



Ricerca di Sistema elettrico

Sviluppo di un catalizzatore supportato per l'abbattimento del tar

P. De Filippis, B. de Caprariis, M. Scarsella, P. Bracciale,
N. Verdone, C. Bassano, P. Deiana

SVILUPPO DI UN CATALIZZATORE SUPPORTATO PER L'ABBATTIMENTO DEL TAR

P. De Filippis¹; B. de Caprariis¹; M. Scarsella¹; P. Bracciale¹; N. Verdone¹, C. Bassano², P. Deiana²

¹Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente, Università degli Studi di Roma La Sapienza

²ENEA

Settembre 2017

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2016

Area: Generazione di energia elettrica con basse emissioni di carbonio

Progetto B.2: Polo Tecnologico del Sulcis: Tecnologie e Metodologie 'Low Carbon'

Parte A1: Tecnologie per impiantistica energetica 'Low carbon'- Tecnologie e processi per la cattura della CO₂ e produzione di energia elettrica 'low-carbon'

Obiettivo: c3. *Processi di cattura della CO₂ in pre e post combustione e trattamento di syngas*

Responsabile del Progetto: Dr.ssa Franca Rita Picchia, ENEA

Responsabile scientifico ENEA per il contratto con l'Università degli Studi di Roma 'La Sapienza' : Ing. Claudia Bassano

Responsabile scientifico per l'Università degli Studi di Roma 'La Sapienza': Prof. P. de Filippis

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DEI CATALIZZATORI.....	7
2.1 OSSIDO DI CERIO	7
2.2 MAYENITE E SUPPORTAZIONE DELLA MAYENITE	8
2.3 AGGIUNTA DEL NICKEL AL SUPPORTO.....	12
3 PROVE SPERIMENTALI.....	14
3.1 PROVE SPERIMENTALI DI STEAM REFORMING DEL TOLUENE	14
3.2 PROVE SPERIMENTALI DI REFORMING DEL TAR.....	16
4 CONCLUSIONI.....	19
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	19

Sommario

I processi di gassificazione per la produzione di syngas sono tra le tecnologie più promettenti per lo sfruttamento delle biomasse. Tuttavia il loro sviluppo a livello industriale non è ancora maturo; uno dei maggiori problemi è rappresentato dall'elevata produzione di tar che accompagna il syngas. Le attività svolte nell'ambito di questo progetto sono il proseguo delle attività degli anni precedenti e riguardano lo sviluppo di catalizzatori resistenti alla deposizione di coke per un reattore di abbattimento del tar.

Sono stati sintetizzati due materiali ad elevata resistenza alla deposizione di coke, mayenite e ossido di cerio. Tali materiali sono stati utilizzati in forma di polvere come supporto per il nichel nel processo di steam reforming del toluene. Entrambe hanno mostrato un'ottima resistenza alla disattivazione e una elevata conversione.

Per il processo di abbattimento del tar è stato necessario supportare questi materiali in quanto utilizzarli in forma di polvere creerebbe delle perdite di carico troppo elevate nell'impianto. L'ossido di cerio è stato supportato su allumina. Per la mayenite si sono seguite due vie differenti. Da una parte è stata prodotta mayenite in forma di cilindretti estrudendo uno slurry composto da acqua e precursori della mayenite stessa. Il secondo metodo ha previsto la supportazione della mayenite su allumina ricoprendo sferette di allumina con un film formato da precursori della mayenite. I materiali così prodotti sono stati caratterizzati con XRD, raman, DTA e TG/DSC per verificare la bontà del film depositato sul supporto.

Nelle prove di abbattimento del tar i migliori risultati si sono ottenuti con la mayenite supportata su sferette di allumina. Infatti in questo modo si accoppiano le caratteristiche di resistenza della mayenite alla disattivazione e dell'allumina di elevata porosità.

1 Introduzione

I processi di gassificazione per la produzione di syngas sono tra le tecnologie più promettenti per lo sfruttamento delle biomasse. Tuttavia il loro sviluppo a livello industriale non è ancora maturo; uno dei maggiori problemi è rappresentato dall'elevata produzione di tar insieme al syngas. Il tar è una miscela di composti organici che hanno una temperatura di ebollizione superiore a quella del benzene, in Figura 1 è riportata una tipica composizione del tar. Tali sostanze se esposte a temperature inferiori al loro punto di rugiada possono condensare nelle successive parti dell'impianto creando problemi di ostruzioni nelle parti dell'impianto a valle del gassificatore. Inoltre il tar può essere dannoso per le successive applicazioni del syngas tra le quali le più comuni sono:

- combustione diretta in forni, fornaci, essiccatori o caldaie, sia come combustibile primario che ausiliario in sistemi alimentati da combustibili fossili (co-firing);
- combustione all'interno di motori a combustione interna a ciclo Otto o Diesel;
- combustione all'interno di gruppi turbogas per la generazione di energia elettrica;
- utilizzo come reagente in processi chimici di sintesi, quali produzione di metanolo, ammoniaca, gas naturale artificiale e sintesi di Fischer-Tropsch per la produzione di idrocarburi liquidi;
- applicazione in celle a combustibile.

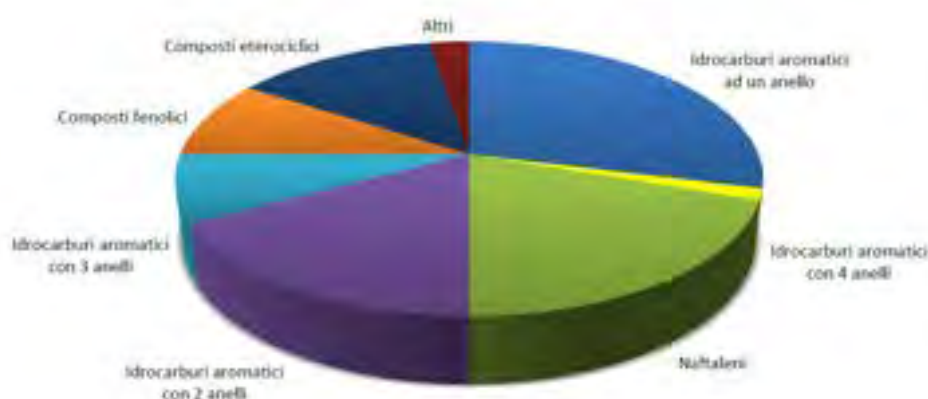
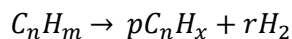


Figura 1: Composizione tipica del tar [1].

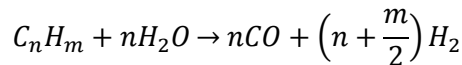
La quantità di tar prodotta dalle biomasse può essere molto elevata, intorno al 10-20 % in peso e di conseguenza contiene un'elevata percentuale dell'energia di partenza della biomasse. Appare quindi evidente che sono necessari trattamenti per l'abbattimento del tar. Vista l'elevata quantitativo che può raggiungere il tar e quindi l'elevata quantità di energia in esso contenuta è di fondamentale importanza trasformarlo in ulteriore gas di sintesi (H_2 e CO), o comunque in prodotti idrocarburici gassosi.

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 il cracking ed il reforming catalitico del tar. Le principali reazioni che avvengono in questo processo sono:

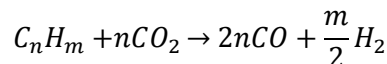
- reazione di cracking:



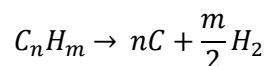
- steam reforming avviene in presenza del vapor d'acqua prodotto dalla biomassa stessa:



- dry reforming nel quale il tar reagisce con la CO₂ prodotta consentendo anche un parziale abbattimento della CO₂:



Una delle maggiori problematiche del processo di reforming catalitico del tar risiede nella difficoltà di sviluppare un catalizzatore che abbia un'elevata resistenza alla deposizione di coke, infatti il tar presenta un elevato rapporto C/H che favorisce la formazione di coke e quindi la disattivazione del catalizzatore tramite la reazione:

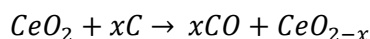


Uno dei catalizzatori maggiormente utilizzati per i processi di reforming del tar è il Ni supportato su allumina. La principale criticità connessa all'uso del Nichel quale fase attiva nei catalizzatori di reforming di idrocarburi superiori al metano è rappresentata dalla disattivazione dovuta alla deposizione di coke. Tale perdita di attività risulta particolarmente intensa nel caso di catalizzatori dotati di supporti acidi e costituisce una problematica di particolare rilievo nel reforming del tar.

