

GASSIFICAZIONE DI BIOMASSE E PURIFICAZIONE A CALDO DEL GAS IN UN UNICO REATTORE: TEST SPERIMENTALI DI LABORATORIO

S. Rapagnà, M. Di Marcello

Dipartimento di Scienze degli Alimenti, Università di Teramo

K. Gallucci, P.U. Foscolo

Dipartimento di Chimica, Ingegneria Chimica e Materiali, Università di L'Aquila

M. Nacken, S. Heidenreich

Pall Filtersystems GmbH, Crailsheim, Germania

Centro Inter-Universitario per le Ricerche sulle Biomasse a scopi Energetici

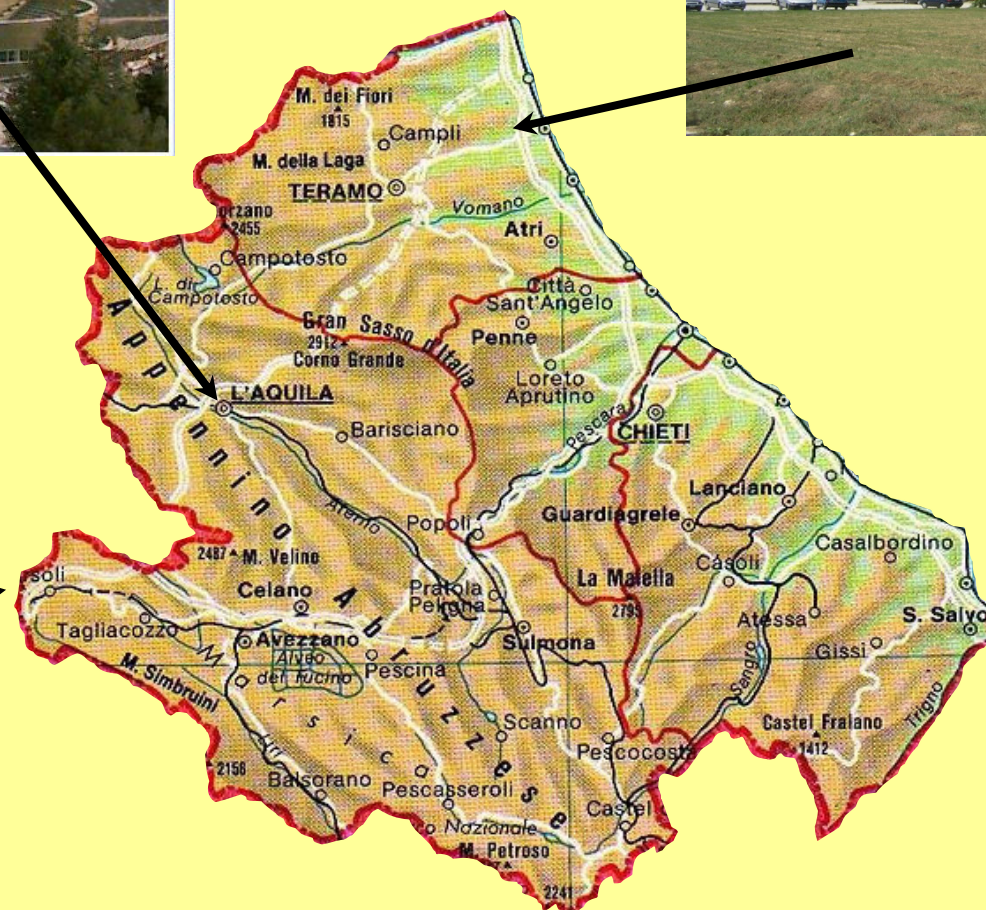


Università
di L'Aquila

CIRBE



Università
di Teramo



GREEN



BIOMASSE

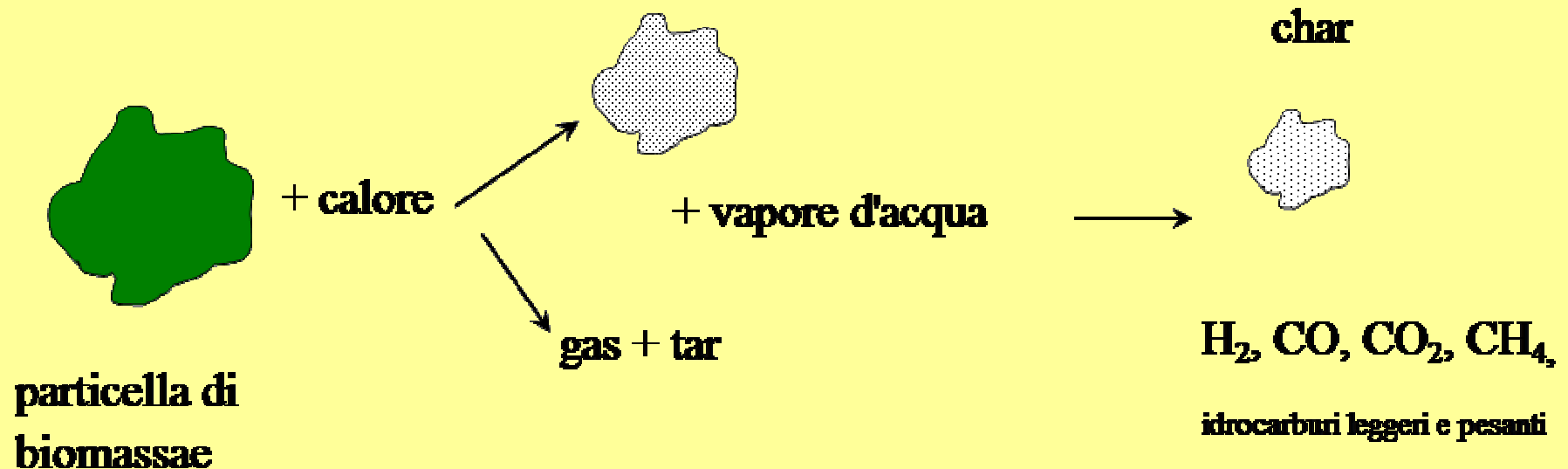
Le **biomasse** rappresentano una risorsa abbondante e possono essere considerate come la migliore forma di immagazzinamento dell'energia solare.

Possono essere utilizzate per la produzione di energia elettrica e calore con continuità e nei periodi dell'anno desiderati.

