



Ricerca di Sistema elettrico

Analisi di sistema e sperimentazione relativa alla produzione SNG da CO e CO₂

P. Deiana, C. Bassano, B. de Caprariis, P. De Filippis, M. Scarsella,
N. Verdone, M.G. Cutrufello, I. Ferino, R. Monaci, E. Rombi

ANALISI DI SISTEMA E SPERIMENTAZIONE RELATIVA ALLA PRODUZIONE SNG DA CO E CO₂

P. Deiana, C. Bassano, B. de Caprariis, P. De Filippis, M. Scarsella, N. Verdone, M.G. Cutruffello, I. Ferino, R. Monaci, E. Rombi

Settembre 2014

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2013

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Cattura e sequestro della CO₂ prodotta dall'utilizzo dei combustibili fossili

Obiettivo: Parte B2 - a Tecnologie innovative per la cattura della CO₂ in pre-combustione, con produzione di combustibili gassosi e liquidi

Task a.3 - Sperimentazione relativa alla produzione SNG da CO e CO₂ : Metodi innovativi per la purificazione dal TAR e sintesi di nuovi catalizzatori

Responsabile del Progetto: Ing. Stefano Giammartini, ENEA

Il presente documento comprende anche la descrizione delle attività di ricerca svolte all'interno dei Contratti di Ricerca dal titolo:
"Purificazione del syngas mediante processi catalitici"

Responsabile scientifico ENEA: Ing. Claudia Bassano

Responsabile scientifico DICMA-UniRoma1: Prof. Paolo De Filippis

"Trattamento e conversione del syngas per la produzione di SNG"

Responsabile scientifico ENEA: Ing. Paolo Deiana

Responsabile scientifico DSCG-UniCA: Prof. Italo Ferino

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	6
2 MODELIZZAZIONE DI UN IMPIANTO SNG EQUIPAGGIATO DI TECNOLOGIE CCS	7
2.1 GLI IMPIANTI ANALIZZATI	7
2.1.1 <i>Sezione di gassificazione e shift</i>	8
2.1.2 <i>Sezione AGR</i>	10
2.1.3 <i>La sezione di metanazione</i>	11
2.2 RISULTATI	12
2.3 CONCLUSIONI	14
2.4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	15
2.5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI	15
3 ALLEGATO 1 SPERIMENTAZIONE DI SISTEMI DI PULIZIA E TRATTAMENTO DEL SYNGAS	16
4 ALLEGATO 2 SINTESI E SPERIMENTAZIONE DI MATERIALI INNOVATIVI PER IL TRATTAMENTO E CONVERSIONE DEL SYNGAS PER LA PRODUZIONE DI SNG	37

Sommario

Relativamente alle tecnologie di produzione di combustibili gassosi, riveste particolare interesse la produzione di "Substitute Natural Gas" (SNG) da syngas, principalmente costituito da H₂, CO e CO₂, mediante il processo di metanazione. La produzione di SNG (Substitute Natural Gas) da carbone presenta il vantaggio di ottenere un gas che immediatamente si può collocare sul mercato della distribuzione verso gli usi finali, senza richiedere ulteriori sezioni di raffinazione o upgrading. Permette quindi un idoneo utilizzo per quei carboni di basso rango che sempre più diffusamente si stanno impiegando per usi non power. Il miglioramento dell'efficienza energetica e la minimizzazione dell'impatto ambientale sono due sfide cruciali. L'obiettivo è quello di migliorare la competitività economica rispetto ai competitors (Gas Naturale e GPL) e ridurre l'utilizzo di "materie prime" ed energia. Nel contesto italiano lo studio di una possibile applicazione di questo genere avrebbe l'importante e ulteriore ricaduta di un impiego massiccio di carboni nazionali di basso rango (Sulcis).

In questo contesto si sono analizzate, con l'ausilio di un codice commerciale di simulazione impiantistica, due diverse configurazioni impiantistiche del processo SNG, entrambe integrate con tecnologie Carbon Capture and Storage Technology (CCS). Per entrambe le configurazioni impiantistiche, si è valutato il rendimento e stimata la penalizzazione energetica causata dall'adozione di tecnologie di cattura della CO₂. Le due configurazioni differiscono principalmente nella sezione di metanazione e nella modalità di rimozione dei gas acidi.

I risultati indicano una produzione di circa 81400 Nm³/h di SNG (circa 767 MW_{th}) per una alimentazione di 4500 t/giorno di carbone con rese energetiche complessive del 50 % che scendono al 49 % nel caso di cattura della CO₂. L'integrazione con la sezione di cattura determina un leggero decremento della resa complessiva, a sottolineare la stretta integrazione tra tecnologia SNG e tecnologie CCS. Infine i risultati del modello sviluppato con il codice risultano in buon accordo con quanto sviluppato in letteratura. Relativamente alle due configurazioni si evidenziano prestazioni e rese in metano simili. Va indicato che la presente analisi pone le basi per una successiva valutazione dei costi necessari alla produzione di un metro cubo di SNG a partire dal carbone nelle due configurazioni analizzate al fine di confrontarlo con il valore di costo di mercato ed individuarne la taglia ottimale per una sua convenienza.

Il Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente, dell'Università degli studi di Roma La Sapienza nell'ambito del medesimo obiettivo ha svolto un'attività relativa allo sviluppo di metodi innovativi per la purificazione del gas dal suo contenuto in tar. A tale scopo è stato sviluppato e testato un impianto di gassificazione innovativo costituito da un reattore di gassificazione diviso in due stadi, uno stadio di pirolisi e uno di gassificazione del char, che permettono di rendere il processo autotermico, seguito da un reattore di reforming catalitico che assicura la decomposizione del tar in prodotti leggeri. Sono stati utilizzati catalizzatori a base Ni-Co/Ce supportati su Al₂O₃. Risultati indicano abbattimenti del taro pari al 90 % con una % di tar in uscita con il syngas di circa il 2 % in peso rispetto alla biomassa alimentata. Infine si è dimostrato che è possibile operare in regime autotermico; nel reattore di tipo up-draft il calore necessario alle reazioni endotermiche di gassificazione viene fornito dalla reazione di combustione del char, mentre nel reattore di tipo down-draft l'energia necessaria viene fornita dalla combustione di parte dei gas di pirolisi che permette il raggiungimento di temperature di circa 1000 °C nel letto di gassificazione.

Il Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche, dell'Università di Cagliari ha sviluppato, sintetizzato e testato in laboratorio un nuovo catalizzatore per la sintesi del metano da CO₂, caratterizzato da prestazioni (efficienza) superiori. L'attività di sintesi e prova di catalizzatori innovativi prodotti ha visto l'utilizzo di nanocompositi costituiti da ossidi metallici a base di Rame, Nichel, Cobalto, Ferro, Rutenio, Platino e Palladio confinati in silice mesostrutturata del tipo SBA-15. Due classi di ossidi nanostrutturati, il primo costituito da NiO puro e da campioni NiO CeO₂ (denominati NiCe) ed il secondo costituito da campioni NiO Fe₂O₃ (denominati NiFe) sono stati sintetizzati mediante una procedura non convenzionale, denominata

“hard template”, utilizzando come template “hard” la silice mesostrutturata SBA-15. Sono stati inoltre sintetizzati due campioni NiO-Al₂O₃ (denominati NiAl), depositando il nichel per impregnazione su γ -allumina commerciale. I campioni sono stati caratterizzati in relazione alla loro composizione chimica, struttura, tessitura e caratteristiche ossido-riducenti tramite spettroscopia di emissione al plasma ad accoppiamento induttivo (ICP-AES), diffrazione di raggi X (XRD), adsorbimento fisico di N₂ e riduzione a temperatura programmata con idrogeno (H₂-TPR). L’attività catalitica di tutti i campioni preparati è stata testata nella reazione di idrogenazione di CO₂ a CH₄, condotta a pressione atmosferica e alla temperatura di 300 °C, con un rapporto molare H₂/CO = 4. I catalizzatori della serie NiO CeO₂ sono risultati essere materiali mesoporosi nanostrutturati, repliche negative della silice utilizzata come template, e hanno mostrato di possedere valori di area superficiale apprezzabilmente superiori a quelli di materiali analoghi ottenuti mediante procedure di sintesi convenzionali. I catalizzatori della serie NiO Fe₂O₃ sono invece risultati essere materiali mesoporosi più disordinati, con valori di area superficiale significativamente più basse rispetto alla serie precedente.

I risultati catalitici hanno messo in evidenza le elevate prestazioni dei catalizzatori della serie NiCe, che hanno mostrato una conversione di CO₂ ≥ 60 mol% per tutta la durata della prova, per contenuti di Ni intorno al 20 % in peso (corrispondenti a valori del rapporto molare Ni/Ce vicini all’unità). Tali valori di conversione sono risultati molto maggiori di quelli ottenuti sui catalizzatori del sistema convenzionale NiAl. La sostituzione della ceria con l’ossido di ferro ha influenzato negativamente l’attività catalitica; sui campioni della serie NiFe è stato infatti osservato un marcato fenomeno di disattivazione, dovuto alla formazione di residui carboniosi superficiali.

1 Introduzione

Relativamente alle tecnologie di produzione di combustibili gassosi, riveste particolare interesse la produzione di "Substitute Natural Gas" (SNG) da syngas, principalmente costituito da H₂, CO e CO₂, mediante il processo di metanazione. La produzione di SNG (Substitute Natural Gas) da carbone presenta il vantaggio di ottenere un gas che immediatamente si può collocare sul mercato della distribuzione verso gli usi finali, senza richiedere ulteriori sezioni di raffinazione o upgrading. Permette quindi un idoneo utilizzo per quei carboni di basso rango che sempre più diffusamente si stanno impiegando per usi non power. Il miglioramento dell'efficienza energetica e la minimizzazione dell'impatto ambientale sono due sfide cruciali. L'obiettivo è quello di migliorare la competitività economica rispetto ai competitors (Gas Naturale e GPL) e ridurre l'utilizzo di "materie prime" ed energia. Nel contesto italiano lo studio di una possibile applicazione di questo genere avrebbe l'importante e ulteriore ricaduta di un impiego massiccio di carboni nazionali di basso rango (Sulcis).

In questo ambito sono state svolte attività relative a più aspetti:

- sono state condotte attività di modellazione ed analisi di sistema volte ad individuare i processi e le configurazioni di impianto che si avvalgono di tecnologie ad oggi disponibili e a fornire una prima valutazione comparativa dei principali parametri di performance.
- metodi innovativi per la purificazione del gas dal suo contenuto in tar.
- sono stati sintetizzati e testati nuovi catalizzatori per la produzione SNG da CO e CO₂.

Il Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente, dell'Università degli studi di Roma La Sapienza ha progettato e testato un dispositivo di purificazione dal Tar mediante innovativi processi di trattamento (cracking termico/catalitico), i risultati di tale attività sono illustrati in ALLEGATO 1.

L'Università DICMA di Cagliari ha sviluppato, sintetizzato e testato in laboratorio un nuovo catalizzatore, caratterizzato da prestazioni (efficienza) superiori, i risultati di tale attività sono illustrati in ALLEGATO 2. L'approfondimento degli aspetti tecnologici e sperimentali del processo proseguirà per definire le differenti problematiche e per fornire una prima stima dei costi di produzione dell'SNG a partire da diversi materiali. Per la successiva sperimentazione dei processi su scala ridotta (attività PAR 2014), durante la quale verrà completata la realizzazione della facility di prova - impianto GESSYCA - di ENEA.

2 Modelizzazione di un impianto SNG equipaggiato di tecnologie CCS

Recentemente sono state studiate diversi processi come alternative favorevoli alle tecnologie convenzionali nel campo della conversione energetica del carbone [1]. In questo contesto si inserisce il rinnovato interesse per le tecnologie di conversione del carbone in gas naturale sintetico (SNG) dovuto all'aumento del prezzo del gas naturale. I processi SNG generalmente includono nella configurazione di base dell'impianto una sezione di cattura della CO₂ come un processo strettamente integrato, dal momento che la rimozione di parte della CO₂ prodotta è obbligatorio per soddisfare i requisiti dei gasdotti per il gas naturale. Molte configurazioni differenti possono essere previste dal punto di vista di rimozione del CO₂. Ad esempio, sono possibili soluzioni tecnologiche per operare la cattura della CO₂ prima della sezione di metanazione, o viceversa a valle di questa sezione. Va ricordato che una futura applicazione interessante di processo SNG è il settore dell' "Energy storage", in particolare il settore "power to gas". Il surplus di energia elettrica caratteristico delle fonti rinnovabili, che di per se risultano aleatorie, potrebbe essere convertito in metano sintetico, bilanciando conseguentemente la domanda e l'offerta di energia interna. Questo aspetto, in un ottica di integrazione tra le differenti soluzioni che conducano ad un'ottimizzazione del sistema energia, è stato recentemente sottolineato dall'IEA nel suo ultimo rapporto [2] e mostrato schematicamente nella figura 1.

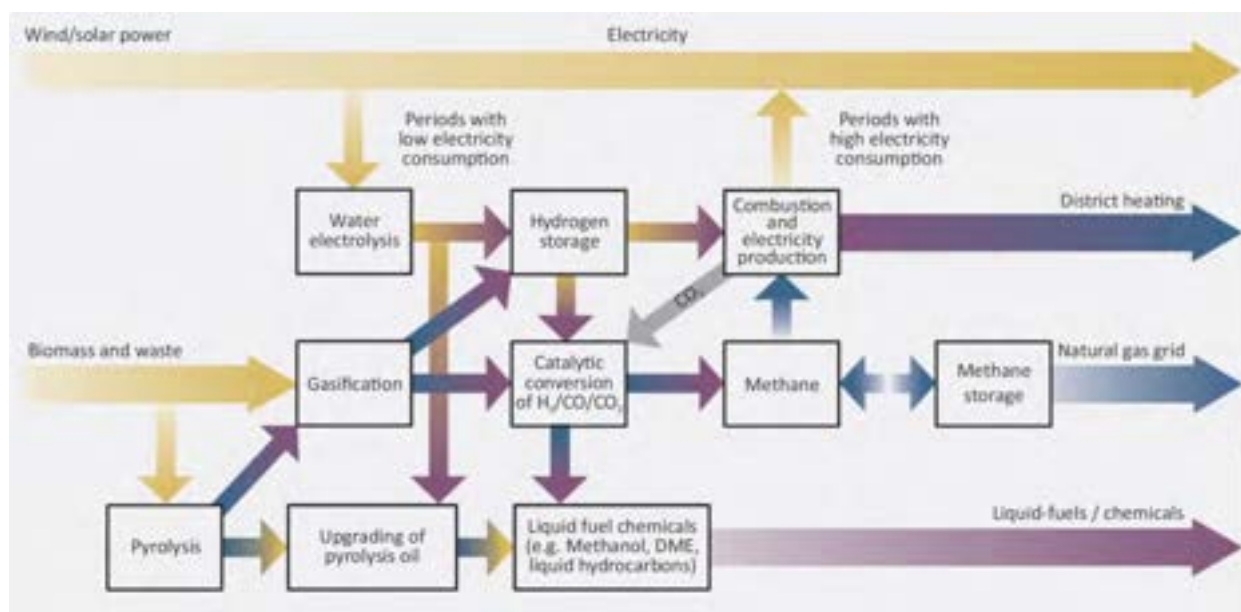


Figure 1: Integrazione del processo SNG nell'Energy Storage System" [2]

Questo studio valuta le prestazioni di due diverse configurazioni impiantistiche del processo SNG, entrambe integrate con tecnologie Carbon Capture and Storage Technology (CCS).

Per raggiungere questo obiettivo, per entrambe le configurazioni impiantistiche, si è valutato il rendimento e stimato la penalizzazione energetica causata dall'adozione di tecnologie di cattura della CO₂.

2.1 Gli impianti analizzati

Le configurazioni impiantistiche di produzione di gas sintetico analizzate si basano su tecnologie commerciali di gassificazione del carbone e su tecnologie di metanazione attualmente disponibili e diffuse in tutto il mondo. Il processo nel suo complesso si può suddividere in quattro sezioni principali: gassificazione del carbone, pulizia syngas, metanazione e compressione della CO₂. L'ultima sezione è presente solo quando la soluzione CCS viene applicata.

In questo studio sono stati considerati due configurazioni di processo. La prima configurazione (caso A) realizza la rimozione della CO₂ prima del reattore di metanazione e la reazione viene condotta in una serie di reattori adiabatici a letto fisso con inter-raffreddamento e riciclo del prodotto. La seconda configurazione (caso B) prevede una sezione di metanazione che utilizza la diluizione del gas di alimentazione con CO₂ e vapore d'acqua come volano termico per il controllo della temperatura. In questo caso la CO₂ viene catturata a valle del processo. Se l'impianto è dotato di tecnologia CCS, in entrambi i casi la CO₂ è catturata compressa, trasportata e stoccata ad esempio in giacimenti di carbone unminabile o falde acquifere sottostanti. La configurazione dei due impianti differisce principalmente nella sezione di metanazione e nella presenza di due sezioni di rimozione dei gas acidi nel caso B. Uno schema generale dei principali blocchi del processo di SNG è riportato in Figura 2 per il caso A e caso B.

