai processi di gassificazione è il cracking catalitico. In questo caso il gas viene fatto passare attraverso un letto catalitico in modo tale da convertire le molecole di tar in gas leggeri e ceneri. Il vantaggio di questo tipo di cracking è di non ridurre il potere calorifico del gas, come invece accade quando si ricorre al cracking termico, e di ottenere conversioni maggiori a

temperature più contenute (700 ÷ 900 °C). I catalizzatori per la rimozione del tar sono raggruppati in minerali e sintetici. Quelli minerali sono facilmente reperibili in natura, sono economici e semplici da smaltire. Tra questi si annoverano la dolomite ( $MgCa(CO_3)_2$ ), l'olivina, i materiali argillosi e i minerali ferrosi.

Alcuni esempi di catalizzatori sintetici sono: catalizzatori a base di metalli alcalini, allumina attivata, catalizzatori a base di metalli di transizione (Pt, Zr, Rh, Ru, Fe e Ni) e catalizzatori usati per il processo FCC (Fluid Catalytic Cracking). I metalli di transizione così come altri catalizzatori sintetici, sono più costosi di quelli minerali. I catalizzatori più utilizzati per questo tipo di processo sono quelli a base Ni, largamente utilizzati dall'industria petrolchimica per la produzione di syngas mediante reforming della nafta e del metano. Tali catalizzatori soffrono di disattivazione per diverse cause. I catalizzatori a base Ni, infatti, possono subire avvelenamento da parte dello zolfo, del cloro e dei metalli alcalini provenienti dal gas prodotto. Anche il coke derivante dal cracking del tar può avvelenare il catalizzatore, soprattutto quando il livello di questo è elevato. Per evitare la disattivazione per deposizione di coke si possono utilizzare dei promotori come ad esempio il cerio.

### 3 Prove sperimentali

#### 3.1 Set-up sperimentale

La sperimentazione, effettuata su un reattore a letto fisso su scala di laboratorio, è stata condotta con lo scopo preliminare di verificare la fondatezza dell'ipotesi di lavoro, secondo la quale la presenza all'interno del reattore secondario di un riempimento anche inerte ma con ampia superficie specifica, fosse in grado di aumentare i tempi di permanenza del tar all'interno del reattore e pertanto facilitarne la rimozione. A tale scopo il reattore è stato inizialmente riempito con materiali noti per la loro capacità adsorbente del tar quali: carbone attivo, allumina, pomice e char. E' stata quindi valutata l'efficienza di rimozione del tar prodotto durante la fase di pirolisi di una biomassa e la loro disattivazione.

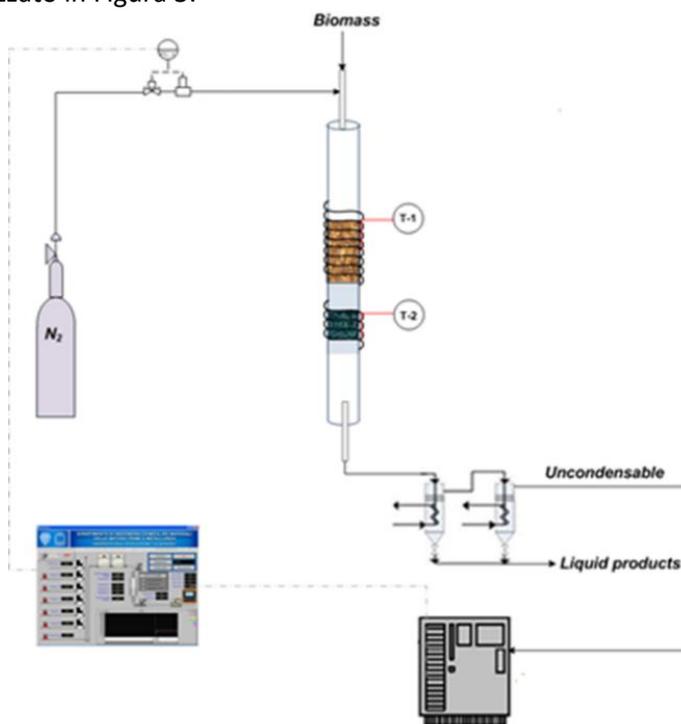
Successivamente è stata verificata l'efficienza di due catalizzatori Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ni-Co/Ce-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con lo scopo di valutare l'effetto delle reazioni di gassificazione e reforming nella rimozione del tar [7]. Il Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> è il classico catalizzatore utilizzato nello steam reforming del metano, ma da letteratura è noto che soffre di disattivazione per la deposizione di coke. Il Co e il Ce sono stati quindi aggiunti per aumentare l'attività del catalizzatore, ma soprattutto la sua resistenza al coke [8].