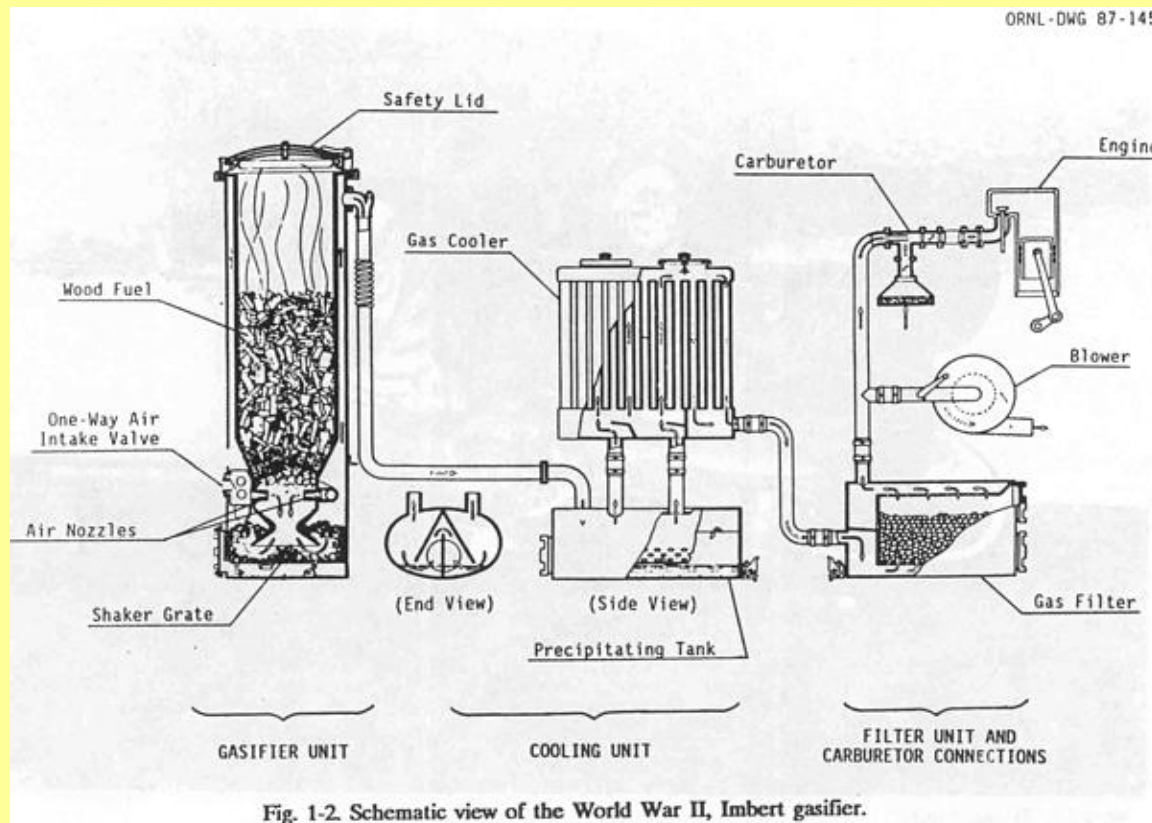
Le biomasse sono uniformemente distribuite sul territorio e permettono la realizzazione della co-generazione, se le centrali sono piccole e alimentate con le biomasse prodotte localmente.

Le **biomasse** a differenza del carbone e del metano, è una risorsa energetica diluita, e ha un basso potere calorifico (1/3 del carbone). Dobbiamo quindi utilizzare tecnologie di trasformazione diverse dalla comune combustione.

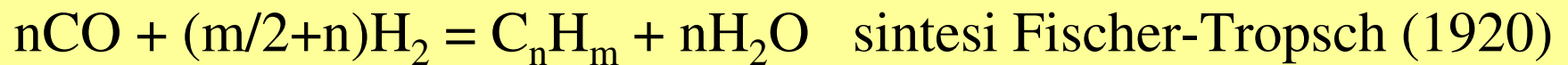
Una tecnologia alternativa alla combustione è la trasformazione della **biomassa** solida in un vettore energetico gassoso ricco di **idrogeno**, mediante la tecnologia della **gassificazione**.



Il processo di **gassificazione** è stato utilizzato durante l'ultimo conflitto mondiale per movimentare più di un milione di autoveicoli nella sola Europa



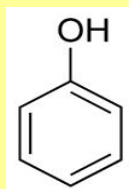
Questa tecnologia è stata utilizzata ed è attualmente utilizzata per produrre benzine e gasolio per autotrazione a partire dal carbone.



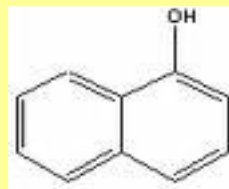
benzina e/o gasolio

L' H_2 ottenuto dalla gassificazione di biomasse è considerato un bio-carburante di seconda generazione, mentre i bio-carburanti di prima generazione sono l'alcool etilico ottenuto per fermentazione degli zuccheri, e il biodiesel ottenuto da piante oleaginose.

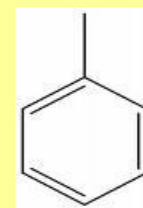
Nel processo di gassificazione delle biomasse oltre alla produzione di gas permanenti quali l' H_2 , il CO, la CO_2 , e il CH_4 si formano anche dei composti ad alto peso molecolare che condensano durante il raffreddamento del gas. L'insieme di questi composti viene denominato “tar”.