L'allumina è un classico supporto, molto utilizzato anche nell'industria, come per esempio nel processo di steam reforming del metano; ha un'elevata stabilità termica ma essendo un supporto acido soffre di disattivazione per deposizione di coke. Per far fronte a questo fenomeno spesso l'allumina viene accoppiata ad ossidi basici quali K₂O oppure CaO che hanno la funzione di catalizzare la reazione di gassificazione che rimuove il coke depositatosi.

Lo sviluppo di materiali che siano resistenti alla deposizione di coke è di fondamentale importanza in questo ambito. Lo scopo di questo lavoro è di trovare un supporto per il Ni che renda il catalizzatore più resistente alla deposizione di coke. Tra i supporti normalmente proposti in letteratura sono stati selezionati allumina, ceria (CeO₂) e mayenite (Ca₁₂Al₁₄O₃₃). L'allumina è stata unicamente utilizzata come supporto per l'ossido di cerio e la mayenite.

Secondo quanto riportato in letteratura l'ossido di cerio presenta un'elevata resistenza alla deposizione di coke. Questa caratteristica è da attribuire alla elevata mobilità dell'ossigeno nel reticolo e alla presenza di Ce⁺³/Ce⁺⁴ [2]. Queste due proprietà rendono questo materiale un polmone di ossigeno; con la capacità di trattenere l'ossigeno in condizioni di ossidazione e di cederlo in condizioni di riduzione. In questo modo l'ossigeno a disposizione può essere utilizzato per l'ossidazione del coke che si forma sul sito attivo prevenendone la disattivazione tramite la reazione riportata di seguito [3]:



L'utilizzo di ossido di cerio, inoltre, produce una minore sinterizzazione del catalizzatore aumentandone la stabilità termica grazie alla forte interazione che instaura tra l'ossido e il metallo attivo.

La mayenite è un calcio alluminato con formula Ca₁₂Al₁₄O₃₃ e presenta proprietà simili all'ossido di cerio. La caratteristica principale della mayenite è la presenza di cavità chiuse con dimensione interna di 0.44 nm, e perciò l'esistenza di nanoporosità nelle quali sono posizionati gli ossigeni liberi. L'elevata mobilità degli ioni ossigeno, ha portato nel corso degli anni ad appurare che la composizione chimica del materiale può essere rappresentata in maniera più corretta dalla formula (Ca₁₂Al₁₄O₃₂)O [4]; la parte tra parentesi costituisce lo

scheletro rigido del materiale, su cui si innestano ioni ossigeno debolmente legati, per i quali il numero delle posizioni consentite nel reticolo è maggiore del numero degli ossigeni stessi (Figura 2).

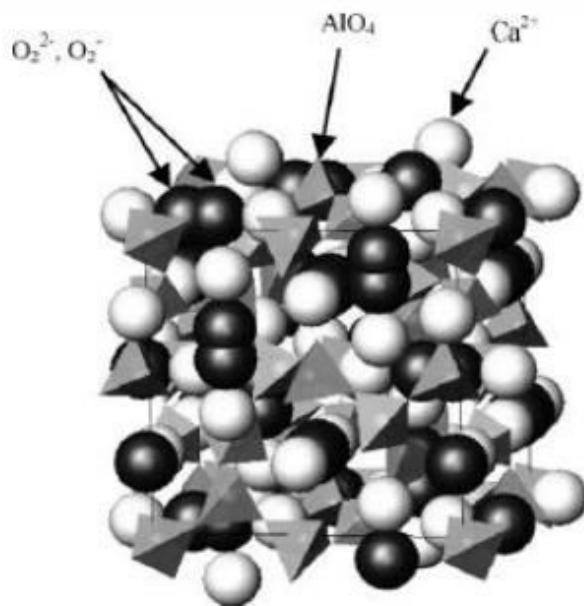


Figura 2: Rappresentazione schematica della struttura della mayenite [5]

La presenza di ossigeno libero anche in questo caso previene il rischio di disattivazione per deposizione di coke sui siti attivi, ripristinando le caratteristiche del catalizzatore mediante l'ossidazione del carbonio.

2 Preparazione e caratterizzazione dei catalizzatori

I catalizzatori sono stati preparati in due diverse forme. Per le prove effettuate utilizzando il toluene come composto modello del tar i catalizzatori sono stati sintetizzati in forma di polveri mentre per le prove effettuate sulla biomassa mayenite e ceria sono state supportate su allumina. L'allumina è stata utilizzata sia in forma di cilindretti sia in forma di palline sferiche. Per quanto riguarda la mayenite sono state effettuate anche delle prove con la mayenite ottenuta per estrusione di uno slurry di mayenite e acqua. La caratterizzazione dei catalizzatori si è concentrata sulla mayenite per verificare l'effettiva formazione del materiale visti gli innovativi metodi di preparazione.

2.1 Ossido di cerio

La deposizione di ceria è stata effettuata per wet impregnation su polvere e cilindretti di allumina. L'allumina è stata pre-calcinata a 800 °C in modo da stabilizzarla. Come precursore dell'ossido di cerio è stato utilizzato il cerio nitrato, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich). È stata preparata una soluzione di acqua e nitrato di cerio in modo da ottenere un quantitativo di ossido di cerio pari al 20 % in peso sull'allumina. L'impregnazione è stata effettuata sotto vuoto. Una volta impregnato, il composto è stato essiccato in stufa per 12 h a 105 °C e poi è stato calcinato per 6 ore a 800 °C. In Figura 3 è riportata la fotografia dell'ossido di cerio supportato sui cilindretti di allumina.

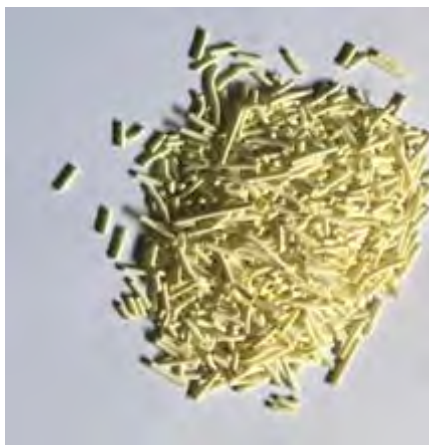


Figure 3: Ossido di cerio supportato su allumina

2.2 Mayenite e supportazione della mayenite

La mayenite è stata in una prima fase preparata in polvere con due diverse tecniche, la prima a partire da boehmite, la seconda per “solid mixing”.

Nel primo caso la mayenite è stata sintetizzata aggiungendo ad un gel precursore della boehmite, nitrato di calcio in quantità stechiometriche ($\text{Ca}/\text{Al}=12/14$).

Il gel precursore è formato da 10 % in peso di idrossido di alluminio disperso in una soluzione di acqua con acido nitrico al 4 %. A questa soluzione è stato aggiunto $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Dopo 10 minuti di mescolamento magnetico una boehmite stabile è ottenuta, il pH della soluzione è 1.5. La soluzione viene lasciata in agitazione per 70 h in modo da far aumentare il pH a 3.5. Questo valore di pH è stato studiato essere quello ottimale per la preparazione della boehmite. Dopo 70 h la soluzione è diventata un gel che viene fatto essiccare in stufa per 12 h. Il solido ottenuto viene macinato e calcinato in muffola a 950 °C. La temperatura di calcinazione è stata scelta in base ai risultati dell’analisi termica differenziale (DTA) e termogravimetrica (TGA) effettuata sul gel essiccato. Le analisi sono state condotte utilizzando un calorimetro della TA Instruments SDT Q600 (simultaneo TGA /DSC) con una velocità di riscaldamento di 10 °C/min in flusso d’aria. La Boehmite e le pseudoboehmiti meno ordinate sono idrossidi di alluminio che si decompongono per formare $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ policristallina con riscaldamento superiore a 450 °C. In Figura 4 è riportata la curva TG-DTG-DTA del gel Boehmite/Nitrato di Ca fino a 1400 C.

