



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia  
e lo sviluppo economico sostenibile



*Ministero dello Sviluppo Economico*

## RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

# Realizzazione e sperimentazione di un dispositivo di abbattimento del tar

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



Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente

Report RdS/2012/177

REALIZZAZIONE E SPERIMENTAZIONE DI UN DISPOSITIVO DI ABBATTIMENTO DEL TAR

B. de Caprariis, P. De Filippis, M. Scarsella, N. Verdone  
(Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente)

Settembre 2012

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Studi sull'utilizzo pulito dei combustibili fossili e cattura e sequestro della CO<sub>2</sub>

Responsabile del Progetto: Stefano Giammartini, ENEA

## Indice

<b>Sommario</b> .....	<b>4</b>
<b>1. Introduzione</b> .....	<b>5</b>
<b>2. Il processo di gassificazione</b> .....	<b>5</b>
<b>3. Tecnologie di rimozione del tar</b> .....	<b>6</b>
3.1 <i>Effetto delle condizioni operative del gassificatore</i> ).....	7
3.2 <i>Tecniche di rimozione fisica del tar</i> .....	7
<b>4. Cracking termico</b> .....	<b>9</b>
4.1 <i>Ossidazione parziale</i> .....	10
4.2 <i>Immissione di aria primaria e secondaria all'interno del gassificatore</i> .....	11
<b>5. Cracking catalitico</b> .....	<b>12</b>
5.1 <i>Catalizzatori</i> .....	12
5.2 <i>Catalizzatori "In bed"</i> .....	13
5.3 <i>Catalizzatori commerciali in nichel</i> .....	14
5.4 <i>Reverse Flow Tar Converter (RFTC) sviluppato da BTG</i> .....	14
5.5 <i>Tar cracking in reattori a letto fisso</i> .....	15
<b>6. Simulazioni fluidodinamiche</b> .....	<b>17</b>
<b>7. La sperimentazione</b> .....	<b>20</b>
7.1 <i>Condizioni sperimentali e risultati</i> .....	21
<b>8. Conclusioni</b> .....	<b>25</b>
<b>Riferimenti bibliografici</b> .....	<b>26</b>

## Sommario

Negli impianti di gassificazione di biomassa e di carbone il tar rappresenta un grosso problema perché deve essere eliminato dal syngas ma possiede gran parte del potere calorifico del combustibile di partenza. Per questo motivo è interessante sviluppare un processo che renda il suo recupero vantaggioso. In questo lavoro è stato realizzato un metodo di abbattimento del tar volto al suo recupero: il cracking autotermico dei gas di pirolisi. E' stata avviata una campagna di sperimentazioni su un impianto di gassificazione di scala di laboratorio. L'impianto è costituito da un reattore di gassificazione di tipo up-draft seguito da un reattore di cracking catalitico a base di allumina. Poiché le reazioni di cracking sono endotermiche, è necessario fornire energia al sistema dall'esterno. Il secondo reattore è quindi riscaldato da una resistenza elettrica esterna. Per aumentare il vantaggio economico ed energetico che deriva dal recupero del tar, si è cercato di rendere il secondo stadio del processo autotermico, effettuando un'ossidazione parziale del gas di sintesi e del tar prodotti nella gassificazione.

Sono state condotte diverse prove sperimentali che hanno evidenziato la difficoltà di raggiungere all'interno del reattore di cracking la temperatura di innesco della miscela gassosa in uscita dal gassificatore. La temperatura di innesco del gas, che è stata misurata pari a 410 °C, è stata raggiunta mantenendo la temperatura della resistenza esterna a 800 °C. Le difficoltà sono dovute al fatto che il gas esce troppo freddo (350°C) dal reattore di gassificazione ed incontra l'aria, che entra anch'essa fredda, ad una temperatura troppo bassa per permettere l'avvio della reazione.

I risultati ottenuti sono incoraggianti. Si ottiene infatti una riduzione drastica del tar ed il gas in uscita dal reattore di cracking contiene ancora un'elevata concentrazione di CO e CH<sub>4</sub> dopo aver subito l'ossidazione parziale.

## 1. Introduzione

La presente attività si inserisce in un progetto sostenuto da Ministero per lo Sviluppo Economico sulla tematica della cattura e dello stoccaggio dell'anidride carbonica. L'oggetto di questa collaborazione riguarda lo sviluppo e l'ottimizzazione di tecnologie di gassificazione del carbone in impianti equipaggiati con sistemi di cattura di tipo pre-combustione. In particolare, nell'ambito dei sistemi di cattura di tipo pre-combustion, si indagheranno le tecnologie di depurazione del syngas dal tar in esso contenuto.

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 alimentare una turbina per la produzione di energia elettrica oppure essere convertito cataliticamente in metanolo, dimetiletere, idrocarburi (tramite il processo Fischer-Trops) e altri prodotti. Tuttavia, il gas prodotto dai processi di gassificazione e pirolisi, contiene alcune sostanze che devono essere rimosse prima di poter utilizzare il syngas prodotto. Infatti, durante il processo di gassificazione, la 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  $\text{CH}_4$ ). Il prodotto gassoso ottenuto contiene alcune sostanze come: particolato, composti solforati, composti azotati, metalli volatili e tar che possono danneggiare le apparecchiature a valle.

Uno dei principali problemi legati al condizionamento del gas riguarda il trattamento del tar prodotto. 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. Queste sostanze, infatti, possono condensare<sup>1</sup> in corrispondenza di temperature inferiori al punto di rugiada, determinando l'intasamento di apparecchiature, tubazioni, filtri, macchinari e turbine portando ad un aumento dei costi di manutenzione. Inoltre, nel tar, sono contenute anche sostanze cancerogene che devono essere rimosse allo scopo di salvaguardare la salute dell'uomo e l'ambiente.

Oggetto della presente attività sarà pertanto, quello di progettare e realizzare un dispositivo di "filtrazione reattiva" del tar e del particolato di tipo autotermico, che possa essere implementato su impianti di taglia medio-piccola.

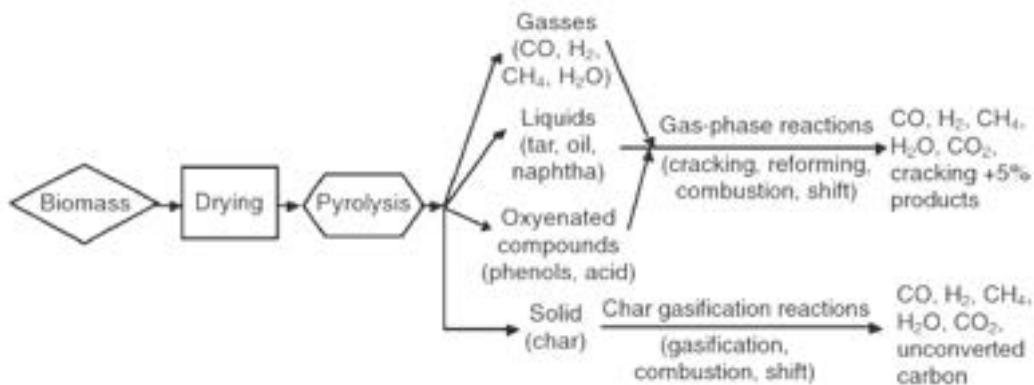
## 2. Il processo di gassificazione

La gassificazione può essere definita come la conversione termochimica di un combustibile solido o liquido in un gas in presenza di un agente gassificante ed altri reagenti (miscela aria/ossigeno e/o acqua/vapore). Un tipico processo di gassificazione di biomassa include le seguenti quattro fasi (illustrate schematicamente in **fig. 1**):

- essiccamento;
- decomposizione termica o pirolisi;
- gassificazione dei prodotti di pirolisi;
- combustione parziale di alcuni gas, vapori e char.

---

<sup>1</sup> La temperatura di condensazione del tar derivante dalla gassificazione di biomasse ligno-cellulosiche è compresa tra 200 e 500 °C .



**Figura. 1:** schema del processo di gassificazione [1].

La distinzione tra le fasi sopra descritte è puramente teorica, infatti, generalmente esse si sovrappongono. La **tabella 1** elenca le reazioni più importanti che avvengono durante un processo di gassificazione.

**Tabella 1:** Reazioni che avvengono durante la gassificazione [1].

Reaction Type	Reaction
carbon reactions	
R1 (Boudouard)	$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 172 \text{ kJ/mol}$
R2 (water-gas or steam)	$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2 + 131 \text{ kJ/mol}$
R3 (hydrogasification)	$C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4 - 74.8 \text{ kJ/mol}$
R4	$C + 0.5 O_2 \rightarrow CO - 111 \text{ kJ/mol}$
Oxidation reactions	
R5	$C + O_2 \rightarrow CO_2 - 394 \text{ kJ/mol}$
R6	$CO + 0.5O_2 \rightarrow CO_2 - 284 \text{ kJ/mol}$
R7	$CH_4 + 2O_2 \leftrightarrow CO_2 + 2H_2O - 803 \text{ kJ/mol}$
R8	$H_2 + 0.5 O_2 \rightarrow H_2O - 242 \text{ kJ/mol}$
shift reaction	
R9	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 - 41.2 \text{ kJ/mol}$
Methanation reactions	
R10	$2CO + 2H_2 \rightarrow CH_4 + CO_2 - 247 \text{ kJ/mol}$
R11	$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O - 206 \text{ kJ/mol}$
R14	$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O - 165 \text{ kJ/mol}$
Steam reforming	
R12	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2 + 206 \text{ kJ/mol}$
R13	$CH_4 + 0.5 O_2 \rightarrow CO + 2H_2 - 36 \text{ kJ/mol}$

### 3. Tecnologie di rimozione del tar

Al fine di selezionare la tecnologia più efficace per la rimozione del tar dal gas prodotto dalla gassificazione o pirolisi delle biomasse, è necessario considerare le applicazioni cui esso è destinato. Da quanto riportato da Graham e Bain [2], il livello massimo di tar dovrebbe essere compreso tra 60 e 600 mg/Nm<sup>3</sup> affinché il gas possa essere pompato e compresso. Mentre, qualora il gas prodotto debba essere utilizzato per

alimentare un motore a combustione interna (ICE), celle a combustibile o turbine, la concentrazione massima di tar in esso contenuto deve essere rispettivamente di 50, 1 e 5 mg/Nm<sup>3</sup>.

Le tecnologie di rimozione del tar possono essere suddivise in due categorie: metodi primari e metodi secondari.

I metodi primari si riferiscono a tecniche finalizzate alla rimozione del tar dal syngas impiegate all'interno del gassificatore, senza la necessità di utilizzare un reattore secondario. 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.

I metodi secondari, invece, prevedono il ricorso ad un reattore secondario in cui avviene la distruzione ed il reforming del tar. Di seguito è riportata una breve descrizione dei metodi utilizzati o proposti per la rimozione del tar.