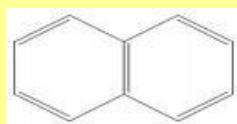
Phenol



Naphthol

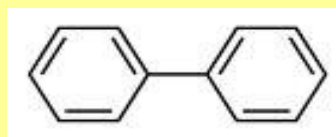


Toluene

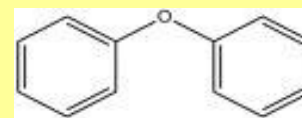


Naphthalen

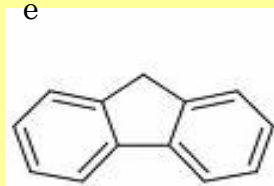
e



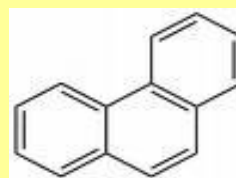
Biphenyl



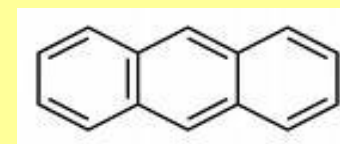
Diphenyl ether



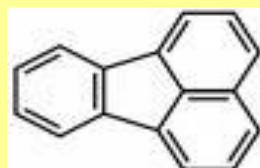
Fluorene



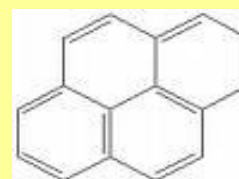
Phenanthrene



Anthracene



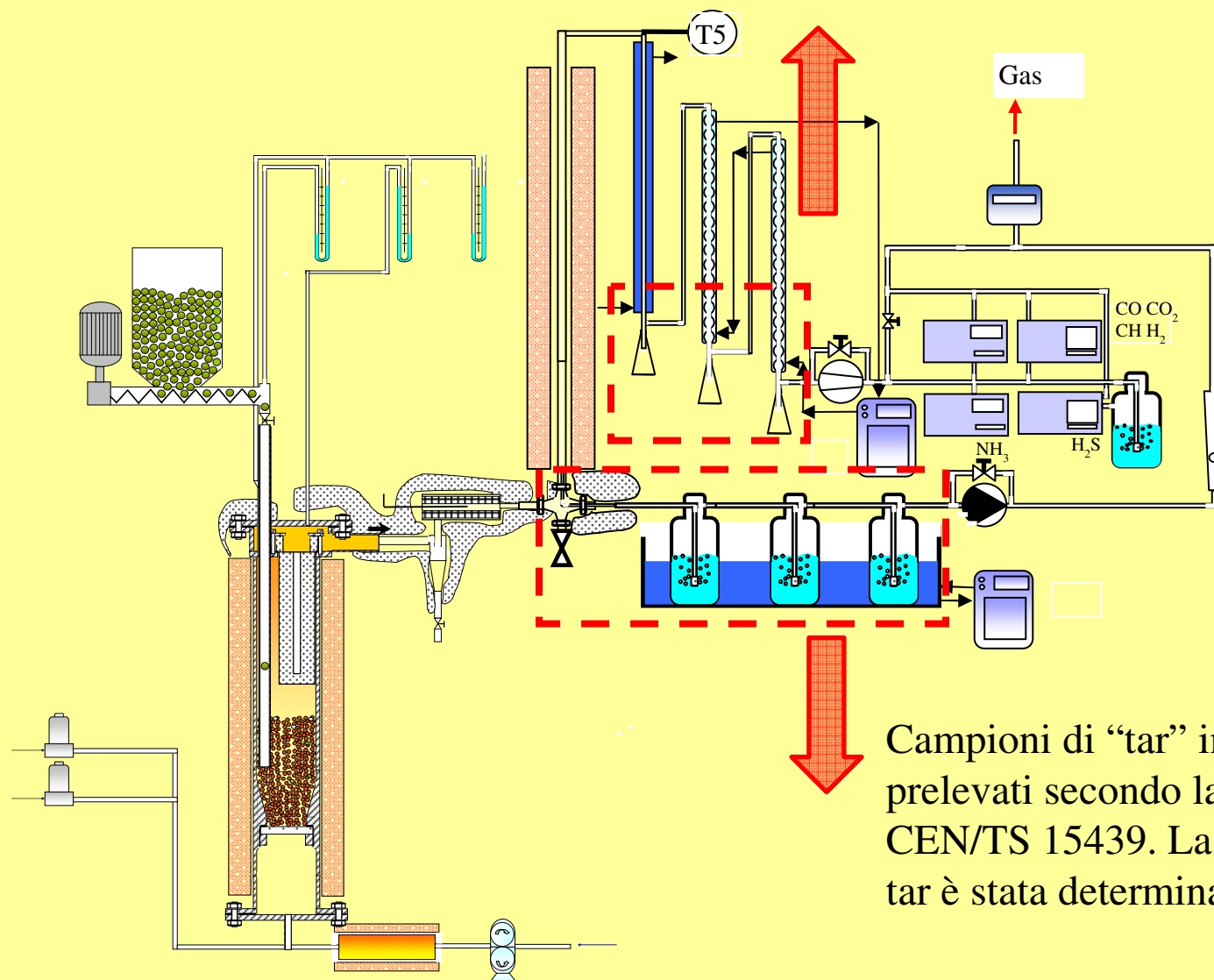
Fluoranthene



Pyrene

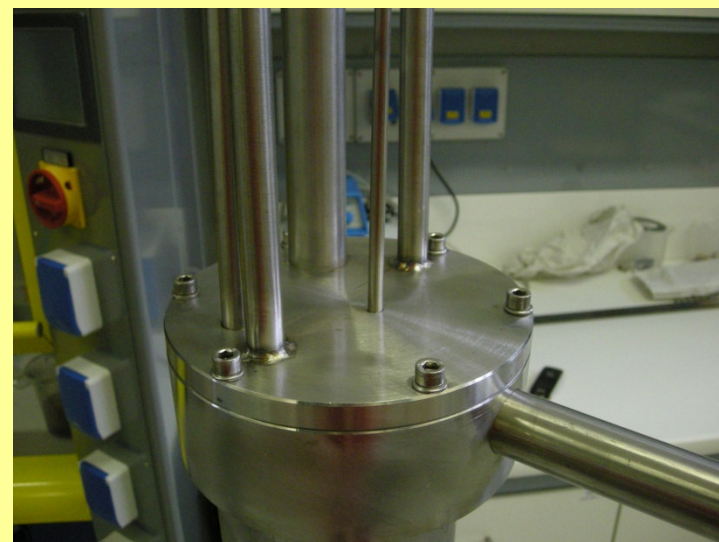
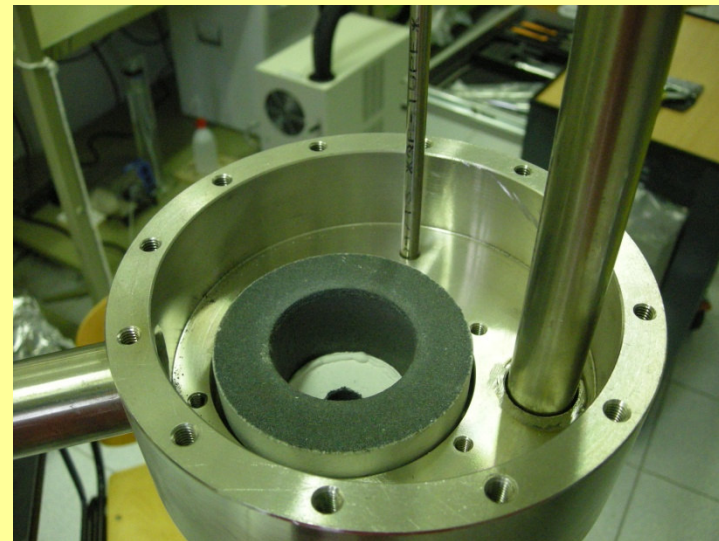
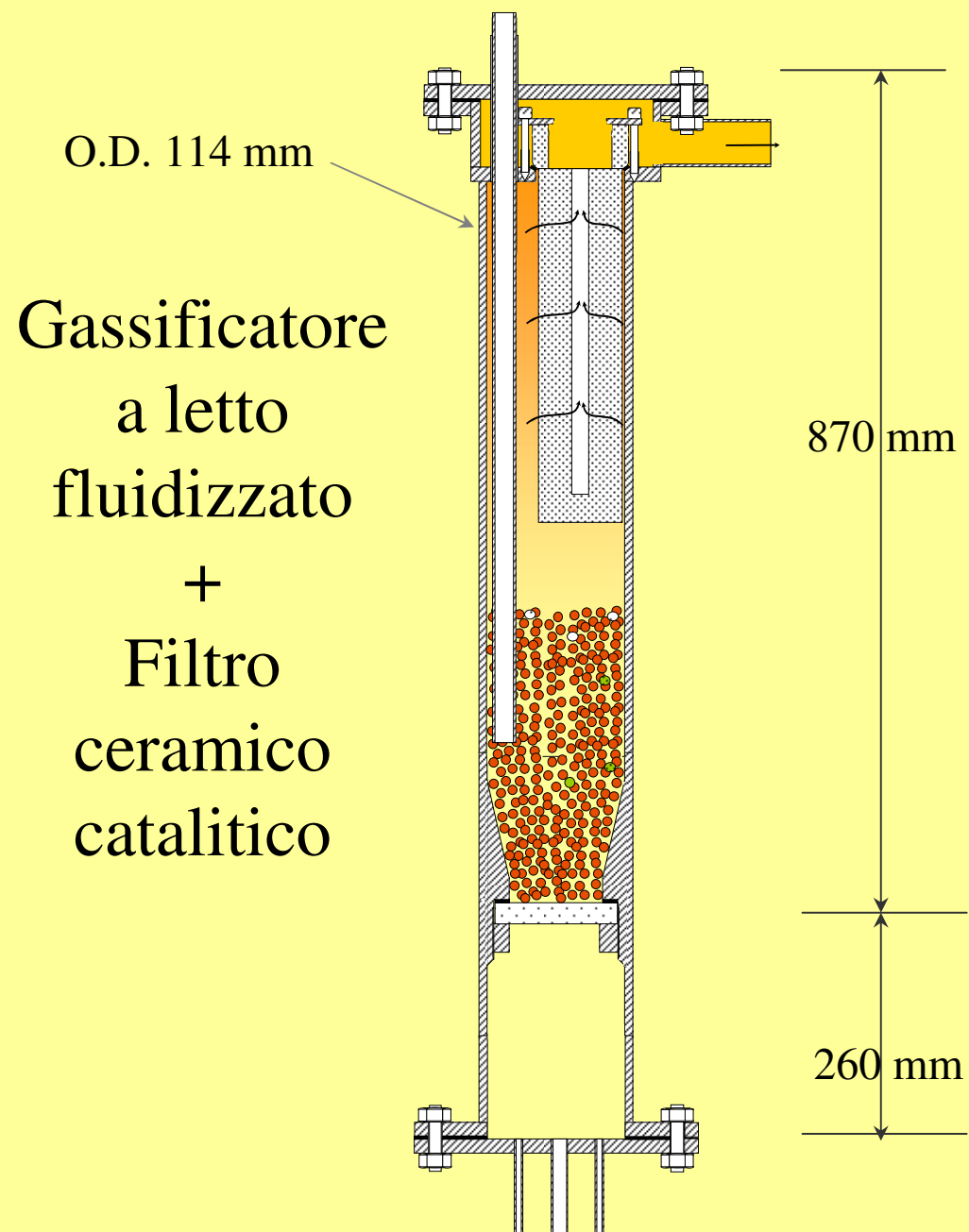
Impianto di gassificazione da 10 kWt