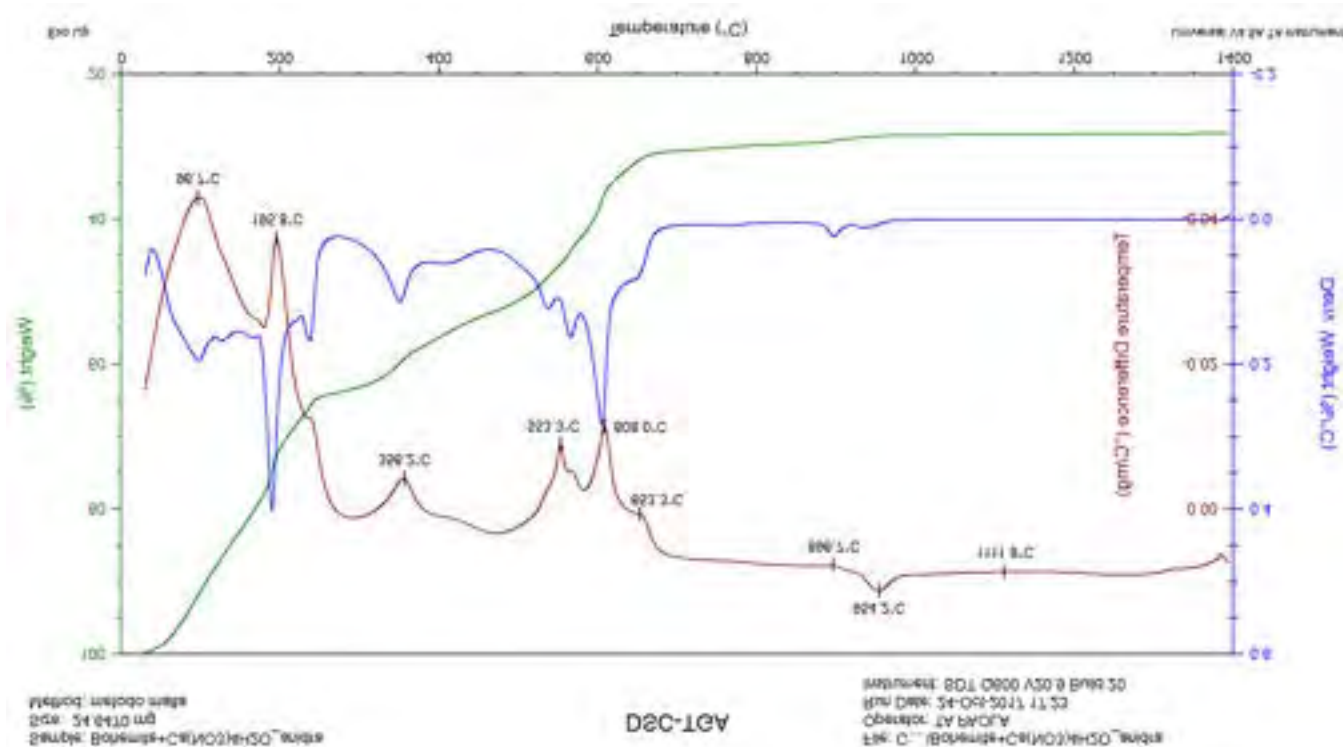
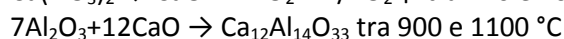
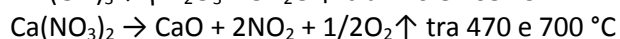
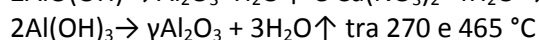
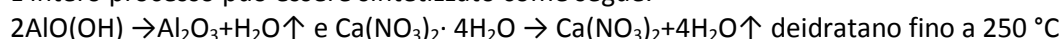


Figura 4: TG-DTG-DTA analisi del gel Boehmite/Nitrato di Calcio

Questi diagrammi mostrano che le trasformazioni termiche del gel avvengono in cinque fasi distinte. Delle trasformazioni endotermiche tra 100 e 250 °C (stadio I), con una perdita di massa associata del 36%, attribuite alla rimozione di acqua dovuta alla deidratazione dell' $\text{AlO}(\text{OH})$ e del nitrato di calcio. Una perdita di massa (11%) si verifica invece nello stadio II, tra 270 e 465 °C, con un picco endotermico a 356 °C, corrispondente alla deidratazione dell' $\text{Al}(\text{OH})_3$ in $\text{AlO}(\text{OH})$. Un'ulteriore perdita (stadio III) tra 460 e 578 °C, con un picco endotermico acuto a ≈ 553 °C, corrispondente alla formazione di $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ed una perdita di massa continua oltre 550 °C (stadio IV), con un forte picco endotermico a 608 °C, dovuta alla decomposizione del Nitrato di Calcio. L'unico picco esotermico a circa 950 °C suggerisce la completa decomposizione di tutte le fasi meta-stabili e la formazione di Mayenite ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$).

L'intero processo può essere sintetizzato come segue:



La diffrazione RX è stata effettuata utilizzando un diffrattometro Philips PW1830 equipaggiato con una sorgente RX in Cu, con $K\alpha = 1.54056 \text{ \AA}$, utilizzando un voltaggio di accelerazione di 40 Kv e una corrente di 30 mA in un range di 2θ compreso tra 2.5 e 70° ogni 0.02° e con un tempo di raccolta per step di 1.25 min. La dimensione media dei cristalli è stata calcolata attraverso l'equazione di Scherrer:

$$d = k\lambda / \beta \cos \theta$$

dove K è una costante (fattore di forma, circa 0.9), λ è la lunghezza d'onda degli RX utilizzati (0.154 nm), β è la larghezza a mezza altezza (FWHM) del picco di diffrazione più intenso and θ è l'angolo di diffrazione.

In Figura 5 è riportato il diffrattogramma eseguito sul prodotto ottenuto dalla calcinazione del gel Boehmite/Nitrato di Ca.

Le fasi cristalline presenti includono principalmente $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (80.9 %) e CaO (19.1%). Utilizzando il metodo di Scherrer sul picco di diffrazione 420 della Mayenite (a $2\theta = 33$) è stato possibile stabilire che la dimensione dei cristalliti di Mayenite è circa 36nm.