I catalizzatori utilizzati sono Ni (10%) supportato su Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ni (10%), Co (3,33%) e Ce (3,33%) su Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sono stati preparati per impregnazione partendo da soluzioni acquose di Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O e Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O. In Tabella 5 sono riportate le aree superficiali dei materiali utilizzati: più elevata è l'area superficiale maggiore dovrebbe essere la percentuale di tar rimossa.

**Tabella 5. Area superficiale dei materiali utilizzati**

	Area superficiale (m <sup>2</sup> /g)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	230
Carbone attivo	950 ÷ 1100
Pomice	15
Char	200

L'impianto è schematizzato in Figura 3.



**Figura 3. Schema dell'impianto di reforming del tar**

Il reattore a letto fisso è costituito da un tubo in acciaio inossidabile di diametro interno di 4 cm e lunghezza di 50 cm, viene riscaldato dall'esterno mediante due resistenze elettriche che forniscono il calore necessario alle reazioni, endotermiche, di reforming del tar e di pirolisi della biomassa. Al suo interno sono presenti dei supporti in acciaio al di sopra dei quali viene posto uno strato di lana di quarzo necessario al sostenimento del letto catalitico. Una termocoppia posizionata in corrispondenza del letto permette di monitorarne la temperatura durante l'esercizio. Sopra il letto catalitico è posto uno strato di lana di quarzo che permette di separare la zona di reforming dalla zona di produzione del tar. La biomassa viene alimentata in continuo dall'alto insieme ad una portata costante di azoto.

Il tar viene condensato in tre trappole in serie poste nel ghiaccio, la portata di gas uscenti viene misurata con un misuratore di portata ed i gas infine sono inviati ad un analizzatore on-line che permette il monitoraggio di CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. La percentuale di H<sub>2</sub> presente nel gas viene misurata in continuo con uno spettrometro di massa a quadrupolo. In Tabella 6 sono riportate le condizioni operative utilizzate nelle prove.

**Tabella 6: Condizioni operative utilizzate nelle prove**

Temperatura pirolisi (°C)	650
Temperatura reforming (°C)	650-700-780
Altezza letto catalitico (mm)	80
Portata biomassa (g/h)	130
Portata N <sub>2</sub> (L/h)	24

Le prove sono state effettuate a tre temperature per valutare l'effetto della temperatura sul processo.

La disattivazione dei materiali di riempimento e dei catalizzatori è stata valutata analizzando le percentuali di tar residue e i gas prodotti ogni 50 grammi di biomassa alimentata. Sono stati alimentati in totale 150 g di biomassa.

### 3.2 Set-up sperimentale

Tutte le prove sperimentali sono state eseguite utilizzando come biomassa sansa di olive, le cui caratteristiche sono riportate in Tabella 6.

**Tabella 6. Proprietà fisiche e chimiche della sansa di olive**

Analisi immediata	
Umidità (% in peso)	10-20
Volatili (% in peso dry)	65,0
Carbonio fisso (% in peso dry)	29,6
Ceneri (% in peso dry)	5,4
Analisi elementare (% in peso daf <sup>1</sup> )	
C	44,2
H	5,8
S	0,01
N	1,8
O (differenza a 100)	48,2
Potere Calorifico Inferiore (MJ/kg)	17,6

<sup>1</sup>daf = dry ash free

All'inizio sono state effettuate delle prove sperimentali di sola pirolisi per determinare la quantità di tar che si produce dalla sansa di olive e valutare poi l'efficienza di abbattimento del tar da parte dei materiali testati. Il quantitativo di tar prodotto è il 16% in peso rispetto alla biomassa di partenza.

