

Energie rinnovabili

Tecnologia e impiantistica per l'utilizzo delle colture



**Corso di laurea magistrale in Scienze e tecnologie agrarie
a.a. 2012-13 – 3 CFU**

dott. Daniele Dell'Antonia



Gassificazione e pirolisi delle biomasse

Combustione, gassificazione e pirolisi

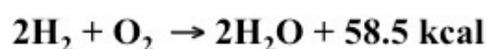
- **Combustione**
 - ❖ in presenza di O_2
$$\text{Biomassa} + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$$

- **Gassificazione**
 - ❖ in carenza di O_2
$$\text{Biomassa} + O_2 \longrightarrow CO + H_2 + CH_4$$

- **Pirolisi**
 - ❖ in assenza di O_2
$$\text{Biomassa} \xrightarrow{\text{(calore)}} \begin{cases} \text{gas volatili (CO, H}_2, \text{CH}_4) \\ \text{gas condensabili (catrami, tars)} \\ \text{carbone (char)} \end{cases}$$

Definizione di combustione

- è una reazione chimica di ossidazione fra un *combustibile* ed un *comburente* (in genere l'ossigeno), con sviluppo di energia termica (ovvero è una reazione esotermica). Da questa reazione si generano nuovi componenti, i prodotti della combustione



Ossidazione

- $C + O_2 \rightarrow CO_2 + \text{Energia}$ $4H + O_2 \rightarrow 2H_2O$
- **Ossidazione completa dei costituenti i tessuti vegetali con emissione di energia termica, fumi e ceneri. La quantità di tali prodotti è, rispetto alla massa iniziale del combustibile, in relazione alle caratteristiche chimiche e fisiche del materiale di partenza**



Fonte: Fiala 2002

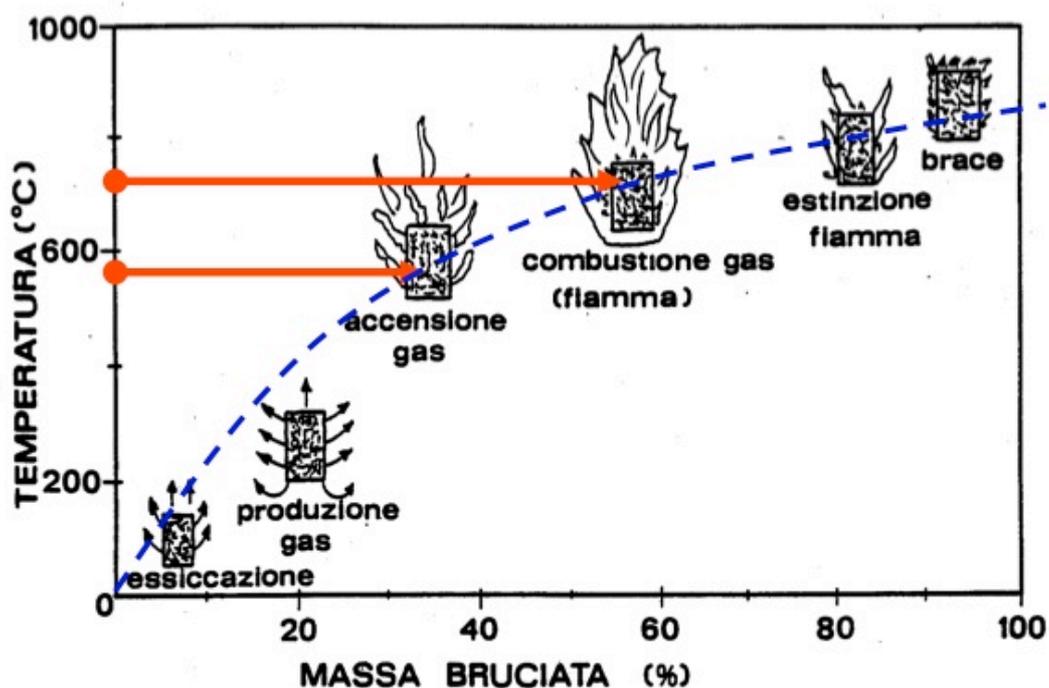
Composizione biomassa vegetale

- **Fattori costanti**
 - ❖ C = 45-50%; H = 5-8%; O = 40-45%
 - ❖ PCI = 3,7-5,0 kWh/kg di s.s.
 - ❖ SV = 90-95% a 600 °C
- **Fattori variabili**
 - ❖ U alla raccolta = 15-60%
 - ❖ C/N = 45-130
 - ❖ Ceneri = 5-25% sulla s.s.
 - ❖ $\gamma = 40-300 \text{ kg/m}^3$

La combustione della biomassa

- Nel caso ideale la combustione rappresenta la completa ossidazione in anidride carbonica (CO_2) e acqua (H_2O)
- Per le biomasse la combustione avviene in tre fasi principali:
 - ❖ essiccazione (evaporazione dell'acqua)
 - ❖ pirolisi-gassificazione (degradazione della biomassa in assenza o parziale presenza di ossigeno)
 - ❖ l'ossidazione del carbone e dei gas combustibili

Fasi della combustione



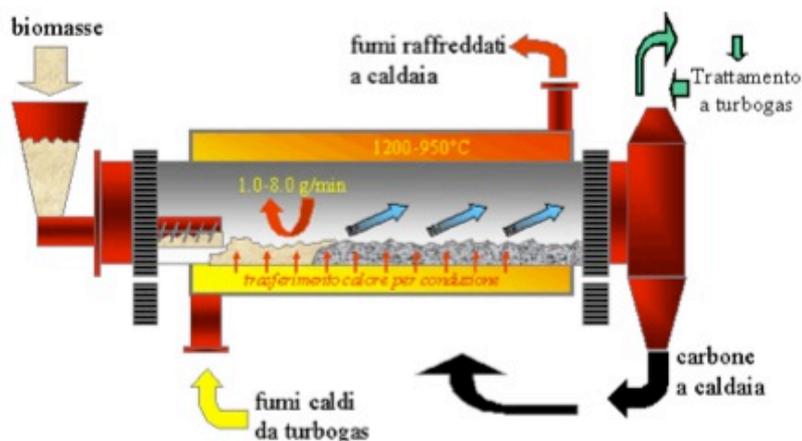
Temperature

- **Temperatura della camera di combustione**
 - ❖ $T = 900-1100\text{ °C}$ favoriscono la combustione di tutta la sostanza combustibile

- **Temperatura dei fumi**
 - ❖ $200\text{°C} < T < 350\text{ °C}$ sono normali e indice di:
 - ✓ una sufficiente superficie di scambio
 - ✓ un buon rendimento di trasferimento del calore
 - ✓ un corretto apporto d'aria comburente
 - ❖ $> 350\text{ °C}$ indicano:
 - ✓ una zona di scambio sottodimensionata
 - ✓ una zona di scambio incrostata

Definizione del processo di pirolisi

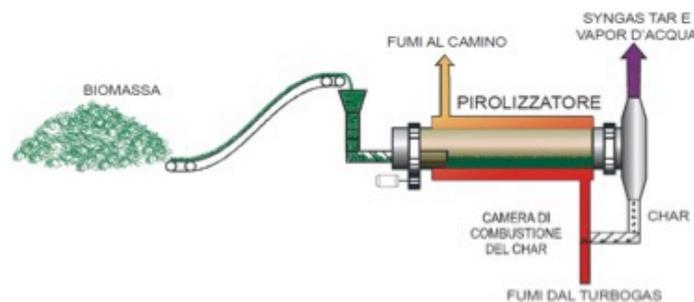
- La pirolisi è un processo di decomposizione termochimica della biomassa ottenuto mediante l'applicazione di calore a temperature comprese tra 400 e 800 °C , in completa assenza di elementi ossidanti, o al più impiegando una ridottissima quantità di ossigeno (parziale gassificazione)



Nel disegno viene schematizzato un reattore di pirolisi

Processo di pirolisi

- È comunque possibile affermare che il grado di decomposizione raggiunto dalla biomassa durante il processo di pirolisi dipende essenzialmente da alcuni parametri caratteristici:
 - ❖ temperatura di reazione
 - ❖ velocità di riscaldamento della biomassa
 - ❖ tempo di residenza all'interno del reattore
 - ❖ dimensione e forma fisica del materiale da trattare
 - ❖ eventuale presenza di catalizzatori



Fonte: Fantozzi

Prodotti della pirolisi

- I fattori appena elencati e la composizione specifica della sostanza organica influenzano in definitiva la resa dei diversi prodotti di pirolisi che si distinguono:
 - ❖ una frazione gassosa a basso–medio potere calorifico contenente CO , CO_2 , idrocarburi (CH_4 , C_2H_4 , C_3H_6), H_2O , H_2 ;
 - ❖ una frazione liquida oleosa contenente catrame, acqua e composti organici a basso peso molecolare come aldeidi, acidi, chetoni, alcoli;
 - ❖ un prodotto solido costituito da residui a più alto peso molecolare come porzioni carboniose, ceneri, inerti e specie metalliche.

Considerazioni generali

- **L'aumento della temperatura produce in generale un incremento della fase gassosa per effetto soprattutto delle reazioni di devolatilizzazione che tendono a prendere il sopravvento rispetto a quelle di charring (carbonizzazione), maggiormente presenti ai bassi regimi termici**
- **La parte liquida invece, che è quella energeticamente più interessante, presenta un massimo di produzione a circa 500 °C e comunque quando i tempi di raffreddamento sono compresi tra 0,5 e 2 secondi**

Considerazioni generali

- **Maggiore è la permanenza della sostanza organica all'interno reattore minore sarà la resa in frazione liquida mentre superiore risulterà, a seconda del regime termico adottato, la resa in specie gassose o char**
- **una elevata velocità di riscaldamento della biomassa, indicativamente compresa tra 10 e 200 °C/s, non può che aumentare la produzione della fase liquida a scapito naturalmente degli altri composti**

Modalità di pirolisi

- **Tipologie di pirolisi in base alle diverse regolazioni dei parametri:**
 - ❖ **pirolisi lenta**
 - ❖ **pirolisi convenzionale**
 - ❖ **pirolisi veloce**
 - ❖ **pirolisi ultra veloce**

Pirolisi lenta

- **processo caratterizzato da temperature di reazione particolarmente basse che tipicamente sono comprese tra i 300 e i 500 °C**
 - ❖ **limitate velocità di riscaldamento della biomassa**
 - ❖ **lunghi tempi di permanenza in assenza di ossigeno**
 - ❖ **produzione di elevate quantità di solidi carbonizzati (char)**
 - ✓ **35% della biomassa di partenza**
- **Una tipica applicazione di questa metodologia di conversione è ad esempio la carbonizzazione della biomassa legnosa**
 - ❖ **La parti liquide e gassose costituiscono rispettivamente il 30 e il 35% della materia organica iniziale**
 - ✓ **Co-prodotti per l'industria chimica**
 - ✓ **Energia termica per lo svolgimento della stessa pirolisi**