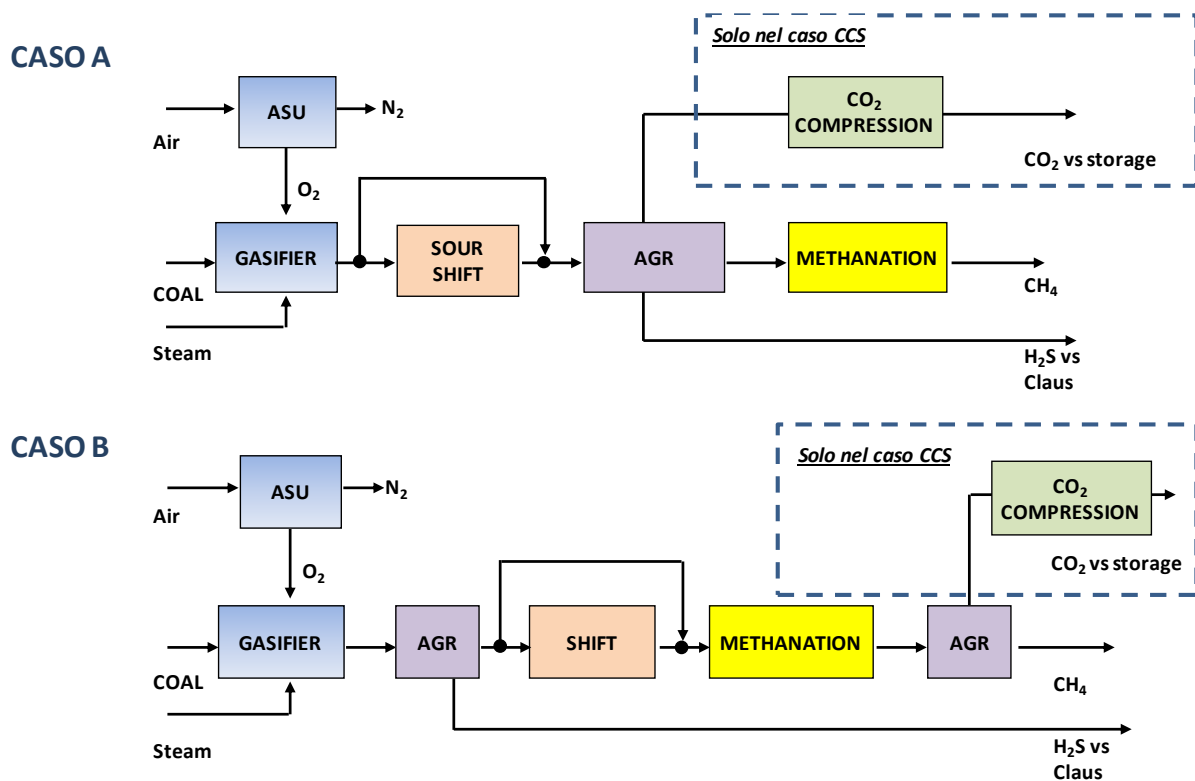


Figura 2. Schema a blocchi degli impianti SNG analizzati

L'impianto considerato è dimensionato per una produzione di circa 81.400 Nm³/h (767 MWth) di SNG, corrispondente ad un consumo di circa 187,5 t/h (1320 MWth) di carbone alimentato all'impianto. L'elaborazione si è svolta con l'ausilio del codice di simulazione Aspen Plus che ha permesso di ottimizzare il processo e di valutare le prestazioni dell'impianto con bilanci in massa ed energia. Parallelamente l'obiettivo del lavoro di ricerca è stato l'integrazione, all'interno delle configurazioni individuate, delle diverse sezioni impiantistiche attraverso l'adozione di soluzioni che assicurino più elevati valori di efficienza energetica e quindi costi minori.

2.1.1 Sezione di gassificazione e shift

La tipologia di gassificatore scelta nelle simulazioni è di tipo a letto fisso updraft, flussi in controcorrente (FDBD Fixed Bed Dry Bottom) [4]. In particolare si è fatto riferimento alla tecnologia Sasol-Lurgi Dry Ash, in quanto è una tecnologia molto sviluppata attualmente in diversi paesi.

Questo tipo di gassificatori permette di gassificare diverse tipologie di carbone anche molto bituminosi e con elevate percentuali di volatili, tranne quelli molto agglomerati. Tra i vantaggi si deve ricordare la bassa richiesta di ossidante dovuta ad una elevata efficienza energetica.

L'impianto è alimentato con un mix al 50 % di carbone di tipo bituminoso e di tipologia di provenienza del Sulcis; con una composizione media espressa come analisi immediata ed elementare nella tabella 1

Tabella 1. Analisi elementare ed immediata della miscela di carbone alimentata all'impianto

Analisi immediata	% W	Analisi elementare	% W base secca
Umidità	9,4%	C	67,2%
Volatili	29,2%	H	4,2%
Carbonio fisso	45,5 %	N	1,5%
Ceneri	15,9%	S	2,8%
		O	6,6%
PCI (MJ/kg)	25,34	Cl	0,1%
		ceneri	17,6%

La sezione di gassificazione è dotata di una unità criogenica di separazione dell'aria (ASU) che provvede a produrre l'ossigeno ad alta purezza consumando circa 245 kWh/tonO₂ con una purezza del 98% (vol.) [5].

La simulazione del reattore di gassificazione è stata operata in modo da poter approssimare al meglio il comportamento dell'apparecchiatura reale. Il processo di gassificazione è stato modellato secondo lo schema riportato in Figura 3, il modello considera tutti i processi che avvengono nel gassificatore.

Sono stati utilizzati a tal fine blocchi R-Yield (per la pirolisi), e reattori di tipo Gibbs (gassificazione e combustione) per simulare le reazioni di essiccamento, pirolisi, gassificazione e combustione che concorrono alla produzione del gas di sintesi. Le rese dei vari prodotti della pirolisi inseriti nel reattore R-yield sono state tratte dalla letteratura [7] e si riferiscono a dati sperimentali.

Il gas di sintesi uscente dal gassificatore sarà successivamente inviato ad una sezione di scrubbing dopo essere stato raffreddato fino alla temperatura di 235°C attraverso recuperi termici.

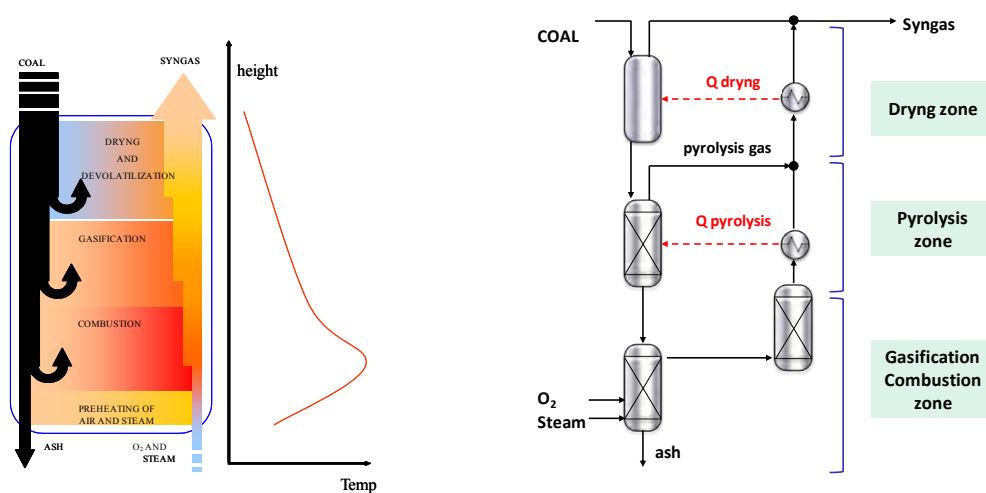


Figure 3: Lo schema di un gassificatore updraft, il profilo di temperatura e lo schema del modello in Aspen,

A valle del gassificatore parte del syngas viene inviato alla sezione di water gas shift. La sezione di shift è un'unità necessaria dell'impianto poiché consente di variare le concentrazioni di H₂, CO, CO₂ ed H₂O al fine di ottenere un corretto valore del rapporto stechiometrico H₂/CO. La sezione di shift è stata simulata mediante due reattori Gibbs, entrambi in condizioni adiabatiche e con le ipotesi di equilibrio chimico.

2.1.2 Sezione AGR

Per la separazione dei composti acidi dal syngas è stata scelta la tecnologia Rectisol che consente la rimozione selettiva dei composti CO_2 ed H_2S . Questa sezione presenta una sezione di assorbimento simile per il caso A e il caso A con CCS mentre si diversifica nella sezione di rigenerazione del solvente. Operando la rimozione della CO_2 dal metanolo in un caso (caso A) mediante l'utilizzo di N_2 di stripping e nell'altro caso (caso con cattura della CO_2) mediante un ribollitura. Gli schemi che utilizzano la tecnologia Rectisol sono molteplici nel presente elaborato si è scelta la configurazione denominata "single stage" [9].

In entrambi gli schemi analizzati nella presente sezione, le correnti uscenti dalle apparecchiature soddisfano i requisiti fondamentali affinché possano essere inviate alle rispettive unità successive: la sezione di sintesi del metano nel caso del syngas addolcito; il processo Claus nel caso della corrente contenente acido solfidrico; l'atmosfera o la sezione di compressione nel caso delle correnti ricche in CO_2 .

La schema in figura riporta la sezione di rimozione dei gas acidi nel caso A con CCS. Il solvente utilizzato dal processo Rectisol è il metanolo, che risulta essere particolarmente selettivo nei confronti dell' H_2S e della CO_2 . La simulazione della presente sezione è stata effettuata impiegando l'equazione di stato Peng-Robinson, la cui validità è riportata in letteratura insieme ad altri modelli termodinamici come PC-SAFT [9]. Il quantitativo di metanolo da utilizzare è stato calcolato al fine di ottenere una composizione in CO_2 nel gas da inviare alla sezione di sintesi del metano pari al 1,5 % vol. così da rispettare il corretto valore del rapporto H_2/CO nel gas pulito. Infine si è fissata pari a 1 ppm la specifica sull' H_2S contenuto nel gas purificato.

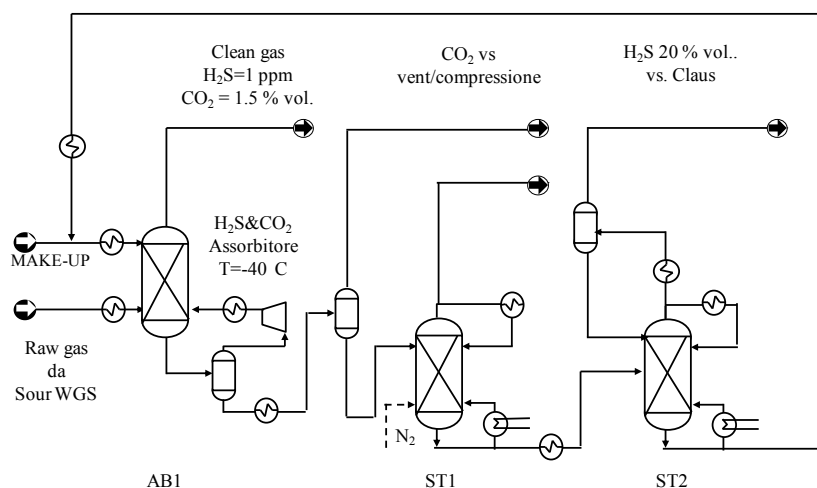


Figura 4. Schema della sezione di rimozione di H_2S e CO_2 per il Caso A con CCS

Il syngas viene inviato anidro alla sezione di purificazione previa eliminazione del suo contenuto in H_2O .

La colonna di assorbimento AB1 opera la rimozione della CO_2 e dell' H_2S . Il solvente ricco nei composti assorbiti viene inviato alla rimozione della CO_2 che avviene mediante un flash e mediante uno stripping (ST1). Infine il metanolo viene avviato ad una seconda colonna di stripping (ST2) dove viene rilasciato l' H_2S e parte della CO_2 non desorbita. Il metanolo così purificato viene ricircolato all'assorbitore previo raffreddamento.

Relativamente al Caso B sono previste due unità AGR nella prima viene rimosso l' H_2S al fine di rispettare le specifiche dei catalizzatori della successiva sezione di metanazione. In questa unità impiantistica poiché l' H_2S risulta maggiormente solubile rispetto alla CO_2 il quantitativo di metanolo impiegato risulta minore. Nella seconda unità AGR viene invece assorbita la CO_2 in modo da ottenere un gas SNG a specifiche di rete gas metano.

Per entrambi i casi la CO₂ separata viene emessa in atmosfera nel caso base o inviata alla sezione di compressione nel caso CCS.

Nell'unità AGR la principale spesa energetica è rappresentata dal ciclo frigorifero necessario a raffreddare il metanolo alle temperature idonee all'assorbimento (intorno ai - 40°C); in questo studio per il calcolo dell'energia elettrica consumata da tale sezione impiantistica si è utilizzato il parametro COP (Coefficient of Performance) [10] che lega la potenza elettrica alle frigorifiche e alla temperatura.

2.1.3 La sezione di metanazione

La sintesi del metano avviene secondo le seguenti reazioni:



Tale reazioni sono fortemente esotermiche conseguentemente nella pratica industriale si sviluppa su una serie di reattori tra i quali sono previsti interstadi di raffreddamento. La possibilità che i metanatori possano arrivare in condizioni di runaway termico è molto forte. Va indicato che i principali aspetti di ricerca ed innovazione nel processo di metanazione si individuano nella progettazione e realizzare di reattori in grado di asportare il calore di reazione e più in generale nell'integrazione di sistema. Generalmente si opera ad alta pressione in quanto è favorita la resa in metano anche se si produce una maggiore quantità di calore rispetto ad un processo a bassa pressione. Temperature e pressioni tipiche sono 230-300°C e 20-40 bar. In questa analisi due differenti configurazioni della sezione di metanazione sono state studiate. Le due configurazioni si diversificano principalmente nella modalità di controllo della temperatura.

Caso A

Per il caso A la sezione di metanazione è illustrata in figura 5. Lo schema è composto da tre reattori a letto fisso in serie interrefrigerati con ricircolo.

Il processo utilizza un riciclo di gas all'uscita del primo reattore per ottenere un miglior controllo di temperatura. Il gas ricircolato viene raffreddato e ricompresso prima di essere immesso nuovamente nel reattore. La frazione di riciclo controlla la temperatura del primo reattore e le concentrazioni finali di SNG. Lo svantaggio del riciclo di gas è un maggior volume da trattare nel primo reattore e la diluizione dei gas reagenti, inoltre aumenta il costo e l'energia richiesta per la compressione del gas di riciclo.

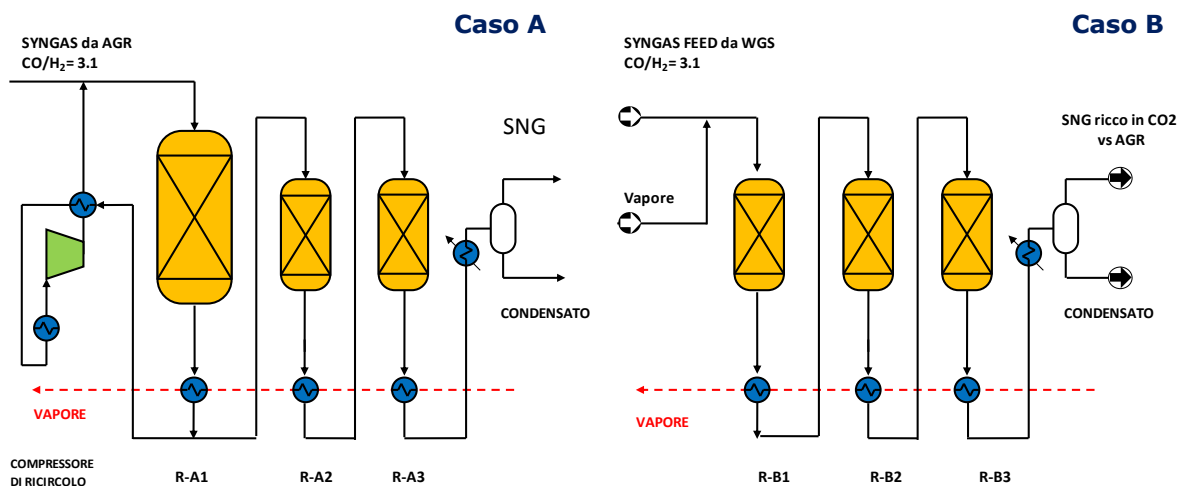


Figura 5. schema della sezione di metanazione per il caso A e caso B

Tenendo in considerazione che la temperatura massima per evitare fenomeni di sinterizzazione del catalizzatore è di 650°C, si è fissato il valore della portata ricircolata nel primo reattore all'80%. Il calore generato dalla reazione viene utilizzato per produrre vapore a media pressione (270°C–30 bar) da utilizzare internamente all'impianto.