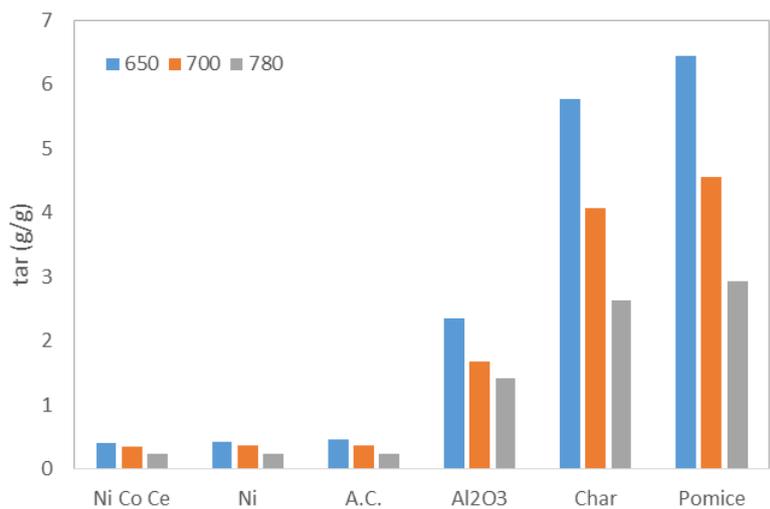


Figura 4. Rese in tar per i diversi materiali in funzione della temperatura

Le rese in tar all’uscita del reattore di reforming sono riportate in Fig. 4 per i diversi materiali utilizzati e in funzione della temperatura, in cui è evidente come il processo sia dipendente dalla temperatura, aumentando la quale, aumenta la capacità di rimozione di tutti i materiali testati, e come il materiale che fornisce i migliori risultati è il carbone attivo, che consente di ottenere delle percentuali di abbattimento sempre prossime al 100%.

La Fig. 5 mette in evidenza l’effetto dell’area superficiale sulla capacità di abbattimento del tar e mostra come l’abbattimento del tar sia dipendente dall’area superficiale del materiale e che comunque, anche con il materiale meno efficiente quale la pomice, si raggiungono valori di rimozione di circa il 75%. L’allumina mostra sempre dei tassi di abbattimento superiori a quanto atteso dalla sua area superficiale, ciò può essere imputato alla presenza di siti acidi sulla sua superficie, in grado di promuovere le reazioni di cracking.