Esempi di pirolisi lenta

- Una tipica applicazione di questa metodologia di conversione è ad esempio la carbonizzazione della biomassa legnosa
 - ❖ carbone di legna (carbone vegetale)
 - ❖ lenta “cottura” del legno (6-14 giorni) in carenza d’ossigeno

carbone vegetale (charcoal)



pojat



Schema della carbonaia



Costruzione della carbonaia



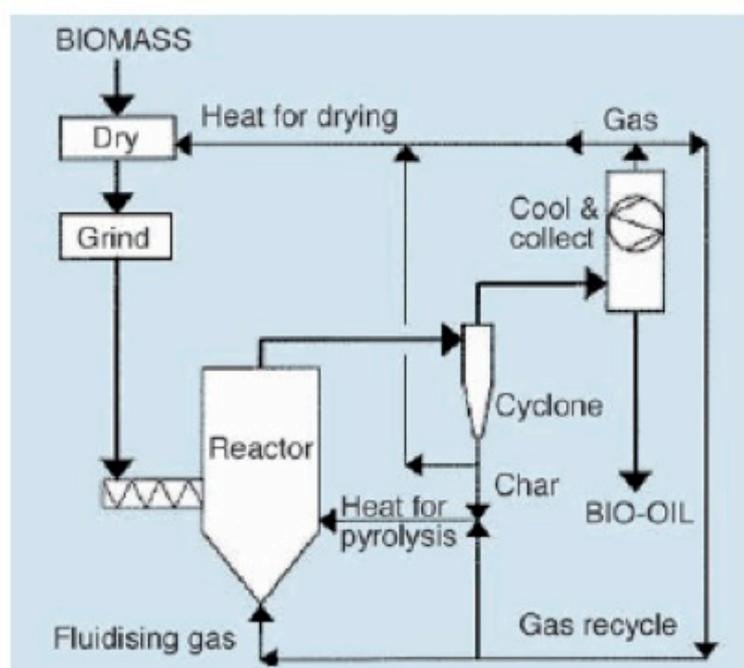
Pirolisi convenzionale

- **Caratteristiche della pirolisi convenzionale:**
 - ❖ **Moderate velocità di riscaldamento ($20^{\circ}\text{C}/\text{s}$)**
 - ❖ **Temperature di reazione inferiori a 600°C**
 - ❖ **Tempi di residenza variabili da 10 secondi a 10 minuti**
- **Quantità pressoché comparabili delle tre frazioni, ovvero di char, gas e liquido**

Pirolisi veloce (fast pirolisi)

- Il processo prevede temperature di circa 500 °C e tempi di contatto relativamente brevi, tipicamente inferiori a 2 secondi
 - ❖ Massimizzazione della frazione liquida che può in questo caso raggiungere anche l'80% in peso della sostanza organica introdotta nel reattore
 - ❖ l'obiettivo è portare rapidamente le particelle di biomassa alla temperatura ottimale,
 - ❖ Minimizzare l'esposizione della biomassa a regimi termici intermedi per i quali si andrebbe a favorire lo sviluppo di frazioni carbonizzate
- Il bio-olio può essere considerato come una micro emulsione dove la fase continua, costituita da una soluzione acquosa di prodotti derivanti dalla decomposizione della cellulosa, stabilizza la fase discontinua che è invece formata da macromolecole di lignina

Layout di un processo di pirolisi veloce



Bio-Olio di pirolisi

- **Caratteristiche del bio-olio**
 - ❖ percentuale di umidità tra il 15% e il 30%
 - ❖ percentuale di ossigeno del 35-40%
 - ❖ basso livello di pH (acidi volatili)
 - ✓ acido acetico
 - ✓ acido formico
 - ❖ prima di essere condensati in forma liquida i vapori di pirolisi che si sviluppano all'interno del reattore vengono ripuliti da ceneri e frazioni carbonizzate
 - ❖ il char recuperato possiede un potere calorifico inferiore relativamente alto e pari a circa 30 GJ/t

Bio-Olio di pirolisi

- **Problemi di stoccaggio**
 - ❖ evitare contatti con la luce
 - ❖ evitare contatti con l'ossigeno
 - ❖ evitare temperature superiori ai 50°C
 - ❖ aumento della viscosità con il tempo
 - ❖ probabile separazione di fase con formazione di residuosolido



Composizione chimica del bio-olio

Parametro	Bio-olio da pirolisi	Olio combustibile
Acqua (%)	15-30	<0,05-1,5
Densità (kg/m ³)	1,2	0,95-0,98
Carbonio (%)	56,4	86-87
Idrogeno (%)	6,2	10,5-11,5
Ossigeno (%)	37,3	1-2
Azoto (%)	0,1	0,2-0,4
Zolfo (%)	-	0,3-4
Ceneri (%)	0,1	<0,05-0,2
Potere calorifico superiore (MJ/kg)	16-19	42,5-43,5

Fonte: ENEA 2008

Processi di pirolisi

	Liquid	Char	Gas
FAST PYROLYSIS moderate temperature (~500C) short hot vapour residence time (<2 s)	75% 25% water	12%	13%
INTERMEDIATE PYROLYSIS Low-moderate temperature, moderate hot vapour residence times	50% 50% water	25%	25%
SLOW PYROLYSIS Low-moderate temperature, long residence times	30% 70% water	35%	35%
GASIFICATION high temperature (>800C), long vapour residence time	5% tars	10%	85%

Fonte: Chiaromonte 2006

Pirolisi ultra veloce (flash pirolisi)

- Viene condotta a velocità superiori ai 650°C e con tempi di contatto inferiori al secondo, quindi ancora più brevi rispetto alla metodologia precedente
- Percentuale elevata di materiale gassoso
 - ❖ monossido di carbonio
 - ❖ Idrogeno
 - ❖ anidride carbonica.
- In seguito ad un rapido raffreddamento è poi possibile anche in questo caso ricavare una frazione liquida che presenta però, rispetto al bio-olio prodotto con la pirolisi veloce, un variazione di composizione più ristretta

Altri esempi di pirolisi

- produzione del coke
 - ❖ “cottura” (distillazione) del litantrace (a 1000°C)
 - ❖ impiegato per la produzione dell'acciaio negli altoforni



Definizione del processo di gassificazione

- **Consiste in un'ossidazione parziale (cioè con aria in quantità inferiore a quella stechiometrica) di un materiale liquido o solido a temperature comprese tra 800 e 1100 °C**
- **I prodotti sono:**
 - ❖ **gas, con potere calorifico medio-basso (4-15 MJ/Nm³) costituito da CO, H₂, CO₂, CH₄**
 - ❖ **tar, una frazione composta da idrocarburi pesanti condensabili a temperatura ambiente**
 - ❖ **residuo solido, (*char*) costituito dalla frazione inerte del materiale trattato**

Utilizzo del syngas

- **In caldaie per la combustione diretta. Il gas non necessita di alcuna depurazione e viene impiegato direttamente per la produzione di calore**
- **In unità di generazione elettrica quali turbine o motori a combustione interna. In questo caso è importante che il gas subisca dei trattamenti per eliminare particolati e frazioni condensabili che potrebbero limitare il corretto funzionamento dei processi a valle della gassificazione**
- **Chimico come materia prima per sintesi chimiche come ad esempio l'idrogeno**

Storia della gassificazione

- impianti di gassificazione (a carbone di legna, torba ecc.) sono noti dal 1800
- poco prima e durante la II guerra mondiale si diffusero veicoli a *gassificatore* (o *gasogeno*)
 - ❖ in Italia nel 1938 una legge imponeva l'impianto a gasogeno su tutti gli autoservizi pubblici
- dopo il 1950, il sistema fu abbandonato perché non competitivo con il petrolio



Il processo di gassificazione

- Una volta introdotta la biomassa in camera di combustione la trasformazione della sostanza organica di partenza, avviene secondo gli schemi classici, in tre fasi:
 - ❖ essiccazione, che determina a temperature di 100-150°C l'eliminazione dell'acqua residua
 - ❖ decomposizione pirolitica, in assenza di ossigeno, che produce la vaporizzazione dei composti più volatili della sostanza organica con formazione di gas di pirolisi (250-550°C)
 - ✓ composti volatili leggeri: CO, H₂, CO₂;
 - ✓ idrocarburi pesanti (TAR);
 - ✓ residuo solido (CHAR);

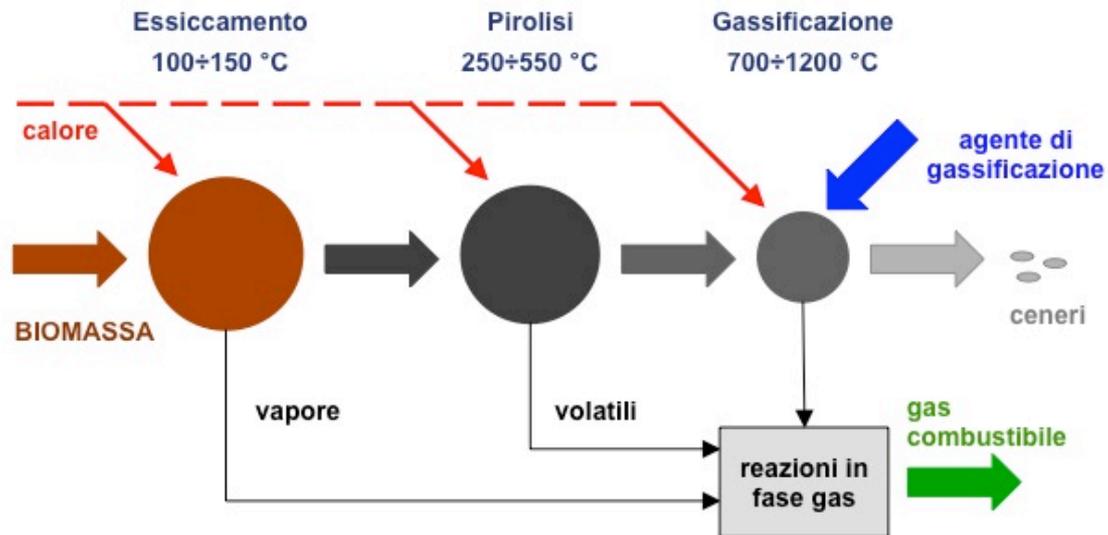
Il processo di gassificazione

- ❖ **ossidazione parziale (gassificazione) del Tar e del Char con il mezzo di gassificazione (aria, ossigeno o vapore d'acqua) a temperature di 700-1200°C**
 - ✓ **si sviluppa il calore per mantenere il processo di conversione**
 - ✓ **l'energia consumata nel processo corrisponde ad una frazione dell'energia chimica della biomassa del 20÷30%**
 - ✓ **reazioni endotermiche di riduzione dalle quali si formano i componenti del gas di sintesi**