Caso B

Lo schema di processo considerato in questo caso è composto da tre reattori in serie separati da scambiatori di calore per raffreddare il gas. In questa configurazione, illustrata in figura 5, il syngas che alimenta il primo reattore è composto da un alto contenuto di CO₂ che viene utilizzato come volano termico nei reattori. Lo schema prevede l'immissione al primo reattore di vapore sia per evitare la deposizione di carbonio che per aumentare la diluizione dei gas e agevolare il controllo della temperatura. I tre reattori sono stati modellizzati con reattori di Gibbs in condizioni adiabatiche. Anche questa configurazione prevede il recupero di calore a media pressione da usare per coprire le utenze interne all'impianto.

2.2 Risultati

I due impianti anche se con configurazioni differenti presentano prestazioni sia in rese di metano che in rendimento simili. Un sommario delle prestazioni delle varie configurazioni analizzate è riportato in tabella 2.

Tabella 2: Sommario delle prestazioni dell'impianto

		CASO A	CASO A + CCS	CASO B	CASO B + CCS
Carbone	t/h	187.5	187.5	187.5	187.5
SNG	t/h	62.8	62.8	62.2	62.2
Input termico	MWth	1320	1320	1320	1320
PCI	MJ/kg	44	44	44	44
Ausiliari	MWe	78	88	70	80
Rendimento	η	0.50	0.49	0.50	0.49
Efficienza di rimozione CO ₂	%	0	89	0	90
Nm ³ CH ₄ /kg carbone		0.43	0.43	0.43	0.43

Nella presente elaborazione si è ipotizzato di coprire gli ausiliari elettrici acquistando l'energia dalla rete, ipotizzando un rendimento medio del parco elettrico italiano pari al 35 %. Il rendimento dell'impianto è stato calcolato sulla base del potere calorifico inferiore, secondo la seguente formula (rendimento di primo principio):

$$\eta = \frac{PCI_{SNG} \times G_{SNG}}{(PCI_{carbone} \times G_{carbone} + P_e / \eta_{indiretto})} \quad (3)$$

Dove:

G_{SNG} è la portata di SNG prodotta e $G_{carbone}$ è quella di carbone alimentato all'impianto.

I risultati indicano che più del 50 % dell'input energetico viene convertito in metano.

Come si evidenzia dalla tabella l'introduzione delle CCS produce un modesto decremento dell'efficienza.

La figura 6 riporta i bilanci in massa delle due configurazioni impiantistiche analizzate. Le emissioni specifiche di CO₂, che in entrambe le configurazioni di riferimento sono nel range di 73-75 g_{CO2 emessa}/MJ_{SNG}, è notevolmente ridotta ad un valore minimo di 6 g_{CO2 emessa}/MJ_{SNG} quando l'impianto è integrato con tecnologie CCS.

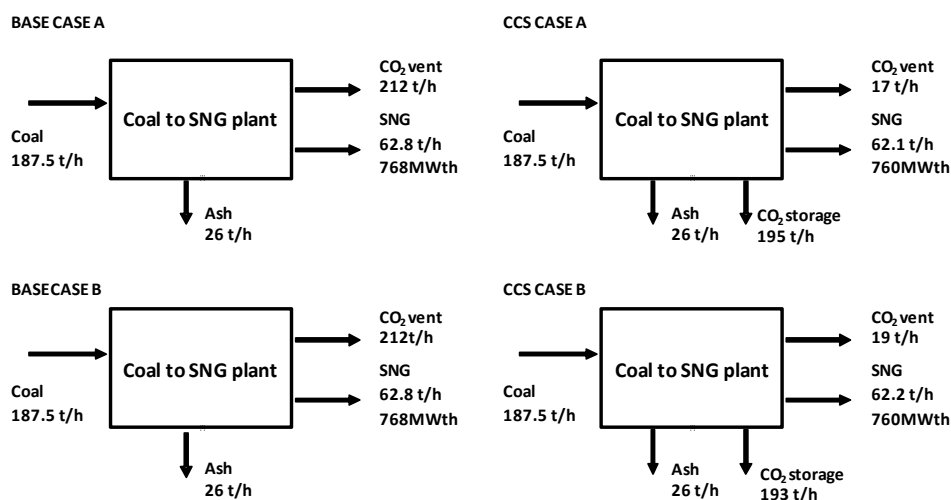


Figura 6. Risultati schematici del Caso A e B con e senza CCS.

Relativamente al carico degli ausiliari il Caso B presenta un valore leggermente più basso dovuto ad un minore consumo nel ciclo frigorifero per una minore quantità di metanolo da raffreddare nella sezione AGR di rimozione dell' H_2S . Per entrambi i casi, all'interno degli ausiliari, l'ASU ed il ciclo frigorifero costituiscono in percentuale il carico elettrico maggiore.

La tabella 3 mostra la composizione del syngas in uscita dal gassificatore rispetto ai valori di riferimento di letteratura [14]. Altri risultati riportano un potere calorifico del syngas di 10,7 MJ/kg, un'efficienza di gas freddo di 0,70 ed un il rapporto molare H_2/CO è risultato pari a 2.2.

Tabella 3. Composizione del syngas all'uscita del gasificatore

Gas grezzo composizione % mol (base secca)	Syngas dal modello in Aspen	Syngas da Ref. [13]
H_2	42,6	42,3
CO	19,7	15,2
CO_2	29,3	30,9
CH_4	6,92	8,6
H_2S+COS	0,84	1,5
C_nH_m	0,51	0,8
N_2	0,96	0,7

Il syngas prodotto da gassificazione contiene un certo numero di impurità, compresi particolato e composti dello zolfo (in particolare, H_2S e COS) viene raffreddato da 550 ° C a circa 300 ° C uno scambiatore di calore producendo vapore a media pressione (270°C, 30 bar) da utilizzare nell'impianto. Il particolato viene rimosso mediante filtrazione. Per la configurazione impiantistica prevista dal Caso A il syngas grezzo raffreddato è in parte (20% della portata complessiva) inviato ad una sezione di water gas shift acido. In questa sezione viene aggiunto vapore surriscaldato in modo tale da ottenere un rapporto H_2O / CO pari a 2,5. Il syngas grezzo uscenti dalla sezione di conversione WGS a circa 200 ° C viene raffreddato a circa -10 ° C prima di entrare nella sezione AGR.

Il syngas depurato dal suo contenuto in H_2S e in CO_2 è composta da idrogeno, con una concentrazione di circa il 66% vol., da CO circa il 21% vol., è presente circa l'1% vol. di CO_2 , mentre il metano è circa il 10% vol. e solo una quantità trascurabile di N_2 è presente. Nella sezione di metanazione la maggiore parte del CO

viene convertito in CH_4 nel primo reattore, nel secondo e nel terzo reattore avviene la conversione del CO rimanente e parte della CO_2 a CH_4 .

I grafici nella figura 7 che riportano l'andamento della temperatura in funzione della concentrazione di metano all'uscita dei tre metanatori per entrambi i casi. Nel caso A grazie all'utilizzo del ricircolo si ottengono temperature al di sotto del valore di soglia.

I risultati della sezione di metanazione sono stati convalidati con i dati di letteratura[1]. In questa configurazione dell'impianto si producono circa 62 t/h di gas secco a specifiche della rete gas.

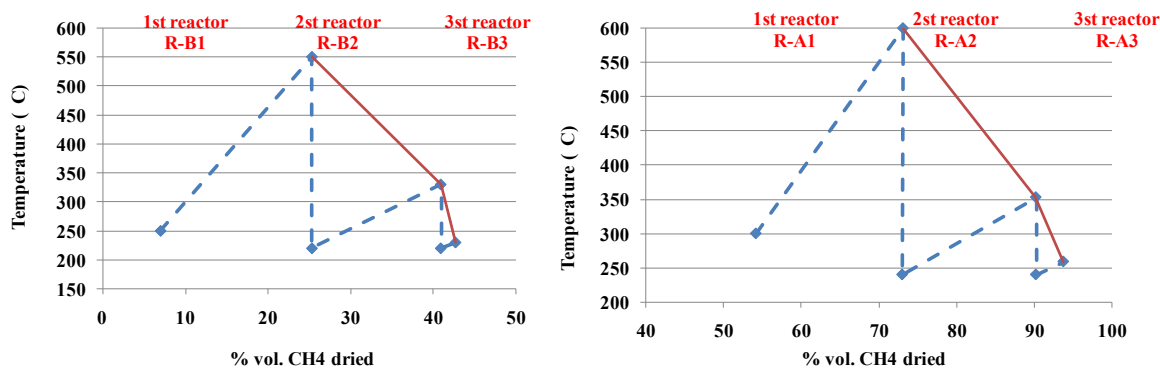


Figura 7. Andamento della temperatura all'uscita dei tre reattori in funzione del tenore di CH_4

Nella configurazione dell'impianto nel caso B, il syngas raffreddato provenienti dalla sezione di water gas shift con un rapporto molare di H_2/CO pari a 3,1 viene inviato ad una serie di tre reattori con raffreddamento intermedio. La Figura 7 indica l'andamento della temperatura all'uscita dei tre reattori in funzione del tenore di CH_4 ottenuto. L'SNG grezzo e ricco in CO_2 all'uscita della sezione di metanazione viene raffreddato a -10°C ed inviato alla sezione di rimozione della CO_2 .

Dalla sezione AGR si ottiene un SNG quasi completamente composto da CH_4 , con una concentrazione molare di circa il 94%. Piccole quantità di N_2 , H_2 e CO sono presenti. Anche per il caso B i risultati del modello del processo di metanazione sono stati convalidati con i dati di letteratura [1].

2.3 Conclusioni

Relativamente alle tecnologie di produzione di combustibili gassosi, riveste particolare interesse la produzione di "Substitute Natural Gas" (SNG) da syngas, principalmente costituito da H_2 , CO e CO_2 , mediante il processo di metanazione. La produzione di SNG (Substitute Natural Gas) da carbone presenta il vantaggio di ottenere un gas che immediatamente si può collocare sul mercato della distribuzione verso gli usi finali, senza richiedere ulteriori sezioni di raffinazione o upgrading. Permette quindi un idoneo utilizzo per quei carboni di basso rango che sempre più diffusamente si stanno impiegando per usi non power. Tuttavia il processo richiede ancora importanti innovazioni e sviluppi in campo tecnico. Il miglioramento dell'efficienza energetica e la minimizzazione dell'impatto ambientale sono due sfide cruciali. L'obiettivo è quello di migliorare la competitività economica rispetto ai competitors (Gas Naturale e GPL) e ridurre l'utilizzo di "materie prime" ed energia. Nel contesto italiano lo studio di una possibile applicazione di questo genere avrebbe l'importante e ulteriore ricaduta di un impiego massiccio di carboni nazionali di basso rango (Sulcis).

In questo contesto si sono analizzate, con l'ausilio di un codice commerciale di simulazione impiantistica, due diverse configurazioni impiantistiche del processo SNG, entrambe integrate con tecnologie Carbon Capture and Storage Technology (CCS). Per entrambe le configurazioni impiantistiche, si è valutato il rendimento e stimata la penalizzazione energetica causata dall'adozione di tecnologie di cattura della CO_2 . Le due configurazioni differiscono principalmente nella sezione di metanazione e nella modalità di rimozione dei gas acidi.

I risultati indicano una produzione di circa 81400 Nm³/h di SNG (circa 767 MWth) per una alimentazione di 4500 t/giorno di carbone con rese energetiche complessive del 50 % che scendono al 49 % nel caso di cattura della CO₂. L'integrazione con la sezione di cattura determina un leggero decremento della resa complessiva, a sottolineare la stretta integrazione tra tecnologia SNG e tecnologie CCS. Infine i risultati del modello sviluppato con il codice risultano in buon accordo con quanto sviluppato in letteratura. Relativamente alle due configurazioni si evidenziano prestazioni e rese in metano simili. Con maggiore dettaglio il caso A mostra una maggiore produzione di vapore nella sezione di metanazione ma presenta lo svantaggio di una maggiore spesa energetica del compressore di ricircolo. Viceversa il caso B presenta due sezioni di rimozione dei gas acidi ma temperature di esercizio dei reattori di metanazione più moderate con una conseguente salvaguardia maggiore rispetto al caso A dei materiali e dei catalizzatori.

Va indicato che la presente analisi pone le basi per un successiva valutazione dei costi necessari alla produzione di un metro cubo di SNG a partire dal carbone nelle due configurazioni analizzati al fine di confrontarlo con il valore di costo di mercato ed individuarne la taglia ottimale per una sua convenienza.

2.4 Riferimenti bibliografici

- [1] Kopyscinski, J., et al 2010, "Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass - A technology review from 1950 to 2009" Fuel 89, 1763-1783
- [2] Jean-François GAGNÉ, "IEA Energy Technology Perspectives 2014: Harnessing Electricity's Potential"
- [3] <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:32009L0029>
- [4] Gordon R Couch "Coal to liquids" IEA Clean Coal Centre, 2008.
- [5] G. Beysel, et al. "The proven cryogenic Air Separation Process adapted to the needs of CCS (IGCC & Oxyfuel)" Gasification 10 Conference, Amsterdam, October 6th, 2010.
- [6] P. Deiana, et al., "Hydrogen production from coal gasification in updraft gasifier with syngas treatment line" CCT 2007 Third International Conference on Clean Coal Technologies 15-17 May, Cagliari, Sardinia, Italy.
- [7] E.M. Suuberg, et al. "Product composition and kinetics of lignite pyrolysis", Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 17: 37-46, 1978.
- [8] Watson G. H. "Methanation Catalysts" International Energy Agency Coal Research, London, England, 1980.
- [9] Sun, et al. "Rectisol wash process simulation and analysis" Journal of Cleaner Production 39 (2013) 321-328.
- [10] Smith, "Chemical process design and integration" McGraw Hill, 2005, pagg.529- 549
- [11] Anne M Carpenter "Polygeneration from coal" CCC/139 -2008 IEA Clean Coal Centre.
- [12] Haldor Topsøe, 2009, From solid fuels to substitute natural gas (SNG) using TREMP. <www.topsoe.com>
- [13] D 4.9 European Best Practice Guidelines for Assessment of CO₂ Capture Technologies, FP7-ENERGY, 2007.5.1.1
- [14] Chris Higman, Maarten Van Der Burgt "Gasification" Chapter 5, Elsevier, 2003.

2.5 Abbreviazioni ed acronimi

AGR	Acid Gas Removal
ASU	Air Separation Unit
CCS	Carbon Capture Storage
CGE	Cold Gas Efficiency
IEA	International Energy Agency
PCI	Potere Calorifico Inferiore
SNG	Synthetic Natural Gas
WGS	Water Gas Shift.

3 *ALLEGATO 1 Sperimentazione di sistemi di pulizia e trattamento del syngas*

Sperimentazione di sistemi di pulizia e trattamento del syngas

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



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

Settembre 2014

Indice

3	ALLEGATO 1 SPERIMENTAZIONE DI SISTEMI DI PULIZIA E TRATTAMENTO DEL SYNGAS	16
	SOMMARIO.....	19
3.1	INTRODUZIONE	20
3.2	CONVERSIONE DEL TAR.....	22
3.3	PROVE SPERIMENTALI.....	25
3.3.1	<i>Set-up sperimentale</i>	25
3.3.2	<i>Risultati delle prove sperimentali</i>	29
3.4	CONCLUSIONI	34
3.5	RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	35
3.6	CURRICULA	35

Sommario

Le attività svolte nell'ambito di questo progetto riguardano l'ottimizzazione della qualità del syngas prodotto mediante gassificazione del carbone, in particolare riguardo alla riduzione del contenuto di tar. La purificazione del syngas rappresenta uno degli aspetti più critici della gassificazione di carboni e biomasse. Gli inquinanti presenti nel syngas sono infatti dannosi sia per l'ambiente sia per tutte le apparecchiature e le linee successive al reattore di gassificazione. In particolare il tar, contenuto allo stato di vapore nel syngas, può condensare nelle zone dell'impianto in cui la temperatura scende al di sotto del punto di rugiada dei composti organici che lo costituiscono, provocando sporcamento ed ostruzione di apparecchiature, tubazioni, filtri, nonché danneggiamento delle turbine. Il tar, inoltre, costituisce un veleno per i catalizzatori usati nei processi di sintesi. Bisogna poi considerare che nel tar sono contenute sostanze cancerogene: la sua rimozione è pertanto necessaria anche per questioni connesse alla tutela dell'ambiente e della salute umana.

Allo scopo di assicurare un efficace abbattimento della concentrazione di tar nel syngas è stato sviluppato e testato un impianto di gassificazione innovativo basato sulle tecnologie di gassificazione più comunemente utilizzate quali quelle dei reattori up-draft e down-draft.

L'impianto su scala di laboratorio è costituito da un reattore di gassificazione diviso in due stadi, uno stadio di pirolisi e uno di gassificazione del char, che permettono di rendere il processo autotermico, seguito da un reattore di reforming catalitico che assicura la decomposizione del tar in prodotti leggeri.

L'abbattimento del tar viene effettuato in due step, un primo stadio di abbattimento avviene direttamente nel reattore di pirolisi, facendo passare i gas attraverso un letto di char, e poi l'ultima fase di decomposizione del tar avviene nello stadio di reforming, dove sono stati utilizzati catalizzatori a base Ni-Co/Ce supportati su Al_2O_3 . Si ottiene così un abbattimento del 90 % che corrisponde ad una percentuale di tar in uscita con il syngas di circa il 2 % in peso rispetto alla biomassa alimentata.