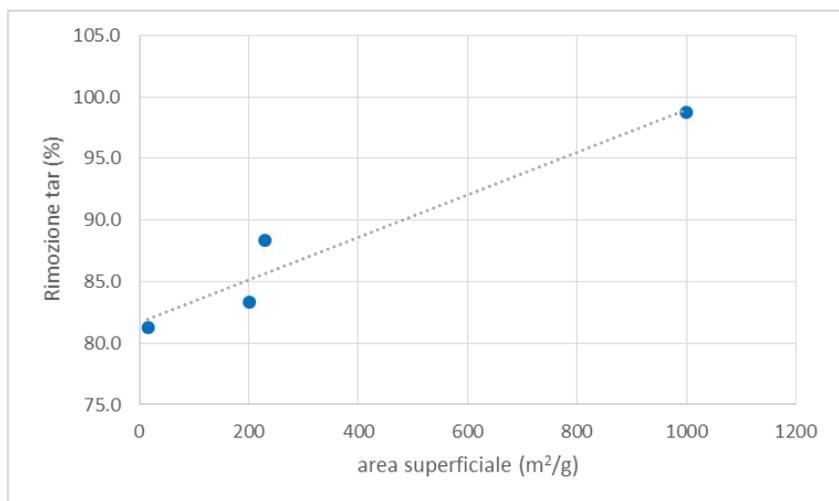
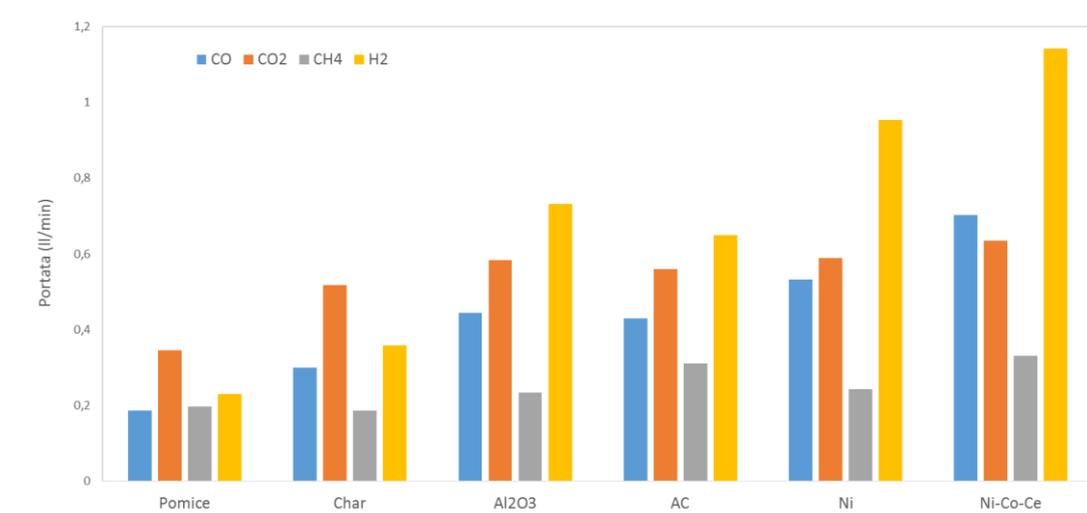


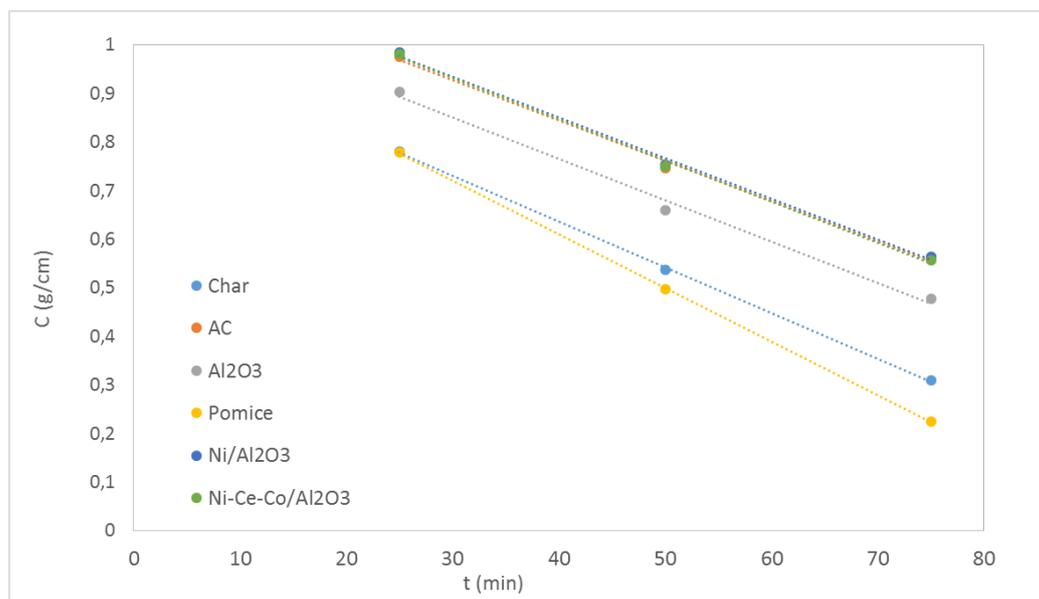
Figura 5. Rimozione del tar a 700 °C in funzione dell’area superficiale del materiale

È inoltre da notare che la presenza sull’allumina di un catalizzatore metallico permette di migliorare ulteriormente le percentuali di abbattimento del tar. L’impiego dei catalizzatori permette anche di ottenere una conversione del tar in gas leggeri quali CO, H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> piuttosto che in residui carboniosi pesanti, che rimangono adsorbiti sul carbone attivo causando una diminuzione delle rese energetiche dell’impianto (Figura 6). Una grande differenza è visibile sulla resa in idrogeno, indice dell’entità delle reazioni di steam reforming.