### 3.1 Effetto delle condizioni operative del gassificatore)

Regolando opportunamente le condizioni operative del gassificatore (temperatura, ER<sup>2</sup>, rapporto vapore/biomassa (S/B) e portata di biomassa alimentata) si può ridurre significativamente la quantità di tar in uscita dal processo di gassificazione. In generale, maggiori temperature, ER e rapporti vapore/biomassa contribuiscono alla distruzione dei prodotti liquidi di gassificazione all'interno del reattore.

Secondo uno studio pubblicato da Baker et al. [3], esiste una relazione tra la quantità di tar prodotta e la temperatura di reazione: conducendo la gassificazione a temperature superiori di 1000°C e in assenza di catalizzatore, si può ridurre notevolmente il contenuto di tar nel gas prodotto.

La maggiore disponibilità di ossigeno (cioè un più elevato rapporto ossigeno/carbonio) determina una riduzione del tar ma anche un aumento della percentuale di CO<sub>2</sub> nei gas a discapito di CO e H<sub>2</sub> determinando una riduzione del potere calorifico del gas.

L'adozione di particolari accorgimenti nella progettazione del gassificatore, come l'iniezione secondaria di aria o di ossigeno nel gassificatore e sistemi di gassificazione a due stadi possono portare a minori tenori di tar.

### 3.2 Tecniche di rimozione fisica del tar

#### *Precipitatori elettrostatici ad umido (WESP - Wet electro static precipitators)*

I precipitatori elettrostatici permettono di rimuovere il tar sottoforma di aerosol con un'efficienza superiore al 99% per particelle che hanno una dimensione inferiore a 0.1 µm. Questa tecnica è attualmente adottata per rimuovere il tar dai gas prodotti dal gassificatore updraft di Harboore, da quello downdraft di Wiener Neustadt e da quello di proprietà dell'ECN a letto fluido circolante.

I precipitatori elettrostatici ad umido permettono di rimuovere la maggior parte del tar in presenza di temperature superiori a 150°C ma sono molto costosi. Il tar raccolto utilizzando questi metodi può essere bruciato per produrre calore o essere re-iniettato nel gassificatore.

#### *Filtri*

Generalmente i filtri non sono sufficientemente efficaci per la rimozione del tar poiché il materiale di natura collosa che si deposita sulla loro superficie è difficilmente rimuovibile. Inoltre, l'uso di filtri per la rimozione del tar può determinarne l'intasamento.

Nonostante ciò, in alcuni impianti viene utilizzato questo sistema per la rimozione del tar come nell'impianto di Güssing (Austria). In questo caso, un filtro rivestito viene utilizzato per la rimozione del tar prodotto e la sua pulizia viene effettuata rimuovendo il rivestimento.

---

<sup>2</sup> Equivalence ratio (ER): rapporto tra la portata di aria effettiva e di quella stechiometricamente necessaria per la combustione della biomassa.

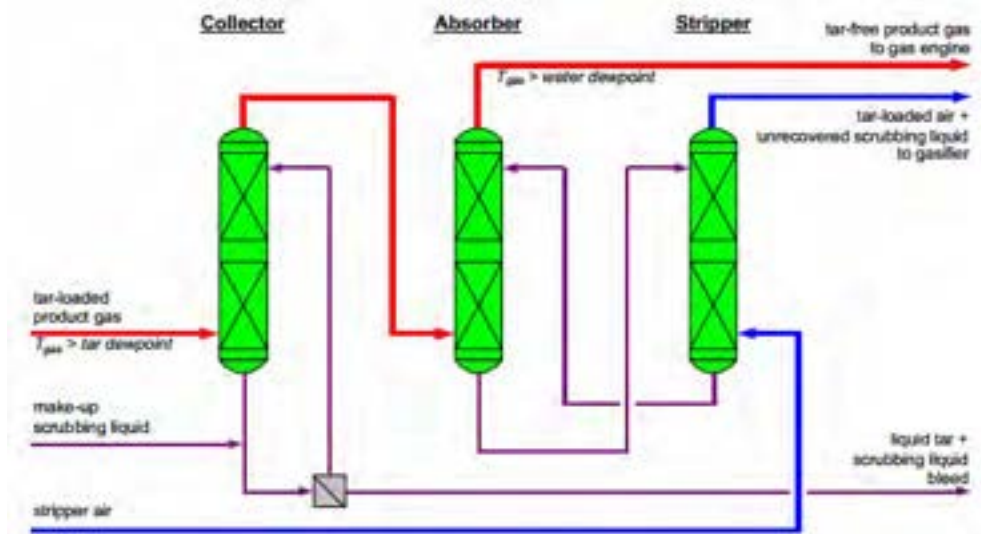
*Cycloni*

Anche i cicloni non sono adatti per la rimozione del tar poiché non sono in grado di abbattere particelle di dimensioni inferiori al  $\mu$ . Una tecnica di rimozione del tar di tipo RPS (rotating particle separator) è stata studiata presso l'ECN. I risultati di tale studio hanno portato alla conclusione che non è possibile applicare un sistema di questo tipo ad impianti di dimensioni industriali per la rimozione del tar.

*Wet scrubbers*

I wet scrubbers permettono di rimuovere contemporaneamente tar e particolato a bassa temperatura (35 - 60 °C) utilizzando acqua come fluido di lavaggio. Con questo sistema sono stati ottenuti valori di tar nel gas in uscita compresi tra 20 e 40 mg/Nm<sup>3</sup>. Tuttavia, in questo modo, si ha la produzione di una corrente liquida contenente i contaminanti che deve essere opportunamente trattata. La maggior parte delle sostanze che costituiscono il tar sono idrofobiche. Per questo motivo, con il lavaggio in acqua, vengono rimosse solo le goccioline di tar disperse nella fase gassosa (aerosol). Utilizzando liquidi organici, che possano funzionare da solventi per il tar, è possibile aumentarne la resa di rimozione dalla fase gassosa. Nell'impianto di gassificazione di Güssing (Austria) si utilizza un wet scrubber in cui il liquido di lavaggio è un bio-olio (RME, Rape Methyl Ester). In questo caso, i liquidi di lavaggio saturi possono essere avviati al combustore del gassificatore.

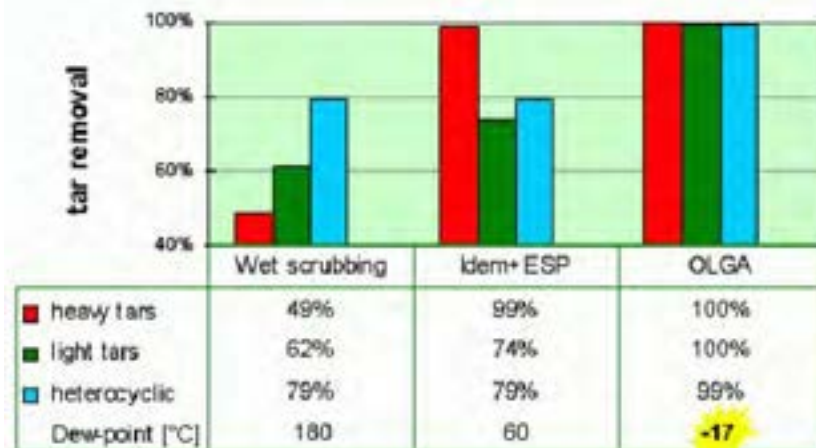
Infine, esiste un'altra tecnologia denominata OLGA [4] che sfrutta gli oli come liquidi di lavaggio. Si tratta di una tecnica brevettata presso l'ECN che deriva dalla combinazione di due metodi di rimozione del tar: la rimozione fisica e la sua distruzione all'interno del gassificatore. La **fig. 2** mostra la schematizzazione della tecnologia OLGA.



**Figura 2:** tecnologia OLGA [4].

La rimozione del tar si ottiene mettendo a contatto i gas provenienti dal gassificatore con un particolare tipo di olio all'interno di una colonna di assorbimento. Tale tecnologia prevede che il gas alimentato alla colonna di assorbimento debba essere privo di particolato, per questo, prima del trattamento, i gas caldi vengono fatti passare attraverso un sistema di filtraggio. Il liquido saturo di tar, in uscita dalla colonna di assorbimento, viene purificato utilizzando uno stripper (**fig. 2**). In questa colonna il liquido viene rigenerato attraverso la rimozione del tar. Il tar viene quindi recuperato nel gas di stripping (aria) che viene utilizzato per alimentare il gassificatore distruggendo il tar in esso presente.

La **figura 3** mostra un confronto tra le efficienze di abbattimento dei principali sistemi di rimozione fisica del tar [5].



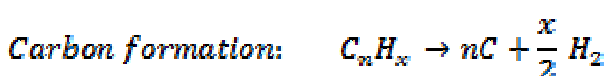
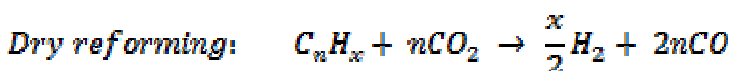
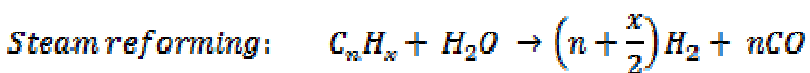
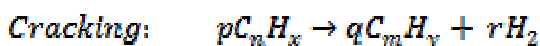
**Figura 3:** Efficienza di rimozione relativa a diverse tecnologie di rimozione fisica del tar [5].

#### Uso e smaltimento del tar rimosso

I metodi fisici più efficaci per la rimozione del tar sono i precipitatori elettrostatici e i wet scrubbers. Lo svantaggio principale associato all'utilizzo di queste tecnologie è la formazione di una corrente acquosa contenente il tar rimosso. Sfruttando delle tecniche di separazione del tar dall'acqua, il tar recuperato può essere bruciato per generare vapore che, a sua volta, può essere utilizzato nel processo di gassificazione. Con un nuovo processo sviluppato dalla Babcock e Wilcox Volund [6], l'acqua miscelata con il tar può essere purificata utilizzando una tecnologia brevettata denominata TARWATC. Tale sistema è attualmente usato nell'impianto di Harboore.