Sono state testate due configurazioni per il reattore di gassificazione, una di tipo up-draft e l'altra di tipo down-draft. Entrambe hanno permesso di ottenere buoni risultati, producendo un syngas costituito per oltre il 70% da CO e H_2 . Inoltre si è dimostrato che in entrambe le configurazioni è possibile operare in regime autotermico; nel reattore di tipo up-draft il calore necessario alle reazioni endotermiche di gassificazione viene fornito dalla reazione di combustione del char, mentre nel reattore di tipo down-draft l'energia necessaria viene fornita dalla combustione di parte dei gas di pirolisi che permette il raggiungimento di temperature di circa 1000 °C nel letto di gassificazione.

3.1 Introduzione

La purificazione del syngas rappresenta uno degli aspetti più critici della gassificazione di carboni e biomasse. Gli inquinanti presenti nel syngas sono dannosi sia per l'ambiente sia per tutte le apparecchiature e le linee successive al reattore di gassificazione.

Il syngas grezzo è caratterizzato dalla presenza di diversi contaminanti, quali:

- particolato solido, costituito essenzialmente da particelle di char non convertito e ceneri;
- impurità di natura inorganica, tra cui metalli alcalini, composti solforati, azotati e clorurati;
- impurità di natura organica, quali tar ed anidride carbonica.

La loro concentrazione nel gas dipende sostanzialmente dalle caratteristiche del combustibile trattato e dalla tecnologia di gassificazione adottata; la loro presenza può causare malfunzionamenti e danneggiamenti delle apparecchiature e delle linee attraversate dal syngas, nonché creare problemi nei processi a valle in cui il gas deve essere utilizzato.

Il particolato presente nel gas può causare erosione delle parti meccaniche delle apparecchiature e danneggiare i catalizzatori dei processi di sintesi, i metalli alcalini sono responsabili di fenomeni di corrosione ad alta temperatura, i composti solforati e clorurati avvelenano i catalizzatori, l'anidride carbonica, oltre a costituire un gas serra, riduce il potere calorifico del syngas.

Il tar, a sua volta, contenuto allo stato di vapore nel syngas, può condensare nelle zone dell'impianto in cui la temperatura scende al di sotto del punto di rugiada dei composti organici che lo costituiscono, aderendo alle superfici interne di parti dell'impianto e determinando sporco e ostruzione di apparecchiature, tubazioni, filtri, nonché danneggiamento delle turbine. Può, inoltre, polimerizzare in strutture più complesse, ostruendo tubazioni e filtri e dar luogo alla formazione di aerosol; esso, inoltre, costituisce un veleno per i catalizzatori usati nei processi di sintesi. Nel tar sono, inoltre, contenute sostanze cancerogene; la sua rimozione è pertanto necessaria anche per questioni connesse alla tutela dell'ambiente e della salute umana.

Bisogna inoltre considerare che il tar detiene una porzione abbondante del potere calorifico del combustibile di partenza, che può essere recuperato trasformandolo in H_2 , CO e CH_4 , incrementando così la qualità del gas. La produzione di tar nel corso della gassificazione può essere minimizzata attraverso un'opportuna scelta della tipologia di apparecchiatura e delle condizioni operative del processo; tuttavia tali accorgimenti sono molto spesso insufficienti all'ottenimento di un gas contenente tar in quantità così ridotta da non richiedere ulteriori trattamenti a monte dell'utilizzo.

Il tar si forma durante la fase di pirolisi ed è costituito da tutti i composti organici che hanno una temperatura di ebollizione superiore a quella del benzene. Nella Tabella 1 è riportata una composizione tipica del tar.

Tabella 1: Tipica composizione del tar di biomassa [1]

Composti presenti nel tar	% in peso
Composti alchilbenzenici	42
Toluene	24
Naftalene	15
Composti eterociclici	10
Composti fenolici	7
Altro	2

Dalle osservazioni precedenti si evince che il syngas deve essere sottoposto a specifici trattamenti di purificazione, la cui tipologia ed entità è determinata direttamente dall'uso a cui il gas stesso è destinato.

In particolare, le più comuni applicazioni del syngas 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.

Nel caso della combustione diretta, il syngas uscente dal gassificatore ad alta temperatura viene inviato nel combustore e bruciato senza la necessità di un raffreddamento intermedio. In tali condizioni, la possibilità che si verifichi la condensazione del tar risulta piuttosto remota, a patto che le linee di collegamento tra il gassificatore ed il bruciatore siano realizzate in maniera tale da minimizzare le perdite di calore verso l'esterno. In tal caso, non sono previste restrizioni di alcun tipo relativamente alla concentrazione di tar nel gas, né in merito agli altri contaminanti; il syngas non viene, pertanto, sottoposto ad alcun tipo di trattamento.

Per l'utilizzo all'interno di motori a combustione interna, il syngas deve invece soddisfare determinati requisiti inerenti al contenuto di tar e di particolato. In questa applicazione è infatti previsto il raffreddamento del gas e ciò comporta una elevata probabilità di condensazione del tar all'interno dei sistemi di iniezione del carburante e del motore stesso. Anche il particolato potrebbe ostruire gli iniettori ed ostacolare il movimento dei pistoni all'interno dei cilindri, danneggiando le pareti di questi ultimi.

Specifiche ancora più stringenti devono essere rispettate dal syngas destinato alla produzione di energia elettrica mediante combustione in gruppi turbogas. In Tabella 2 sono riportati i limiti richiesti per alcune delle sostanze elencate nel caso di utilizzo del syngas per la produzione di energia.

Tabella 2: Limiti richiesti per alcune sostanze nel syngas [1].

		Motori combustione interna	Turbina a gas
Concentrazione particolato	mg/Nm ³	< 50	< 30
Dimensione particella	μm	< 10	< 5
Tar	mg/Nm ³	< 100	-
Metalli alcalini	mg/Nm ³	-	0.24

Infine, l'uso del syngas come reagente in processi chimici di sintesi è in assoluto l'applicazione che richiede la maggiore purezza del gas e, pertanto, trattamenti di pulizia più spinti e onerosi. Al fine di evitare il rischio di disattivazione dei catalizzatori, il tenore di tar, composti solforati e clorurati deve risultare estremamente ridotto; allo stesso scopo, anche la concentrazione di olefine e di etilene deve essere molto contenuta. Ulteriori requisiti riguardano il tenore massimo di particolato e di altri eventuali contaminanti presenti, in relazione alle esigenze del processo specifico considerato.

La Tabella 3 mostra i valori tipici della concentrazione di tar nel syngas prodotto nei gassificatori più diffusi.

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

Tipo di gassificatore	Concentrazione media di tar nel gas (g/Nm ³)	Reso di tar rispetto alla Biomassa alimentata (%peso)
Up-draft	50	10-20
Down-draft	< 1.0	< 2.0
A letto fluidizzato	10	1-5
A letto trascinato	Trascurabile	trascurabile

Per ciascuna delle applicazioni precedentemente illustrate, al syngas è richiesto non soltanto un determinato livello minimo di purezza, ma anche una composizione adeguata, in termini di rapporto tra la quantità di H_2 e di CO presente. Il corretto rapporto H_2/CO viene ottenuto, sulla base delle caratteristiche della alimentazione, selezionando la tecnologia di gassificazione più adatta allo scopo ed adottando le condizioni operative più adeguate. Molto spesso non si riesce comunque ad ottenere il rapporto adeguato e il gas deve quindi essere sottoposto, a valle della gassificazione, a condizionamento, realizzato sfruttando la reazione di conversione del gas d'acqua.

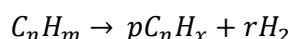
I principali processi di purificazione a cui viene sottoposto il syngas sono finalizzati alla rimozione del particolato, del tar e delle impurità di natura inorganica, ossia metalli volatili, composti solforati, azotati e clorurati.

L'eliminazione del tar costituisce la problematica di maggiore rilevanza e complessità, a causa della sua natura, delle criticità che caratterizzano i processi di rimozione più comunemente adottati e dei limiti di concentrazione particolarmente bassi prescritti per alcune applicazioni. 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 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 del tar. Di seguito è riportata una breve descrizione dei metodi utilizzati o proposti per la rimozione del tar.

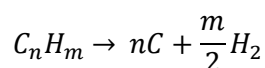
3.2 Conversione del tar

La conversione del tar in prodotti leggeri può essere di tipo catalitico o di tipo termico. La conversione termica viene detta cracking termico e per ottenere elevate efficienze di conversione è necessario operare ad alte temperature (900-1000 °C).

La principale reazione che avviene durante il cracking è la seguente:



L'uso di catalizzatori permette di ottenere elevate rese di conversione anche a temperature più contenute (600-800 °C) e sono preferiti in quanto il loro utilizzo diminuisce la dispersione di energia dell'impianto. Uno dei maggiori problemi dell'utilizzo di un catalizzatore in questo tipo di processo è rappresentato dall'elevato rapporto C/H nel tar, che porta facilmente alla deposizione di coke sulla superficie del catalizzatore e quindi alla sua disattivazione tramite la reazione:



Inoltre è possibile che nel combustibile solido alimentato al gassificatore siano presenti elementi che avvelenano il catalizzatore come per esempio lo zolfo. Questo si verifica soprattutto quando viene alimentato carbone di basso rango.

Per ovviare alla disattivazione del catalizzatore a causa della formazione di coke, si può inserire nell'impianto uno stadio termico intermedio a bassa efficienza di conversione del tar seguito da uno stadio catalitico.

Il cracking termico viene solitamente effettuato facendo passare il tar in un reattore a letto fisso contenente un materiale inerte poroso che permette di aumentare il tempo di residenza del tar al suo interno, così da ottenere maggiori efficienze di conversione. Infatti studi di letteratura [3] hanno dimostrato

che per avere elevate efficienze di rimozione è necessario che il tar permanga per un tempo sufficiente ad elevate temperature (Figura 1).

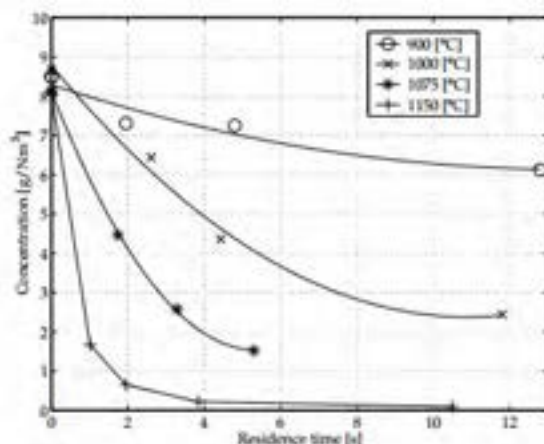


Figura 1: Concentrazione di naftalene in funzione della temperatura e del tempo di residenza all'interno di un reattore di cracking [3].

Il carbone attivo, materiale con elevata superficie specifica, è stato studiato per valutare la sua efficienza di rimozione del tar di biomassa ottenendo buoni risultati [4]. L'abbattimento del tar arriva fino al 50 % ad una temperatura di 700 °C. In studi precedentemente svolti [5] è stato comunque evidenziato come utilizzando tale materiale a 700 °C l'abbattimento del tar diminuisca rapidamente. Per mantenere elevati valori di conversione del tar in un processo continuo sarebbe pertanto necessaria un suo continuo reintegro.

Oltre a queste osservazioni sperimentali uno dei maggiori problemi nell'utilizzazione del carbone attivo è legato al suo elevato costo; numerosi studi di letteratura [6,7] hanno comunque evidenziato che il char può essere considerato un buon sostituto del carbone attivo. Il char è un materiale simile al carbone attivo che deriva dalla pirolisi di carbone e biomasse ed è composto principalmente da carbonio. Rispetto al carbone attivo, che ha una superficie specifica intorno ai 1000 m²/g, il char presenta una minore superficie specifica il cui valore dipenderà dalle condizioni in cui viene prodotto. Widayatno et al. [7] hanno determinato la superficie specifica del char di *Fallopia Japonica* prodotto per pirolisi a diverse temperature. I risultati sono riportati in Tabella 4 e come si può notare si ha un notevole incremento della superficie specifica all'aumentare sia della temperatura sia del tempo di residenza.

Tabella 4: Superficie specifica del char di Fallopia Japonica al variare delle condizioni di produzione [6].

Temperatura e tempo di residenza	Superficie specifica (m ² /g)
500 °C - 1 h	8
600 °C - 1 h	19
700 °C - 1 h	26
700 °C - 2 h	60
800 °C - 1 h	105
700 °C - 4 h	189

Il char ha il vantaggio di essere un materiale a costo zero che viene prodotto all'interno dell'impianto stesso e che viene inviato al reattore di gassificazione una volta persa la sua efficienza nella rimozione del tar. Widayatno et al. [7] hanno ottenuto buoni risultati utilizzando char per la conversione del tar, come riportato nella Figura 2 dove si nota che la resa di gas aumenta utilizzando un reattore di conversione del tar rispetto ad un processo che non lo utilizza (no char). Dal confronto risulta inoltre che all'aumentare

della superficie specifica del char, aumenta il tempo di residenza dei vapori nel reattore e quindi anche la conversione.

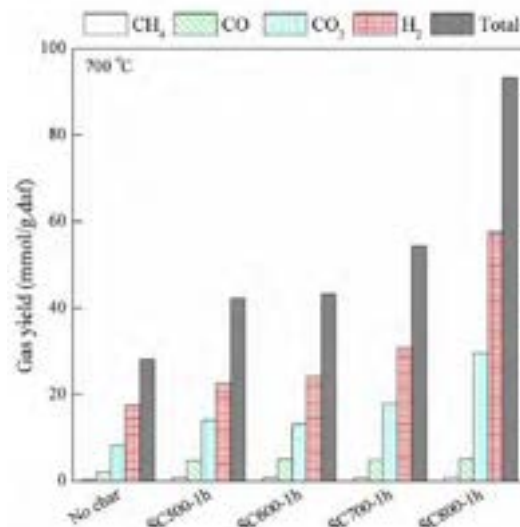
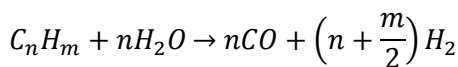


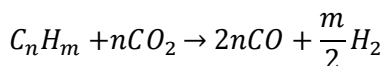
Figure 2: Rese di gas al variare del tipo di char [6].

I principali processi catalitici per la conversione del tar sono lo steam reforming, il dry reforming e il cracking catalitico.

Lo steam reforming avviene in presenza di vapor d'acqua, secondo la reazione:



Il dry reforming avviene invece in presenza di anidride carbonica, secondo la reazione:



Queste due reazioni sono entrambe endotermiche. Il dry reforming ha il vantaggio di consumare CO₂, limitando così la diluizione del syngas e riducendo le emissioni di CO₂.

I principali catalizzatori utilizzati per il reforming sono costituiti da specie metalliche quali Ni, Fe, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt e Co, supportati su ossidi, tra cui SiO₂, Al₂O₃, MgO, TiO₂, CaO, ZrO₂ e La₂O₃. I catalizzatori a base di metalli nobili sono quelli che presentano la maggiore attività ma anche costo molto più elevato, mentre i catalizzatori a base di Nichel e Ferro sono quelli più largamente studiati e testati in virtù del costo più contenuto.

Il Ferro in particolare sta suscitando grande interesse per questo tipo di applicazioni, visto il suo costo molto ridotto rispetto a quello del Nickel. Il maggiore problema legato all'utilizzo del Ferro è la sua minore attività, soprattutto quando supportato su materiali inerti quali SiO₂, Al₂O₃, MgO [8]. Ad esempio l'attività del catalizzatore Fe/Al₂O₃ rispetto a quello Ni/Al₂O₃ è inferiore del 70 % [8]. Molti studi in letteratura propongono di combinare il Ferro con il Nickel per aumentare l'attività del Ferro, oppure di utilizzare catalizzatori a base di Ferro come metallo attivo supportati da ossidi attivi, come per esempio l'ossido di Cerio [9,10]. In questo modo si ottengono catalizzatori con caratteristiche simili a quelli a base di Nickel, con attività e resistenza simili, rendendoli quindi molto competitivi rispetto a questi ultimi.

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 il cui supporto presenti siti potenzialmente acidi e costituisce una problematica di particolare rilievo nel reforming del tar. Dato il suo

elevato rapporto C/H, il tar è fortemente soggetto a fenomeni di cracking e presenta, pertanto, una forte tendenza alla formazione di coke ad elevate temperature.

E' noto dalla letteratura [11-13] che il Cerio è spesso utilizzato come promotore di catalizzatori metallici, grazie alla sua capacità di migliorare la distribuzione della fase attiva e di conferire una maggiore resistenza alla deposizione del coke, quindi una minore disattivazione. E' altresì noto come l'aggiunta di Cobalto ad un catalizzatore a base di Nichel produca un miglioramento delle prestazioni del catalizzatore, in termini sia di attività che di stabilità, rispetto al catalizzatore monometallico [13,14]. Il Cobalto è, inoltre, particolarmente attivo nel reforming di composti ossigenati, quali possono essere quelli presenti nel tar di biomassa [15]. Il catalizzatore bimetallico Ni-Co ha, pertanto, tutte le caratteristiche necessarie per catalizzare il reforming del tar, in virtù dell'effetto sinergico del Nichel e del Cobalto, in grado di favorire, rispettivamente, il reforming degli idrocarburi e dei composti ossigenati presenti nel tar.