I composti organici presenti nel condensato sono stati determinati mediante analisi del TOC (Total Organic Carbon)



Campioni di “tar” in 2-propanolo, prelevati secondo la Specifica Tecnica CEN/TS 15439. La composizione del tar è stata determinata via HPLC-UV





Materiali

Dentro il reattore:

3 kg of particelle di olivina ($d_p = 306 \mu\text{m}$, $\rho_p \approx 2500 \text{ kg m}^{-3}$)

oppure

3 kg of Fe-Olivine particles ($d_p = 393 \mu\text{m}$, $\rho_p \approx 2500 \text{ kg m}^{-3}$)

Filtri ceramici catalitici di due tipi entrambi preparati dalla Pall Schumacher GmbH:

DeTarCat FB

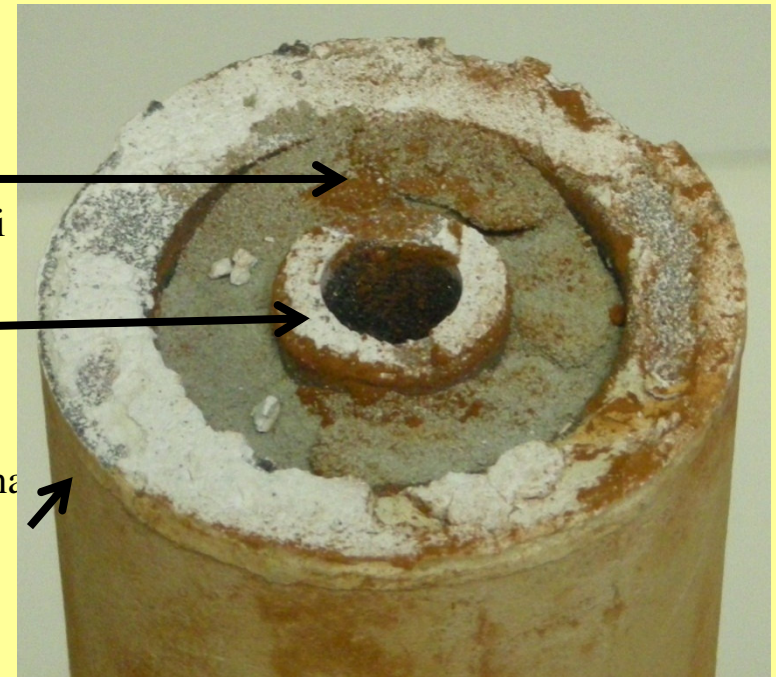
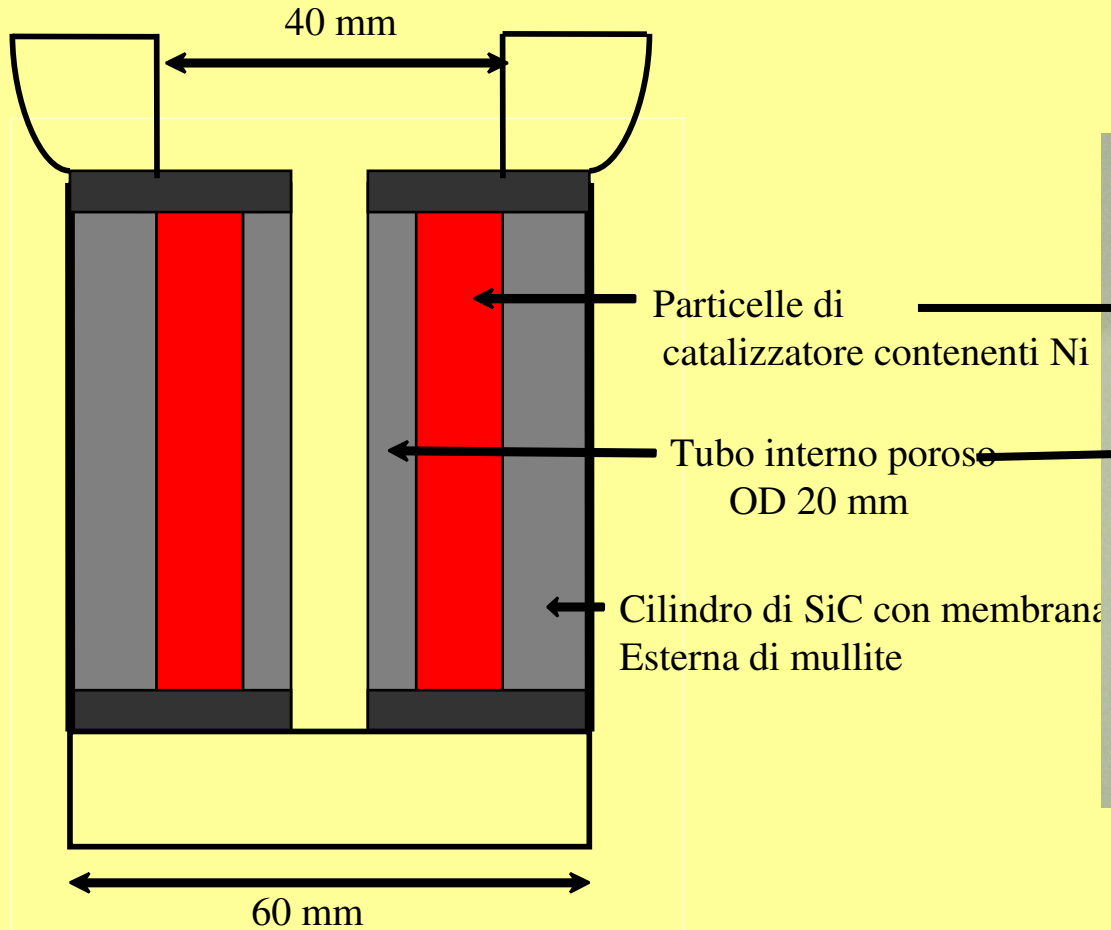
oppure