## 4. Cracking termico

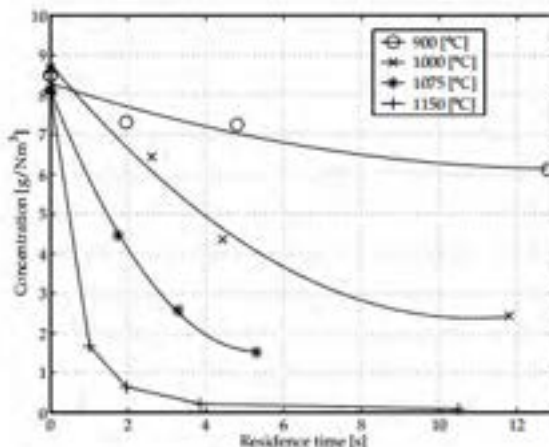
Gli svantaggi associati al lavaggio ad umido del syngas hanno incoraggiato la ricerca di sistemi di trattamento a caldo dei gas. Lo scopo del trattamento a caldo è quello di decomporre le molecole di tar attraverso l'esposizione del gas da purificare ad elevata temperatura. Inoltre, in questo modo, vengono favorite anche le reazioni di reforming e di shift determinando un aumento della concentrazione di idrogeno nel gas prodotto. In questo caso, la decomposizione del tar avviene attraverso le seguenti reazioni [7]:



Nelle reazioni sopra descritte  $C_nH_x$  rappresenta il tar, mentre  $C_mH_y$  rappresenta un idrocarburo con un peso molecolare più piccolo di  $C_nH_x$ . In assenza di catalizzatore il cracking del tar richiede temperature

maggiori di 850°C. Inoltre, per ottenere la distruzione termica del tar è necessario che il gas da trattare permanga per un tempo sufficiente ad elevata temperatura.

Uno studio interessante, riguardante l'effetto della temperatura e del tempo di residenza del gas nel reattore, è stato condotto da Houben [8]. Egli ha studiato il cracking termico del tar per temperature comprese tra 900 e 1150 °C e per tempi di residenza tra 1 e 12 s (**fig. 4**).



**Figura 4:** concentrazione di naftalene in funzione del tempo di residenza per diverse temperature: 900, 1000, 1075 e 1150°C [8].

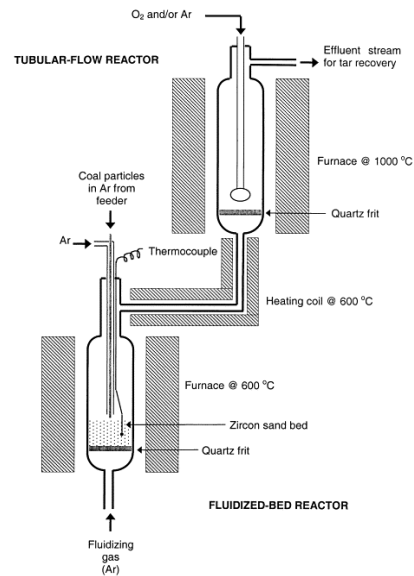
In questo caso, una piccola portata di azoto è stata saturata con naftalene ad una temperatura di 200°C. Questa corrente gassosa, dopo essere stata mescolata con altri gas, è stata inviata in un reattore di cracking. La concentrazione del naftalene in ingresso al reattore era di 8 g/Nm<sup>3</sup>. Il tempo di residenza è stato variato modificando la portata di gas all'interno del reattore. Dall'analisi dei risultati di queste prove è stato possibile osservare un aumento del cracking del naftalene all'aumentare della temperatura e del tempo di residenza.

Inviando nel reattore di cracking la corrente contenente naftalene con una portata tale da realizzare un tempo di residenza nel reattore di 4 s e mantenendo al suo interno una temperatura di 1150°C, è stato possibile ottenere in uscita un gas con una quantità di 0.2 g/Nm<sup>3</sup> di naftalene.

#### 4.1 Ossidazione parziale

La reazione di cracking del tar, ottenuta attraverso l'ossidazione parziale dei prodotti di pirolisi è stata studiata da Brandt [9, 10]. In questo modo, è stato ottenuto un livello minimo di tar pari a 0.5 g/kg di biomassa secca, dando una rimozione del 98-99% alla temperatura di 900°C con un rapporto aria/combustibile di 0.5. La temperatura del reattore non ha un'influenza diretta sull'efficacia della rimozione del tar. Infatti, è stato osservato che, applicando lo stesso rapporto aria/combustibile, si ottiene la stessa rimozione del tar operando a temperature di 900 o di 800°C.

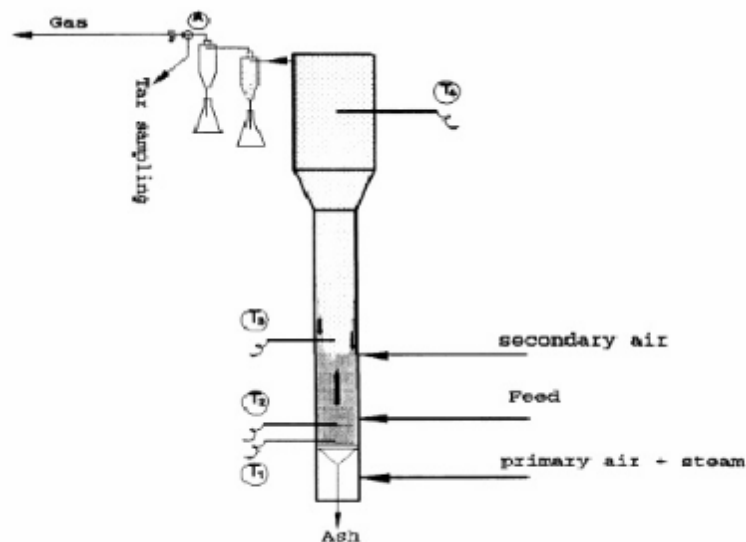
Ledesma [11] ha sviluppato un sistema a due stadi per il cracking del tar e l'ossidazione parziale riportato in **fig.5**. Il primo stadio consiste in un reattore a letto fluidizzato in cui avvengono le reazioni di pirolisi alla temperatura di 600°C. Il secondo è un reattore tubolare in cui viene fatto passare il gas prodotto nel primo reattore insieme al tar in esso contenuto. In questo secondo reattore, il tar viene rimosso per via termica e attraverso l'ossidazione parziale.



**Figura 5:** reattore tubolare utilizzato per l'ossidazione parziale [11].

#### 4.2 Immissione di aria primaria e secondaria all'interno del gassificatore

Un altro sistema, sviluppato in scala di laboratorio, per la rimozione del tar dai prodotti di gassificazione e pirolisi delle biomasse è rappresentato da un reattore a letto fluidizzato in cui è prevista l'immissione di aria secondaria (**fig. 6**). Quest'ultima è immessa ad una temperatura compresa tra 180 e 230°C solo dopo che il reattore ha raggiunto una temperatura compresa tra 830 e 850°C.



**Figura 6:** gassificatore a letto fluidizzato con immissione di aria secondaria [12].

Nella **fig. 7** è possibile osservare la concentrazione del tar all'aumentare del rapporto tra aria secondaria e aria primaria in relazione alla gassificazione delle lignite e dei residui forestali [12].

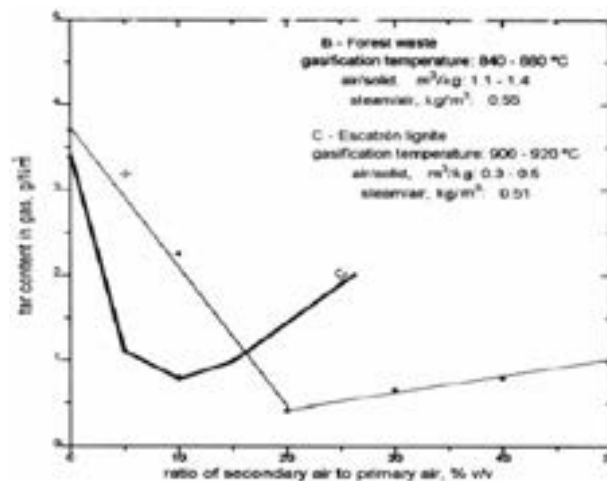


Figura 7: effetto del rapporto tra aria secondaria e aria primaria sul tar in uscita dal reattore [12].

## 5. Cracking catalitico

### 5.1 Catalizzatori

Un'altra tecnica sviluppata per la rimozione del tar dal gas prodotto dai processi di gassificazione e pirolisi è il cracking catalitico. In questo caso, il gas viene fatto passare attraverso un letto contenente il catalizzatore 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. Nel caso di cracking catalitico, il catalizzatore può essere utilizzato nel reattore di gassificazione o pirolisi o all'interno di un reattore secondario a valle del gassificatore.

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 ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ), l'olivina, i materiali argillosi e i minerali ferrosi.

La dolomite, per essere attiva, deve essere calcinata. La calcinazione determina la decomposizione dei carbonati liberando  $\text{CO}_2$  per formare  $\text{MgO}$  e  $\text{CaO}$  ad alta temperatura (800-900°C). L'uso delle dolomiti come catalizzatori delle reazioni di cracking è interessante soprattutto perché sono sostanze poco costose, data la loro elevata presenza in natura. Tuttavia, sono materiali poco resistenti e tendono a rompersi facilmente quando usati nei reattori a letto fluidizzato. Per questo motivo, non possono essere utilizzati per la catalisi in situ ma in un reattore secondario a valle del processo di pirolisi o gassificazione. Un altro svantaggio è che non sono sufficientemente attive per l'eliminazione del tar e quindi, spesso, sono usate insieme ai più costosi catalizzatori a base di nichel. Infine, le dolomiti non possono essere utilizzate in sistemi ad alta pressione e ad alta temperatura in quanto, in queste condizioni, subirebbero decalcinazione (per pressioni intorno a 25 bar, la decalcinazione si ha per temperature comprese tra 950 e 1000 °C).

Henriksen [13] ha misurato l'abbattimento del tar presente nei gas provenienti da un reattore di pirolisi operante alla temperatura di 900°C in uscita da un reattore a letto fisso (operante alla temperatura di 800°C) riempito di dolomite calcinata. Da queste misure è stato possibile osservare un abbattimento pressoché totale del tar dai gas in uscita.

Un catalizzatore alternativo alla dolomite è l'olivina. Si tratta di un minerale naturalmente presente in natura contenente ossido di ferro, silice e magnesio. L'olivina è attualmente utilizzata nell'impianto di Güssing. A differenza della dolomite, si tratta di un materiale non poroso con piccola area superficiale. Questo catalizzatore è meno efficiente ma presenta maggiore resistenza meccanica rispetto alla dolomite. Inoltre, secondo uno studio effettuato da Ptasinski [14], preriscaldando l'olivina a 900°C per diverse ore è possibile migliorarne l'efficienza.

Infine, anche il char ottenuto dalla pirolisi della lignina può catalizzare il cracking del tar, grazie alla presenza di Na, Ca, Mg e Fe.

I materiali argillosi, generalmente, non resistono a temperature di 800-900 °C, mentre i minerali ferrosi sono rapidamente disattivati.

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<sup>3</sup>). I metalli di transizione così come altri catalizzatori sintetici, sono più costosi di quelli minerali.

Nel caso in cui il cracking catalitico si ottenga all'interno di un reattore secondario, le condizioni operative del reattore come la temperatura, la massa di catalizzatore per portata di gas prodotto, la dimensione delle particelle di catalizzatore e la composizione del gas influenzano notevolmente l'efficienza di conversione del tar.