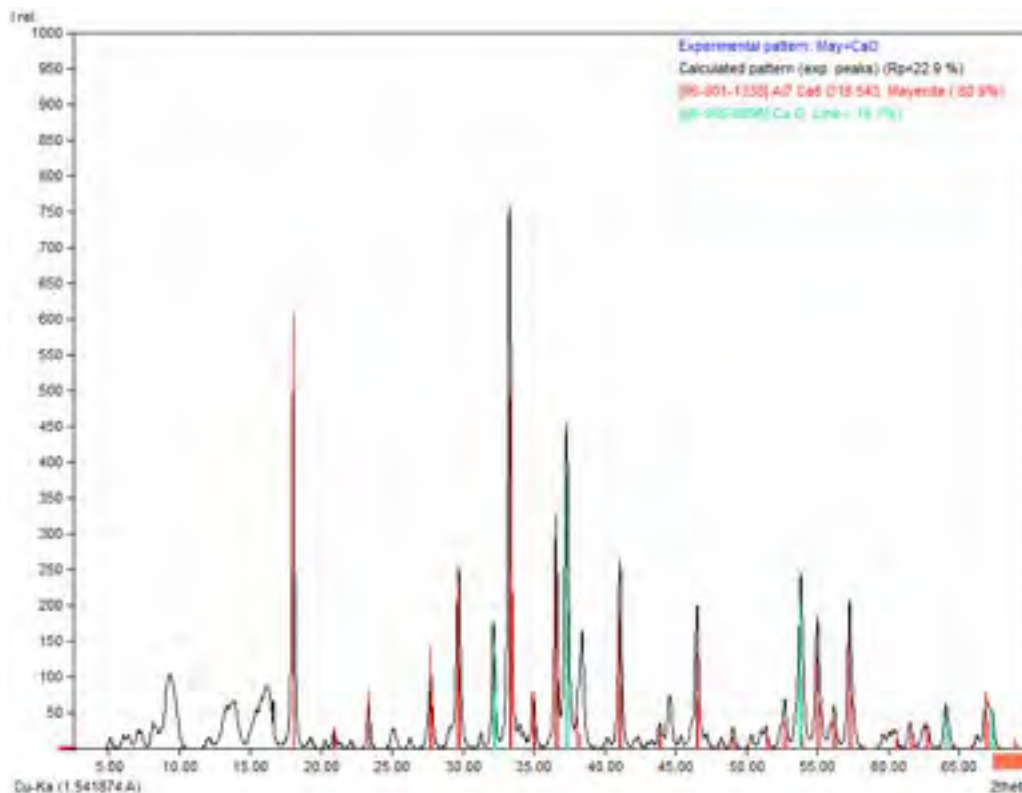


Figura 5. Difrattogramma della polvere ottenuta dal gel Boehmite/Nitrato di Calcio calcinato a 950 °C

La procedura di preparazione della mayenite per “solid mixing” è la seguente: allumina e carbonato di calcio in modo da ottenere un rapporto Ca/Al stechiometrico sono state messe in un mulino per 15 min a 450 rpm. La polvere così ottenuta è stata messa in muffola per 12 h a 950 °C. In Figura 6 è riportato il difrattogramma della polvere ottenuta, come si può notare risulta essere mayenite al 91.5%.

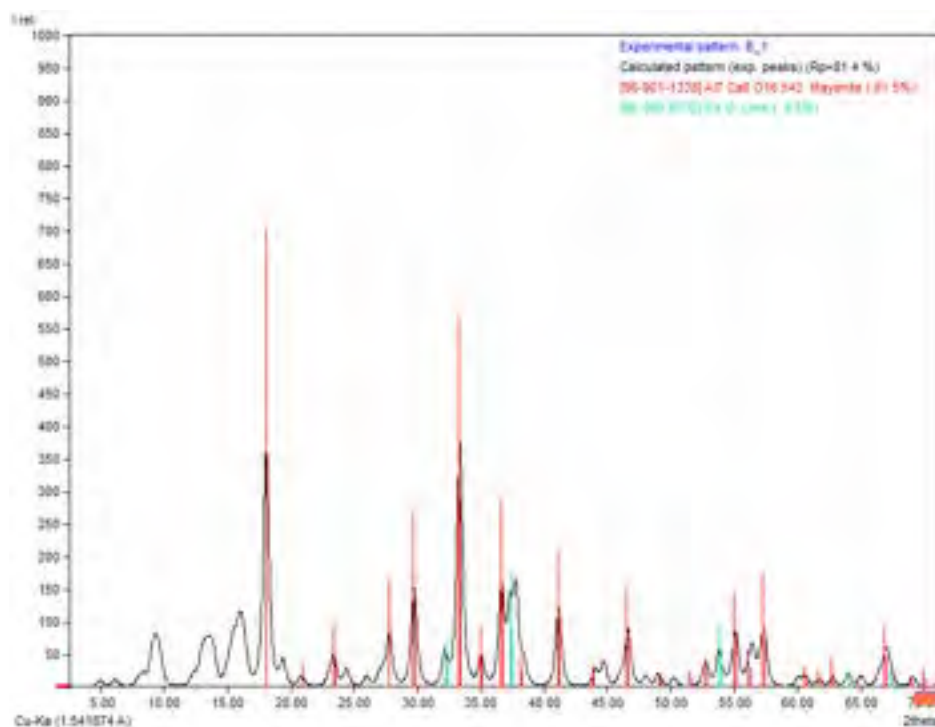


Figura 6: Difrattogramma della polvere ottenuta per “solid mixing” calcinata a 950 °C

Poiché allo stato attuale sono disponibili poche informazioni in letteratura sulla deposizione di mayenite su supporti strutturati e non, come primo approccio per la produzione di pellets di mayenite si è tentato di produrre la mayenite direttamente sotto forma di cilindretti per estrusione dei precursori ottenuti tramite "solid mixing". Alla miscela solida ottenuta dal mulino a palle è stata aggiunta in una quantità tale da formare una pasta di viscosità adeguata per l'estrusione. Sono stati formati cilindretti di 2 mm di diametro a 5 mm di lunghezza.

I cilindretti ottenuti sono stati essiccati in stufa a 105 °C ed infine il prodotto è stato calcinato in muffola prima a 400 °C per 3 ore in modo da decomporre tutti i nitrati e poi a 950 °C per 12 ore. La decomposizione dei nitrati a temperatura di 400 °C si rende necessaria per evitare una decomposizione troppo veloce di quest'ultimi che possa provocare la rottura dei cilindretti di mayenite. In figura 7a è riportata una fotografia dei cilindretti ottenuti. Il prodotto ottenuto è caratterizzato da una discreta resistenza meccanica ma bassa area superficiale.



Figura 7: da sinistra verso destra mayenite depositata su sfere di allumina, mayenite estrusa in cilindretti e CeO_2 su allumina.

Per ottenere una maggiore area superficiale della mayenite e migliorarne le caratteristiche meccaniche si è scelto di depositare la stessa su supporti di allumina.

La supportazione della mayenite è stata effettuata in modo da ottenere un materiale avente le proprietà della mayenite ma elevata area superficiale si sono depositi dei film sottili di mayenite su delle sfere di allumina aventi diametro compreso tra 1 e 5 mm. Le sfere sono state impregnate con il gel di bohemite e nitrato di calcio precursore della mayenite ottenuto come spiegato precedentemente. Le sfere di allumina precalciate vengono immerse nel gel una volta per ottenere un film sottile poi vengono seccate all'aria e messe in muffola a 950 °C per 12 ore. Per verificare l'avvenuta deposizione della mayenite le sfere di allumina sono state pesate prima e dopo la deposizione e si è registrato un aumento di peso della sfera intorno al 5 %. Inoltre sono state effettuate delle analisi Raman per valutare la bontà del film depositatesi. Dall'analisi raman delle palline ricoperte è emerso che l'allumina a contatto con il film di gel precursore reagisce anch'essa per formare mayenite con il nitrato di calcio. Si è valutato che per effetto della reattività della pallina di allumina è necessario aumentare il quantitativo di calcio del 25 % rispetto a quello stechiometrico in modo da ottenere mayenite pura sulla superficie della pallina.

Le analisi Raman sono state condotte utilizzando uno spettrometro Micro Raman (SENTERRA, Bruker GmbH) equipaggiato con un laser a diodi a stato solido operante a 532nm, un CCD detector (1024x255 pixel, 26 μm quadro a pixel) raffreddato termoeletttricamente (-65 °C) e apertura confocale da 50 micron. In Figura 7 è riportato lo spettro Raman della Bead di allumina trattata superficialmente con il gel Boehmite/Nitrato di Calcio e calcinata a 950 °C.