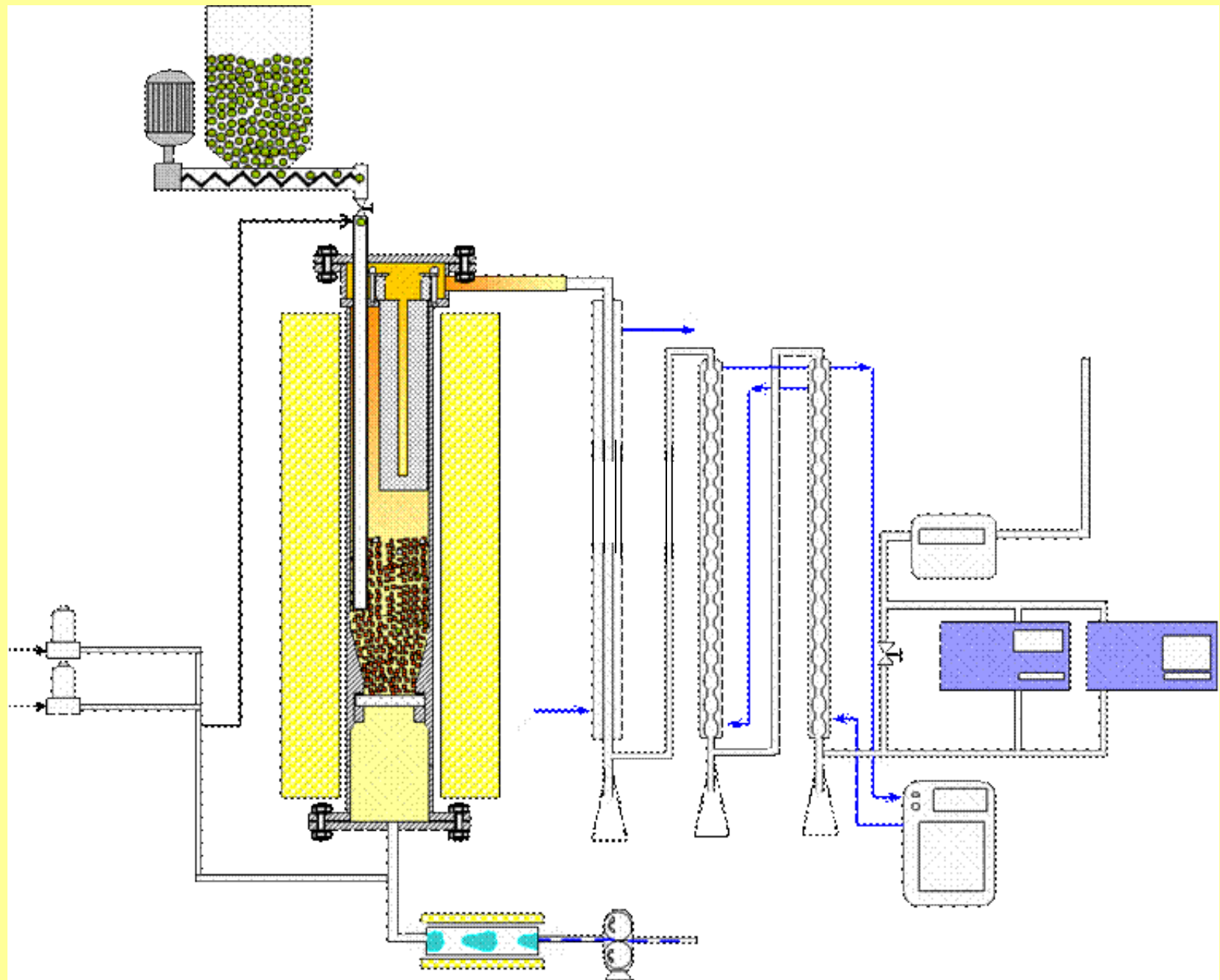
Al_2O_3 impregnata con MgO -
 Al_2O_3 e una soluzione di NiNO_3

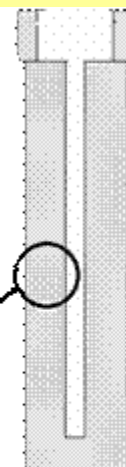
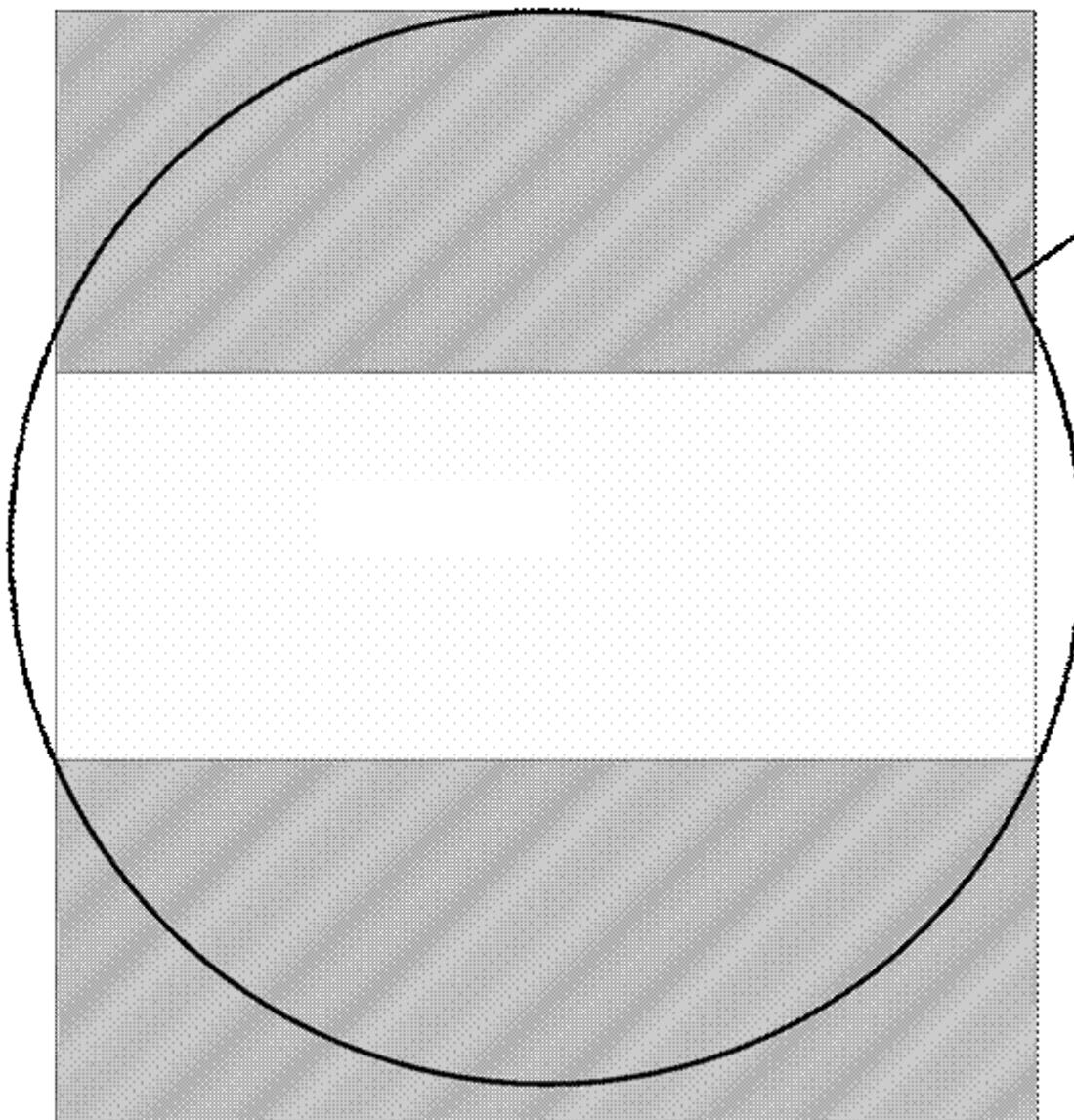
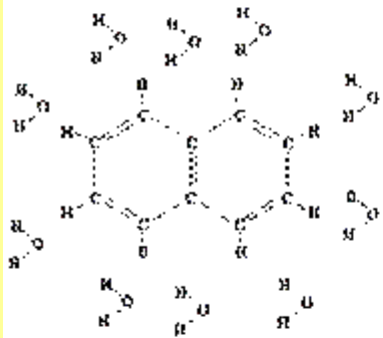
Biomassa utilizzata: gusci di mandorle (diametro medio 1,054 mm)