Combustione del syngas

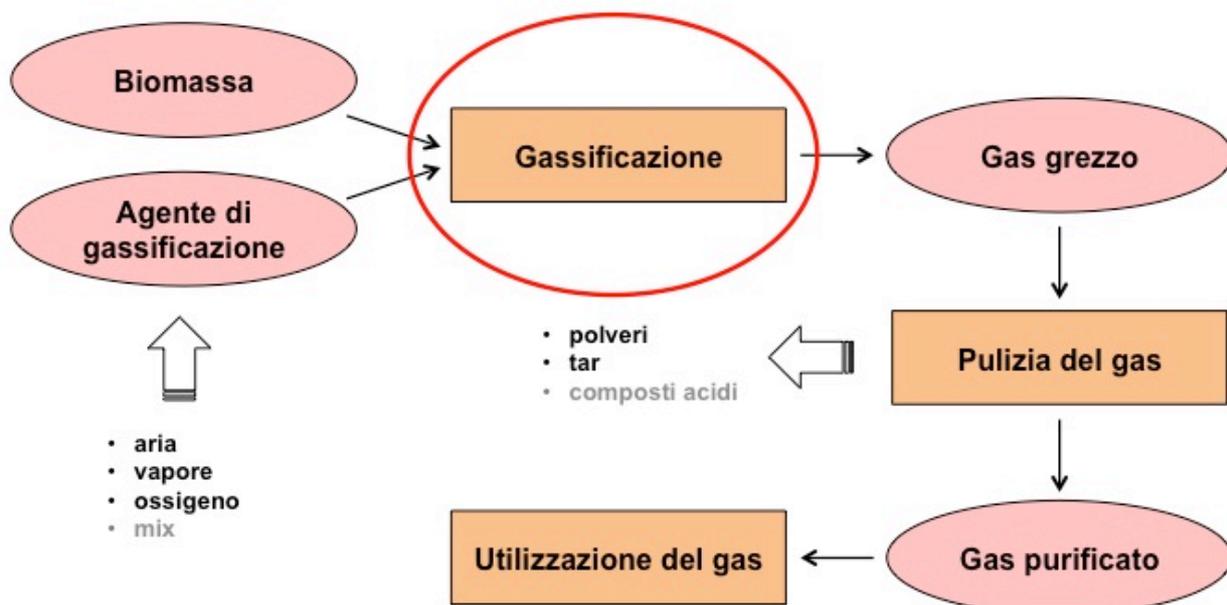


Fasi del processo



Fonte: Braccio 2010

Schema generale del processo



Fonte: Braccio 2010

Agente di gassificazione

- **Aria:** è la tecnologia più semplice ma il gas prodotto (gas di gasogeno) ha basso potere calorifico perché contiene una grande quantità di azoto che lo diluisce
- **Ossigeno:** l'assenza di azoto consente di ottenere un vettore a medio potere calorifico
- **Vapore:** è più economico dell'ossigeno ed il gas ottenuto ha un contenuto di idrogeno superiore, ma il processo è endotermico

Principali componenti del syngas

Componenti del syngas	Aria (%)	Ossigeno (%)	Vapore (%)
CO	12-15	30-37	32-41
H ₂	9-10	30-34	24-26
CH ₄	2-4	4-6	12,4
C ₂ H ₄	0,2-1	0,7	2,5
CO ₂	14-17	25-29	17-19
N ₂	56-59	2-5	2,5
P.C.I. (MJ/Nm ³)	4-5	10	12-13
Resa gas (Nm ³ /kg di legno secco)	2-3	1,3-1,5	-
<i>P.C.I. del gas naturale circa 35 MJ/Nm³</i>			

Composizione del syngas

Componenti del syngas	Gassificatore updraft (%)	Gassificatore downdraft (%)
Monossido di carbonio (CO)	20	20
Idrogeno (H ₂)	4	15
Metano (CH ₄)	5	3
Anidride carbonica (CO ₂)	16	10-15
Azoto (N ₂)	52	50
Altri gas inerti	3	-

Fonte: Synergia e CISA

Tipologie di gassificatori

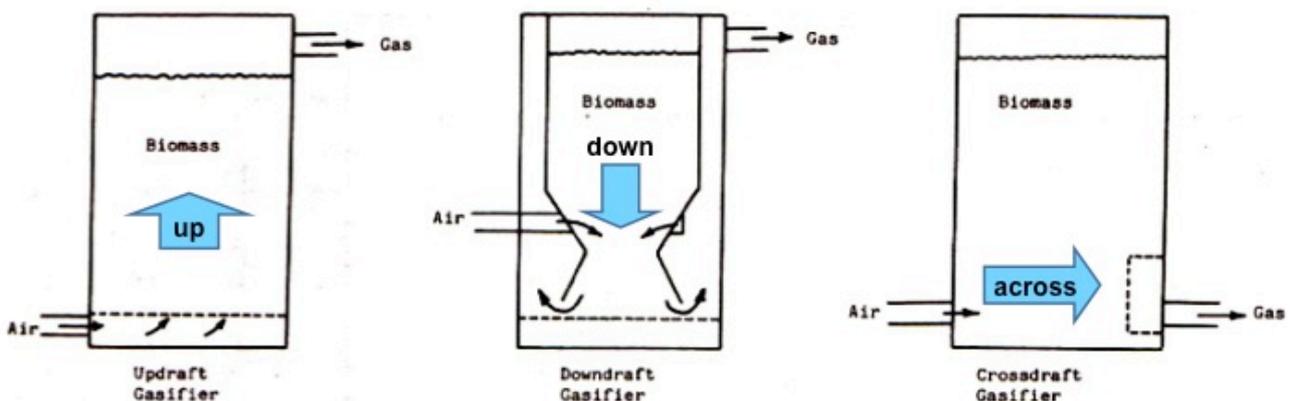
- Gassificatori a letto fisso
- Gassificatori a letto fluido
- Gassificatori a letto trascinato

Gassificatori a letto fisso

- Questi rappresentano la tecnologia più antica e collaudata per eseguire il processo di gassificazione
- Sono costituiti tipicamente da una griglia posta nella parte bassa che sostiene la biomassa e consente contemporaneamente il passaggio dell'aria e lo scarico delle ceneri
- I reattori sono caratterizzati da temperature di esercizio indicativamente comprese tra gli 800 e i 1.400 °C, basse velocità di reazione e taglie generalmente inferiori ai 10 MW. La biomassa può avere una pezzatura anche abbastanza grossolana (sono ad esempio impiegabili potature di alberi, pellet o stocchi di mais)
- La granulometria deve essere uniforme e con un basso contenuto di particelle fini per evitare intasamenti del letto e garantire un sufficiente "spazio vuoto" per il passaggio dei gas attraverso la griglia

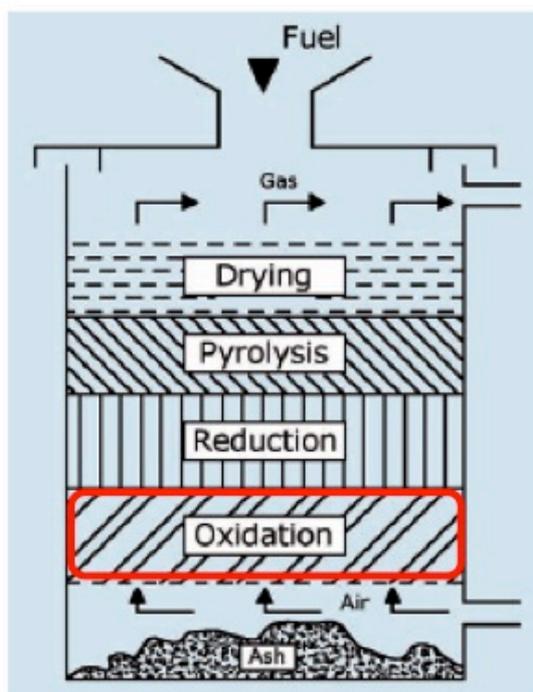
Gassificatori a letto fisso

- A seconda della direzione assunta dal flusso d'aria all'interno del reattore, i gassificatori a letto fisso si possono ulteriormente dividere in gassificatori:
 - ❖ Updraft
 - ❖ Downdraft
 - ❖ Crossdraft



Gassificatore Updraft

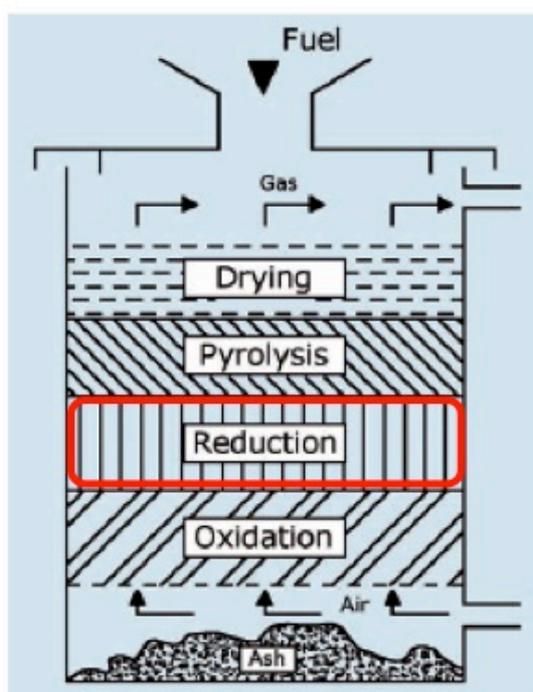
- In questo tipo di gassificatore, costituito da un cilindro in acciaio rivestito internamente con materiale refrattario, la biomassa viene introdotta dall'alto mentre l'aria, ovvero l'agente gassificante, è immessa alla base del reattore al di sotto della griglia di sostegno
- Partendo dalla base del reattore
 - ❖ la biomassa carbonizzata, cioè la porzione solida rimanente dopo il rilascio delle sostanze volatili, subisce un processo di ossidazione parziale (con temp. superiori ai 1.000 °C)