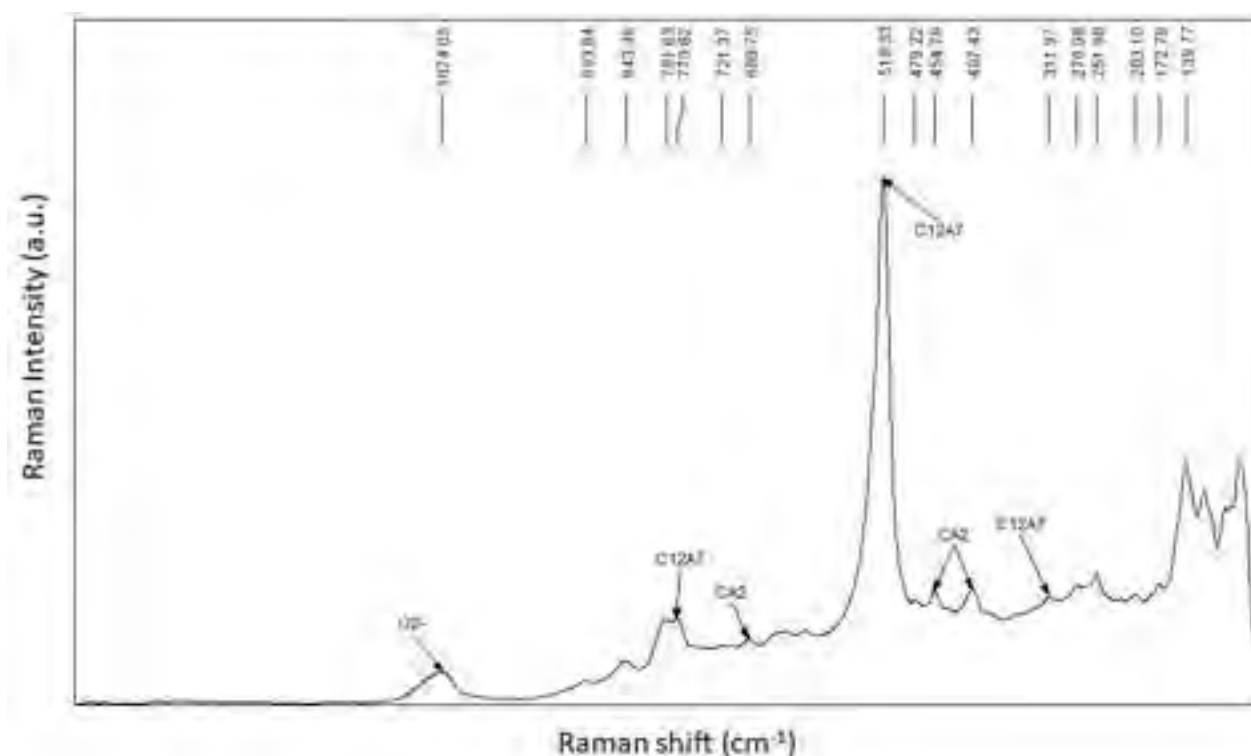


Figura 8. Spettro Raman della Mayenite supportata su Allumina calcinata a 950 °C

Lo spettro Raman, in accordo con i risultati XRD e TGA-DTA ottenuti sulle polveri, è dominato principalmente dalle bande caratteristiche della Mayenite con piccole tracce di Calcio dialluminato. La struttura cristallina della Mayenite è costituita da una struttura caricata positivamente $(\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32})^{2+}$ e ossigeno libero O^{2-} . Il framework è costituito da una rete tridimensionale di tetraedri $[\text{AlO}_4]$ condivisi agli angoli con sette ioni calcio coordinati che determinano sei gabbie cristallografiche di dimensione sub-nanometrica. Il risultato sono due tipi di anioni ossido nella mayenite: ossigeni di framework e gli ossigeni della gabbia (ossigeno libero). L'ossigeno libero è distribuito casualmente all'interno delle gabbie del framework e serve a mantenere la neutralità di carica dell'intero cristallo. Come riportato da letteratura le bande Raman a 1074 e 893 cm^{-1} possono essere attribuite rispettivamente alle specie O_2^- e O_2^{2-} presenti nella struttura cristallina della Mayenite. Le bande a 519 cm^{-1} e 779 cm^{-1} sono invece associate con le vibrazioni del tetraedro AlO_4^{5-} della mayenite. La banda a 300 cm^{-1} e quelle a più bassi numeri d'onda possono essere attribuite alle vibrazioni Ca-O.

In Figura 7b è riportata una fotografia delle palline ricoperte di mayenite.

2.3 Aggiunta del nickel al supporto

Sono state usate due tecniche per l'aggiunta del nickel ai supporti prodotti.

Nel primo caso il Nickel è stato aggiunto in misura del 10 % in peso ai supporti ottenuti $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ e Mayenite per impregnazione con una soluzione di nitrato di nickel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e acqua. L'impregnazione è stata fatta sotto vuoto. Il prodotto ottenuto è stato essiccato in stufa per 12 h a 105 °C e poi calcinato per 6 h a 800 °C.

Nel secondo caso il nickel è stato aggiunto al gel di boehmite e nitrato di calcio e quindi è stata sintetizzata direttamente una mayenite contenente il 10 % di nickel. L'aggiunta di Ni come si può vedere dalla curva TG-DTG-DTA (Figura 9) e dall'XRD (Figura 10) non modifica né la temperatura di formazione della mayenite né la sua struttura. Nell'XRD si può notare come le fasi cristalline in presenti questo caso includono principalmente $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (57.2 %), $\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$ (26.3 %), NiO (10.5 %), Ni (5.8 %) e CaO (0.3 %). Le dimensioni dei cristalliti sono 40 nm per la Mayenite, 13 nm per il $\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$, 22 nm per la Bunsenite, 39 nm per il Nickel.