DeTarCat FB (fixed bed)

Particelle di MgO aventi diametro 0.1-0.3 mm impregnate con una soluzione di $\text{NiNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ fino al raggiungimento del 6 % in peso di NiO



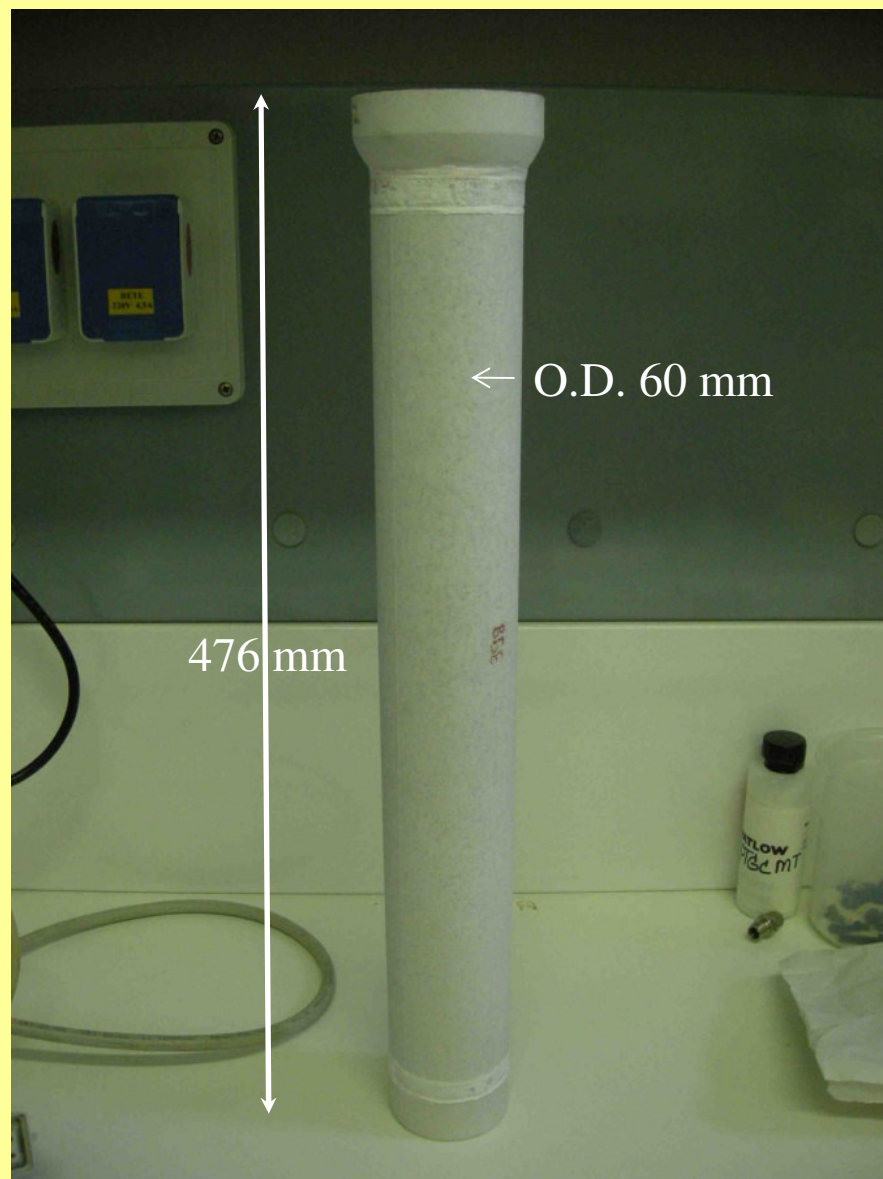




Prima

e

dopo



Condizioni operative delle prove di gassificazione con e senza il filtro ceramico catalitico DeTarCatFB

Numero prova di gassificazione	I	II÷X	XI	XII	XIII	XIV	XV
Durata della prova (min)	60	1326	154	80	120	120	150
Portata di biomassa (g/min)	8	6	5	5	5.7	5	5.6
Portata di azoto (l/min)	11	8	11	11	6	11	6
Portata di vapore(g/min)	8,5	6	6	6	6	6	5
Particelle utilizzate nel letto	Olivine	Olivine	Fe/Olivine	Fe/Olivine	Fe/Olivine	Fe/Olivine	Fe/Olivine
Filtro ceramico catalitico	NO	SI	NO	NO	NO	SI	SI

Quando si utilizza il filtro ceramico catalitico, la portata di biomassa deve essere inferiore al fine di assicurare una velocità di filtrazione ottimale (N₂ non può essere ridotta di molto per difficoltà operative)