Per le suddette ragioni, allo scopo di conseguire un potenziamento dell'attività catalitica ed una attenuazione della disattivazione, accanto ad un catalizzatore costituito da solo Nichel, verranno illustrati i risultati relativi all'utilizzo di un catalizzatore a base di Nichel e Cobalto e contenente Cerio come promotore.

3.3 Prove sperimentali

3.3.1 Set-up sperimentale

L'apparato sperimentale è composto da un impianto semi-pilota di gassificazione in due stadi, un primo stadio di gassificazione ed un secondo di reforming catalitico. Nelle Figure 3 e 4 sono riportate le due configurazioni utilizzate per le prove sperimentali. In tutte e due le configurazioni lo stadio di gassificazione è costituito da due reattori in serie, il primo di pirolisi ed il secondo di gassificazione. Nella prima configurazione il reattore di gassificazione si comporta come un reattore up-draft, in cui il gas e il combustibile solido sono in controcorrente. Nella seconda configurazione il reattore segue l'andamento classico dei reattori downdraft, in cui gas e solido sono in equicorrente. Inoltre i due sistemi si differenziano in base alla posizione del reattore di reforming. Nel primo caso i gas di pirolisi non passano nel reattore di gassificazione ma vengono direttamente inviati nel reattore di reforming, nel secondo caso i gas di pirolisi passano nel reattore di gassificazione ed entrando in contatto con l'aria di gassificazione, danno luogo ad una "flaming gasification" che contribuisce ad aumentare la temperatura nel reattore di gassificazione. L'impianto nel suo complesso è riportato in Figura 5.

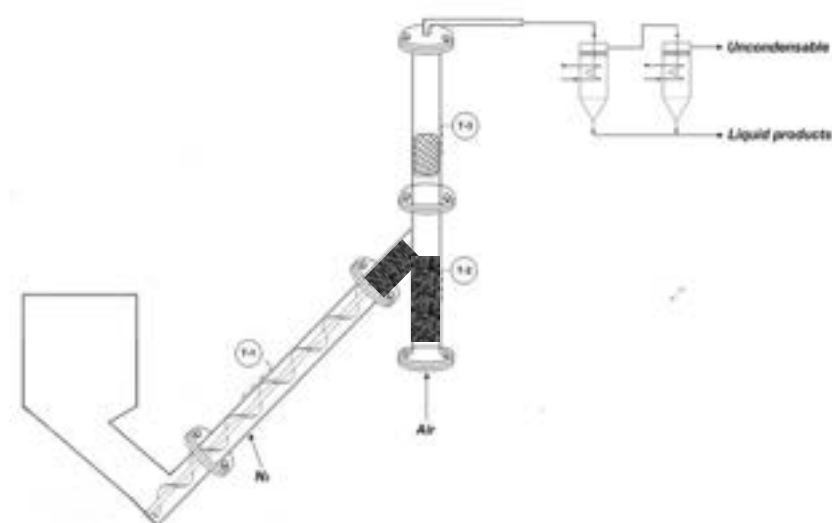


Figura 3: Set-up sperimentale della prima configurazione.

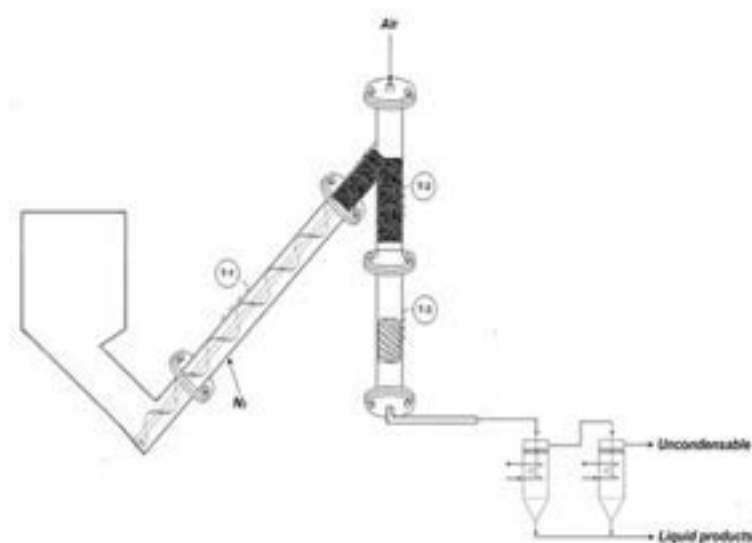


Figura 4: Set-up sperimentale della seconda configurazione.



Figura 5: Impianto di gassificazione presso il Dip. di Ingegneria Chimica.

Il reattore di pirolisi è costituito da un tubo di acciaio inossidabile di diametro interno 4 cm, lunghezza 70 cm ed avente un angolo di inclinazione rispetto al suolo di 70°. All'interno del tubo è presente una coclea che consente l'avanzamento della biomassa, alimentata in continuo mediante una tramoggia. La coclea ha una velocità di rotazione variabile, permettendo così di controllare i tempi di permanenza del combustibile

solido nella sezione di pirolisi. La coclea è presente solo nei primi 50 cm del reattore lasciando gli ultimi 20 cm liberi. Lungo il reattore, a diverse altezze, sono posizionate quattro termocoppie che consentono la misura della temperatura interna ed il monitoraggio del profilo termico che si instaura nel reattore durante l'esercizio. Il reattore è riscaldato dall'esterno mediante una resistenza elettrica che fornisce il calore necessario alle reazioni di pirolisi, mentre dal basso viene inviato azoto. Nella parte bassa del reattore avviene la pirolisi della biomassa entrante che produce char e volatili; il char viene trasportato in alto dalla coclea, fino a cadere all'interno del reattore di gassificazione, i volatili si muovono anch'essi verso l'alto risalendo il reattore di pirolisi ed entrando in tal modo in contatto con il char. Un particolare del reattore di pirolisi e del reattore di gassificazione nella configurazione up-draft è riportato in Figura 6.



Figura 6: Particolare: reattore di pirolisi e gassificazione.

Questa configurazione del reattore di pirolisi è stata ideata proprio allo scopo di favorire il contatto tra i volatili ed il char, così da sfruttare l'attività mostrata da quest'ultimo nella conversione del tar; l'intento è quello di ottenere un parziale abbattimento del tar prodotto già all'interno del reattore di pirolisi. Nella parte del reattore in cui la coclea è assente si forma infatti un letto di char di 15 cm in cui avviene tale primo abbattimento del tar. Il char che costituisce tale letto viene continuamente rigenerato, in quanto prodotto in continuo dalla pirolisi e trasportato dalla coclea fino a cadere nel reattore di gassificazione. Si ovvia così al problema di rapida disattivazione riscontrato per il carbone attivo nelle prove precedenti.

Il reattore di gassificazione è costituito da un tubo in acciaio inossidabile di diametro interno 4 cm e lunghezza 30 cm, disposto verticalmente all'estremità del reattore di pirolisi e riscaldato esternamente da una resistenza elettrica. L'aria di gassificazione viene inviata dal basso nel caso della prima configurazione e dall'alto nella seconda. Il reattore di gassificazione è equipaggiato con tre termocoppie per valutare l'andamento della temperatura al suo interno. Una rete in acciaio inossidabile è posta alla base del reattore e ha la funzione di sostenere il letto di char che si forma e di distribuire l'aria uniformemente, nel caso in cui l'aria sia inviata dal fondo. In Figura 7 è riportata un'immagine relativa al reattore di gassificazione.



Figura 7: Reattore di gassificazione in configurazione up-draft.

Il secondo stadio è costituito da un reattore catalitico di reforming del tar. All'interno di questo reattore avvengono le reazioni di steam e dry reforming che convertono il tar in gas combustibili e consumano la CO_2 e l' H_2O presenti. Il reattore di reforming, costituito da un tubo in acciaio inossidabile di diametro interno 4 cm e lunghezza 50 cm, viene riscaldato dall'esterno mediante una resistenza elettrica che fornisce il calore necessario alle reazioni, endotermiche, di reforming del tar (Figura 8). Al suo interno sono presenti dei supporti in acciaio al di sopra dei quali viene posizionata una griglia, necessaria al sostenimento del letto catalitico. Tre termocoppie posizionate lungo il reattore a diverse altezze del letto permettono di monitorarne la temperatura durante l'esercizio. I catalizzatori utilizzati sono Ni (10%) supportato su Al_2O_3 e Ni (10%), Co (3.33%) e Ce (3.33%) supportati su Al_2O_3 . I catalizzatori stati preparati per impregnazione, partendo da soluzioni acquose di $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.



Figura 8: Reattore di reforming.

L'impianto è dotato di tre trappole in serie mantenute a 0 °C necessarie per la condensazione del tar presente nei gas prodotti; il volume di gas uscenti è misurato mediante contatore volumetrico a secco; la composizione del gas prodotto viene infine determinata utilizzando un analizzatore on-line per il monitoraggio di CO, CO₂ e CH₄. La percentuale di H₂ presente nel gas viene misurata in discontinuo per via gascromatografica.

3.3.2 Risultati delle prove sperimentali

Tutte le prove sperimentali sono state eseguite utilizzando come combustibile sansa di olive, le cui caratteristiche sono riportate in Tabella 5.

Tabella 5: 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	<0.1
N	1.8
O (diff)	48.2
Potere calorifico (MJ/kg)	17.6

Sono state effettuate prima delle prove sperimentali di sola pirolisi, per valutare l'efficienza di abbattimento del tar da parte del letto di char e del reattore di reforming, in seguito sono state fatte delle prove di gassificazione utilizzando le due configurazioni.

Le condizioni operative utilizzate in tutte le prove sono riportate in Tabella 6.

Tabella 6: Condizioni operative utilizzate in tutte le prove.

Condizioni operative	
Temperatura pirolisi (°C)	650
Temperatura reforming (°C)	700
Massa di catalizzatore (g)	50
Portata di combustibile (g/h)	700
Tempo di residenza durante la pirolisi (min)	20

Una prima prova per valutare la quantità di tar che si produce dalla pirolisi della sansa di olive in questo tipo di reattore è stata eseguita utilizzando il sistema senza l'aggiunta del reattore di reforming. La quantità di tar che si forma è stata quindi misurata considerando soltanto i primi 20 minuti di esercizio del reattore, tempo corrispondente al riempimento della coclea. In questo intervallo di tempo, infatti, il letto di char con la funzione di primo sistema di abbattimento del tar non si è ancora formato.

Il quantitativo di tar che si ottiene è pari al 16 % in peso della biomassa alimentata. Il contenuto di char dopo la pirolisi è del 30 % in peso. Confrontando tale valore con il carbonio fisso ottenuto nella analisi immediata si può concludere che la pirolisi nel primo stadio del reattore di gassificazione avviene in modo completo.

I risultati ottenuti durante la prova di sola pirolisi sono riportati in Tabella 7.

Tabella 7: Risultati dei prodotti ottenuti durante la prova di sola pirolisi.

Composti	
Tar (% in peso su g biomassa)	16.0
H ₂ O (% in peso su g biomassa)	24.2
Resa di gas (l/g biomassa)	0.25
% CO	20.9
% CO ₂	39.5
% CH ₄	16.2
% H ₂	23.4

In seguito sono state effettuate delle prove di pirolisi solo con il letto di char, ed aggiungendo poi il reattore di reforming. Nel reattore di reforming sono stati testati due catalizzatori Ni-Al₂O₃ e Ni-Co/Ce-Al₂O₃. Tutte le prove hanno una durata di 4 ore.

In Figura 9 sono riportati i risultati delle prove in termini di quantità di tar e di acqua prodotti, confrontati con quelli ottenuti dalla sola pirolisi.

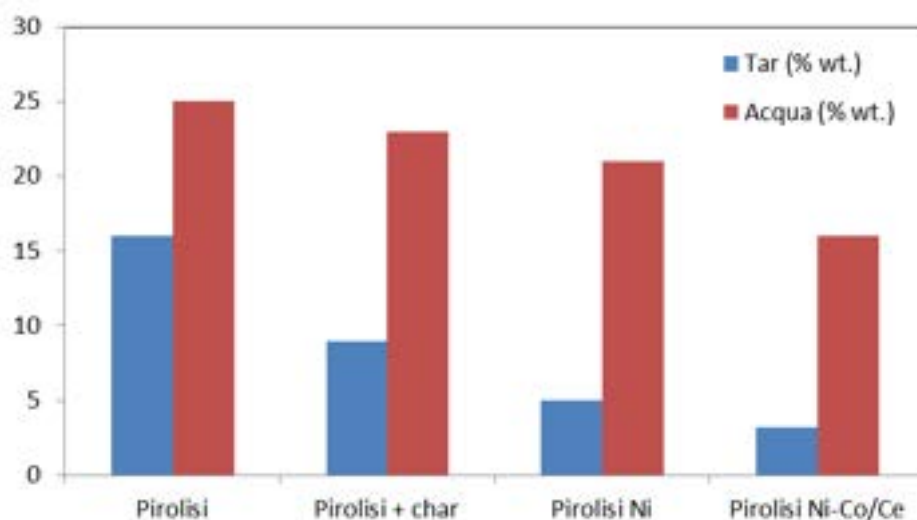


Figura 9: Quantitativo di tar e di acqua ottenuto nelle prove di pirolisi.

Come si vede dal grafico il passaggio dei gas attraverso il letto di char comporta una prima riduzione del quantitativo di tar riducendo una parte del carico di carbonio da trattare nel reattore di reforming. Si ottiene una riduzione del 45 % circa. Aggiungendo il reattore di reforming all'impianto si ottiene un abbattimento del tar molto maggiore, circa 85 % del tar prodotto durante la pirolisi viene convertito in gas leggeri. Il volume di gas infatti raddoppia, come si può vedere confrontando i valori in Tabella 6 relativi alla sola pirolisi e quelli in Tabella 7 relativi alla pirolisi e reforming.

Un altro risultato importante è la diminuzione della quantità di acqua, essa passa dal 25 % in peso nella sola pirolisi al 21 % e 16 % nel caso di reforming con Ni-Al₂O₃ e Ni-Co/Ce-Al₂O₃ rispettivamente. Questa diminuzione significativa è dovuta al processo di steam reforming che, come si può notare dal notevole aumento della percentuale di H₂ nel gas, è favorito quando il catalizzatore Ni-Co/Ce-Al₂O₃ viene utilizzato (Tabella 8). Il contenuto di H₂ nel gas aumenta di tre volte rispetto a quello che si ottiene nella sola pirolisi.

Tabella 8: Risultati dei prodotti ottenuti durante le prove di pirolisi e reforming.

% vol.	Pirolisi + char	Pirolisi + char + Ni	Pirolisi + char + NiCoCe
CO	19.1	18.3	15.2
CO ₂	40.0	36.5	35.5
CH ₄	18.7	16.5	17.5
H ₂	22.2	28.7	31.8
Rese di gas (l/g biomassa)	0.29	0.34	0.47

Dalla Tabella 8 si evince che il processo di steam reforming nelle condizioni operative utilizzate è favorito rispetto al dry reforming. Il contenuto di CO₂, infatti, non diminuisce e l'esiguo aumento di CO è imputabile alle reazioni di steam reforming.

Confrontando le prove effettuate con i due diversi catalizzatori, si può vedere come l'aggiunta di Cobalto e Cerio porti effettivamente ad un miglioramento sia della qualità del gas sia dell'abbattimento del tar. Questo è da imputare alla maggiore resistenza del catalizzatore alla deposizione di coke. Nella Figura 10 sono mostrati i due profili di temperatura del letto catalitico in una prova di pirolisi. I due profili presentano lo stesso comportamento per i primi 70 min, con la temperatura diminuisce di 100 °C circa non appena iniziano le reazioni endotermiche di reforming. Per tempi successivi i profili di temperatura si differenziano, e nel caso del Nickel la temperatura del letto catalitico comincia ad aumentare. Questo indica una

disattivazione del catalizzatore. Alla fine della prova, infatti, esso ha raggiunto la temperatura di partenza, che è quella imposta dalla resistenza.

Il profilo di temperatura misurato nel caso di utilizzo del catalizzatore Ni-Co/Ce-Al₂O₃ appare più uniforme: dopo 100 min la temperatura comincia ad aumentare ma molto lentamente. Questi risultati confermano la maggiore resistenza del Nickel se usato insieme al Cerio.