Fonte: ENEA 2008

Gassificatore Updraft

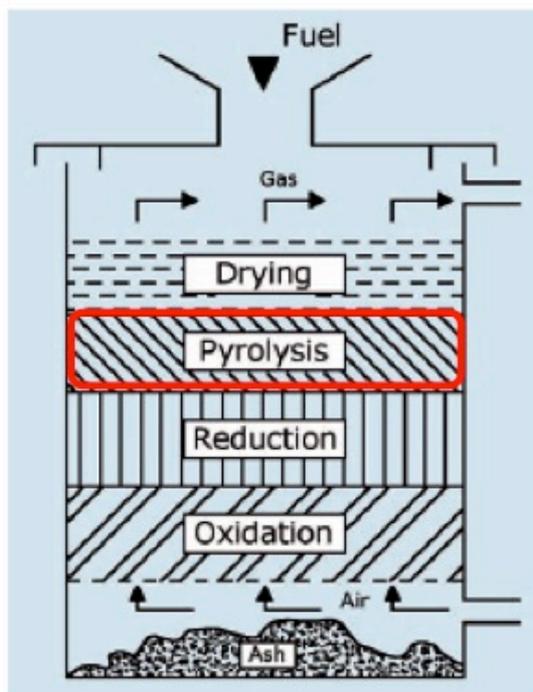
- ❖ le ceneri, che precipitano attraverso la griglia e gas caldi che tendono a spostarsi verso l'alto trasferendo così il calore nella zona dove si realizza il processo di riduzione con la formazione dei principali costituenti del syngas



Fonte: ENEA 2008

Gassificatore Updraft

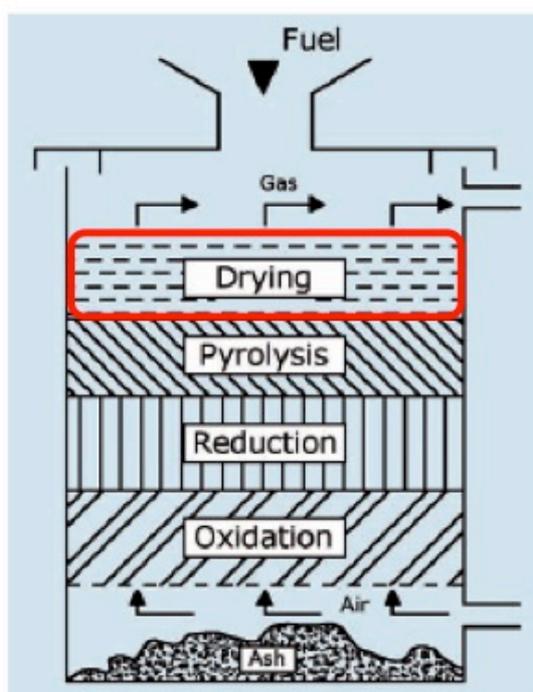
- ❖ salendo ancora all'interno del gassificatore è possibile individuare poi la sezione pirolitica, dove vengono rilasciati i componenti volatili



Fonte: ENEA 2008

Gassificatore Updraft

- ❖ infine nel reattore è presente la zona di essiccazione per effetto dell'energia termica fornita dal gas di sintesi che viene raffreddato fino a 200–300 °C prima di uscire dalla parte alta del reattore



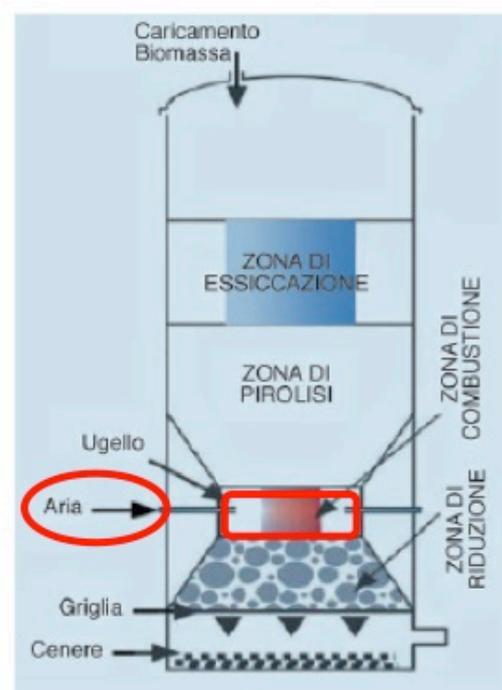
Fonte: ENEA 2008

Gassificatore Updraft

- I vantaggi principali di questo tipo di gassificatore sono:
 - ❖ la semplicità costruttiva e di funzionamento
 - ❖ l'elevata capacità di combustione della porzione carbonizzata, il cui residuo finale nelle ceneri è minimo
 - ❖ l'ottimo scambio termico interno tra le correnti opposte di biomassa e di syngas che comporta basse temperature di uscita dello stesso e quindi un'alta efficienza termica
- Elevato contenuto di ceneri sinterizzate e soprattutto di catrame all'interno del gas prodotto che causano problemi negli impianti alimentati con gas di gasogeno
 - ❖ Syngas utilizzato dopo una pulizia in motori endotermici o turbine
 - ❖ Syngas utilizzato senza pulizia in caldaie
 - ✓ P.C.I. superiore per la presenza dei catrami

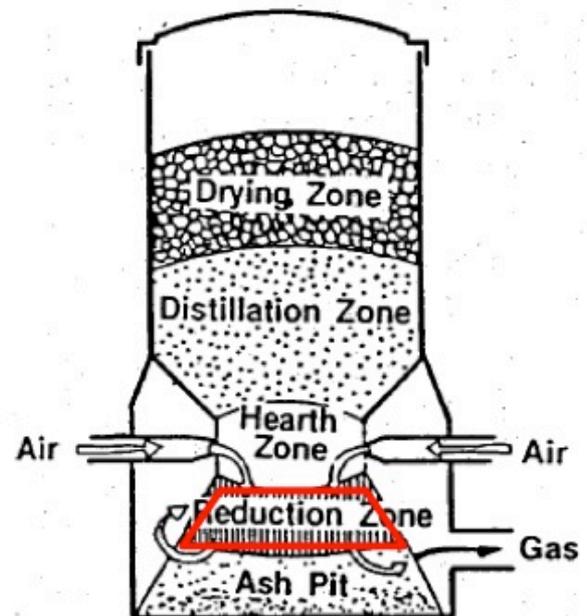
Gassificatore Downdraft

- Nei gassificatori downdraft la corrente del gas di sintesi è discendente e quindi concorde con quella del combustibile solido che viene caricato ancora una volta dall'alto
- Questi reattori sono generalmente caratterizzati da una strizione che prende il nome di gola in corrispondenza della quale si realizza la fase di ossidazione
 - ❖ lo scopo è quello di creare una zona compatta a elevata temperatura dove far passare i gas di pirolisi e realizzare così il cracking dei tar



Gassificatore Downdraft

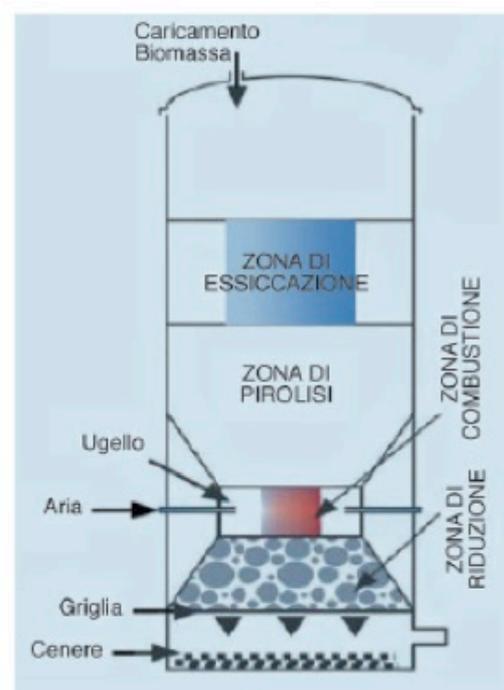
- L'aria necessaria a realizzare il processo di gassificazione viene introdotta ad alta temperatura in corrispondenza proprio della sezione di gola
- Nella zona di riduzione, che si colloca tra la restrizione e la griglia di sostegno della biomassa, avviene la formazione del syngas
 - ❖ ridotto contenuto di catrami che è possibile stimare addirittura in 1/3 di quelli presenti nei gas derivanti da gassificatori updraft



Fonte: Skov 1974

Gassificatore Downdraft

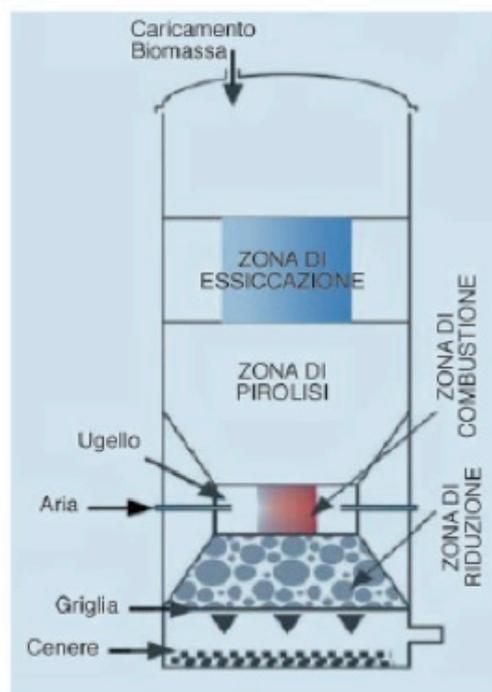
- ❖ percentuale di particolato molto più alta (il syngas passa attraverso la griglia di sostegno come le ceneri e le polveri)
- Maggiore probabilità di intasamenti legati alla presenza della gola
 - ❖ requisiti più severi circa la granulometria della biomassa che deve essere compresa tra 1 e 30 cm
- Minore efficienza dell'essiccazione interna (biomassa con umidità inferiore al 20%)



Fonte: ENEA 2008

Gassificatore Downdraft

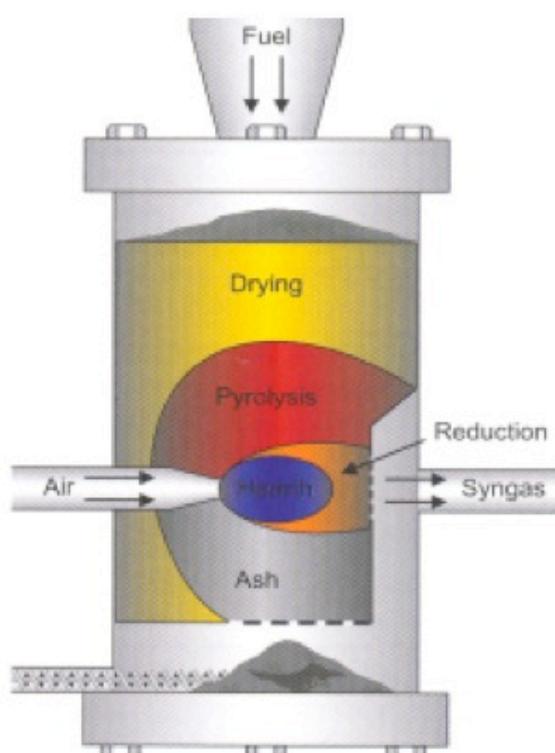
- Temperatura relativamente alta del gas in uscita (900–1.000 °C) che si traduce in una minore efficienza termica
- Grazie al basso contenuto di tar nel gas di sintesi, questi gassificatori si prestano bene ad essere combinati con turbine a gas o motori a combustione interna soprattutto per la produzione in piccola scala di energia elettrica