**Figura 6. Portate di gas prodotti durante il reforming sui diversi materiali**

In Fig.7 è riportata la disattivazione dei materiali adsorbenti espressa come quantità di tar rimosso per unità di altezza del letto in funzione del tempo. Si può notare come il carbone attivo e i due catalizzatori presentino la stessa velocità di disattivazione, pari a 0,007 g/(cm s). La pomice è il materiale avente la maggiore velocità di disattivazione, a causa della sua ridotta superficie specifica, mentre il char e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentano comportamento intermedio.



**Figura 7. Disattivazione dei materiali di riempimento in funzione del tempo**

E' da osservare che l'utilizzo del char porta ad una riduzione della percentuale di tar in uscita del 75%, ma come si può vedere in Fig. 7 esso si disattiva molto velocemente. Essendo però un materiale disponibile nell'impianto a costo nullo, si può pensare di utilizzarlo in un primo stadio di rimozione, così da abbassare il carico organico del gas che viene inviato al reattore di reforming catalitico. In questo modo si innalza il tempo di vita medio del catalizzatore.

## 4 Reattore di abbattimento del tar

Obiettivo del lavoro era anche quello di fornire un supporto per la messa a punto di un reattore di abbattimento del tar presente su un impianto di gassificazione presso ENEA.

Funzionalità e performances del reattore verranno verificate off-line utilizzando una miscela gassosa che simuli il gas proveniente da impianto di pirolisi/gassificazione e alimentando toluene come idrocarburo rappresentativo del tar. Poiché il reattore dovrà funzionare in modo autotermico sarà necessario l'invio al suo interno di aria di combustione. Per ottimizzare la quantità di aria e la sua distribuzione sono state svolte delle simulazioni fluidodinamiche i cui risultati sono riportati nel paragrafo 5. Lo schema dell'impianto di prova è riportato in Fig. 8.