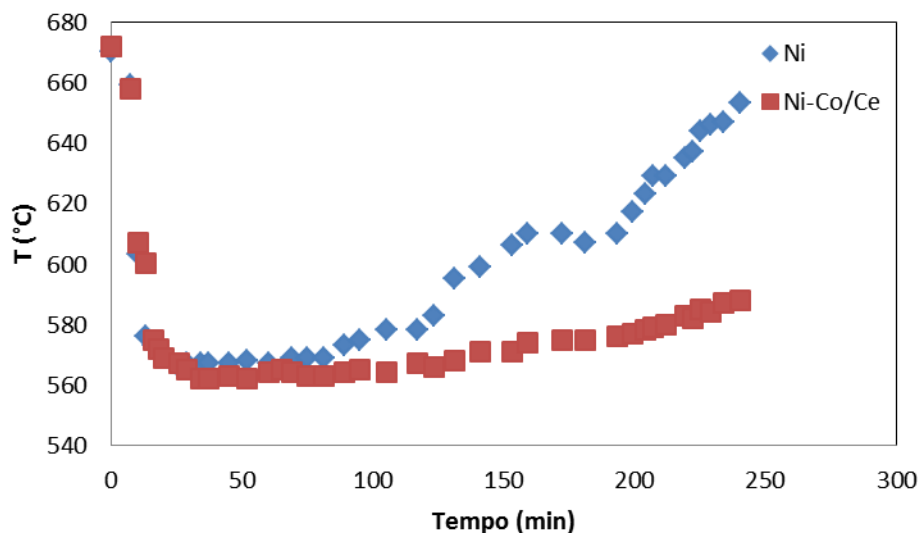


Figura 10: Profili di temperatura del letto catalitico.

Infine è stata effettuata una prova con il catalizzatore Ni-Co/Ce-Al₂O₃ rigenerato. La rigenerazione è stata eseguita in muffola a 750 °C con aria statica per 4 ore. I risultati sono riportati in Tabella 9: come si può vedere non si apprezzano differenze notevoli rispetto al catalizzatore fresco. Questo è un risultato interessante in vista di un funzionamento in continuo dell'impianto. Il catalizzatore infatti può essere rigenerato in situ con l'immissione di un quantitativo di aria controllato, che impedisca il raggiungimento di temperature troppo elevate che potrebbero provocare la sinterizzazione del catalizzatore stesso, rendendolo inattivo.

Tabella 9: Risultati dei prodotti ottenuti durante la prova di pirolisi con catalizzatore rigenerato.

Composti	
Tar (% in peso su g biomassa)	3.7
H ₂ O (% in peso su g biomassa)	17.1
Resa di gas (l/g biomassa)	0.46
% CO	21.4
% CO ₂	39.0
% CH ₄	15.3
% H ₂	24.3

Una volta determinata l'entità di abbattimento del tar nell'impianto, sono state effettuate le prove di gassificazione. Le prove sono state condotte utilizzando solo il catalizzatore Ni/CoCe-Al₂O₃ nel reattore di reforming, vista la sua maggiore attività e la sua minore tendenza alla disattivazione.

Per la prova di gassificazione della prima configurazione è stata utilizzata una portata di aria che si riferisce ad un E.R. (Rapporto equivalente: rapporto tra la portata di aria effettivamente inviata e quella

stechiometrica necessaria ad una combustione completa) di 0.3. L'aria è stata preriscaldata a 200 °C prima di essere inviata dal fondo del reattore.

Per quel che riguarda la seconda configurazione è stato studiato il comportamento dell'impianto al variare della portata di aria. Sono stati usati due E.R. diversi, 0.3 e 0.5.

Le principali reazioni di gassificazione che avvengono all'interno del reattore sono la reazione di Boudouard e la reazione di gassificazione con vapore, entrambe endotermiche:



Per sostenere tali reazioni e poter mantenere il reattore in regime autotermico una parte del char reagisce con l'aria dando luogo ad una reazione esotermica di combustione.

In Figura 11 sono riportati i profili di temperatura lungo il letto di gassificazione per le due configurazioni.

Nel primo caso all'ingresso dell'aria nel reattore (altezza = 0 cm) avviene la reazione esotermica di combustione del char con l'aria. La temperatura si porta a 1022 °C, riuscendo così a sostenere le reazioni di gassificazione endotermiche che avvengono nella parte alta del reattore. Una volta innescata la reazione di Boudouard, che è la principale reazione di gassificazione che avviene in questo tipo di reattore, le temperature diminuiscono fino ad arrivare a 750 °C alla fine del reattore.

Nella seconda configurazione la maggior parte del calore necessario al sostentamento delle reazioni di gassificazione viene fornito dalla combustione di parte dei volatili che escono dal reattore di pirolisi. I gas di pirolisi infatti escono dal reattore ad una temperatura di 600 °C circa e incontrando l'aria danno luogo a una fiamma. Le temperature sono massime in corrispondenza dell'ingresso dell'aria, in questa configurazione alimentata dall'alto (altezza = 35 cm), raggiungendo valori di 950 °C e 1070 °C per E.R.=0.3 e E.R.=0.5, rispettivamente. Lungo il letto di char le temperature diminuiscono a causa delle reazioni endotermiche di gassificazione. In questo caso la reazione di gassificazione con il vapore avviene in quanto il char reagisce con l'acqua presente nei gas di pirolisi che attraversano il reattore. Si misura infatti una diminuzione della quantità di acqua in uscita dal processo pari al 12 % e una maggiore concentrazione di idrogeno nei gas in uscita con questa configurazione rispetto a quella registrata con il gassificatore up-draft (Tabella 10).

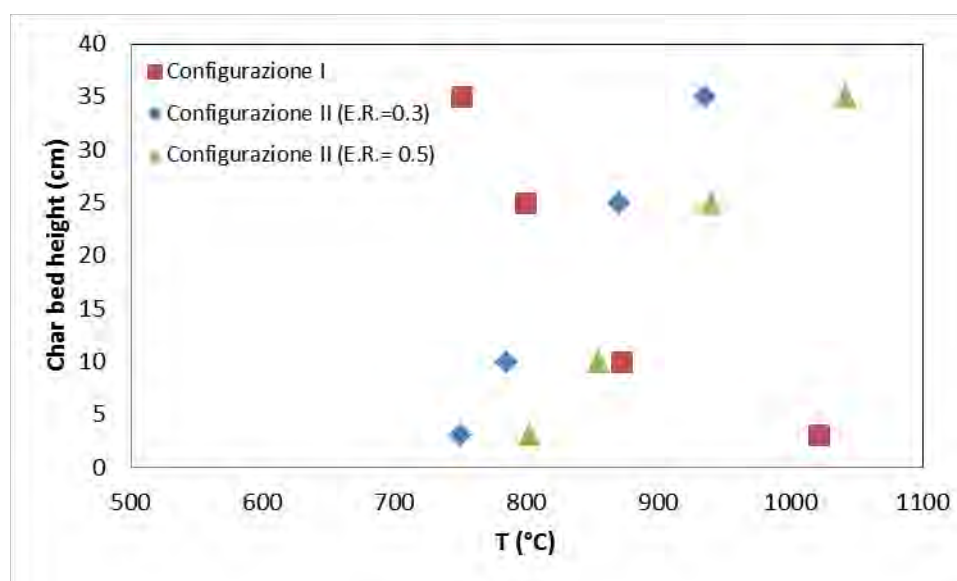


Figura 11: Profili di temperatura nel reattore di gassificazione.

In Tabella 10 è riportata la composizione dei gas in uscita per le tre prove effettuate e la percentuale di tar raccolta alla fine del processo. In tutti e tre i casi si ottiene un gas composto per il 90 % da monossido di carbonio e idrogeno. Come già detto, la percentuale d'idrogeno è maggiore quando la seconda configurazione viene utilizzata a causa della reazione di gassificazione con vapore. Con la prima configurazione, con il reattore funzionante come gassificatore up-draft, si ottiene un gas di buona qualità con una percentuale di tar in uscita molto bassa. Questo set-up permette infatti di ovviare al principale problema dei gassificatori up-draft che presentano una elevata percentuale di tar in uscita con il syngas. I gas di pirolisi nei tradizionali impianti di tipo up-draft escono dal reattore nel punto in cui la carica viene alimentata. La carica fresca in questo modo si riscalda a scapito della temperatura dei gas che escono a temperature comprese tra i 350-500 °C. Tali temperature sono troppo basse per un eventuale successivo stadio di reforming che quindi non risulterebbe efficiente come invece è nella configurazione utilizzata.

Tabella 10: Risultati dei prodotti ottenuti durante le prove di pirolisi e reforming.

% vol.	Configurazione 1	Configurazione 2 (E.R.=0.3)	Configurazione 2 (E.R.=0.5)
CO	47.4	42.8	45.3
CO ₂	25.5	20.6	22.3
CH ₄	2.0	4.8	2.6
H ₂	25.1	31.8	29.8
Rese di gas (l/g biomassa)	0.78	0.68	0.75
Tar(% in peso su g biomassa)	3.5	2.1	1.9

3.4 Conclusioni

Un impianto di gassificazione ad elevata efficienza deve poter produrre un syngas di buona qualità, cioè composto principalmente da monossido di carbonio e idrogeno e con una bassa concentrazione di inquinanti come il tar, con un bilancio energetico positivo, rendendo il processo il più possibile autotermico. Per raggiungere tali obiettivi è stato sviluppato e testato un impianto di gassificazione innovativo che si basa sulle tecnologie di gassificazione più comunemente utilizzate quali quelle dei reattori up-draft e down-draft. Per ovviare ai problemi più comuni di queste tecnologie tradizionali, quali impossibilità di rendere il processo autotermico e elevata concentrazione di tar con il syngas in uscita, il reattore di gassificazione è stato diviso in due stadi, uno stadio di pirolisi e uno di gassificazione del char. La particolare configurazione del reattore di pirolisi permette un primo stadio di abbattimento del tar. I gas di pirolisi vengono infatti fatti passare attraverso un letto di char prima di passare nel reattore di reforming catalitico del tar, così da ottenere una riduzione del carico di carbonio da trattare nel successivo reattore di reforming, ottenendo una riduzione del 40 % del contenuto di tar nel gas.

Sono stati sviluppati dei catalizzatori a base di Nickel, Cobalto e Cerio supportati su Al₂O₃ per il reforming del tar. L'aggiunta di Cerio e Cobalto ha permesso di aumentare notevolmente la resistenza del catalizzatore alla deposizione di coke e quindi la sua durata. Con questo sistema si ottiene un abbattimento del tar del 90 % che corrisponde ad una percentuale di tar contenuto nel syngas del 2 % in peso. Inoltre aumenta la percentuale di idrogeno nei gas essendo in presenza di questi catalizzatori e nelle condizioni operative adottate favorito il processo di steam reforming.

Le prestazioni del reattore di gassificazione sono state valutate in due diverse configurazioni, una di tipo up-draft e una di tipo down-draft. Con entrambe le configurazioni si riesce a rendere il processo autotermico e si ottiene un syngas di elevata qualità, costituito da oltre l'70 % da CO e H₂.

3.5 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. Milne, T.A.; Evans, R.J.; Biomass Gasifier Tars: Their Nature, Formation, and Conversion. National Renewable Energy Laboratory, 1998.
3. Houben, M.P.; Analysis of tar removal in a partial oxidation burner. 2004.
4. Fidalgo, B.; Zubizarreta, L.; Bermúdez, J. M.; Arenillas, A.; Menéndez, J. A.; Synthesis of carbon-supported nickel catalysts for the dry reforming of CH₄. *Fuel Processing Technology*, 2010. Vol. 91 (7), pp. 765-769.
5. De Caprariis, B.; De Filippis, P.; Petruccio, A.; Scarsella, M.; Verdone, N.; Purificazione del syngas mediante processi catalitici. *Ricerca Sistema Elettrico*, 2013.
6. Yun-liang Zhang, Y.; Luo, Y.; Wu, W.; Zhao, S.; Long, Y.; Heterogeneous cracking reaction of tar over biomass char, using naphthalene as model biomass tar. *Energy and Fuels*, 2014. Vol. 28, pp. 3129-3137.
7. Widayatno, W.B.; Guan, G.; Rizkiana, J.; Hao, X.; Wang, Z.; Samart, C.; Abudula, A.; Steam reforming of tar derived from *Fallopia Japonica* stem over its own chars prepared at different conditions. *Fuel*, 2014. Vol. 132, pp. 204-210.
8. Laobuthee, A.; Veranitisagul, C.; Wattanathana, W.; Koonsaeng, N.; Laosiripojana, N.; Activity of Fe supported by Ce_{1-x}Sm_xO_{2-δ} derived from metal complex decomposition toward the steam reforming of toluene as biomass tar model compound. *Renewable Energy*. 2015, Vol. 74, pp. 133-138.
9. Dulger Irtem, S.; Parparita, E.; Vasile, C.; Uddin, M.A.; Yanik, J.; Steam reforming of tar derived from walnut shell and almond shell gasification on red mud and iron-ceria catalysts. *Energy and Fuels*. 2014, Vol. 28, pp. 3808-3813.
10. Ashok, J.; Kawi, S.; Nickel-Iron alloy supported over iron-Alumina catalysts for steam reforming of biomass tar model compound. *Catalyst*. 2014, Vol. 4, pp. 289-301.
11. Djinovi, P.; Batista, J.; Pintar, A.; Efficient catalytic abatement of greenhouse gases: Methane reforming with CO₂ using a novel and thermally stable Rh-CeO₂ catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012. Vol. 37, pp. 2699-2707.
12. Chen, W.; Zhao, G.; Xue, Q.; Chen, L.; Lu Y.; High carbon-resistance Ni/CeAlO₃-Al₂O₃ catalyst for CH₄/CO₂ reforming. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2013, Vol. 136, pp. 260-268.
13. Foo, S.Y.; Cheng, C.K.; Nguyen, T.; Adesina, A.A.; Kinetic study of methane CO₂ reforming on Co-Ni/Al₂O₃ and Ce-Co-Ni/Al₂O₃ catalysts. *Catalysis Today*. 2011, Vol. 164, pp. 221-226.
14. Luisetto, I.; Tuti, S.; Di Bartolomeo, E.; Co and Ni supported on CeO₂ as selective bimetallic catalyst for dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012, Vol. 37, pp. 15992-15999.
15. Wang, L.; Li, D.L.; Koike, M.; Watanabe, H.; Xu, Y.; Nakagawa, Y.; Tomishige, K.; Catalytic performance and characterization of Ni-Co catalysts for the steam reforming of biomass tar to synthesis gas. *Fuel*. 2013, Vol. 112, pp. 654-661.

3.6 Curricula

Paolo De Filippis

Paolo de Filippis ha conseguito la Laurea con lode in Ingegneria Chimica presso l'Università di Roma "La Sapienza" nel 1988. Dal 1991 al 2000 è stato ricercatore universitario presso la Facoltà di Ingegneria dell'Università di Roma "La Sapienza" afferendo al dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente dal 2000 professore associato di Ingegneria Chimica (SSD ING-IND/27).

L'attività di ricerca, svolta in parte anche presso istituti di ricerca internazionali ha riguardato per lo più processi per la produzione di gas di sintesi ed idrogeno attraverso gassificazione con ossigeno/aria e vapore, processi di pirolisi e reforming con vapore di carbone, biomasse e rifiuti sia urbani che di natura industriale. Altre tematiche di ricerca sviluppate hanno riguardato problematiche connesse con l'utilizzo di residui pesanti petroliferi, processi di ossidazione con acqua ossigenata.

Nell'ambito della sua attività lavorativa ha svolto numerose collaborazioni e consulenze per società petrolifere, istituti di ricerca nazionali e internazionali e società di ingegneria.

Gli aspetti più applicativi dell'attività scientifica e di ricerca, spesso sviluppati in collaborazione con istituti di ricerca e gruppi industriali nazionali e internazionali sono testimoniati dagli oltre 10 brevetti sia nazionali che internazionali la maggioranza dei quali sviluppati in collaborazione con aziende pubbliche o private.

E' autore di oltre 100 pubblicazioni molte delle quali su riviste internazionali..

Nicola verdone

Nicola Verdone si è laureato con lode in Ingegneria Chimica presso l'Università di Roma "La Sapienza" nel 1984. Dal 1985 al 1992 ha prestato servizio presso diverse aziende attive nel campo dell'industria della raffinazione e della produzione di energia, con responsabilità di controllo e ottimizzazione delle unità di processo di raffineria (Raffineria di Roma SpA), di definizione delle specifiche tecniche degli impianti di trattamento dei fumi di combustione (Enel) e di gestione e controllo strategico del settore energia (ENI).

Nel 1992 è entrato nel ruolo dei ricercatori universitari presso la Facoltà di Ingegneria dell'Università di Roma "La Sapienza" afferendo al dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente e dal 2006 è professore associato di Ingegneria Chimica (SSD ING-IND/25).

È autore di più di 60 pubblicazioni e brevetti nei settori della ricerca riguardanti principalmente la termovalorizzazione dei rifiuti solidi (meccanismi cinetici di formazione di diossine e furani, ottimizzazione del recupero di energia e sviluppo di processi innovativi per il trattamento degli effluenti gassosi) e, negli ultimi anni, la produzione di idrogeno e syngas mediante pirolisi, gassificazione e processi di reforming.

Marco Scarsella

Ha conseguito la laurea in Chimica nel 1987 presso l'Università di Roma "La Sapienza". Sempre presso la medesima Università ha conseguito il dottorato di ricerca in Scienze Chimiche nel 1991 e la laurea in Scienze Naturali nel 2008.

Dal 1992 al 1995 ha svolto attività di ricerca presso il Dipartimento in qualità di borsista.

Dal 1995 al 1996 ha usufruito di una borsa di post dottorato presso l'INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, Division Physico-Chimie Appliquée et Analyse, Rueil Malmaison, France, svolgendo una ricerca sul tema: "Characterization of the Macrostructure of Asphaltenes in Hydrocarbon Solutions, in Crude Oil and in Its Heavy Ends by Small Angle X-ray and Neutron Scattering"

Dal Novembre 1996 è ricercatore universitario e svolge la sua attività presso il Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente dell'Università di Roma "La Sapienza".