Fonte: ENEA 2008

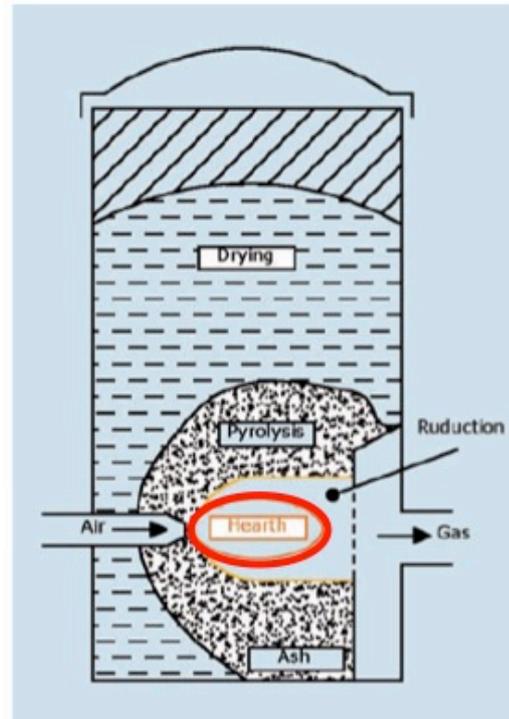
Gassificatore Crossdraft

- In questa tipologia di gassificatori l'aria viene introdotta trasversalmente rispetto alla direzione assunta dalla biomassa che come al solito si muove all'interno del reattore dall'alto verso il basso



Gassificatore Crossdraft

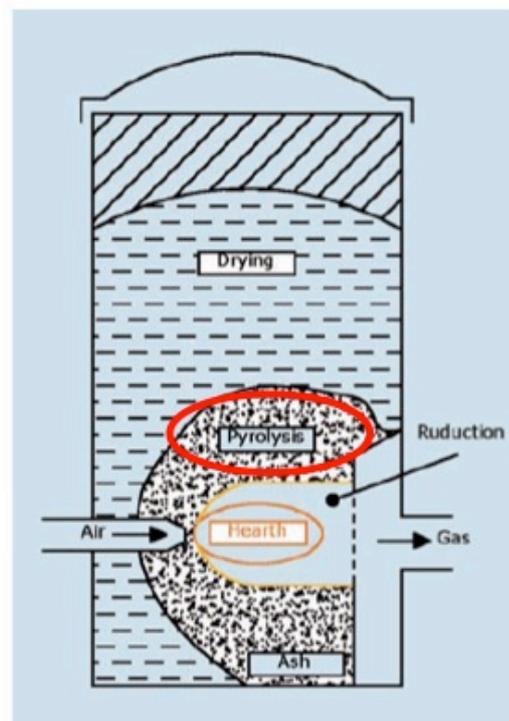
- In prossimità del punto in cui viene immesso l'agente ossidante si forma una zona ad elevata temperatura dove si concentrano le reazioni di ossidazione e riduzione della sostanza organica



Fonte: ENEA 2008

Gassificatore Crossdraft

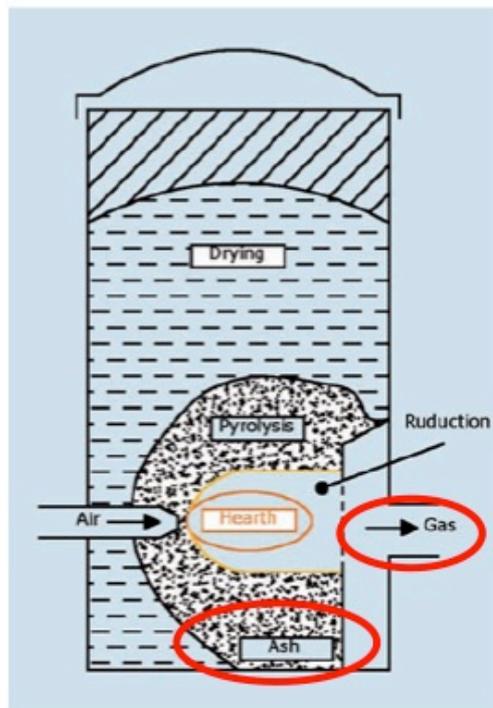
- Il calore che si sviluppa favorisce poi nella parte sovrastante l'attivazione dei processi di pirolisi e di essiccazione



Fonte: ENEA 2008

Gassificatore Crossdraft

- Le ceneri si accumulano nella parte bassa della colonna di gassificazione
- Una volta prodotto, il syngas viene estratto dal lato opposto rispetto punto di ingresso del flusso d'aria, ma allo stesso livello (800–900°C)
- come nel caso del gassificatore di tipo downdraft, i rendimenti energetici globali di conversione risultano piuttosto bassi
- Vista la difficoltà di convertire gli idrocarburi complessi, che tendono a rimanere nel gas sotto forma di tar, questa tecnologia di conversione è di fatto poco considerata



Fonte: ENEA 2008

Gassificatori a letto fluido

- Per letto fluido si intende in generale una sospensione di particelle solide in una corrente ascendente di gas, questa, raggiunta una determinata velocità, fa sì che il letto, composto da fase solida e da fase gassosa, si comporti come un vero e proprio liquido
- Questa tecnologia del letto fluido garantisce un'ottima miscelazione tra l'agente gassificante e la biomassa che viene immessa dall'altro con una pezzatura generalmente inferiore ai 20 mm
- Le temperature di esercizio, uniformi su tutto il reattore, sono mediamente pari a 800–900 °C
- Le taglie minime sono di 1 Mwe
- Il syngas ottenuto da questa categoria di gassificatori contiene comunque un significativo quantitativo di tar nonché di particelle solide (char, cenere, sabbia)
 - ❖ Maggiore rispetto ai gassificatori downdraft
 - ❖ Operazioni di pulizia del syngas

Gassificatori a letto fluido

- **Vantaggi:**
 - ❖ **uniforme distribuzione della temperatura nel reattore**
 - ❖ **aumento della velocità di reazione**
 - ❖ **maggiore resa complessiva in syngas**
- **Possibile presenza di materiale fluidizzante inerte (sabbia silicea, allumina, ossidi refrattari)**
 - ❖ **migliora la diffusione del calore tra le varie particelle di sostanza organica**
- **Svantaggi**
 - ❖ **Tendenza alle alte temperature alla sinterizzazione della sabbia silicea che tende poi a reagire con i metalli alcalini (Na e K) contenuti nelle ceneri**
- **Nelle biomasse ad alto contenuto di cenere è bene sostituire questo agente fluidificante con allumina o composti metallici come ad esempio sabbia cromitica**

Gassificatori a letto fluido

- **Difficoltà nell'alimentazione della biomassa nel reattore**
- **Costi di investimento maggiori rispetto a quelli sostenuti per i gassificatori atmosferici, bilanciati comunque da rendimenti più elevati (la convenienza economica si ha a partire da potenze di 30–50 MWe)**
- **I dispositivi di pulizia a caldo del gas, sono costosi e ancora in fase di sviluppo.**

Gassificatori a letto fluido bollente (BFB)

- **Bubbling Fluidized Bed (BFB)**, l'altezza del letto, ovvero la regione nella quale il flusso ascendente di gas mantiene in sospensione la fase solida, è tipicamente compresa tra 1 e 2 metri
 - ❖ l'agente gassificante (aria, ossigeno o vapore) viene immesso, alla base del reattore, ad una velocità non particolarmente elevata e comunque mai superiore ai 2 m/s
 - ❖ la biomassa, introdotta lateralmente, viene pirolizzata a formare componenti gassose e parti carbonizzate che sono a loro volta convertite in syngas mediante processi di cracking
 - ❖ Nel letto fluido si formano quindi delle vere e proprie bolle di gas che, una volta raggiunta la superficie, si liberano andandosi ad accumulare nella parte alta del reattore dove è presente una zona costituita unicamente da fase gassosa
 - ✓ queste bolle, migliorano ulteriormente l'agitazione interna e la miscelazione tra le fasi

Gassificatori a letto fluido bollente (BFB)

- **Caratteristiche dei BFB:**
 - ❖ temperature comprese tra i 700-900°C all'interno del reattore
 - ❖ Forte rimescolamento con bassi tempi di permanenza della biomassa nel reattore
 - ❖ basso contenuto di catrami, che generalmente non supera i 3 g/Nm³
 - ❖ alto contenuto di ceneri
- **Viste le temperature nel reattore e la presenza di ceneri è da evitare materiali che causino problemi di sinterizzazione**
 - ❖ sì il legno
 - ❖ no le piante erbacee

Gassificatori a letto fluido circolante (CFB)

- La caratteristica principale di questi sistemi è quella di avere temperature operative molto alte, superiori anche ai 1.200 °C, che permettono di ottenere un syngas con contenuto di tar pressoché nullo
- Le ceneri tendono a raggiungere lo stato liquido e ciò di fatto consente di realizzare una loro più facile rimozione.
- Appare evidente dunque che questa categoria di gassificatori è particolarmente indicata proprio per il trattamento delle biomasse, fermo restando comunque che a causa dei sofisticati dispositivi di controllo, molto onerosi dal punto di vista economico, l'utilizzo di questa tecnologia si giustifica solamente in impianti di grande scala. Tipicamente l'agente ossidante impiegato è ossigeno puro o vapore acqueo surriscaldato

Sistemi di trattamento del gas

- Il gas che viene prodotto durante la gassificazione contiene diversi elementi indesiderati la cui concentrazione deve essere ridotta per evitare eventuali danneggiamenti durante i successivi processi di trattamento o utilizzo
 - ❖ TAR (idrocarburi pesanti condensabili): sostanze catramose a temperatura ambiente
 - ❖ CHAR (ceneri e particolato che ne limitano l'utilizzo in motori e turbine)
 - ❖ IMPUREZZE GASSOSE (H_2S , HCl , NH_3 , HCN): questi possono generare emissioni inquinanti