L'uso di elevate temperature nel reattore secondario, comporta più elevate portate di gas prodotto con elevata concentrazione di idrogeno e riduce la deposizione di tar e char sul catalizzatore.

#### *Catalizzatori a base di Ni*

I catalizzatori a base di Ni sono utilizzati a livello commerciale nell'industria petrolchimica per il reforming della nafta e del metano per la produzione di syngas. Tuttavia, vanno considerati alcuni svantaggi associati all'uso di questi catalizzatori per il cracking catalitico del tar. I catalizzatori in nichel, 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. Esso può essere rimosso rigenerando il catalizzatore attraverso la combustione. Bisogna, però, considerare che l'esposizione ripetuta del catalizzatore ad elevata temperatura, può comportarne il danneggiamento.

Secondo uno studio riportato in letteratura [15] l'uso di un catalizzatore di nichel in un reattore a letto fluidizzato non ha dato una buona efficienza di rimozione. La formazione del coke e il danneggiamento del catalizzatore ne comportano, infatti, una rapida perdita di attività. E' preferibile utilizzare questo tipo di catalizzatori in reattori secondari a letto fisso.

#### *5.2 Catalizzatori "In bed"*

L'aggiunta di un catalizzatore come dolomite, olivina, carbonati alcalini, sabbia, catalizzatori a base di nichel, catalizzatori a base di ossidi metallici, zeoliti o char nel letto del reattore permette di ridurre la quantità di tar prodotta e favorisce le reazioni di reforming nel gassificatore.

Secondo quanto riportato in letteratura [16] l'efficienza della dolomite e dell'olivina è maggiore rispetto a quella della sabbia nel caso in cui questi catalizzatori siano utilizzati all'interno di un reattore a letto fluidizzato. Infatti, è stato osservato un aumento della quantità di gas prodotto del 50% e una riduzione del tar di 20 volte utilizzando i catalizzatori minerali rispetto alla sabbia. Tuttavia, l'uso della dolomite e dell'olivina non ha permesso di ottenere maggiori concentrazioni di metano nei gas, portando alla conclusione che questi catalizzatori sono in grado di catalizzare la distruzione del tar ma non le reazioni di reforming.

In un altro studio [17] sono state ottenute quantità trascurabili di tar nei gas prodotti utilizzando un catalizzatore a base di Rh, CeO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub> rispetto a valori di 30, 113 e 139 g/m<sup>3</sup> osservati rispettivamente per catalizzatori di steam reforming commerciali (G-19), dolomite e sistemi in assenza di catalizzatore per temperature del letto tra 823 e 973 K.

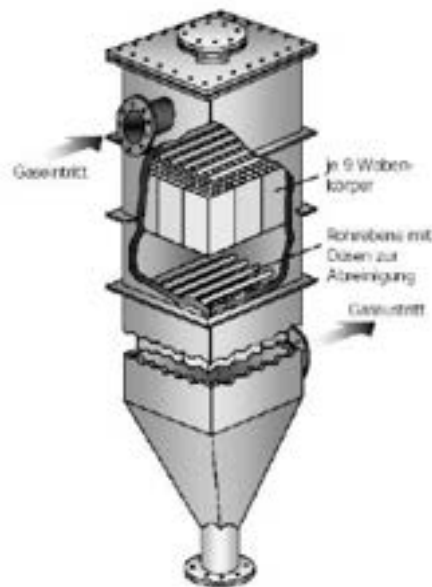
---

<sup>3</sup> Il *cracking catalitico a letto fluido* o FCC (dall'inglese: *Fluid Catalytic Cracking*) è stato messo a punto per la prima volta nel 1942 ed impiega come catalizzatore allumina in polvere, mantenuta sospesa all'interno del flusso di idrocarburi da trattare. Oggi i catalizzatori sono a base di zeoliti e posti in una colonna mantenuta ad alta temperatura (665 - 760 °C).

In generale, comunque, va osservato che l'applicazione di questo metodo permette di ridurre il tenore di tar nei gas prodotti dalla gassificazione o pirolisi, ma non permette di ottenere la completa rimozione di queste sostanze senza il ricorso ad un reattore secondario.

### 5.3 Catalizzatori commerciali in nichel

Presso l'UMSCHIT di Fraunhofer, è stato sviluppato un gassificatore CFB dotato di un reformer monolitico a letto fisso. L'impianto pilota da 0.5 MW si trova ad Oberhausen (Germania). In questo caso, un catalizzatore monolitico per la conversione del tar (**fig. 8**), in combinazione con un filtro per la rimozione del particolato, ha permesso di ottenere un combustibile gassoso di alta qualità utilizzabile nei motori a combustione interna. Questo sistema si è dimostrato particolarmente adatto per trattare gas con elevati tenori di particolato come quelli prodotti nei reattori a letto fluidizzato circolante (CFB).



**Figura 8:** reformer catalitico del tar sviluppato all'UMSICHT [5].

### 5.4 Reverse Flow Tar Converter (RFTC) sviluppato da BTG

Il sistema RFTC (**fig. 9**) è stato sviluppato dalla BTG (Biomass Technology Group) per rimuovere il tar presente nei gas prodotti da un gassificatore attraverso un sistema a basso consumo energetico, in presenza di un catalizzatore in nichel. Il gas prodotto dal gassificatore ad una temperatura compresa tra 350 e 650°C, viene alimentato al reattore RFTC, dove viene riscaldato fino alla temperatura desiderata, compresa tra 950 e 900°C. Nella sezione centrale del reattore, dove si trova il catalizzatore in nichel, avviene lo steam reforming. Questo comporta la conversione del tar e degli idrocarburi a basso peso molecolare, compreso il metano, in CO e H<sub>2</sub> (**tab. 2**). Inoltre, tutta l'ammoniaca presente nel gas prodotto, è convertita in azoto e idrogeno.



**Figura 9:** Reverse Flow Tar Converter [5].

**Tabella 2:** conversione del tar con il reattore RFTC [5].

Component	Conversiono %
Benzene	82
Naphtalene	99
Phenol	96
Total aromatic	94
Total phenol	98
Total tar	96
Total ammonia	99

### 5.5 Tar cracking in reattori a letto fisso

Namioka [18] ha sviluppato un sistema per la rimozione del tar dal prodotto di gassificazione della segatura (**fig. 10**). Si tratta di un reattore in cui sono distinguibili due zone: la parte superiore contenente un letto fisso di char e quella inferiore contenente un letto di particelle porose. Tra le due sezioni è posto un filtro in quarzo che impedisce al char di passare nella parte inferiore del reattore. Il gas, invece, passa dalla parte superiore a quella inferiore che è riempita con il catalizzatore (**tab.3**). Infine un filtro in silice è posto all'uscita del reattore in modo tale da rimuovere il tar non trattenuto dal letto. Come è possibile notare dalla tabella **3**, il materiale usato per il letto ha un'elevata area superficiale.

**Tabella 3:** Proprietà del materiale costituente il letto nella parte inferiore del reattore [18].

	Physical characteristics			Chemical composition		
	BET surface area [ $m^2/g$ ]	Pore volume [ $cm^3/g$ ]	Size [mesh]	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$Na_2O$
Activated alumina	299	0.39	14-28	99.64	0.02	0.31
Zeolite	351	0.47	14-28	24.3	60.7	15
Silica sand	----	----	14-28	---	99	---

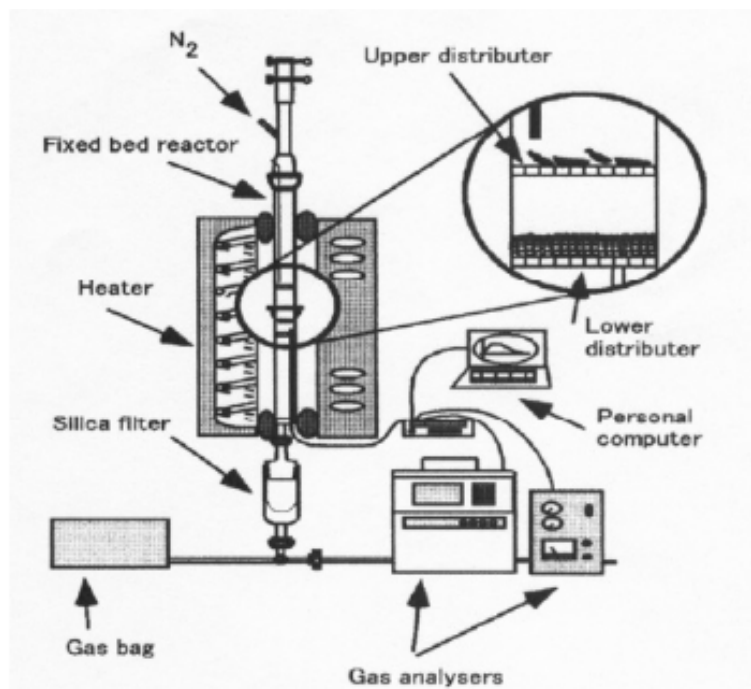


Figura 10: gassificatore a due stadi sviluppato da Namioka [18].

E' stato studiato l'effetto di rimozione del tar con questo sistema in diversi casi:

- in assenza di riempimento;
- in presenza di un letto di sabbia silicea (materiale non poroso);
- in presenza di zeolite (materiale poroso);
- in presenza di allumina attivata (materiale poroso).

Le figure 11 e 12 mostrano, rispettivamente, l'effetto della distribuzione del carbonio tra le fasi nei quattro casi per temperature del letto di 600 °C e di 800 °C.

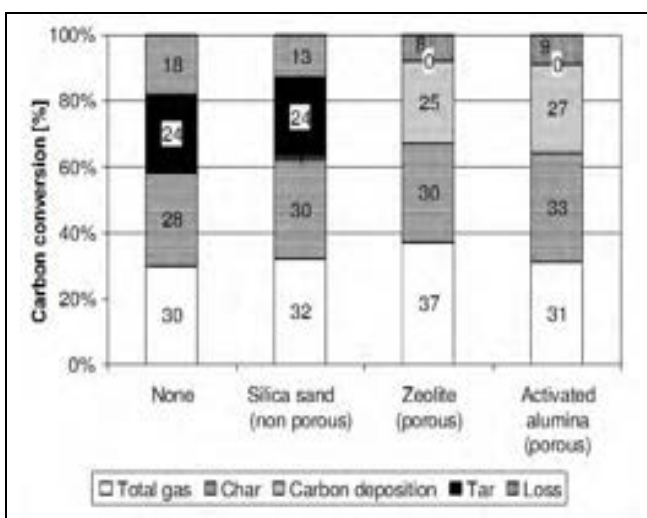


Figura 11: bilancio del carbonio a 600°C utilizzando diversi materiali di riempimento [5].