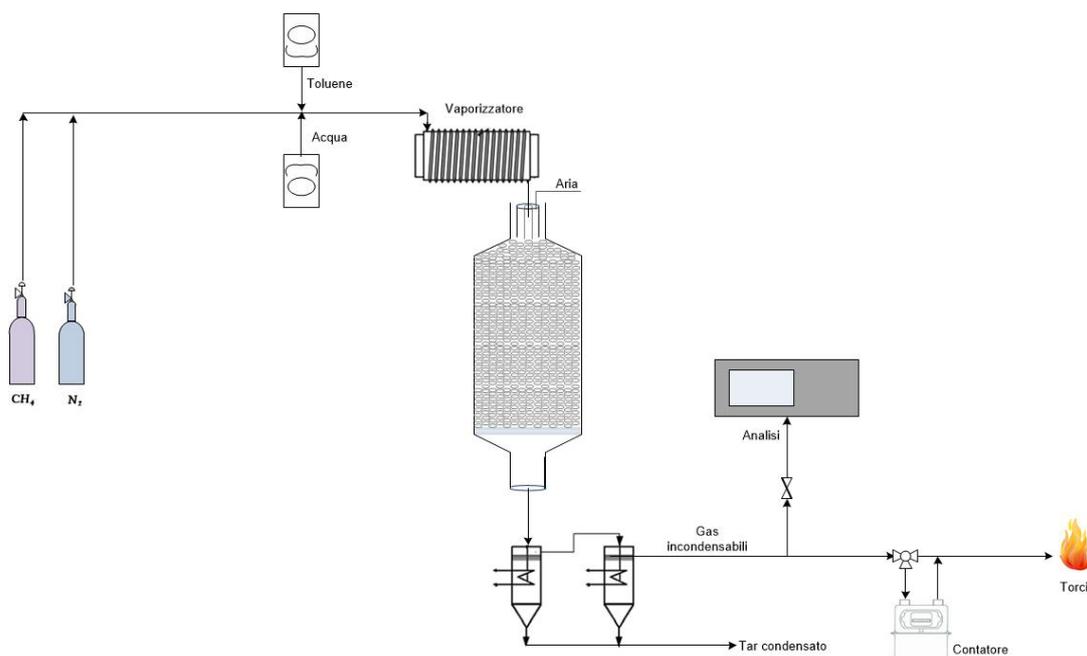


Figura 8. Schema dell'impianto di prova

Il reattore viene alimentato dall'alto con acqua e toluene, miscela rappresentativa del tar, in uguali proporzioni per simulare le condizioni in uscita da un reattore di gassificazione. Acqua e toluene sono alimentati con pompe peristaltiche di portata pari a 6 g/min. Insieme a questi due composti viene inviata una miscela di metano (50%) e azoto (50%) con una portata di 15 L/min.

Prima di entrare nel reattore, come si vede dallo schema dell'impianto mostrato in Fig.8, questa miscela passa in un vaporizzatore dove acqua e toluene vengono vaporizzati e immediatamente inviati nel reattore, precedentemente riscaldato a temperatura di 800 °C.

In testa al reattore viene inviata aria che serve per sostenere le reazioni endotermiche di reforming del tar bruciando parte del metano dell'alimentazione. La portata di aria viene regolata in base all'andamento della temperatura nel reattore, che non deve scendere sotto i 720 °C circa.

## 5 Simulazioni fluidodinamiche

La fluidodinamica computazionale permette di simulare flussi reagenti in diverse condizioni operative. In questo lavoro è stata utilizzata per ottimizzare le condizioni operative del reattore di abbattimento del tar che l'ENEA intende utilizzare per la sperimentazione sull'impianto di gassificazione presente in ENEA. Il reattore è costituito da un tubo di acciaio di 15 cm di diametro e 50 cm di lunghezza e riempito di sfere di allumina di 7 mm di diametro. Le simulazioni sono state effettuate con Ansys Fluent 17.0 in 3d. La griglia di calcolo è stata disegnata con Gambit, consta di 35000 celle ed è riportata in Figura 9. Come si può vedere il problema è simmetrico quindi è stato disegnato solo metà del reattore.



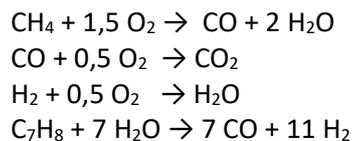
Figura 9. Griglia di calcolo

Sono state effettuate due tipologie di simulazione, una che simula le condizioni reali del gas in uscita dal gassificatore e una serie di simulazioni che riproducono le condizioni usate nella fase di sperimentazione preliminare in corso all'ENEA per valutare le prestazioni del reattore. Le condizioni utilizzate nelle due tipologie di simulazioni sono riportate in Tabella 7.

Tabella 7. Condizioni operative usate nelle simulazioni

	Simulazione ENEA	Simulazione reale
Portata di N <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub>	15 L/min (50%)	-
Portata syngas (CO, H <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> )	-	15 L/min (20%,15%, 20%, 45%)
Portata aria	15-20-25 L/min	6-8-10 L/min
Portata toluene	6 g/min	6 g/min
Portata vapore	6 g/min	6 g/min
T ingresso miscela	500 K	800 K
T ingresso aria	300 K	300 K

L'aria viene inviata in difetto rispetto al combustibile in quanto è necessaria solo una combustione parziale per sostenere le reazioni endotermiche di reforming e mantenere così la temperatura in un intervallo 650÷750 °C. Nella prima serie di simulazioni il quantitativo di aria è stato ottimizzato tra tre valori che corrispondono al 15%, 28% e 35% rispetto all'aria stechiometrica che servirebbe per una combustione completa del metano. Per quanto riguarda la simulazione effettuata in condizioni reali, entrando il gas ad una temperatura maggiore le portate di aria necessarie a mantenere l'intervallo di temperatura desiderato sono di molto inferiori. Nel reattore sono state considerate le seguenti reazioni che sono state simulate con il modello Eddy-Dissipation:



La Fig.10a mostra il profilo di temperatura nel reattore utilizzando una portata di aria che corrisponde al 25 % dell'ossigeno stechiometrico. Si nota che nonostante un forte abbassamento della temperatura nella zona di alimentazione dove avviene la reazione endotermica di reforming del toluene, il reattore si riporta ad una temperatura compresa nell'intervallo desiderato (650-700 °C). In Fig. 10b è riportato il profilo di

concentrazione del metano che non viene consumato completamente durante il processo, mentre l'ossigeno è presente solo nella zona di iniezione dove reagisce tutto immediatamente con il metano (Fig 10c).

Le simulazioni effettuate con aria al 15% non hanno dato buoni risultati a causa di temperature troppo basse nel reattore ( 500-550 °C). Incrementando invece il quantitativo di aria fino al 35% si ottengono temperature maggiori (720-800 °C) che favorirebbero le condizioni di reforming. Tuttavia portate di aria così alte provocano una elevata diluizione dei gas in uscita e quindi una diminuzione del potere calorifico del syngas prodotto. In una successiva campagna sperimentale si potrebbe pensare di utilizzare aria arricchita in ossigeno per evitare questo inconveniente.

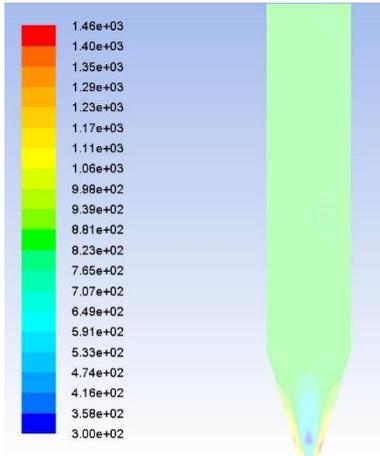


Figura 10. a) Profilo di temperatura (K)

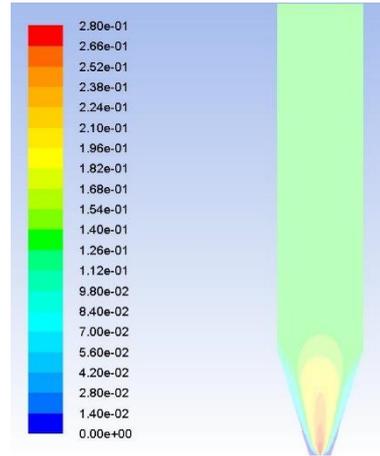


Figura 10. b) Profilo di concentrazione CH<sub>4</sub> (% v)

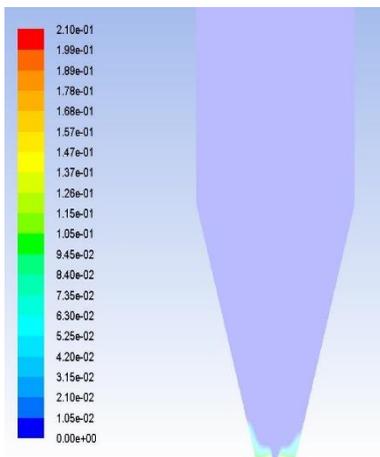


Figura 10. c) Profilo di concentrazione O<sub>2</sub> (%v)

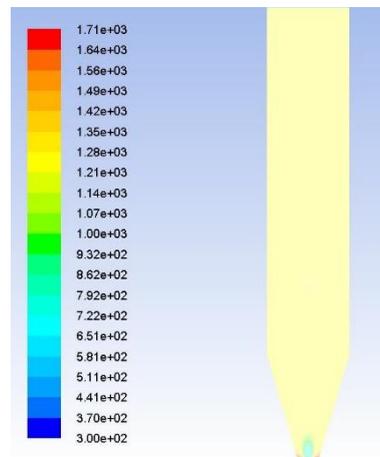


Figura 11. Profilo di temperatura del reattore (K)

Nel secondo set di simulazioni si è visto che una portata di aria di 6 L/min è sufficiente per mantenere la temperatura intorno ai 900 - 1000°C (Fig. 11). In questo modo la diluizione del syngas è molto ridotta come si può vedere in Tabella 8.