Sistemi di trattamento del gas

- la pulizia quindi deve rimuovere:
 - ❖ polveri
 - ❖ catrami (idrocarburi condensabili)
 - ❖ metalli alcalini, metalli pesanti
 - ✓ che possono guidare a malfunzionamenti dell'impianto

Caratteristiche dei TAR

- Non esiste un'unica definizione precisa del termine
 - ❖ una miscela complessa di idrocarburi condensabili a temperatura ambiente
- Il TAR si può classificare in base a diversi parametri
 - ❖ la composizione
 - ❖ la temperatura
- Il TAR può essere rimosso fisicamente o convertito chimicamente in specie di gas più leggeri attraverso reazioni termiche e catalitiche

	Tar Primario	Tar Secondario	Tar terziario
Temperature (°C)	400-600	600-800	800-1000
Composizione	Acidi Fenoli Chetoni furan	Fenoli Idrocarburi onociclici	Idrocarburi poliaromatici

Caratteristiche dei TAR

- **La concentrazione dei TAR nel gas di sintesi è principalmente in funzione di:**
- **Tipo di reattore**
- **Temperatura**
- **Tipo di combustibile primario utilizzato**
 - ❖ **Più alta nella gassificazione di biomassa rispetto al carbone**

Trattamento catalitico dei TAR

- **In questa tecnica si utilizza dei catalizzatori a base di dolomi o nickel a temperature di 800-900 °C**
- **Buona efficacia di questa tecnica**
- **Livelli di rimozione dei TAR maggiori del 99%**

Trattamento termico dei TAR

- **Tramite ossidazione parziale o contatto termico**
- **Il cracking termico a temperature di 800-1000°C consente di ridurre la presenza dei tars nel gas fino a livelli paragonabili a quelli di gassificatori downdraft**
- **I TAR derivanti da biomassa sono difficili da rimuovere solo per via termica**

Classificazione della pulizia dei gas

Table 4-1: Classification of gas cleaning processes

Temperature range	Basic type	Effectiveness	Gas cleaning system
20 - 60 °C	Wet	Tar, particles, metal compounds, permanent pollutant gas fractions	Packed column scrubber, quench column, venturi scrubber, (wet) electrostatic precipitator (ESP), etc.
140 - 300 °C	Dry	Particles, metal compounds, pollutant gas fractions	Dust ESP, filtration de-duster, etc.
300 - 800 °C	Dry	Particles, pollutant gas fractions (tar)	Filtration de-duster, dust ESP, etc.

Separatori a liquido (wet scrubbers)

- A colonna (packed wet scrubbers)
- A getto (jet scrubbers)
- A gorgogliamento (dip scrubbers)
- A venturi (venturi scrubbers)

Efficienza nella pulizia dei syngas

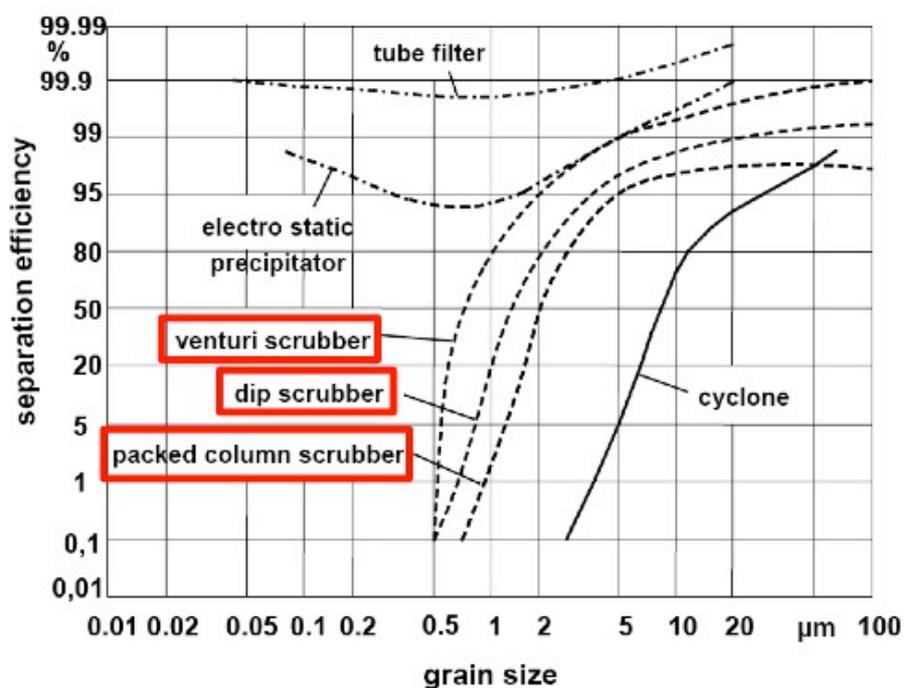
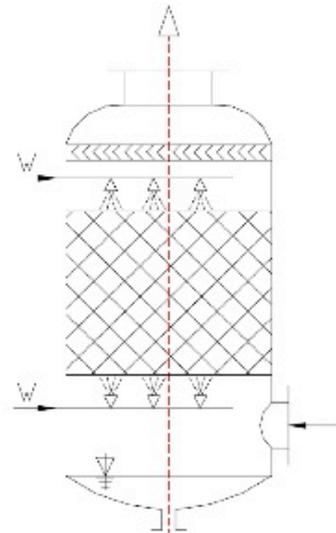
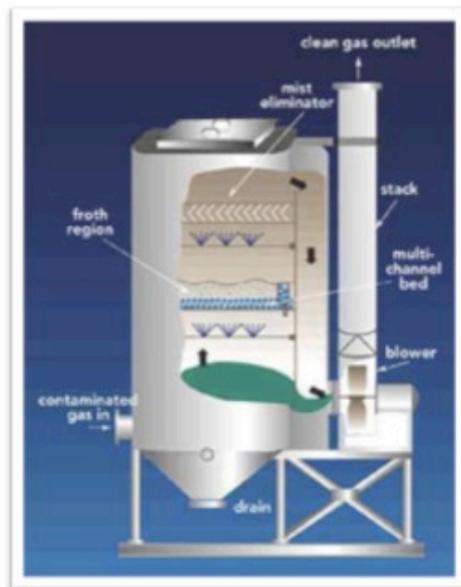


Figure 4-1: Typical separation efficiencies of gas cleaning systems [28]

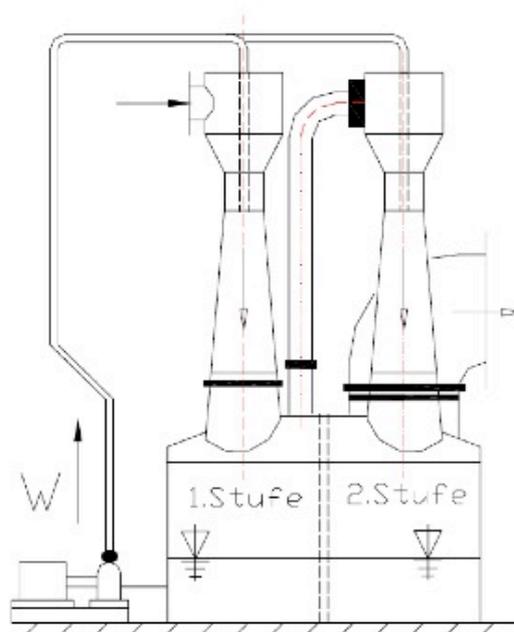
Separatori a colonna (packed wet scrubbers)

- Il materiale gassoso viene costantemente irrorato con spruzzi di acqua che lo raffreddano e favoriscono la condensazione degli idrocarburi che appesantiti dall'acqua rimangono sul fondo



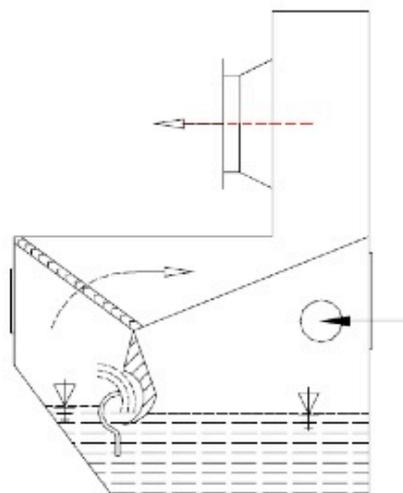
Separatori a getto (jet scrubbers)

- Il liquido viene irrorato in pressione per "polverizzare" le goccioline



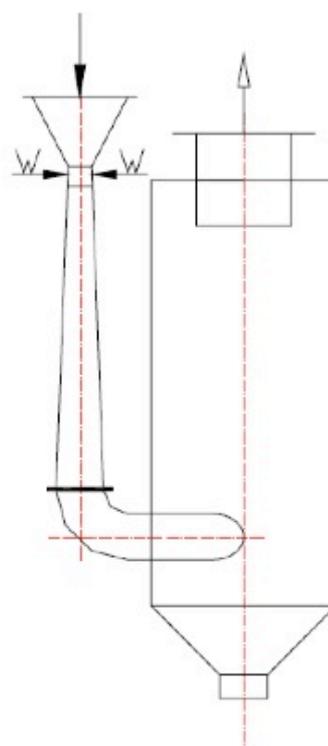
Separatori a gorgogliamento (dip scrubbers)

- Il syngas è fatto passare attraverso una vasca contenente il liquido e di conseguenza tende a risalire gorgogliando sul pelo dell'acqua, liberando così polveri e particolato
- Ha buona efficienza se si crea una elevata turbolenza fra gas e liquido

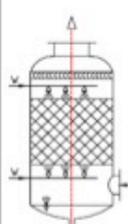
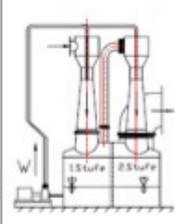
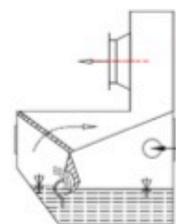
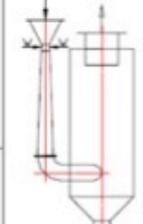


Separatori a venturi (venturi scrubbers)

- Il gas viene accelerato per effetto venturi in una strozzatura del tubo
- Dove viene spruzzato il liquido si ottiene un buon rimescolamento
- Le particelle condensate tendono ad agglomerarsi e vengono separate dalle gocce fini in un separatore di gocce (demister)



Separatori a liquido (wet scrubbers)