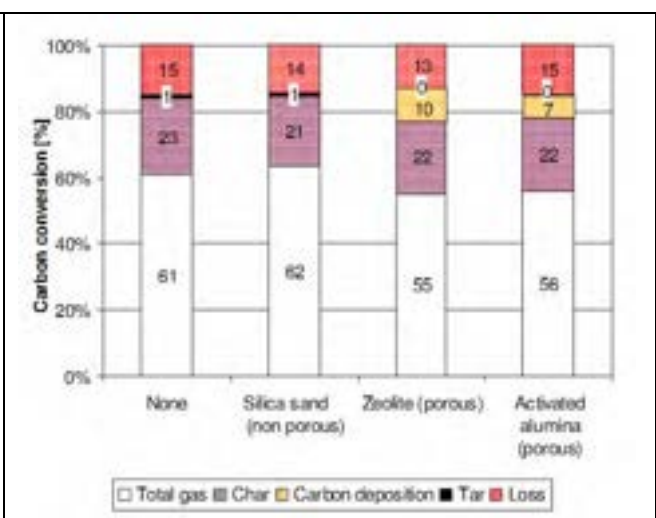


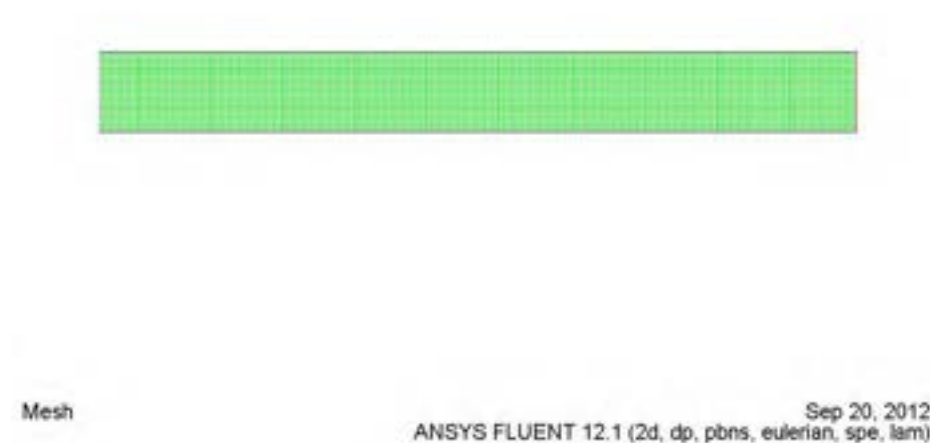
Figura 12: bilancio del carbonio a 800 °C utilizzando diversi materiali di riempimento [5].

Dai risultati mostrati in figura 11 è possibile notare che le particelle porose possono ridurre il tenore di tar dal 24 allo 0%. L'uso di tali particelle non ha un forte effetto sulla quantità di gas prodotta ma sulla

distribuzione del carbonio tra le fasi. Inoltre, in presenza di queste particelle, si ha la diminuzione della concentrazione di idrocarburi nella fase gassosa e l'aumento della quantità di CO e di CO<sub>2</sub>. Dalla figura 12, invece si può notare che, mantenendo la temperatura del letto a 800°C, si ottiene una percentuale di tar nei gas in uscita pari all'1%.

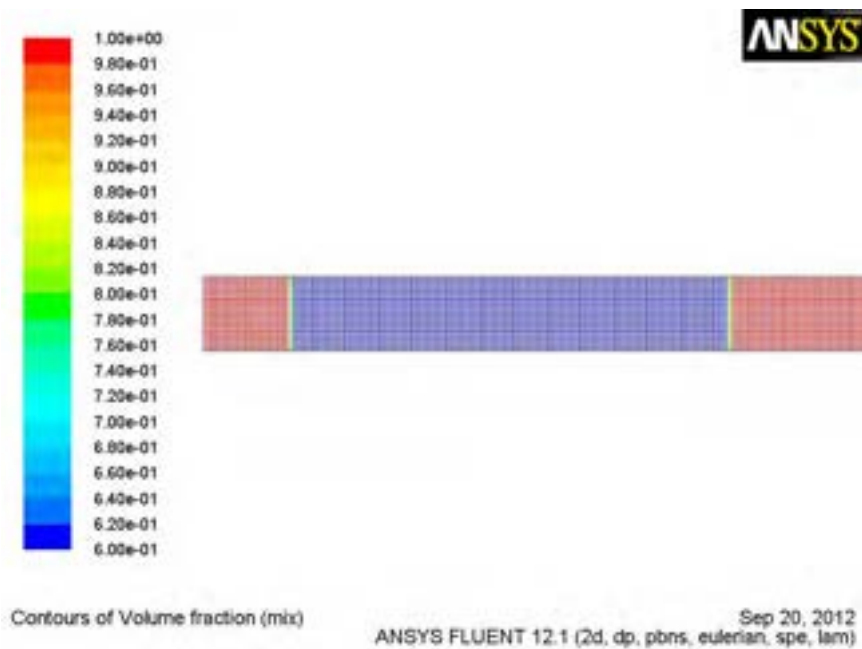
## 6. Simulazioni fluidodinamiche

La fluidodinamica computazionale permette di simulare flussi reagenti in diverse condizioni operative. In questo lavoro è stata utilizzata per individuare le problematiche del processo ed ottimizzare le prestazioni del reattore in modo tale da poter effettuare delle prove sperimentali mirate. Il parametro critico del processo è la temperatura. All'interno del reattore si devono raggiungere le condizioni che permettano l'innesco della reazione di combustione dei volatili. La temperatura viene controllata da una resistenza esterna e dalla temperatura dei gas e dell'aria entrante. Le simulazioni sono state condotte con il software commerciale ANSYS Fluent 12.0 in 2D. La griglia di calcolo, riportata in **figura 13**, è di tipo strutturata con celle quadratiche di lato 1mm.



**Figura 13:** Griglia di calcolo.

Il letto poroso all'interno del reattore è stato simulato con un letto fisso granulare con una porosità del 91%. In **figura 14** è rappresentata in blu la parte del reattore occupata dal letto granulare.



**Figura 14:** In blu è rappresentata la parte del reattore occupata dal catalizzatore e dalla schiuma di carburo di silicio.

Come specie volatili sono state prese in considerazione le specie volatili prodotte dalla pirolisi del legno già presenti nel data base di Fluent. La percentuale in massa dei volatili è stata ricavata dalle prove di pirolisi effettuate nell'impianto, cioè il 43% del flusso in entrata nel reattore di cracking. La portata di gas all'interno del reattore è quella ricavata sperimentalmente: 2 l/min. Sono state fatte diverse simulazioni a diverse temperature delle pareti del reattore che corrispondono a diverse temperature della resistenza esterna. I parametri utilizzati nelle varie simulazioni sono riportati in **tabella 4**.

**Tabella 4:** Parametri utilizzati nelle simulazioni effettuate

	T della resistenza (K)	T dell'aria entrante	Portata di aria
Simulazione 1	800 K	400 K	0.8 l/min
Simulazione 2	900 K	400 K	0.8 l/min
Simulazione 3	800 K	600 K	0.8 l/min
Simulazione 4	1100K	400 K	0.8 l/min

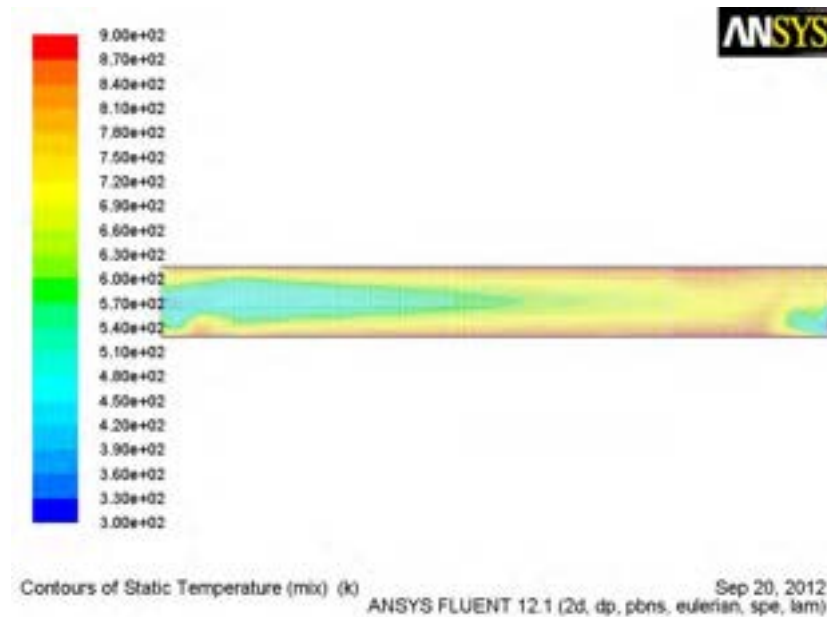
Come condizione iniziale il reattore è stato considerato pieno di azoto, quindi come indice dell'innesco della reazione è stata monitorata la concentrazione di CO<sub>2</sub> in uscita dal reattore riportata per le diverse simulazioni in **tabella 5**. Si può notare che solo per temperature della resistenza esterna superiori a 900 K, otteniamo CO<sub>2</sub> in uscita quindi nel caso delle simulazioni 3 e 4.

**Tabella 5:** Concentrazione di CO<sub>2</sub> in uscita dal reattore prevista dalle simulazioni.

	% di CO <sub>2</sub> in uscita
Simulazione 1	0 %
Simulazione 2	3 %
Simulazione 3	0 %
Simulazione 4	6 %

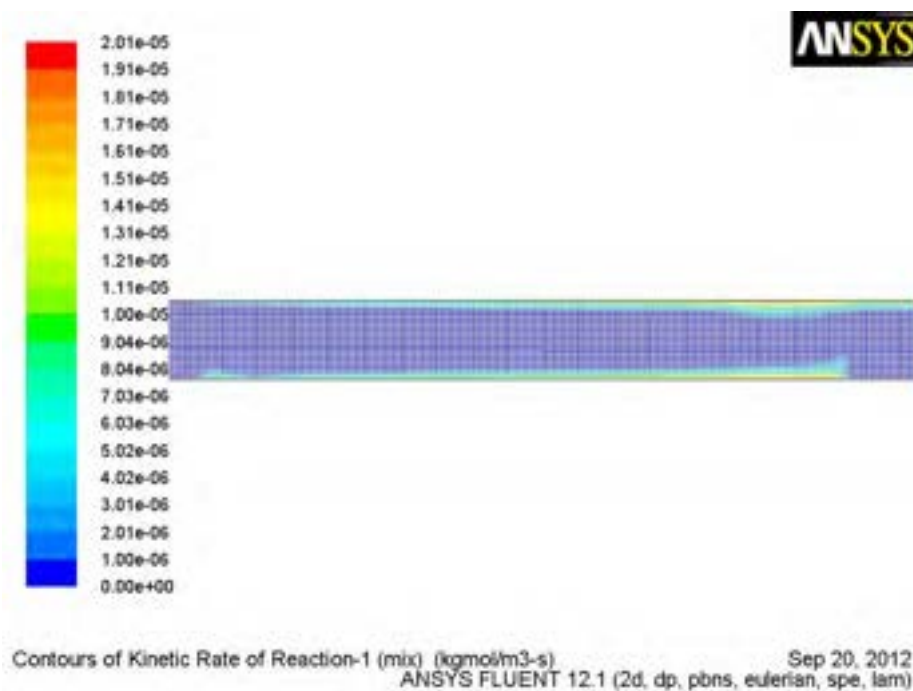
Nella **figura 15** è riportato il profilo di temperatura che si instaura all'interno del reattore nel caso della simulazione 2. Si può notare come la temperatura di innesco dei volatili che sperimentalmente è stata misurata pari a circa 410°C si raggiunge solo sulle pareti e nella parte finale del reattore. Questo è da

imputare al fatto che l'aria entra fredda nel reattore e raffredda sia la miscela gassosa in ingresso sia il letto poroso.