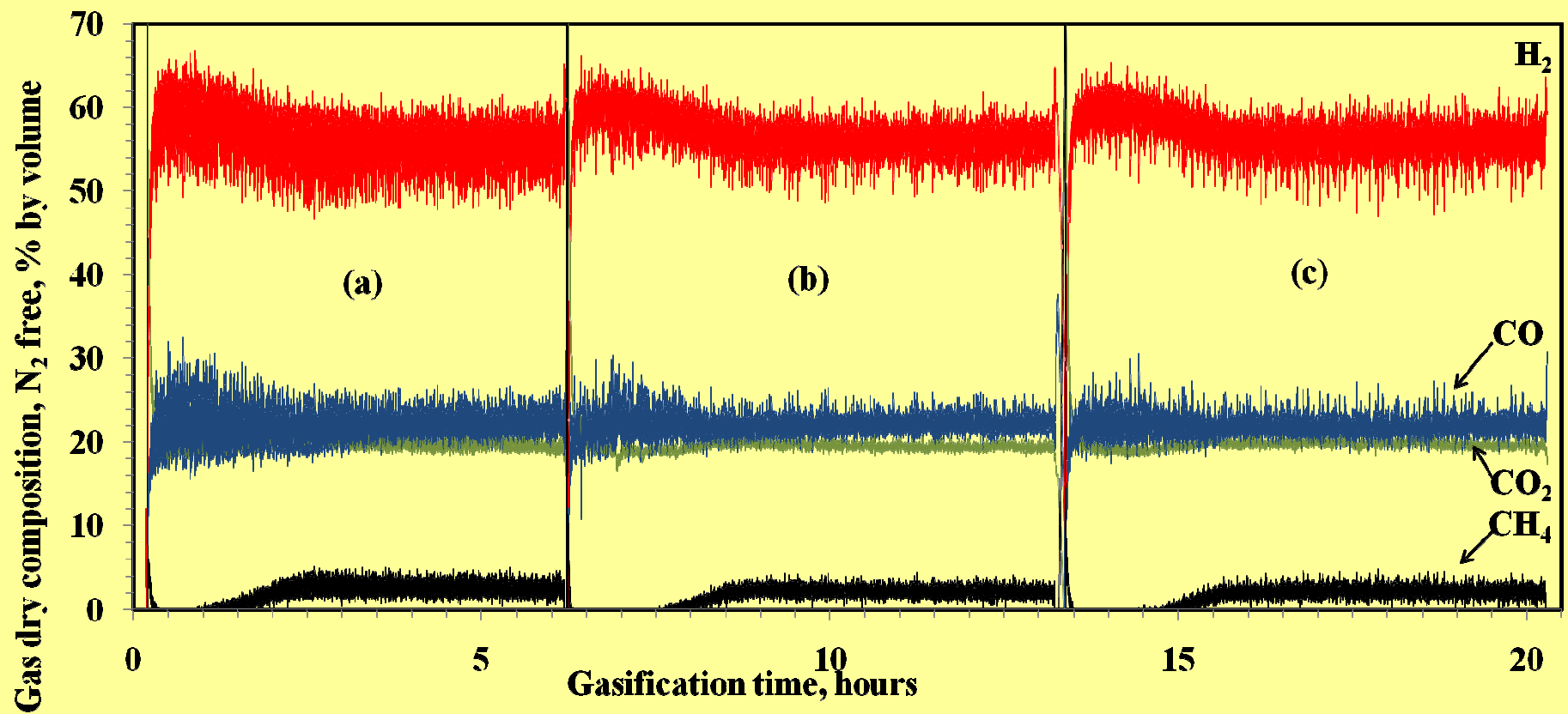
Resultati

	olivina	olivina + filtro ceramico catalitico	Fe/olivina			Fe/olivina+ filtro ceramico catalitico	
Numero prova di gassificazione	I	II+X	XI	XII	XIII	XIV	XV
Durata della prova (min)	60	1326	154	80	120	120	150
Temperatura del letto (°C)	808	812	828	821	820	814	812
Vapore/biomassa dry	1.15	1.01	1.3	1.3	1.14	1.3	1.02
Conversione acqua %	16	36	20	19	25	29	37
Produtz. gas, Nm ³ dry/kg daf	1.00	1.69	1.37	1.42	1.41	1.75	1.69
Contenuto di tar, g/Nm ³ dry	3.67	0.78	1.18	1.67	n.a.	0.30	n.a.
Residuo di char, g/kg daf	94	57	125	101	115	126	121
Conversione del carbonio %	80	88	74	79	77	74	75
H ₂ (vol% dry gas, N ₂ free)	39	53	53	53	52	56	54
CO ₂ (vol% dry gas, N ₂ free)	26	21	28	27	26	22	21
CO (vol% dry gas, N ₂ free)	24	21	13	15	16	17	20
CH ₄ (vol% dry gas, N ₂ free)	10	4.5	6	6	6	4	5
Velocità di filtration, (m/h)	-	69	-	-	-	77	60

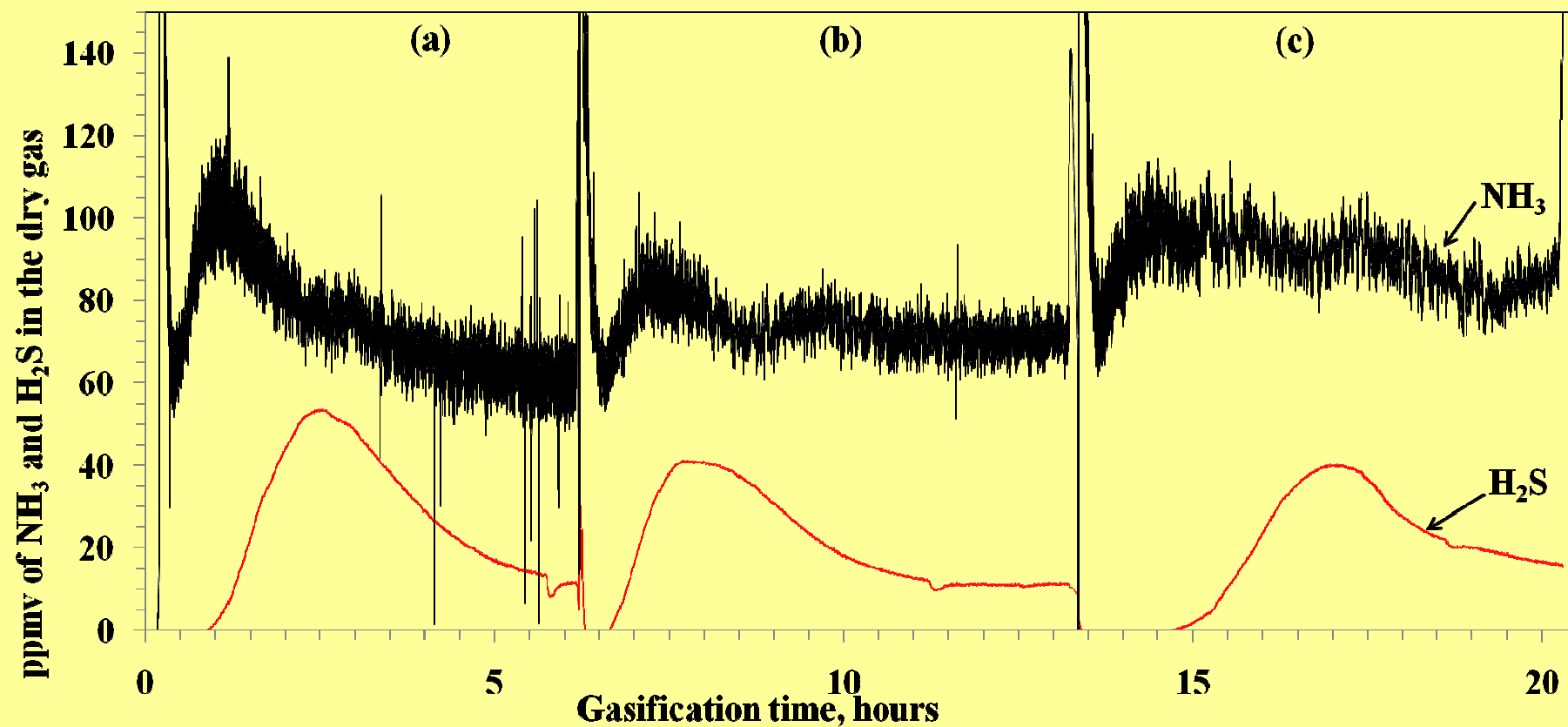
**Condizioni operative delle prove di gassificazione
con il filtro ceramico catalitico Al_2O_3 impregnata con
40,68 g di $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ e una soluzione di $\text{NiNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in
grado di assicurare una quantità finale di 28.47 g di NiO**

	a	b	c
Temperatura del letto, (°C)	813	813	808
Portata di biomassa, (g/min)	5.35	5.35	5.00
Portata di vapore, (g/min)	6.20	5.55	5.75
Vapore/biomassa dry	1.16	1.11	1.15
Durata della prova, (min)	360	420	420
Particelle utilizzate nel letto	olivina	olivina	olivina
Filtro ceramico catalitico	SI	SI	SI