Type	Packed column scrubber	Jet scrubber	Dip scrubber	Venturi - scrubber
				
Critical grain size at $\rho = 2.42 \text{ g/cm}^3$ in $[\mu\text{m}]$	0.7 – 1.5	0.8 – 0.9	0.6 – 0.9	0.05 – 0.2
Mean relative speed [m/s]	1	10 – 25	8 – 20	40 – 150
Pressure loss [mbar]	2 – 25	-	15 – 28	30 – 200
Washing medium/gas $\left[\frac{\text{J} \cdot (\text{h})}{(\text{h}) \cdot \text{m}^3} \right]$	0.05 – 5	5 – 20	-	0.5 – 5
Energy requirement [kWh/1000m ³]	0.2 - 1.5	1.2 - 3	1 – 2	1.5 - 6

Liquidi di lavaggio

➤ Acqua

❖ svantaggi:

- ✓ saponificazione
- ✓ bassa solubilità degli idrocarburi in acqua
- ✓ intasamento dell'impianto di irrorazione
- ✓ smaltimento delle acque di risulta

❖ questi svantaggi:

- ✓ riducono l'efficienza di rigenerazione
- ✓ impediscono un funzionamento continuo

Liquidi di lavaggio

- **Emulsioni di oli in acqua**
 - ❖ **gli oli agiscono come solventi**
 - ✓ migliore efficacia di separazione
 - ✓ proteggono l'impianto di pulizia
 - ❖ **la miscela si arricchisce di acqua (dalla condensazione del vapore nel syngas)**
 - ❖ **separazione frazionata degli oli dall'acqua**
 - ✓ l'acqua va smaltita
 - ✓ l'olio è riutilizzabile fino a saturazione (con i catrami), poi va smaltito anch'esso

Separatori di polveri

- **Separatori di polveri a impatto o deviazione**
- **Cycloni (o separatori centrifughi)**
- **Filtri a sacco**
- **Filtri a candele**
- **Filtri a flusso tangenziale**

Separatori di polveri a impatto o deviazione

- L'impatto (contro piastre, griglie) cambia la velocità e la direzione delle particelle rispetto al flusso del gas
- La deviazione brusca del flusso di gas cambia la direzione delle particelle
- La polvere viene raccolta per gravità

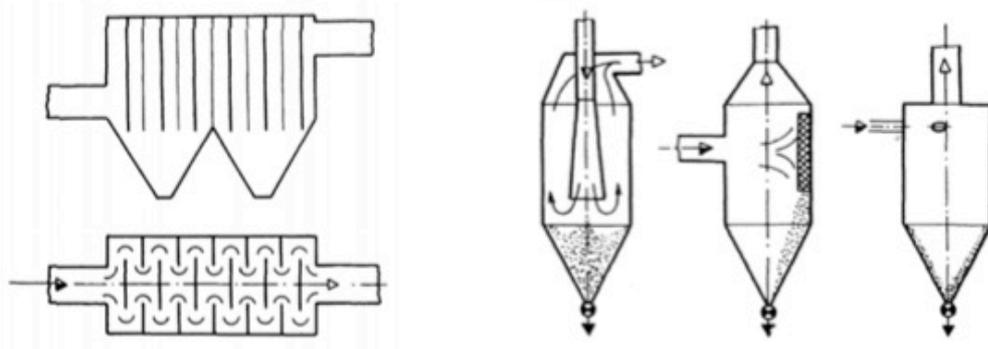
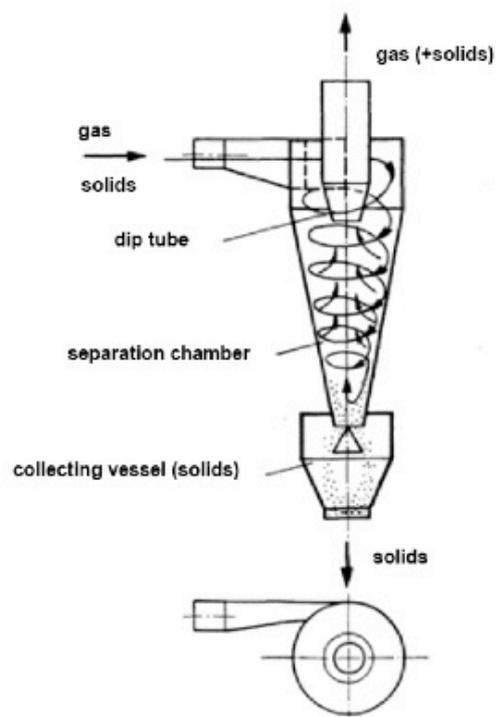


Figure 4-4: Impact separator and deflection separator [33], [34]

Cycloni (o separatori centrifughi)

- Il gas viene sottoposto ad una azione di tipo centrifuga che tende a portare le particelle sospese verso le pareti della camera
- Vantaggi:
 - ❖ costruttivamente semplici
 - ❖ bassa perdita di carico
 - ❖ utilizzabili anche sul syngas molto caldo
- Svantaggi
 - ❖ buona capacità di separazione solo per particelle $> 5 - 10 \mu\text{m}$
- Generalmente usati come preseparatori



Efficienza nella pulizia dei syngas

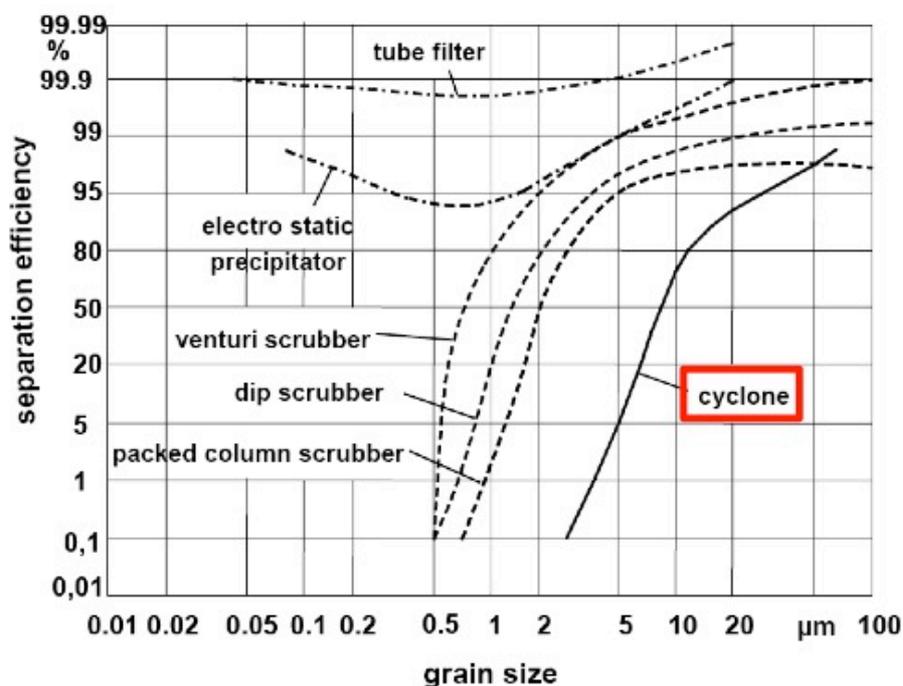
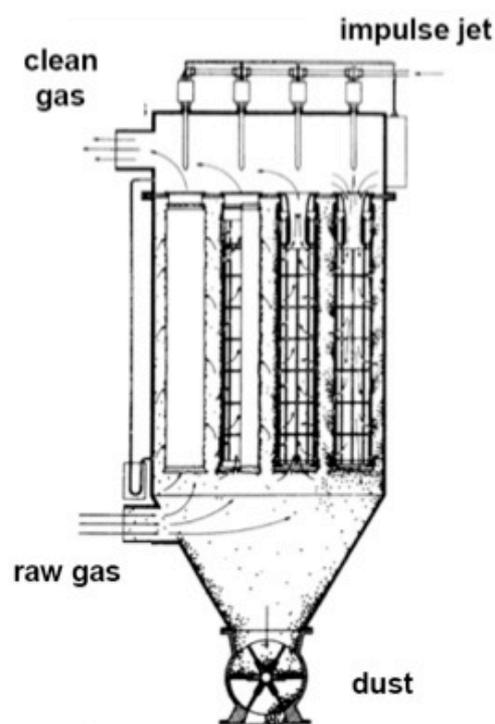


Figure 4-1: Typical separation efficiencies of gas cleaning systems [28]

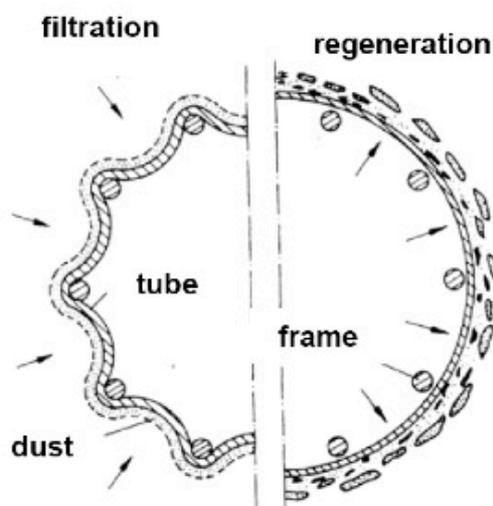
Filtri a sacco

- Il gas pulito viene aspirato dall'interno dei sacchi tubolari
- All'esterno si forma uno strato (o "pannello", cake) di polveri (fuliggine, soot)
 - ✓ migliora la filtrazione delle particelle più fine
 - ✓ aumenta la resistenza al passaggio del gas (perdita di carico)



Filtri a sacco

- **Rigenerazione filtri a sacco con la rimozione del “pannello”**
 - ❖ brusca contropressione con gas inerti (CO_2 , N_2)
 - ❖ per vibrazione
 - ✓ in sistemi con 2 unità, quella che viene rigenerata viene by-passata
- **funzionamento automatico al raggiungimento di una data perdita di carico (2-15 mbar)**



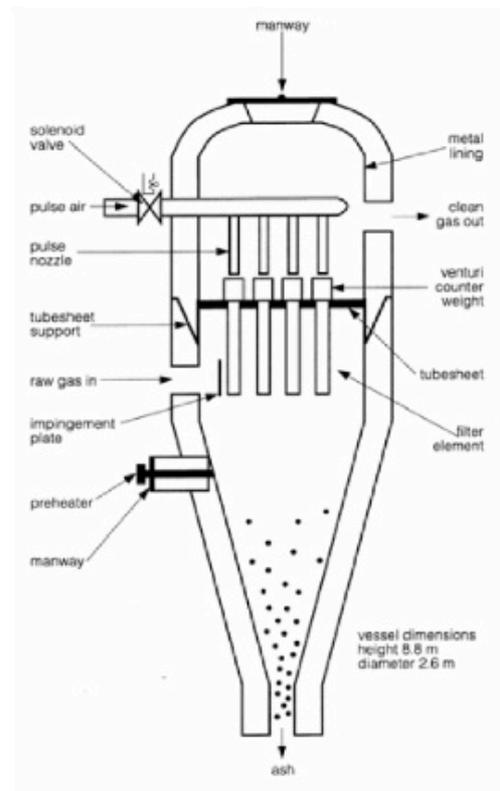
Filtri a sacco

- **Materiali resistenti alle alte temperature**
- **Trattamenti superficiali**
 - ❖ con polvere di calcare, carbone attivo
 - ✓ per filtrare le polveri fini (senza aspettare il cake)
 - ❖ con farina di roccia
 - ✓ per creare uno strato permanente, poroso