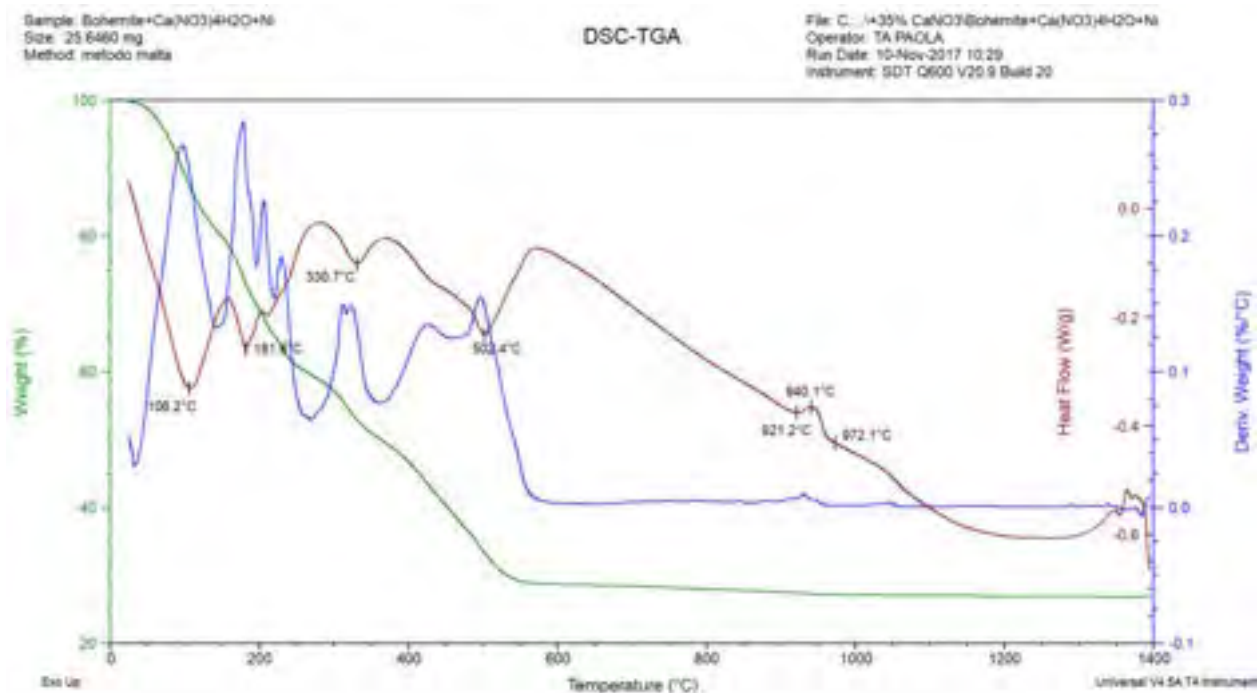


Figura 9. TG-DTG-DTA analisi del gel Boehmite/Nitrato di Calcio/Nichel

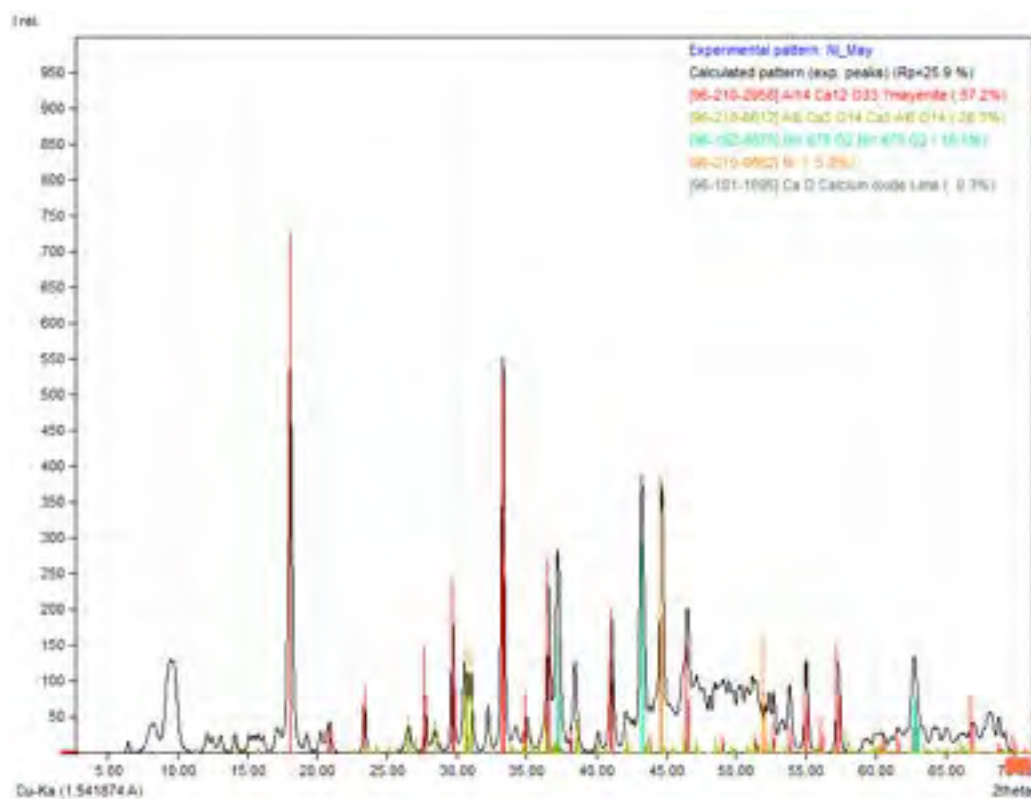


Figura 7. Diffattogramma della polvere ottenuta dal gel Boehmite/Nitrato di Calcio/Nichel calcinato a 950 °C

3 Prove sperimentali

Sono state effettuate due tipologie di prove. L'attività dei catalizzatori in polvere è stata provata in una prima fase nello steam reforming del toluene che è stato utilizzato come composto modello del tar. Successivamente sono state effettuate delle prove con ossido di cerio supportato su allumina e mayenite estrusa in cilindretti e supportata su allumina per valutare l'abbattimento del tar e la disattivazione di questi materiali per effetto della deposizione di coke. E' stata valutata anche la possibilità di utilizzare i catalizzatori al nickel per il reforming del tar.

3.1 Prove sperimentali di steam reforming del toluene

Il set-up sperimentale per lo steam reforming del toluene è riportato in Figura 11. Il toluene e l'acqua, alimentati con due pompe a siringa, vengono vaporizzati e inviati al reattore. Il reattore è un tubo cilindrico in acciaio di 50 cm di lunghezza e 8 mm di diametro, riscaldato da una resistenza esterna. All'interno del reattore è posto il letto di catalizzatore sostenuto da una rete di acciaio. Il letto fisso è costituito da 0.1 g di catalizzatore miscelato con 1 g di silice; non si utilizza catalizzatore puro per minimizzare i gradienti termici nel letto e i problemi di tipo diffusionale. In uscita dal reattore la miscela non reagita viene condensata e recuperata. I gas vengono inviati ad uno spettrometro di massa (Hyden QGA) per l'analisi in continuo di CO, CO₂, CH₄ e H₂. Come gas di trascinamento è stato utilizzato N₂. Prima dell'inizio della reazione i catalizzatori sono stati ridotti con un flusso di H₂/N₂ (1:5) per 2 ore a 750 °C. In Tabella 1 sono riportate le condizioni operative utilizzate nelle prove.

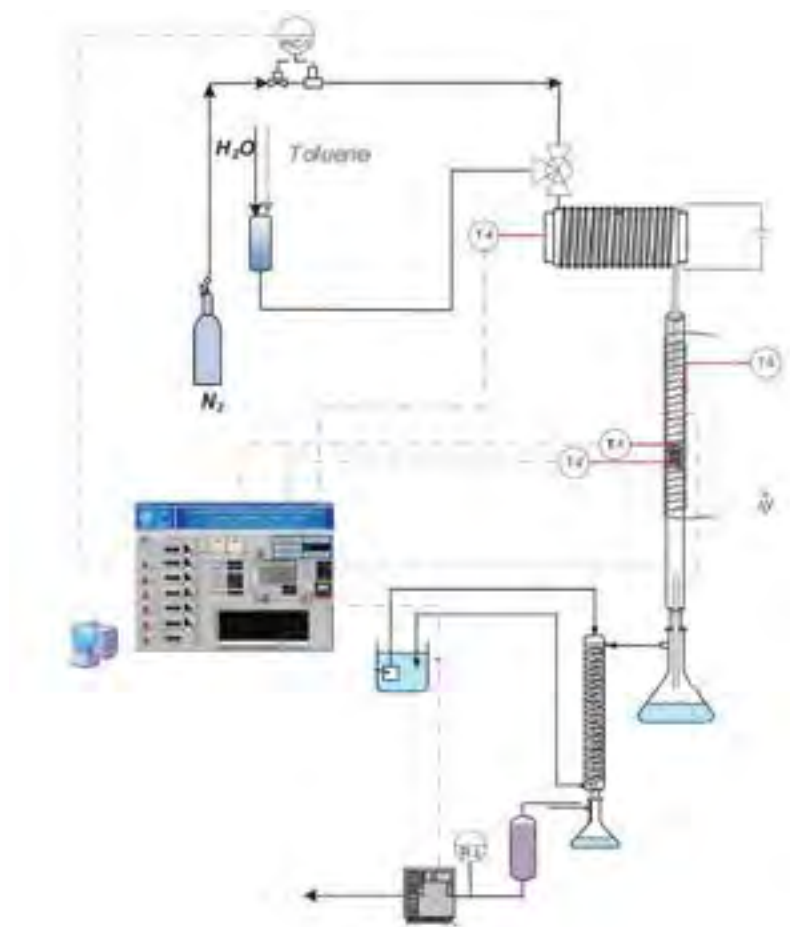


Figure 11: Set-up sperimentale per lo steam reforming del toluene.

Tabella 1: Variabili operative.

Portata di N2 (l/min)	0.2
Portata di acqua (ml/min)	0.13
Portata di toluene (ml/min)	0.022
Temperatura esterna (°C)	750
S/C	5
GHSV (h ⁻¹)	

La conversione del toluene è stata calcolata come conversione del carbonio:

$$X_C = \frac{n_{COout} + n_{CO2out} + n_{CH4out}}{7 * n_{C7H8in}}$$

Sono state effettuate dapprima delle prove sui supporti senza specie attiva, cioè su allumina, mayenite e ossido di cerio su allumina. Si riporta in Tabella 2 la conversione del toluene per i tre supporti, come ci si aspettava l'attività del supporto in termini di conversione di toluene è molto ridotta. La conversione del toluene rimane stabile per il tempo della prova di circa 5 ore.