E' stato docente dei corsi di Chimica Organica e Chimica Industriale Organica per il corso di laurea in Ingegneria Chimica, Catalisi Industriale per il corso di laurea specialistica in Ingegneria Chimica e Chimica dell'Ambiente Marino per il corso di laurea magistrale in Scienze del Mare.

L'attività scientifica è per lo più riferibile al miglioramento della qualità di prodotti petroliferi al fine di aumentarne l'ecocompatibilità, al trattamento e recupero di residui industriali, a trattamenti alternativi di desolforazione di frazioni petrolifere e alla produzione ecosostenibile di carburanti mediante l'utilizzo di biomasse. In tale ambito sono stati perseguiti obiettivi sia riguardanti la ricerca di base che applicativa, anche usufruendo di contratti di ricerca e collaborazioni con aziende private del settore.

E' autore di oltre 70 tra articoli, brevetti e atti di congresso.

Benedetta de Caprariis

Da gennaio 2013 è titolare di un assegno di ricerca in "Sperimentazione e modellizzazione di processi di combustione e gassificazione di combustibili solidi" presso l'Università di Roma "Sapienza". A Febbraio 2013 ha conseguito il titolo di Dottore di Ricerca in Ingegneria dell'Ambiente e della Sicurezza (XXV ciclo) presso l'Università di Roma "Sapienza" con tesi dal titolo "Combustion and gasification of solid fuels". A Luglio 2009 si è laureata in Ingegneria Chimica dei Processi dell'Ambiente e della Sicurezza presso l'Università di Roma "Sapienza" con votazione 110/110, titolo della tesi: "Analisi di un processo di ossi-combustione di carbone in condizioni flameless". Svolge attività di ricerca principalmente su produzione di bio-combustibili da biomasse.

4 ALLEGATO 2 SINTESI E SPERIMENTAZIONE DI MATERIALI INNOVATIVI PER IL TRATTAMENTO E CONVERSIONE DEL SYNGAS PER LA PRODUZIONE DI SNG



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI CAGLIARI
DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE E GEOLOGICHE

SINTESI E SPERIMENTAZIONE DI MATERIALI INNOVATIVI PER IL TRATTAMENTO E
CONVERSIONE DEL SYNGAS PER LA PRODUZIONE DI SNG

M.G. Cutrufello, I. Ferino, R. Monaci, E. Rombi

Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche, Università di Cagliari

Settembre 2014

Indice

4	ALLEGATO 2 SINTESI E SPERIMENTAZIONE DI MATERIALI INNOVATIVI PER IL TRATTAMENTO E CONVERSIONE DEL SYNGAS PER LA PRODUZIONE DI SNG.....	37
	SOMMARIO.....	40
	INTRODUZIONE.....	41
4.1	DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	41
4.1.1	<i>Preparazione dei catalizzatori</i>	41
4.1.2	<i>Caratterizzazione</i>	42
4.1.3	<i>Risultati catalitici</i>	48
4.2	CONCLUSIONI	52
4.3	RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	53
4.4	COMPETENZE TECNICO-SCIENTIFICHE DEL GRUPPO DI LAVORO	53

Sommario

Due classi di ossidi nanostrutturati, il primo costituito da NiO puro e da campioni NiO-CeO₂ (denominati NiCe) ed il secondo costituito da campioni NiO-Fe₂O₃ (denominati NiFe) sono stati sintetizzati mediante una procedura non convenzionale, denominata “hard template”, utilizzando come template “hard” la silice mesostrutturata SBA-15. Sono stati inoltre sintetizzati due campioni NiO-Al₂O₃ (denominati NiAl), depositando il nichel per impregnazione su γ -allumina commerciale. I campioni sono stati caratterizzati in relazione alla loro composizione chimica, struttura, tessitura e caratteristiche ossido-riducenti tramite spettroscopia di emissione al plasma ad accoppiamento induttivo (ICP-AES), diffrazione di raggi X (XRD), adsorbimento fisico di N₂ e riduzione a temperatura programmata con idrogeno (H₂-TPR). L'attività catalitica di tutti i campioni preparati è stata testata nella reazione di idrogenazione di CO₂ a CH₄, condotta a pressione atmosferica e alla temperatura di 300 °C, con un rapporto molare H₂/CO = 4. I catalizzatori della serie NiO-CeO₂ sono risultati essere materiali mesoporosi nanostrutturati, repliche negative della silice utilizzata come template, e hanno mostrato di possedere valori di area superficiale apprezzabilmente superiori a quelli di materiali analoghi ottenuti mediante procedure di sintesi convenzionali. I catalizzatori della serie NiO-Fe₂O₃ sono invece risultati essere materiali mesoporosi più disordinati, con valori di area superficiale significativamente più basse rispetto alla serie precedente.

I risultati catalitici hanno messo in evidenza le elevate prestazioni dei catalizzatori della serie NiCe, che hanno mostrato una conversione di CO₂ $\geq$ 60 mol% per tutta la durata della prova, per contenuti di Ni intorno al 20 % in peso (corrispondenti a valori del rapporto molare Ni/Ce vicini all'unità). Tali valori di conversione sono risultati molto maggiori di quelli ottenuti sui catalizzatori del sistema convenzionale NiAl. La sostituzione della ceria con l'ossido di ferro ha influenzato negativamente l'attività catalitica; sui campioni della serie NiFe è stato infatti osservato un marcato fenomeno di disattivazione, dovuto alla formazione di residui carboniosi superficiali.

Introduzione

La produzione di gas naturale sintetico (SNG) dal syngas, costituito da una miscela di CO, CO₂ e H₂ proveniente dalla gassificazione del carbone o delle biomasse, è un processo ben noto. Lo sviluppo di un catalizzatore efficiente per la reazione di metanazione riveste comunque una notevole importanza [1], in quanto il catalizzatore deve soddisfare requisiti stringenti, quali alta attività a bassa temperatura (circa 300 °C) e alta stabilità ad alta temperatura (circa 600 °C) [2]. Sebbene la reazione di metanazione sia stata studiata su un gran numero di sistemi catalitici, i catalizzatori a base di nichel-allumina sono ancora oggi i più impiegati data la loro elevata attività catalitica, alta selettività verso il metano e prezzo relativamente basso. Tuttavia è noto che i catalizzatori convenzionali a base di nichel si disattivano velocemente a causa del fenomeno della sinterizzazione causato dalla elevata esotermicità della reazione di metanazione [3-5]. I catalizzatori a base di rutenio sono risultati essere i più attivi nella reazione di metanazione, ma le risorse limitate e il costo elevato di questo metallo ne impediscono la commercializzazione su larga scala [6]. Per cercare di superare questo inconveniente sono stati provati vari sistemi a base di nichel-allumina con l'aggiunta di piccole quantità di un secondo metallo come Fe, Co, Ce, La e Cu [7-9]. Di recente sono stati studiati sistemi a base di ossidi di Ni e Fe supportati su γ -allumina, anche dopati con MgO [10]. Inoltre, sistemi a base di Ni supportato su ossidi misti ceria/zirconia sono risultati dei buoni candidati per la reazione di metanazione di CO₂ [11].

I catalizzatori utilizzati nell'ambito di questa ricerca sono stati sintetizzati con una tecnica non convenzionale, il metodo Hard Template (HT). Tale metodo è stato utilizzato per la sintesi di nuovi materiali nanostrutturati a base di ossidi misti NiCe e NiFe e per la sintesi degli ossidi metallici puri NiO, CeO₂ e Fe₂O₃. Sono stati inoltre preparati due campioni a base di nichel su allumina, depositando il Ni per impregnazione su γ -Al₂O₃ commerciale, al fine di confrontare l'attività catalitica dei nuovi sistemi con quella di un catalizzatore convenzionalmente utilizzato per la reazione di metanazione.

I campioni sono stati caratterizzati in relazione alla loro composizione chimica, struttura, tessitura e caratteristiche ossido-riducenti tramite spettroscopia di emissione al plasma ad accoppiamento induttivo (ICP-AES), diffrazione di raggi X (XRD), adsorbimento fisico di N₂ e riduzione a temperatura programmata con idrogeno (H₂-TPR). Le loro prestazioni sono state studiate nella reazione di idrogenazione di CO₂ a CH₄, condotta a pressione atmosferica in un reattore continuo a letto fisso, alla temperatura di 300 °C, con un rapporto molare H₂/CO = 4.

4.1 Descrizione delle attività svolte e risultati

4.1.1 Preparazione dei catalizzatori

I campioni sono stati sintetizzati mediante il metodo Hard Template (HT), che consente di ottenere, mediante un meccanismo di "direct-nanocasting", una replica negativa relativamente precisa dell'agente templante che viene utilizzato [12-15]. Tale procedura per l'ottenimento di materiali non silicei nanostrutturati coinvolge tre stadi principali, come esemplificato nello schema di Fig. 1: i), sintesi del templante; ii), step di riempimento del sistema poroso con i precursori degli ossidi desiderati, che include anche la conversione del precursore a solido; e iii), rimozione del templante. Il materiale ottenuto presenta aree specifiche elevate ed una struttura mesoporosa ordinata, generalmente non conseguibili con le procedure di preparazione convenzionali.

Sono stati preparati, con il metodo HT, materiali nanostrutturati costituiti da ossidi misti NiO-CeO₂ e NiO-Fe₂O₃ e gli ossidi metallici puri NiO, CeO₂ e Fe₂O₃. Nel caso del sistema NiO-CeO₂, oltre ai catalizzatori precedentemente testati nella reazione di metanazione del CO e oltre all'ossido di nichel puro, sono stati preparati nuovi campioni allo scopo di estendere l'intervallo di concentrazione della fase attiva e ottenere

quantità nominali di Ni comprese tra 1 e 35 % in peso. Nel caso del sistema $\text{NiO-Fe}_2\text{O}_3$, i campioni sono stati invece preparati con percentuali nominali di Ni comprese tra 10 e 45 % in peso. Sono stati inoltre preparati due campioni a base di nichel su allumina (con percentuali in peso nominali di nichel del 17 e del 35 %), depositando il Ni per impregnazione su $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ commerciale (CONDEA), al fine di confrontare l'attività catalitica dei nuovi sistemi con quella di un catalizzatore convenzionalmente utilizzato per le reazioni di metanazione. I catalizzatori sono stati denominati rispettivamente $\text{NiCe}(x)$, $\text{NiFe}(x)$ e $\text{NiAl}(x)$, dove x indica la percentuale in peso di nichel determinata mediante ICP.

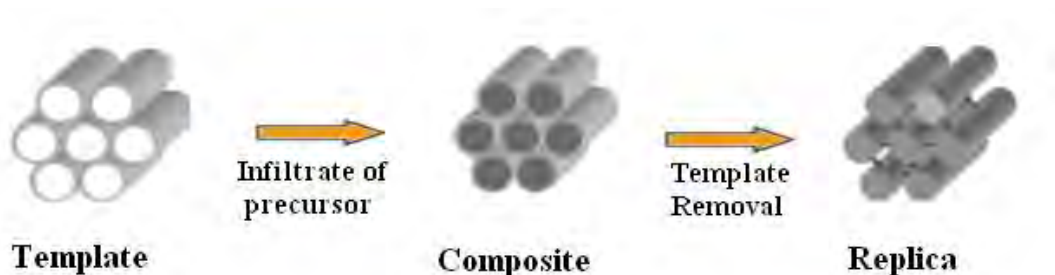


Figura 1. Rappresentazione schematica della procedura di sintesi HT.

4.1.2 Caratterizzazione

Le caratteristiche di tessitura dei campioni sono state determinate mediante adsorbimento fisico di N_2 a -196°C . I risultati sono riassunti nella Tabella 1 e mostrati rispettivamente nelle Fig. 2, 3 e 4 per i catalizzatori $\text{NiCe}(32.7)$, $\text{NiFe}(36.8)$ e $\text{NiAl}(36.7)$, contenenti quantità di nichel confrontabili e scelti come campioni rappresentativi dei tre sistemi preparati.

I catalizzatori della serie $\text{NiCe}(x)$ presentano isoterme di adsorbimento fisico di N_2 di tipo IV (Fig. 2), indicative di materiali mesoporosi, ma con forme irregolari del ciclo di isteresi. Le curve di distribuzione delle dimensioni dei pori (Fig. 2, inset) appaiono irregolari e slargate, anche se si può osservare un contributo a circa 3.8 nm, compatibile con il diametro delle pareti dell'SBA-15 e indicativo della formazione di una replica negativa dell'agente templante. Una possibile spiegazione del parziale insuccesso della tecnica è che, durante il processo di lisciviazione del templante, possa essersi verificato un parziale collasso della struttura; tale ipotesi sembra essere confermata dalle immagini TEM del campione $\text{NiCe}(24.1)$ (Fig. 5), dove si possono osservare delle zone in cui la disposizione delle particelle tipo "rod-like" è parzialmente disordinata.

Anche i catalizzatori della serie $\text{NiFe}(x)$ risultano essere materiali mesoporosi (isoterma di adsorbimento fisico di N_2 di tipo IV), con un ciclo di isteresi che si manifesta in un intervallo di pressioni relative abbastanza ampio e spostato verso valori elevati. Tale risultato indica la presenza di mesopori larghi, come confermato dalla curva di distribuzione del diametro dei pori (Fig. 3, inset), che si presenta allargata e centrata a circa 10 nm, una dimensione non compatibile con il diametro delle pareti dell'SBA-15, ad indicare la formazione di un materiale non rispondente alla completa formazione di una replica dell'SBA-15. Le analisi TEM relative ai campioni di questa serie sono in fase di svolgimento.

Per quanto riguarda il nichel depositato sull'allumina commerciale ($S_{\text{BET}} = 188 \text{ m}^2/\text{g}$), i due campioni preparati mostrano entrambi un'isoterma di tipo IV e una curva di distribuzione delle dimensioni dei pori stretta e centrata a circa 8 nm. In confronto con il supporto, i valori di area superficiale dei campioni $\text{NiAl}(13.5)$ e $\text{NiAl}(36.7)$ diminuiscono all'aumentare del contenuto di Ni, rispettivamente del 22% e del 35%. E' interessante osservare che i valori di area superficiale dei sistemi $\text{NiCe}(x)$, compresi tra 117 e $176 \text{ m}^2/\text{g}$ (Tabella 1), sono piuttosto elevati, circa doppi rispetto a quelli riportati in [11] per campioni a base di Ni

depositato su ceria-zirconia mediante tecniche convenzionali e confrontabili con quelli ottenuti nel presente lavoro e con quelli riportati in [2,10] per sistemi Ni-allumina. I campioni della serie NiFe(x) mostrano invece valori di S_{BET} significativamente più bassi, intorno a 40-50 m²/g.

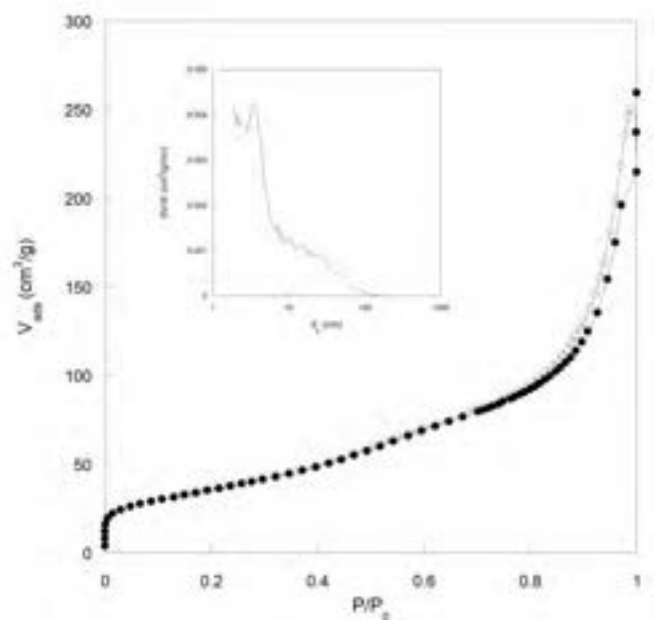


Figura 2. Isotherma di adsorbimento/desorbimento fisico di N₂ e curva di distribuzione delle dimensioni dei pori (inset) per il catalizzatore NiCe(32.7).

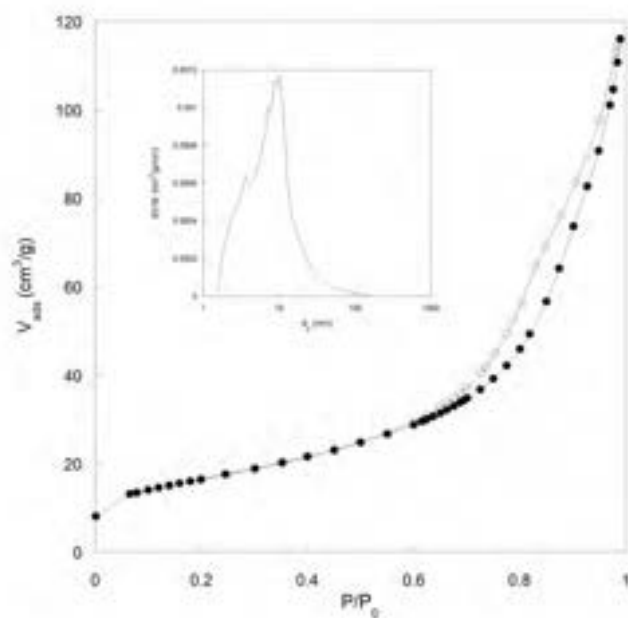


Figura 3. Isotherma di adsorbimento/desorbimento fisico di N₂ e curva di distribuzione delle dimensioni dei pori (inset) per il catalizzatore NiFe(36.8).