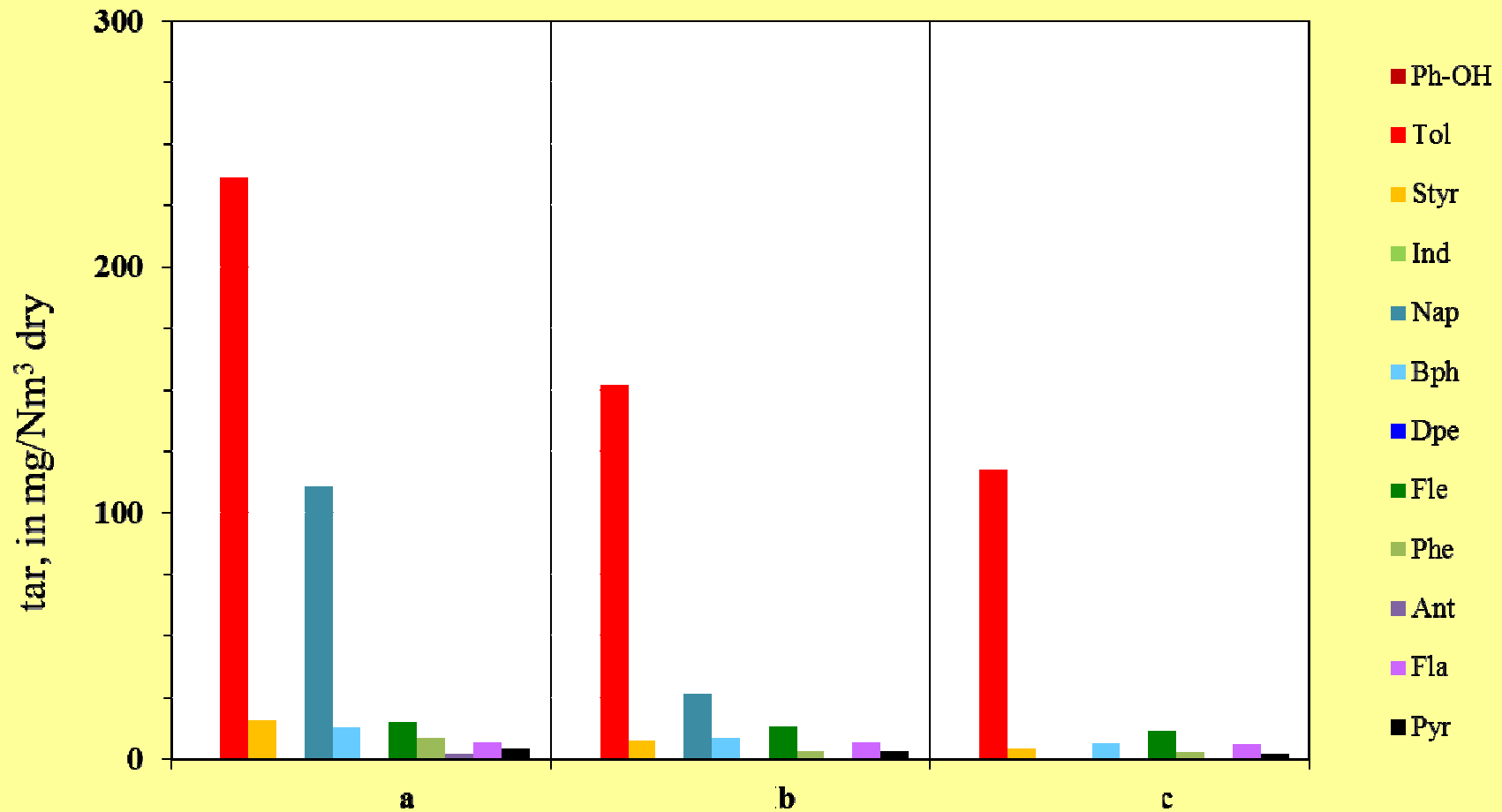
Risultati	a	b	c
Conversione acqua, %	43	31	34
Produtz. gas, Nm³/kg_{daf}	1.95	2.09	2.09
Contenuto di tar, g/Nm³	0.41	0.22	0.15
Residuo di char. g/kg_{daf}	19	12	11
H₂ (vol.% dry N₂ free)	56	56	56
CO₂ (vol.% dry N₂ free)	19	20	20
CO (vol.% dry N₂ free)	23	22	22
CH₄ (vol.% dry N₂ free)	2	2	2
Velocità di filtrazione, m/h	81	87	84



Composizione del gas in funzione del tempo di gassificazione



Andamento della concentrazione dell' NH_3 e dell' H_2S nel gas anidro, in funzione del tempo di gassificazione.



Composizione del tar per le tre prove (a) (b) e (c).

phenol (Ph-OH), toluene (Tol), styrene (Sty), indene (Ind), naphthalene (Naph), byphenyl (Bph), diphenyl ether (Dpe), fluorene (Fle), phenanthrene (Phe), anthracene (Ant), fluoranthene (Fla) and pyrene (Pyr)

Conclusioni

- È stato dimostrato sperimentalmente la possibilità di trasformare quasi quantitativamente particelle di biomassa in un gas ricco di H_2 ($\approx 60\%$ in vol.) mediante l'utilizzo di filtri ceramici catalitici posizionati dentro il gassificatore.
- Con il filtro ceramico catalitico composto da Al_2O_3 impregnata con $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ e una soluzione di NiNO_3 , la decomposizione dell' NH_3 aumenta al diminuire del contenuto di H_2S . Sembra che l' H_2S venga nella prima fase della gassificazione adsorbito e poi parzialmente rilasciato fino a raggiungere un valore di equilibrio.
- Questo ultimo filtro ceramico catalitico oltre a trasformare i “tar” in gas permanenti è molto attivo anche nei confronti del metano, la cui conversione è la più alta mai raggiunta nelle prove fin qui realizzate.



acqua calda

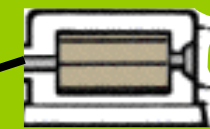
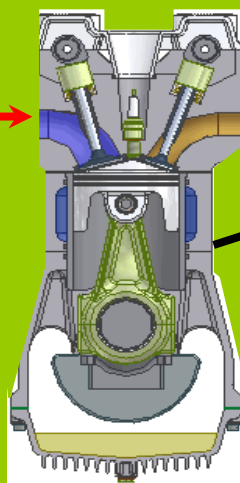
Gas ricco di idrogeno
58 % H_2 , 28 % CO e 14% CO_2

biomassa

vapore d'acqua

gas combusti

aria

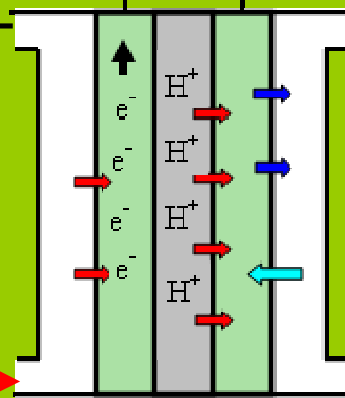


gas esausto

vapore d'acqua



aria



Grazie per la vostra attenzione.