Tabella 2: Conversione del toluene sui diversi supporti

Al2O3	0.09
CeO2-Al2O3	0.15
MAY (SM)	0.13
MAY (B)	0.18

Le prove sono state quindi ripetute in presenza della specie cataliticamente attiva (Ni). In Figura 12 è riportata la conversione del toluene in funzione del tempo per i tre catalizzatori utilizzati. Come si può vedere dopo 5 ore nessuno dei tre catalizzatori mostra segni di disattivazione. Quando si utilizza mayenite come supporto si ha un leggero aumento della conversione si passa da 92 % a 99%. Nei primi 100 min si nota un aumento della conversione di toluene, questo sta ad indicare che il tempo utilizzato per la riduzione del catalizzatore non è sufficiente e quindi nei primi 100 min il catalizzatore continua a ridursi con la miscela reagente.

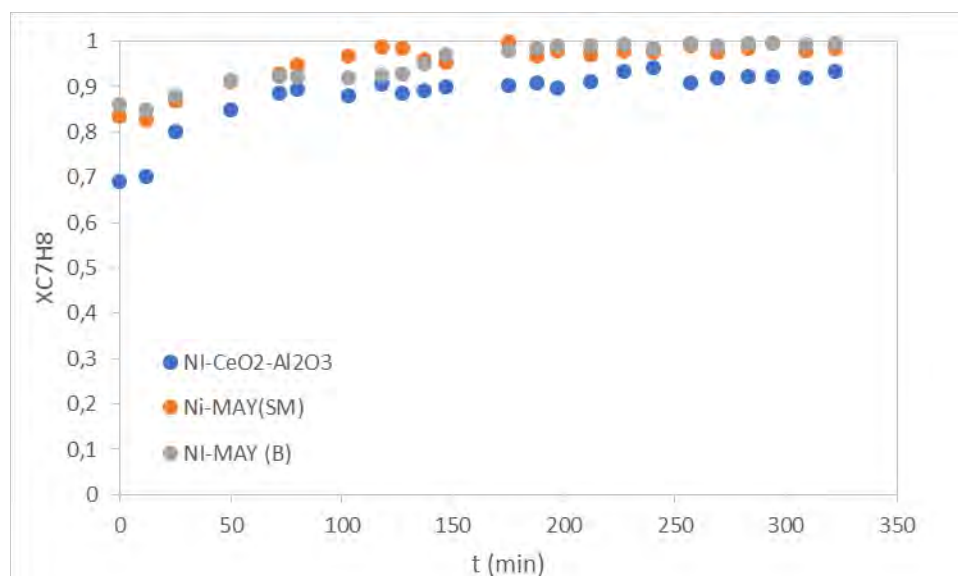


Figura 12: Conversione del toluene in funzione del tempo a 750 °C.

In Figura 13 è riportato l'andamento della percentuale in volume di idrogeno in funzione del tempo per i tre catalizzatori. Il valore si attesta intorno al 30 % per tutti e tre i materiali.

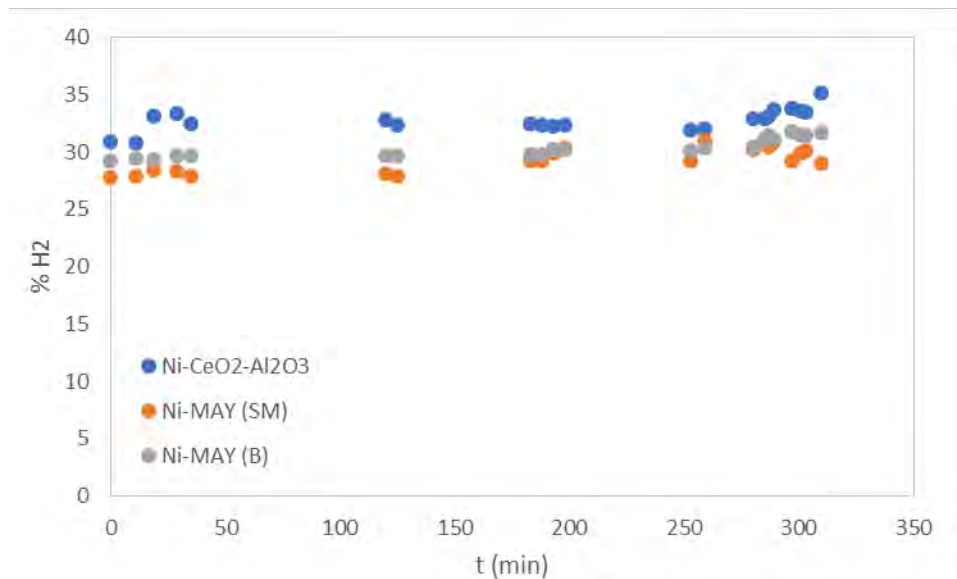


Figura 13: Percentuali di idrogeno in volume per i tre catalizzatori.

In Tabella 3 è riportato il quantitativo di coke che si è formato sui tre catalizzatori. Questo è stato valutato gravimetricamente mediante combustione del coke prodottosi sul catalizzatore a fine reazione. Il quantitativo di coke maggiore si forma su Ni-CeO₂-Al₂O₃, questo può significare che per tempi più lunghi la mayenite potrebbe avere una resistenza maggiore alla deposizione di coke.

Tabella 3: quantitativi di coke in % in peso formatesi sui catalizzatori

CeO ₂ -Al ₂ O ₃	14.5 %
MAY (SM)	9.5 %
MAY (B)	7.8 %

3.2 Prove sperimentali di reforming del tar

Le prove sperimentali di reforming del tar sono state eseguite su tar prodotto da pirolisi di biomassa in un impianto in scala di laboratorio mostrato in Figura 14. Il reattore a letto fisso è costituito da un tubo in acciaio inossidabile AISI 310 L di diametro interno di 4 cm e lunghezza di 50 cm, riscaldato esternamente mediante due resistenze elettriche che forniscono il calore necessario affinché le reazioni endotermiche avvengano.

Al suo interno sono presenti dei supporti di acciaio al di sopra dei quali è stato posto uno strato di lana di quarzo. La lana di quarzo ha il compito di sorreggere il letto catalitico dell'altezza di 4 cm. In corrispondenza del letto è stata posizionata una termocoppia che permette di monitorare in continuo la temperatura del letto. Al di sopra del letto catalitico, un ulteriore strato di lana di quarzo permette la separazione tra la zona di reforming e la zona di pirolisi della biomassa, ovvero di formazione del tar. Dall'alto viene alimentata in continuo la biomassa, in questo caso senza di olive (analisi in Tabella 4), con un sistema a pistone, insieme ad una portata costante di azoto pari a 0.4 Nl/min. Dal basso quindi esce una portata di gas contenente tar e vapor d'acqua, condensati mediante tre trappole in serie raffreddate in ghiaccio. La portata di gas viene inviata ad un misuratore di portata ed ad un analizzatore on-line che permette il monitoraggio di CO, CO₂ e CH₄. La percentuale di H₂ presente nel gas viene misurata in continuo con uno spettrometro di massa a quadrupolo.

E' stata valutata la disattivazione dei materiali di riempimento del letto catalitico analizzando le percentuali di tar residue e i gas prodotti ogni 25 gr di biomassa alimentata. Sono stati alimentati in totale 75 g di biomassa.