**Figura 15:** Profilo di temperatura nel reattore nel caso della Simulazione 2.

In **figura 16** si riporta la velocità di reazione dell'ossidazione dei volatili. Si nota chiaramente come essa avviene solo in prossimità delle pareti del reattore dove le temperature sono più alte.

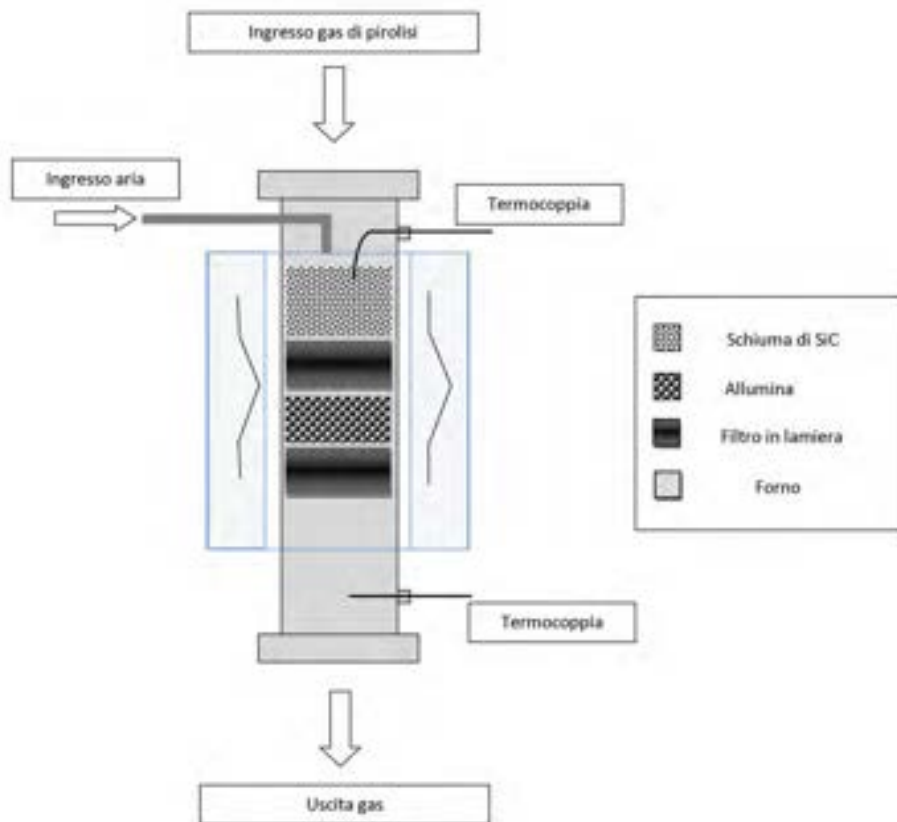


**Figura 16:** Profilo della velocità di reazione nel caso della simulazione 2.

## 7. La sperimentazione

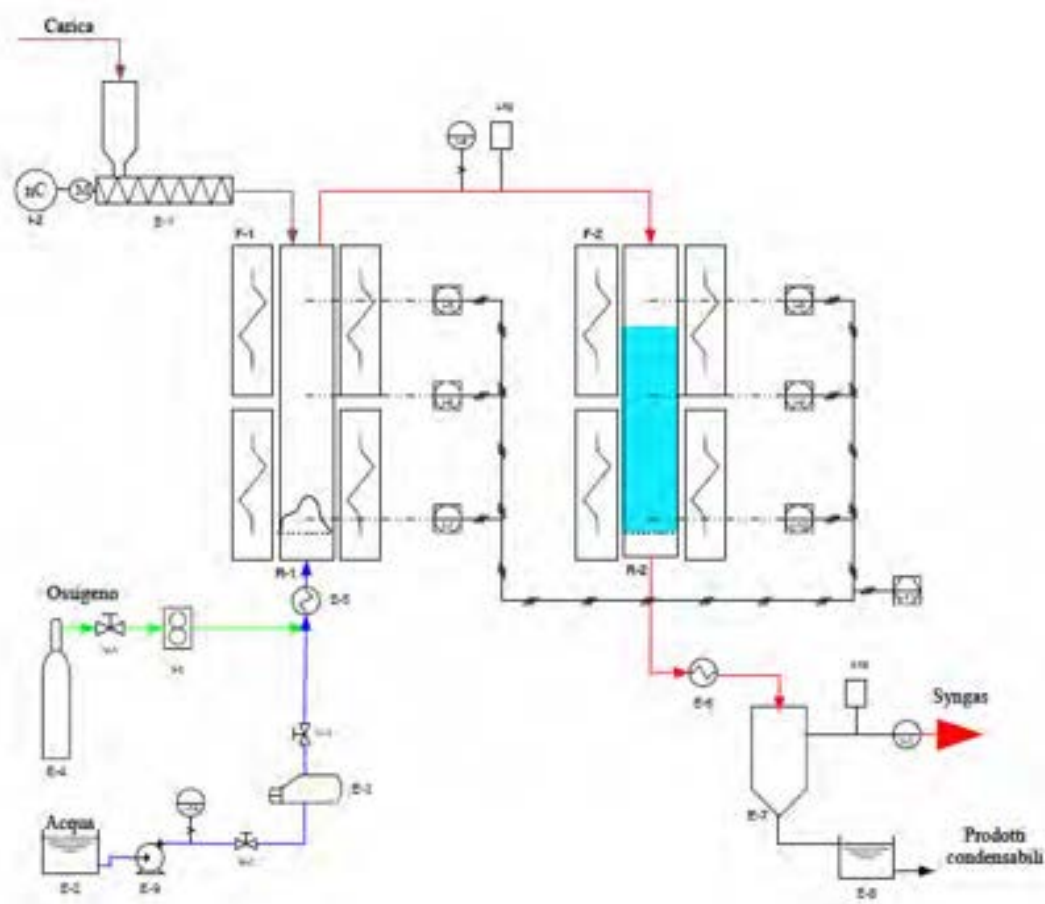
La sperimentazione è stata condotta utilizzando un impianto di gassificazione di laboratorio a letto fisso con tecnologia updraft. A causa delle ridotte dimensioni del reattore (in particolare un basso rapporto D/L) e della conseguente difficoltà a renderlo autotermico, esso è munito di riscaldatore esterno a resistenze elettriche. L'agente gassificante (aria, vapore, ossigeno/vapore, azoto) è inviato dal fondo del reattore, al di sotto della griglia, mentre la carica viene inviata dall'alto. Il reattore è stato alimentato in continuo, mentre lo scarico delle ceneri è stato eseguito in discontinuo, al termine della prova.

Poiché i gas prodotti da un gassificatore di tipo updraft risultano avere un'elevata concentrazione di tar, a valle del reattore principale è stato previsto un successivo stadio catalitico per la conversione del tar. Questo secondo stadio è costituito da un reattore di forma cilindrica con al suo interno un letto costituito da uno strato di schiuma di carburo di silicio, un filtro metallico di lamiera, quindi uno strato di allumina e infine un altro filtro metallico di lamiera (**fig. 17**). Questo stadio può essere riscaldato dall'esterno fino ad una temperatura di 850 °C.



**Figura 17:** schema del reattore di reforming

Il gas uscente dal secondo stadio subisce un quench passando in delle trappole che permettano il recupero del tar e dopo una successione di sistemi di lavaggio, viene mandato in un contatore volumetrico e quindi in una torcia. Una piccola parte del gas, spillata a valle dell'ultimo sistema di lavaggio, dopo essere stata filtrata è inviata ad un analizzatore dei gas che opera in continuo per la determinazione di CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. Lo schema di massima del sistema è rappresentato in **figura. 18**.



**Figura 18:** Schema dell'impianto di gassificazione.

### 7.1 Condizioni sperimentali e risultati

Il combustibile utilizzato in queste prove è una biomassa derivante dai residui della lavorazione delle olive, la sansa, la cui composizione è riportata in **tabella 6**.

**Tabella 6:** analisi immediata ed elementare della sansa.

Analisi immediata (%DRY)	
Ceneri	5.4
Sostanze volatili	65
Carbonio fisso	29.6
Analisi elementare (%DAF)	
C	42.2
H	5.2
N	1.6
O	45.6
Ceneri	5.4

Allo scopo di valutare l'efficacia del reattore secondario nell'abbattimento del tar presente nel gas in uscita dal reattore primario, sono state effettuate due prove preliminari:

- pirolisi della biomassa in assenza del secondo stadio;
- pirolisi della biomassa e cracking nel secondo stadio alla temperatura di circa 700°C.

Le due prove sono state condotte in modo tale da differire unicamente per la presenza o meno del secondo stadio. Nella **tabella 7** sono riportate le principali condizioni operative adottate.

**Tabella 7:** condizioni operative adottate nelle prove preliminari.

Temperatura forno primo reattore	750 °C
Quantità di biomassa alimentata al reattore (g)	150 g
Portata di azoto (l/min)	0.9 l/min

L'alimentazione della biomassa viene effettuata tramite una coclea con numero di giri variabili per controllare la portata di solido dopo che il sistema abbia raggiunto le temperature stabilite. Impostando la temperatura del forno del primo reattore a 750°C, al suo interno (dopo la fase di riscaldamento) sono state raggiunte temperature comprese tra 610 (testa del reattore) e 680°C (fondo del reattore).

Nella prova in cui è stato aggiunto il reattore di reforming, il forno utilizzato per riscaldare questa zona è stato impostato alla temperatura di 850°C. In questo modo, dopo la fase di riscaldamento, è stata ottenuta una temperatura all'ingresso del reattore di 737 °C e all'uscita di 719°C.