**Tabella 8. Concentrazione delle specie gassose in uscita dal reattore di reforming**

	%vol dry basis
H <sub>2</sub>	11
CO	22
CO <sub>2</sub>	20
N <sub>2</sub>	47

## 6 Conclusioni

La produzione di tar nei processi di gassificazione rappresenta uno dei maggiori ostacoli alla diffusione di questo tipo di impianti.

In questo lavoro si è sviluppato e quindi ottimizzato un impianto di abbattimento del tar che l'ENEA intende utilizzare a valle del gassificatore down-draft presente nei suoi laboratori..

Sono stati inizialmente testati diversi materiali di riempimento per il reattore di conversione del tar. Il carbone attivo e l'allumina presentano le migliori capacità di abbattimento, superiori al 90 %, e mostrano una ridotta disattivazione nel tempo. Il char invece porta ad una riduzione della percentuale di tar in uscita del 75 % ma si disattiva molto velocemente. Essendo però un materiale disponibile nell'impianto a costo zero, si può pensare di utilizzarlo in un primo stadio di rimozione così da abbassare il carico organico del gas che viene inviato al reattore di reforming catalitico. In questo modo si innalza il tempo di vita medio di un eventuale catalizzatore.

Sono state effettuate delle simulazioni fluidodinamiche del reattore di abbattimento del tar presente all'ENEA per ottimizzare le condizioni operative e poter così definire una procedura di avviamento del reattore e di conduzione delle prove sperimentali.

## 7 Riferimenti bibliografici

1. M. Lackner, F. Winter, A. K. Agarwal, "Solid Fuel", Handbook of combustion, 4 (2010), Wiley-VCH.
2. Milne, T.A.; Evans, R.J.; Biomass Gasifier Tars: Their Nature, Formation, and Conversion. National Renewable Energy Laboratory, 1998.
3. Z. Abu El-Rub, E.A. Bramer, G. Brem, Review of catalyst for tar elimination in biomass gasification processes, Industrial Engineering Chemistry Research, 43 (2004), pp. 6911-6919.
4. Y. Yun-liang Zhang, Y. Luo, W. Wu, S. Zhao, Y. Long, Heterogeneous cracking reaction of tar over biomass char, using naphthalene as model biomass tar, Energy and Fuels, 28 (2014), pp. 3129-3137.
5. W.B. Widayatno, G. Guan, J. Rizkiana, X. Hao, Z. Wang, C. Samart, A. Abudula, Steam reforming of tar derived from Fallopia Japonica stem over its own chars prepared at different conditions, Fuel, 132 (2014), pp.204-210.
6. L. Fagbemi, L. Khezami, R. Capart, Pyrolysis products from different biomasses: application to the thermal cracking of tar, Applied Energy, 69 (2004), pp. 293-306.
7. B. Fidalgo, L. Zubizarreta, J.M. Bermúdez, A. Arenillas, J.A. Menéndez, Synthesis of carbon-supported nickel catalysts for the dry reforming of CH<sub>4</sub>, Fuel Processing Technology, 91 (2010), pp. 765-769.
8. S. Dulger Irdem, E. Parparita, C. Vasile, M.A. Uddin, J. Yanik, Steam reforming of tar derived from walnut shell and almond shell gasification on red mud and iron-ceria catalysts, Energy and Fuels, 28(2014), pp.3808-3813.
9. B. de Caprariis, P. De Filippis, A. Petruccio, M. Scarsella, Olive oil residue gasification and syngas integrated clean up system, Fuel, 158 (2015), pp.705-710.