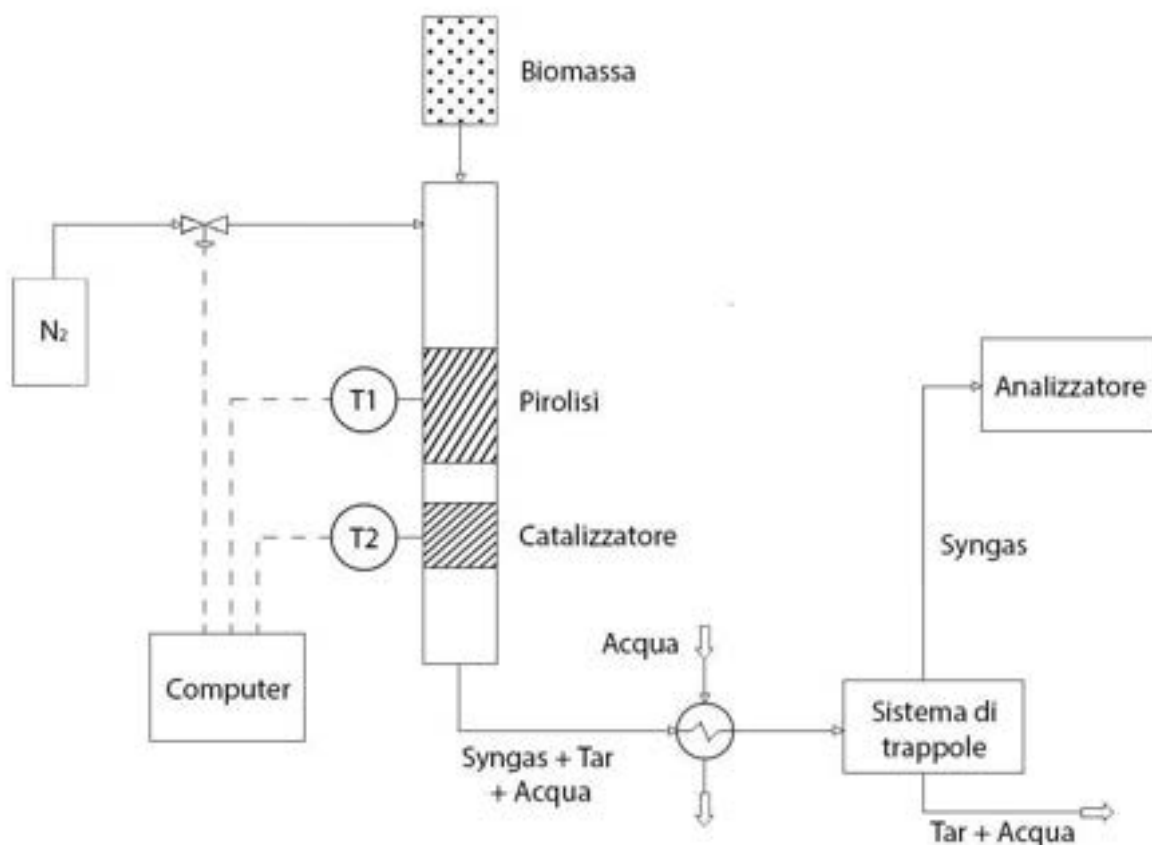


Figura 14: set-up sperimentale per le prove di reforming del tar

Tabella 4: Proprietà fisiche e chimiche della sansa di olive.

Analisi immediata	
Umidità (% in peso)	10-20
Volatili (% in peso dry)	65.0
Carbonio fisso (% in peso dry)	29.6
Ceneri (% in peso dry)	5.4
Analisi elementare (% in peso daf)	
C	44.2
H	5.8
S	0.01
N	1.8
O (diff)	48.2
Potere calorifico (MJ/kg)	17.6

Prima di inserire il letto di abbattimento del tar sono state effettuate delle prove sperimentali di sola pirólisi per determinare la quantità di tar che si produce dalla sansa di olive e poter quindi successivamente

valutare l'efficienza di abbattimento del tar dei diversi materiali provati. Il quantitativo di tar prodotto è il 16 % in peso rispetto alla biomassa di partenza.

Le prove di rimozione del tar sono state effettuate utilizzando nel letto fisso mayenite estrusa, ceria su allumina e mayenite supportata su allumina. La percentuale di rimozione del tar calcolata come rapporto tra il peso del tar in uscita e il peso della biomassa alimentata è riportata in Figura 15. La mayenite prodotta da boehmite presenta un abbattimento maggiore ed anche una minore disattivazione rispetto agli altri due materiali. I cilindretti di mayenite prodotti per estrusione hanno mostrato una minore attività di rimozione del tar, intorno al 70 % ed una elevatissima velocità di disattivazione. Dopo 3 prove la capacità di rimozione del tar risulta essere quasi nulla. Questo risultato è da imputare alla basa area superficiale della mayenite, l'area superficiale come già mostrato nel Report 2016 ha infatti un'influenza fondamentale sull'attività del catalizzatore. In Figura 16 si riporta una fotografia della mayenite dopo la prova con il tar, si nota che la superficie del cilindretto è nera per la presenza di depositi di coke mentre all'interno il cilindretto rimane bianco a causa dell'assenza di porosità del supporto.



Figura 15: Quantità di tar in uscita dal letto fisso per i tre materiali in funzione dei grammi di biomassa alimentata.



Figura 16: Mayenite estrusa dopo l'utilizzo nel reattore di abbattimento del tar.

In Tabella 5 è riportata la composizione della miscela gassosa uscente. I risultati sono confrontati con quelli ottenuti utilizzando Ni-Al₂O₃. Con il Ni si ottiene una percentuale di idrogeno in volume molto maggiore.

Tabella 5: Composizione del gas in uscita dal reattore.

	MAY (B)	MAY(SM)	CeO ₂ -Al ₂ O ₃	Ni-Al ₂ O ₃
CO (l/min)	0.078	0.063	0.074	0.123
CO ₂ (l/min)	0.081	0.073	0.092	0.089
CH ₄ (l/min)	0.062	0.051	0.041	0.044
H ₂ (l/min)	0.135	0.097	0.129	0.208

4 Conclusioni

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

In questo lavoro sono stati sintetizzati dei materiali, mayenite e ossido di cerio, ad elevata resistenza alla deposizione di coke da utilizzare come riempimento per un reattore di abbattimento del tar. Inoltre è stata messa a punto una innovativa tecnica di deposizione della mayenite su un supporto di allumina.

Mayenite e ossido di cerio sono stati utilizzati come supporti per il nickel e provati nello steam reforming del toluene. Entrambe hanno mostrato un'elevata resistenza alla disattivazione e conversioni molto elevate (98 %). Sul CeO₂ è stata misurata una maggiore quantità di coke depositatesi nonostante l'attività del catalizzatore non diminuisca.

Nelle prove di abbattimento del tar si è visto che la mayenite depositata su allumina mostra le migliori performances e la maggiore resistenza alla disattivazione.

5 Riferimenti bibliografici

1. Abu El-Rub, Z.; Bramer, E.A.; Brem, G.; Review of catalyst for tar elimination in biomass gasification processes. Industrial Engineering Chemistry Research, 2004. Vol. 43, pp. 6911-6919.
2. Djinovic, P.; Crnivec, I.G.O.; Erjavec, B.; Pintar, A.; Influence of active metal loading and oxygen mobility on coke-free dry reforming of Ni-Co bimetallic catalysts. Applied Catalysis B: Environmental, 2012. Vol. 125, pp.259-270.
3. Scire, S.; Minico, S.; Crisafulli, C.; Satriano, C.; Pistone, A.; Catalytic combustion of volatile organic compounds on gold/cerium oxide catalysts. Applied Catalysis B: Environmental, 2003. Vol. 40, pp.43-49.
4. Li, C.; Hirabayashi, D.; Suzuki, K.; Development of new nickel based catalyst for biomass tar steam reforming producing H₂-rich syngas; Fuel Processing Technology, 2009. Vol. 90, pp.790-796.
5. Li, C.; Hirabayashi, D.; Suzuki, K.; A crucial role of O₂- and O₂₂- on mayenite structure for biomass tar steam reforming over Ni/Ca₁₂Al₁₄O₃₃. Applied Catalysis B: Environmental, 2009. Vol. 88, pp.351-360.