I risultati delle prove sopra descritte sono riportati nella **tabella 8 e 9**.

**Tabella 8:** risultati relativi alle prove preliminari.

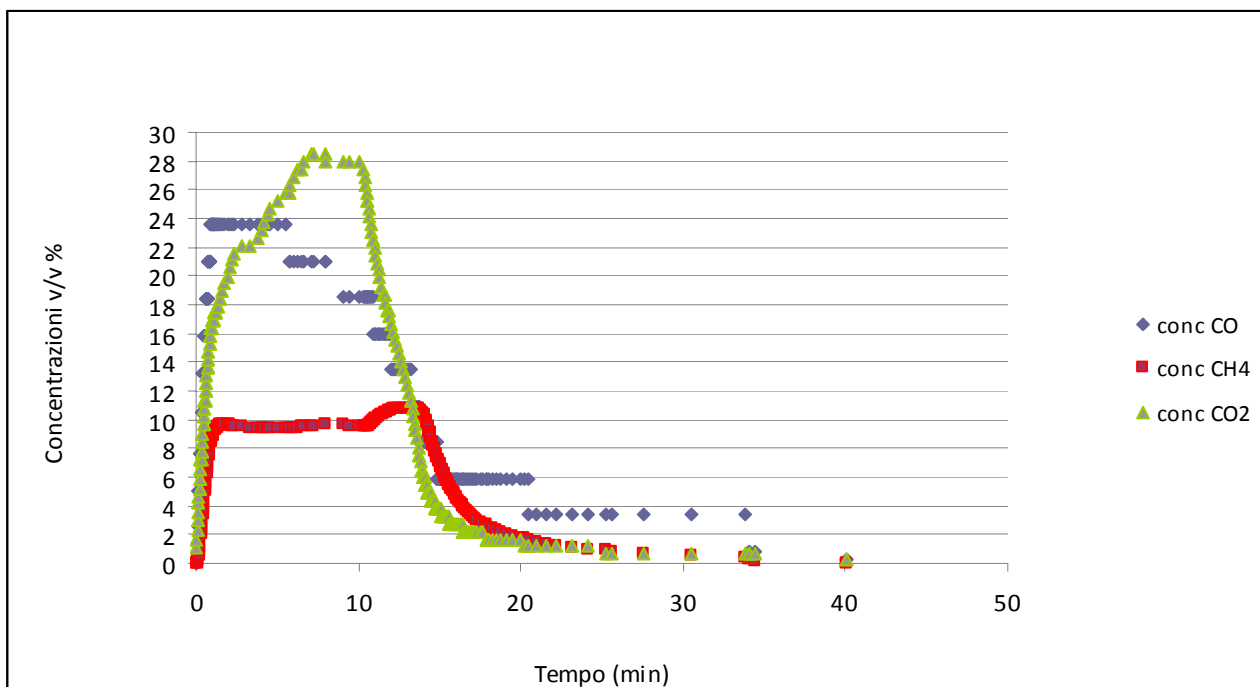
Prova	Tar e acqua [g]	tar/biomassa %	Gas totale prodotto [L]	Gas [L/g]
<b>Pirolisi</b>	19.48	12.99	34	0.23
<b>Pirolisi e cracking</b>	10.72	7.15	148	0.99

**Tabella 9:** composizione del gas ottenuto con le prove preliminari.

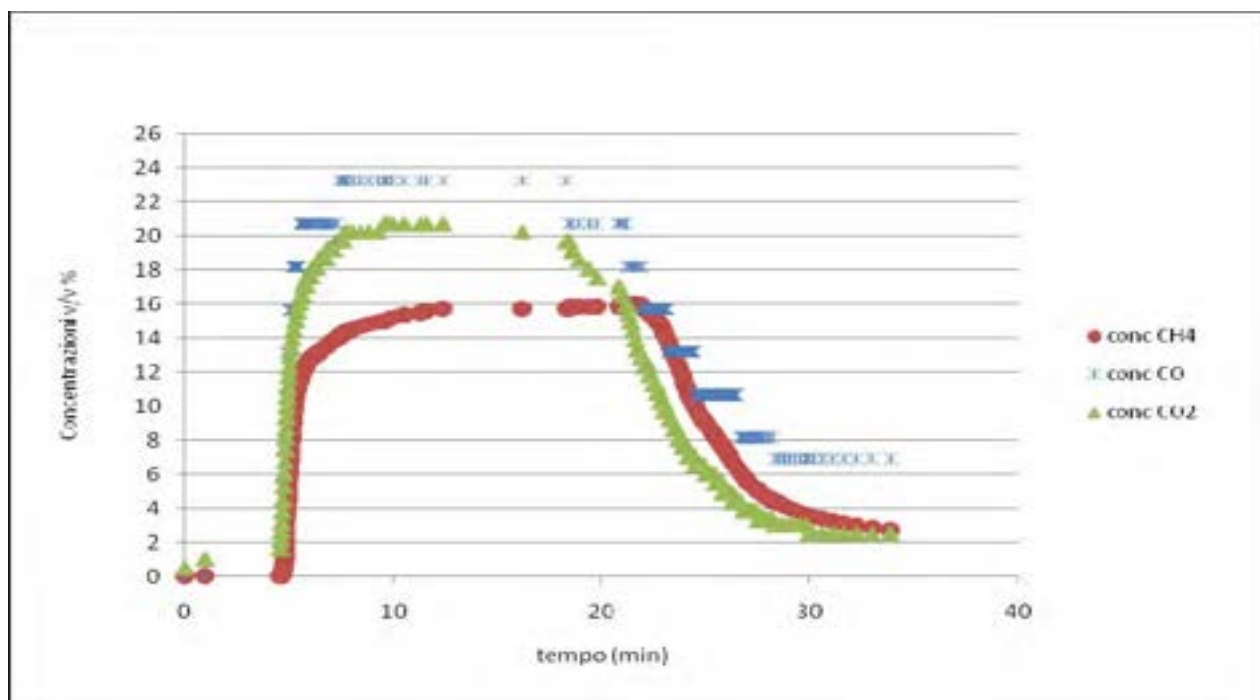
Prova	CO [g]	CO <sub>2</sub> [g]	CH <sub>4</sub> [g]	%CO/biomassa	%CO <sub>2</sub> /biomassa	%CH <sub>4</sub> /biomassa
<b>Pirolisi</b>	8.87	13.07	2.38	5.91	8.72	1.59
<b>Pirolisi e cracking</b>	14.02	16.41	5.28	9.34	10.94	3.52

Dall'analisi di questi risultati è stato possibile osservare che il reattore di reforming permette ridurre la quantità di tar e di migliorare la qualità del gas in uscita dal secondo stadio. Infatti, nel gas prodotto si è potuto osservare un aumento della concentrazione di metano e di monossido di carbonio.

Nelle **figure 19 e 20** possono essere osservati gli andamenti delle concentrazioni delle sostanze costituenti i gas in uscita nei due casi considerati.



**Figura 19:** concentrazione volumetrica dei gas in uscita dal reattore di pirolisi.



**Figura 20:** concentrazioni volumetriche dei gas in uscita dal secondo stadio nel caso di pirolisi e cracking.

Una volta verificato che, mantenendo elevate temperature nel secondo stadio, è possibile ottenere una buona rimozione del tar dai gas in uscita; le successive prove sono state effettuate per verificare se queste elevate temperature possono essere ottenute bruciando la frazione liquida e parte del gas in uscita dal primo stadio in corrispondenza dell'ingresso al secondo reattore tramite immissione di aria. Lo scopo della seguente sperimentazione è stato, infatti, quello di verificare la possibilità di mantenere elevate temperature nel secondo stadio riducendo la spesa energetica del processo e quindi rendendo il processo

autotermico. A tale scopo, sono state effettuate diverse prove variando le principali condizioni operative del reattore secondario. All'ingresso del reattore secondario è stato aggiunto un ingresso di aria necessario per avviare la combustione parziale dei volatili. L'aria prima di entrare nel reattore viene preriscaldata fino ad una temperatura massima di 100 °C.

Tali condizioni sono riassunte nella **tabella 10**.

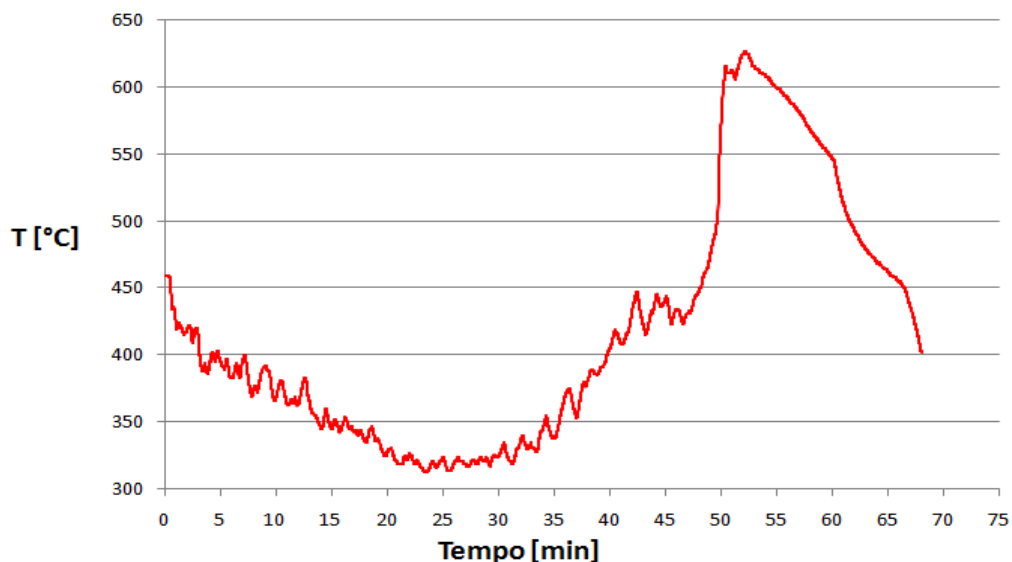
**Tabella 10:** principali condizioni operative adottate.