Temperature	Typical filter material
< 100 °C	Cotton, PVC, polyester
150 – 300 °C	PTFE, glass fiber felt
300 – 600 °C	Fabric, fleeces and felts of metallic, ceramic (alumina silicates) and mineral materials, quartz, glass and graphite
> 600 °C	Fabric, fleeces and needle felts of ceramic fibers or quartz fibers, grain ceramics of alumina silicates or silicon carbide (SiC)

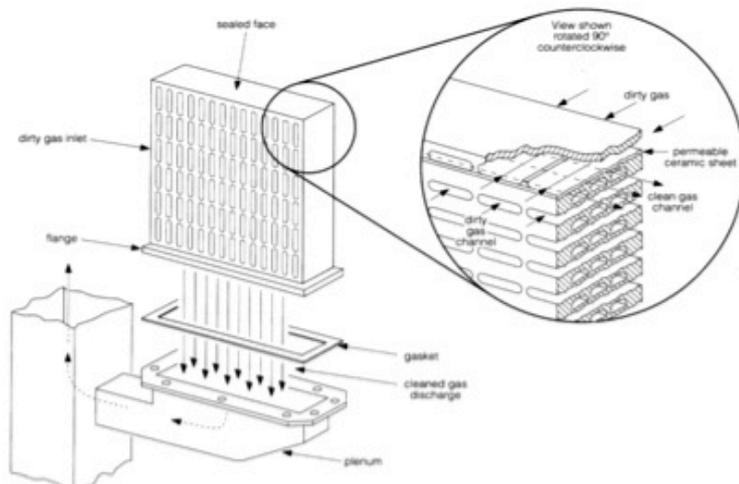
Filtri a candele

- **In materiali**
 - ❖ **metallici (medio-alta temp.)**
 - ❖ **ceramici (Al_2O_3 , SiO , MnO ; alta t°)**
- **Funzionano in maniera simile ai filtri a sacchi tubolari**
- **La rigenerazione richiede elevate quantità di gas (CO_2 , N_2) a forte contropressione**
- **Molto efficienti: > 99% fra 0.05 μm e 20 μm**
- **Molto costosi**



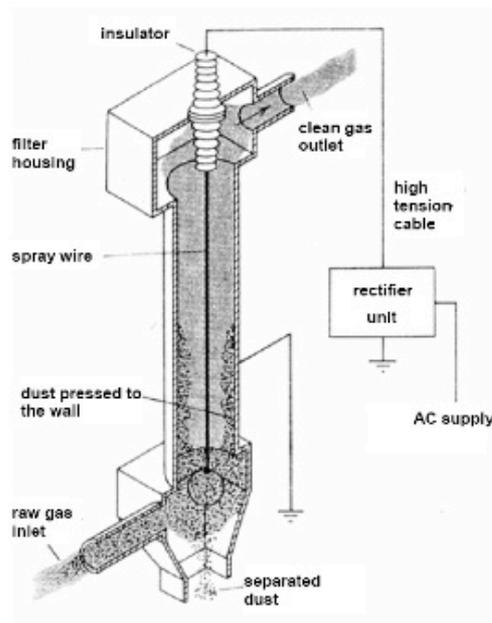
Filtri a flusso tangenziale

- **Sempre in materiale ceramico**
- **La filtrazione avviene in direzione trasversale (tangenziale) al flusso di gas**
- **Superficie filtrante a parità di volume: 7-10 volte rispetto ai filtri a candele**
- **Stessa efficienza**



Filtri elettrostatici

- Il gas passa in condotti al centro dei quali è disposta una serie di elettrodi negativi alimentati da corrente continua a tensioni elevate (da 30.000 a 75.000 volt) mentre le pareti sono cariche positivamente. Il campo elettrostatico che si produce ionizza il gas: le particelle in sospensione risultano dunque cariche negativamente, e si depositano sulla superficie dei condotti
- Possono essere usati anche con liquido di separazione dei catrami
 - ❖ il liquido viene fatto percolare sulle pareti del tubo



Efficienza nella pulizia dei syngas

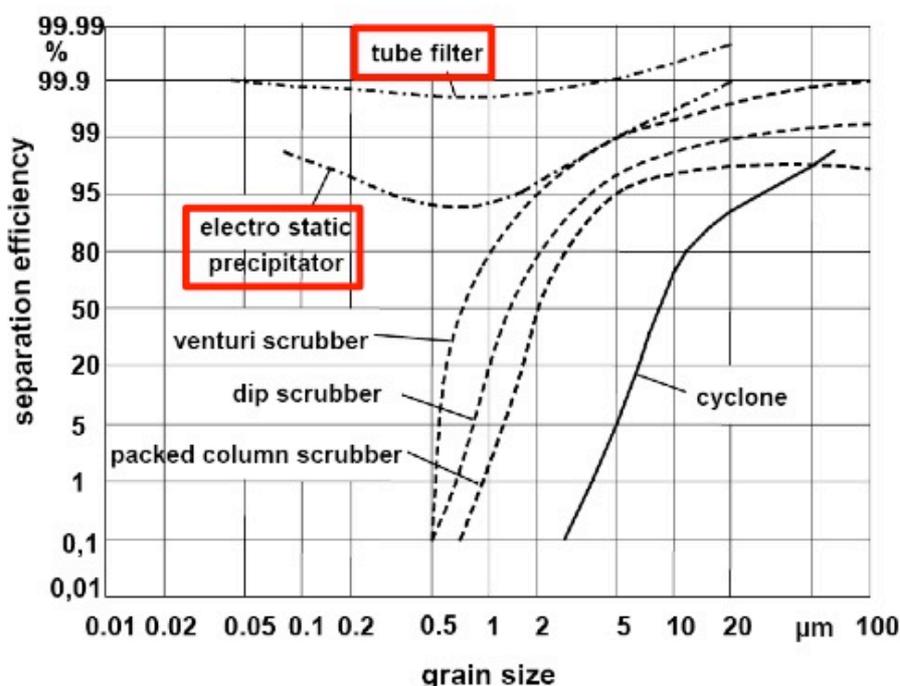
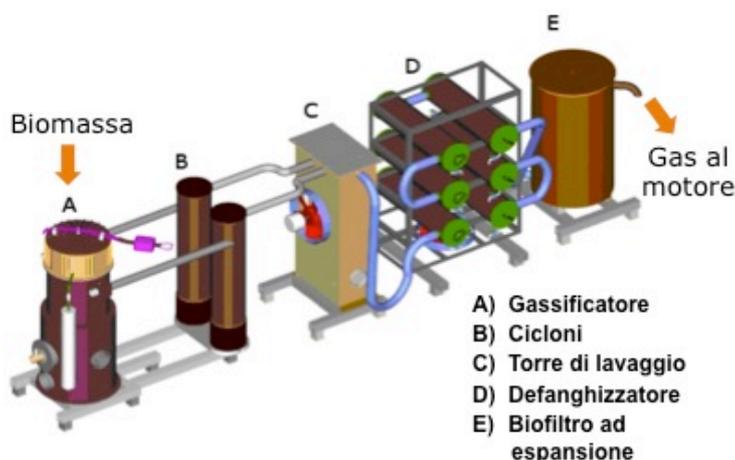


Figure 4-1: Typical separation efficiencies of gas cleaning systems [28]

Gassificatore a letto fisso da 30 kWe

- Realizzato quasi 20 anni fa come sistema rivolto all'elettrificazione di zone rurali in Paesi in via di sviluppo
- È abbinato ad un motore endotermico IVECO-AIFO 8210i03, in grado di erogare, nel funzionamento a ciclo Diesel originario, una potenza di quasi 200 kW



Fonte: Braccio 2010

Gassificatore a letto fluido

- L'attività nasce da un accordo bilaterale tra Italia e Cina, con il coinvolgimento di ENEA e LIER (Liaoning Institute for Energy Resources), per lo sviluppo di una tecnologia di gassificazione da alimentare con biomassa legnosa e lolla di riso
- Un primo impianto da 1 MW termico fu progettato, costruito e testato nel C.R. Trisaia, utilizzando legno di abete, gusci di mandorle e lolla di riso, quindi trasportato e installato in Cina



agente gassificante: aria



Caratteristiche medie del gas	
H ₂	10 % vol.
N ₂	54 % vol.
CH ₄	4 % vol.
CO	15 % vol.
CO ₂	17 % vol.
tar	12 g/Nm ³



Fonte: Braccio 2010

Gassificatore a doppio letto fluido

- L'impianto pilota di gassificazione a vapore da 500 kW termici si basa sul processo FICFB (*Fast Internally Circulating Fluidised Bed*), sviluppato dall'Università Tecnica (TU) di Vienna
- Viene realizzato nel 2000 nell'ambito del progetto europeo "Hydrogen-rich gas from biomass steam gasification" come primo *scale up* del prototipo dell'Università di Vienna da 100 kW
- La prima applicazione su scala industriale è stata successivamente realizzata a Güssing: 8 MW di capacità, 2 MW elettrici



Condizioni di prova:

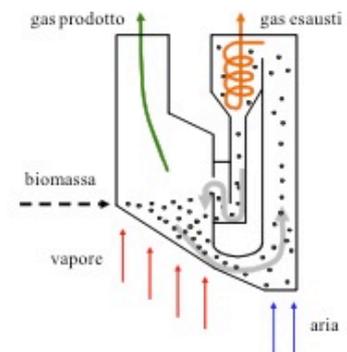
- gusci di mandorle
- carico 95%
- rapporto S/B: 0,9
- temperatura: 840 °C

Fonte: Braccio 2010



Caratteristiche del gas

H ₂	36,5 % vol.
CO	25,1 % vol.
CH ₄	10,2 % vol.
C ₂ H ₆ + C ₃ H ₈	2,5 % vol.
CO ₂	19,3 % vol.
N ₂	6,4 % vol.
tar	10 g/Nm ³



Stufette di gassificazione



Stufette di gassificazione