Prova		T forno primo reattore [°C]	T forno secondo reattore [°C]	Portata N <sub>2</sub> [l/min]	Portata Aria [l/min]	Sansa caricata [g]
1	pirolisi e reforming	750	700	0.8	0.4 - 1.01	200
2	pirolisi e reforming	750	600*	0.7 - 0.4	0.5 - 0.82	200
<b>3</b>	<b>pirolisi e reforming</b>	<b>750</b>	<b>800</b>	<b>0.8</b>	<b>1.01-1.21</b>	<b>200</b>
4	pirolisi e reforming	750	700*	0.8	1.01 - 1.14	200
<b>5</b>	<b>pirolisi e reforming</b>	<b>750</b>	<b>800</b>	<b>0.2</b>	<b>0.89-1.40</b>	<b>200</b>

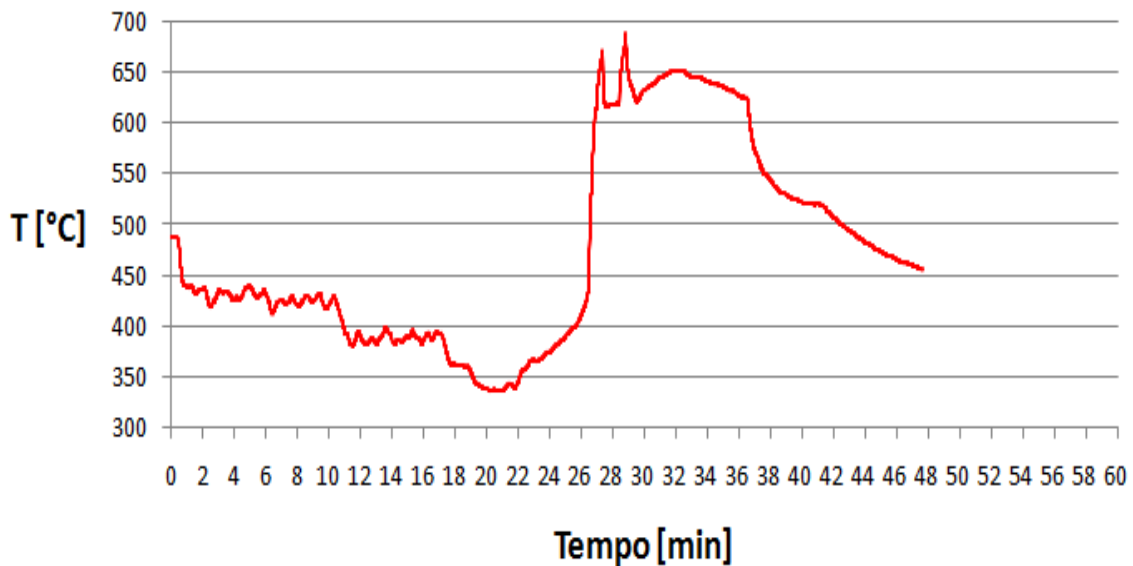
\*appena avviata l'alimentazione del reattore di pirolisi la temperatura del forno relativo al secondo stadio è stata ridotta a 500°C.

Com'era stato previsto dalle simulazioni fluidodinamiche, solamente nelle condizioni adottate per eseguire la prova 3 e la prova 5, è stato possibile osservare l'instaurarsi di reazioni di combustione. Si è giunti a questa conclusione osservando l'andamento della temperatura in ingresso al secondo stadio e la composizione del gas in uscita dallo stesso.

Infatti, come è possibile osservare dalle **figure 21 e 22** in corrispondenza di una temperatura in ingresso al secondo stadio compresa tra 400 e 430°C e una portata di aria pari a 1.01 l/min (nel caso della prova 3) e di 1.4 l/min, (nel caso della prova 5), si è ottenuto un aumento significativo di temperatura, una diminuzione della concentrazione di CH<sub>4</sub> e un aumento della concentrazione di CO<sub>2</sub>. In **tabella 11** sono riportate le concentrazioni medie delle specie misurate in uscita dal secondo stadio.



**Figura 21:** andamento della temperatura in ingresso al secondo stadio nella prova 3.



**Figura 22:** andamento della temperatura in ingresso al secondo stadio nella prova 5.

**Tabella 11:** composizione del gas in uscita dal secondo stadio

Prodotti di pirolisi e reforming	Concentrazione volumetrica %v/v prova 3	Concentrazione volumetrica %v/v prova 5
CO	20.82	24.17
CO <sub>2</sub>	13.60	15.47
CH <sub>4</sub>	11.52	10.96

L'evidenza che le reazioni di cracking avvengano, è sperimentalmente osservato dall'aumento del volume totale di gas in uscita dal secondo stadio che risulta notevolmente superiore rispetto al volume di gas ottenuto con il solo processo di pirolisi.

E' interessante notare che la temperatura minima alla quale si innesca la combustione del tar è di almeno 410 °C.

## 8. Conclusioni

Lo studio condotto sia sperimentalmente che mediante simulazione fluidodinamica ha evidenziato come il processo di abbattimento dei tar oggetto di questa relazione possa effettivamente portare ad una riduzione del tar e ad un conseguente aumento dei volumi di gas prodotto. Lo studio ha tuttavia anche evidenziato che lo stadio critico del sistema è il raggiungimento di temperature idonee per innescare il processo di ossidazione parziale. Si sfrutta, infatti, l'ossidazione parziale degli effluenti provenienti dal reattore di gassificazione per fornire l'energia necessaria alle reazioni endotermiche di cracking e reforming dei tar prodotti nel primo reattore. Si è osservato sperimentalmente che è necessario raggiungere temperature di almeno 410°C perché tali reazioni si inneschino.

I risultati ottenuti, benché incoraggianti, hanno comunque messo in luce la difficoltà di utilizzo del sistema di abbattimento studiato quando applicato a reattori di gassificazione di tipologia up-draft. Infatti, vi è una difficoltà insita in tali reattori ad ottenere gas sufficientemente caldi e tali da non richiedere un ulteriore apporto di calore fornito dall'esterno.

Dalle simulazioni fluidodinamiche è apparsa evidente, inoltre, la scarsa efficienza di un sistema di riscaldamento esterno che determina il verificarsi delle reazioni target solo in corrispondenza della parete del reattore a contatto con gli elementi riscaldanti. Sarà quindi necessaria una maggiore integrazione tra reattore di gassificazione e sistema di abbattimento studiato, in modo che gli effluenti provenienti dal reattore si trovino ad un livello termico più elevato, sufficiente a mantenere una combustione parziale omogenea. Questa soluzione, insieme ad un preriscaldamento efficace dell'aria, necessaria per l'ossidazione, appare allo stato attuale la più promettente.

## Riferimenti bibliografici

- [1] Basu Prabir, 2010; Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory.
- [2] Milne T.A., R.J. Evans, N. Abatzoglou, 1998; Biomass Gasifier "Tars": Their Nature, Formation, and Conversion, National Renewable Energy Laboratory, NREL/TP-570-25357.
- [3] Baker EG, Brown MD, Elliott DC, Mudge LK. *Characterization and treatment of tars from biomass gasifiers*, Denver CO: AIChE 1988 Summer National Meeting, 1–11.
- [4] Boerrigter H., S.V.B. van Paasen, P.C.A. Bergman, J.W. Könemann, R. Emmen, A. Wijnands, "OLGA" tar removal technology. Proof-of-Concept (PoC) for application in integrated biomass gasification combined heat and power (CHP) systems, 2005, ECN-C--05-009.
- [5] Ahrenfeldt J., U. Henriksen, B. Gobel, J. Fjellerup, 2005; Formation, Decomposition and Cracking of Biomass Tars in gasification,.
- [6] Teislev, B, "Harboore-woodchips gasifier and 1500 kW gas-engines operating at 32% power efficiency in CHP configuration", 2002. 12th European Conference on Biomass, Proceedings Int. Conf., Amsterdam, The Netherlands, 17-21 June 2002, Ed. by Palz, Spitzer, Maniatis, Kwant, Helm and Grassi, Vol 2, pp.1027-1029.
- [7] Li C., K. Suzuki, 2009; Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification—An overview; Renewable and Sustainable Energy Reviews 13, 594–604.
- [8] Houben M. P., 2004. *Analysis of tar removal in a partial oxidation burner*.
- [9] Brandt P., U. Henriksen. "Decomposition of Tar in Gas from Updraft Gasifiers by Thermal Cracking". Proceedings of 1<sup>st</sup> World Conference on Biomass for Energy and Industry, Sevilla, Spain, June 5-9, 2000.
- [10] Brandt P., E. Larsen, U., Henriksen. "High Tar Reduction in a Two-Stage Gasifier". Energy & Fuels 2000, 14, p. 816-819.
- [11] Ledesma E.B., Kalish M.A., Nelson P.F., Wornat M.J., MacKie J.C. *Formation and fate of PAH during the pyrolysis and fuel-rich combustion of coal primary tar*. (2000) Fuel, 79 (14), pp. 1801-1814
- [12] Pan Y.G., X. Roca, E. Velo, L. Puigjaner; *Removal of tar by secondary air in fluidised bed gasification of residual biomass and coal*. Fuel 78, 1999, p. 1703-1709.
- [13] Henriksen U., E. Kofoed, O. Christensen. *Heat Transfer in Straw*. Department of Energy Engineering, DTU. In proceedings of the conference: *Advances in Thermo-chemical Biomass Conversion*. Interlaken, Switzerland. May 1992. Vol.2. p. 1110-1121
- [14] Ptasinski K.J., L. Devi, F.J.J.G. Janssen. *Olivine as a Tar Removal Catalyst for Bio-mass Gasifiers*. 2<sup>nd</sup> World Conference on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection". 10-14 May 2004, Rome, Italy.
- [15] Dayton D., 2002; *A Review of the Literature on Catalytic Biomass Tar Destruction*. Milestone Completion Report. December 2002. NREL/TP-510-32815.
- [16] Rapagná S., N. Jand, A. Kinnemann, PU Foscolo. *Steam-gasification of biomass in a fluidised-bed of olivine particles*. Biomass and Bioenergy 2000; 19; p.187-97.
- [17] Asadullah M., S. Ito, K. Kunimori, M. Yamada, K. Tomishige, Biomass Gasification to Hydrogen and Syngas at Low Temperature: Novel Catalytic System Using Fluidized-Bed Reactor, Journal of Catalysis 208, 255–259 (2002).

[18] Namioka Tomoaki, Kunio Yoshikawa, Hiroyuki Hatano and Yoshizo Suzuki. *High Tar Reduction With Porous Particles for Low Temperature Biomass Gasification: Effects of Porous Particles on Tar and Gas Yields during Sawdust Pyrolysis*. Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol. 36, No 12, p.1440-1448, 2003

#### **Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente**

In campo energetico, il Dipartimento vanta di una lunga tradizione fondata fin dalle origini sui processi per il trattamento dalle fonti fossili (carbone, gas e petrolio) e per il loro utilizzo.

Lo studio dei giacimenti e le ricerche sui processi (petroliferi, petrolchimici e di altro tipo) fanno tradizionalmente parte dell'attività di ricerca e didattica del Dipartimento.

Attualmente le ricerche prendono in considerazione, fra l'altro, la produzione dell'idrogeno, gli idrati del metano, i processi petroliferi, la geotermia e lo stoccaggio di gas nel sottosuolo, le celle a combustibile, la valorizzazione energetica delle biomasse.