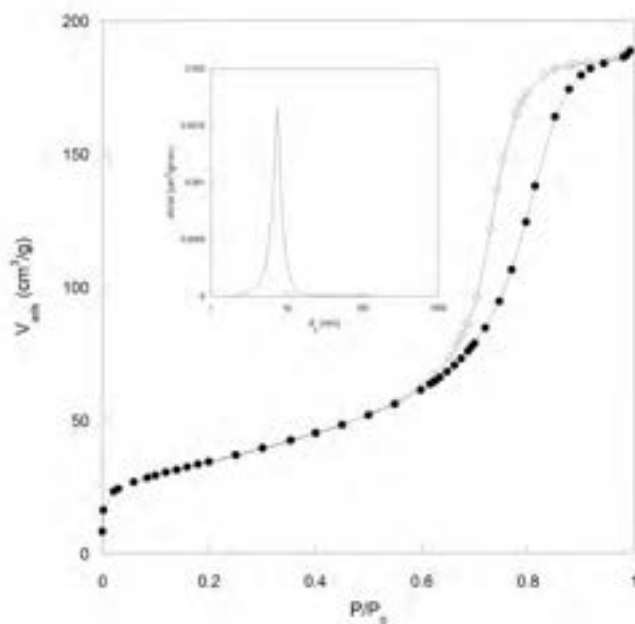


Figura 4. Isoterma di adsorbimento/desorbimento fisico di N₂ e curva di distribuzione delle dimensioni dei pori (inset) per il catalizzatore NiAl(36.7).

Tabella 1. Proprietà di tessitura dei catalizzatori sintetizzati.

Campioni	Rapporto molare Ni/Me	S_{BET} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)
NiO	-	83	0.27
CeO ₂	-	107	0.30
Fe ₂ O ₃	-	37	0.17
NiCe(0.8)	0.02	117	0.25
NiCe(4.3)	0.13	145	0.29
NiCe(11.8)	0.43	176	0.41
NiCe(20.8)	0.83	149	0.45
NiCe(24.1)	1.02	142	0.33
NiCe(32.7)	1.66	130	0.30
NiFe(16.6)	0.29	50	0.16
NiFe(36.8)	0.94	59	0.18
NiFe(55.2)	2.52	36	0.12
NiAl(13.5) ^a	-	147	0.37
NiAl(36.7) ^a	-	123	0.29

^a Deposizione del Ni mediante impregnazione su γ -allumina commerciale (CONDEA, $S_{\text{BET}} = 188 \text{ m}^2/\text{g}$)

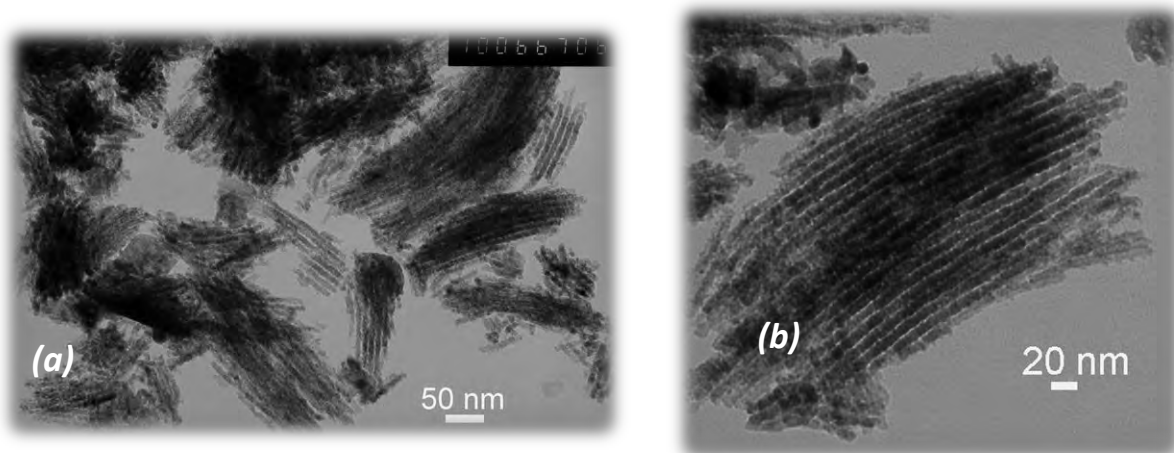


Figura 5. Immagini TEM del catalizzatore NiCe(24.1).

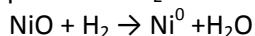
Le caratteristiche strutturali dei catalizzatori preparati sono state determinate mediante analisi XRD. I risultati ottenuti sono riassunti nella Tabella 2, in cui si riportano la natura delle fasi presenti e le dimensioni delle particelle determinate mediante la formula di Scherrer. Per i campioni NiCe(0.8), NiCe(4.3), NiFe(16.6) e NiAl(13.5) le analisi XRD sono in fase di esecuzione.

Tabella 2. Proprietà strutturali dei catalizzatori.

Campione	Fase	Dimensioni cristalli (nm)
NiO HT	NiO	18
CeO ₂ HT	CeO ₂	n.d.
NiCe(0.8)	-	-
NiCe(4.3)	-	-
NiCe(11.8)	NiO ; CeO ₂	n.d ; 5
NiCe(20.8)	NiO ; CeO ₂	14 ; 5
NiCe(24.1)	NiO ; CeO ₂	16 ; 5
NiCe(32.7)	NiO ; CeO ₂	16 ; 5
NiFe(16.6)	-	-
NiFe(36.8)	γ -Fe ₂ O ₃ , NiO	22 ; 16
NiFe(55.2)	γ -Fe ₂ O ₃ , NiO	16 ; 18
NiAl(13.5)	-	-
NiAl(36.7)	NiO, γ -Al ₂ O ₃ (NiAl ₂ O ₄)	19; n.d n.d.

La riducibilità superficiale di tutti i campioni è stata studiata mediante TPR con H₂. I profili di riduzione ottenuti per i sistemi NiCe(x), NiFe(x) e NiAl(x) sono riportati rispettivamente nelle Fig. 6, 7 e 8.

I profili TPR riportati in Figura 6 per i campioni del sistema NiCe(x) mostrano due contributi principali, il primo a bassa T, nell'intervallo tra circa 200 e 370 °C, ed il secondo ad alta T, con massimi compresi tra circa 475 e 500 °C. Nel caso del campione NiCe(0.8), nel profilo TPR appare un solo picco piuttosto allargato, con un massimo a circa 420 °C. Secondo quanto riportato in letteratura, il contributo a bassa T può essere attribuito alla riduzione di specie ossigeno adsorbite [17] e/o alla riduzione di NiO in clusters [18], mentre il picco ad alta T può essere assegnato alla riduzione di NiO cristallino [18]. E' interessante notare che le percentuali di riduzione, α , calcolate dalla quantità di H₂ consumata secondo la reazione:



sono risultate superiori al 100% (eccetto che per NiCe(32.7), per cui $\alpha = 96\%$), indicando che la presenza del nichel promuove la riduzione della ceria, ragionevolmente a causa di fenomeni di spill-over dell'H₂ in presenza del nichel metallico. Per il sistema NiCe(x), in base ai profili TPR e in base ai precedenti risultati di attività catalitica nella reazione di metanazione del CO, si è scelto di effettuare la procedura di riduzione pre-reazione per 1 h alla temperatura di 400°C.

L'interpretazione dei profili TPR dei campioni della serie NiFe(x) (Fig. 7) è complicata dalla presenza di picchi molto larghi e mal risolti. E' comunque possibile individuare due regioni di T, la prima compresa tra 400 e 570 °C e la seconda compresa tra 600 e 900 °C. E' ragionevole attribuire il contributo nel primo range di T alla riduzione del nichel e alla contemporanea riduzione della maghemite a magnetite, mentre l'ulteriore riduzione della magnetite a FeO e/o Fe⁰ è responsabile del contributo a T > 600 °C. Dal confronto con i profili di riduzione degli ossidi puri (Fig. 7, inset), si può notare che la riducibilità dei due componenti Ni ed Fe sia mutuamente influenzata: il ferro rende il nichel più difficilmente riducibile, mentre il nichel favorisce la riducibilità del ferro. Per il sistema NiFe(x), in base ai risultati delle analisi TPR, è stato scelto di effettuare la procedura di riduzione pre-reazione per 1 h alla temperatura di 500°C, allo scopo di trasformare l'ossido di Ni a nichel metallico, limitando la riduzione dell'ossido di Fe e FeO e/o Fe⁰, noti come specie attive nella reazione di Fischer-Tropsch.

I profili TPR relativi ai campioni NiAl(x) sono riportati nella Fig. 8. Il campione con il contenuto di Ni più basso mostra un unico picco molto allargato, con un massimo centrato a 573 °C ed una spalla evidente alla temperatura di 760 °C. Nel caso del campione contenente il 36.7% di nichel, oltre al contributo ad alta T, è presente un secondo picco centrato a 340 °C. I risultati ottenuti possono essere interpretati in accordo con quanto riportato in letteratura [10] per sistemi analoghi: il picco a bassa T (presente soltanto nel campione più concentrato) è attribuibile alla riduzione di specie NiO che interagiscono solo debolmente con il supporto, mentre quello centrato a circa 550 °C può essere assegnato alla riduzione di specie NiO che hanno un'interazione più forte con l'allumina; infine, la spalla a T > 700 °C è attribuibile alla riduzione di specie in cui il Ni si trova nella fase stabile di alluminato NiAl₂O₄. Per i campioni NiAl(x), il trattamento di riduzione pre-catalisi è stato condotto a 400 °C per 1 h in flusso di H₂. Nel caso del campione NiAl (36.7), la riduzione è stata effettuata anche a 600 °C.

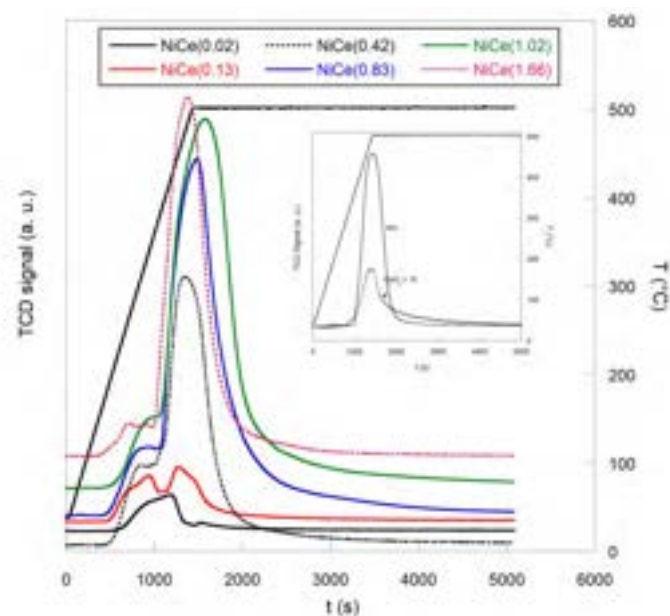


Figura 6. Profili TPR dei catalizzatori della serie NiCe(x) e degli ossidi puri NiO e CeO₂ (inset). Condizioni di analisi: campione, 0.05 g; H₂(5%vol. in N₂), 30 mL/min; T_i = 40 °C, 20 °C/min fino a T_f = 500 °C, isoterma a T_f per 1 h.

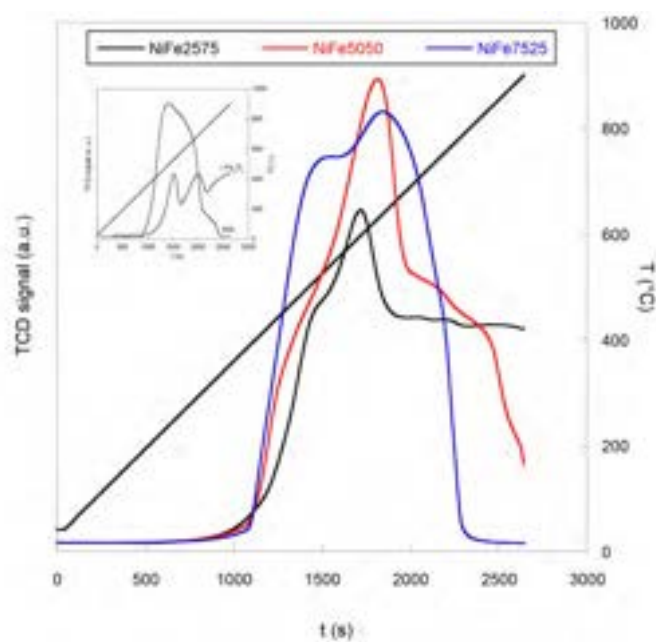


Figura 7. Profili TPR dei catalizzatori della serie NiFe(x) e degli ossidi puri γ-Fe₂O₃ e CeO₂ (inset). Condizioni di analisi: campione, 0.05 g; H₂(5%vol. in N₂), 30 mL/min; T_i = 40 °C, 20 °C/min fino a T_f = 900 °C.

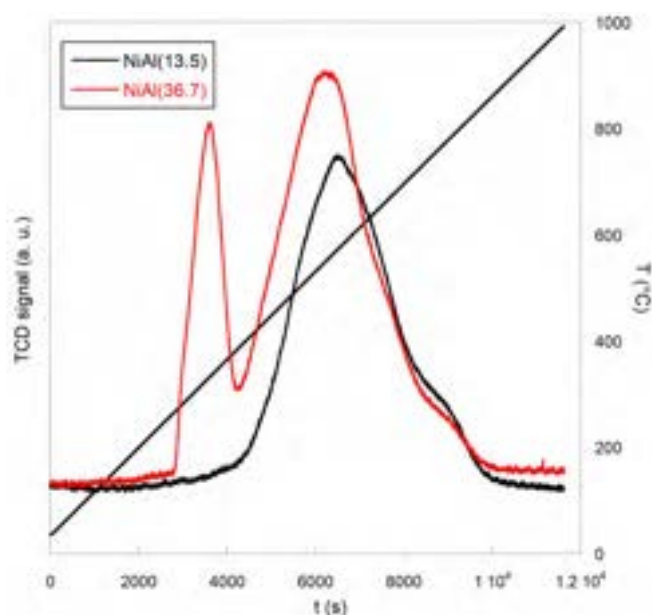


Figura 8. Profili TPR dei catalizzatori della serie NiFe(x) e degli ossidi puri γ -Fe₂O₃ e CeO₂ (inset). Condizioni di analisi: campione, 0.05 g; H₂(5%vol. in N₂), 30 mL/min); T_i = 40 °C, 5 °C/min fino a T_f = 1000 °C [10].

4.1.3 Risultati catalitici

La reazione di metanazione di CO₂ ($\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$) è stata condotta a pressione atmosferica in un reattore continuo a letto fisso, collegato in linea con un GC per la determinazione quantitativa della composizione della miscela di reazione. Le condizioni operative utilizzate sono le seguenti: T_R = 300 °C; ctz: 0.05 g; flusso totale = 60 mL/min; t-o-s = 6 h; composizione miscela di alimentazione (moli %): H₂ = 47.6; CO₂ = 11.0; N₂ = 41.4; rapporto molare H₂/CO = 4.3; GHSV = 72000 mL/h/g_{ctz}. Prima della reazione, i catalizzatori sono stati sottoposti ad un trattamento di riduzione in atmosfera di idrogeno per 1 h, a 400, 500 o 600 °C, a seconda della natura del campione. Le temperature di riduzione sono state scelte in base ai risultati TPR.

I risultati catalitici per i campioni della serie NiCe(x) e dell'ossido di nichel puro sono mostrati nella Fig. 9, in termini di conversione di CO₂ in funzione del contenuto di nichel. Tutti i catalizzatori hanno mostrato valori di conversione stabili nel range di t.o.s. investigato (6 h). Per quanto riguarda la selettività a CH₄, questa è sempre risultata > 98 mol%. I prodotti indesiderati, quali CO ed etano, quest'ultimo derivante da reazioni tipo Fischer-Tropsch, sono stati osservati soltanto in tracce nella miscela di reazione. È interessante osservare che la conversione aumenta all'aumentare del contenuto di nichel fino ad un massimo, in corrispondenza del campione NiCe(24.1), corrispondente ad un rapporto molare Ni:Ce $\cong$ 1, e poi diminuisce. Come atteso, il campione NiCe(0,02) è praticamente inattivo, in accordo con la bassissima quantità di nichel; ciò conferma che anche l'ossido di cerio puro non è in grado di catalizzare la reazione di metanazione. L'andamento osservato in Fig. 9 potrebbe essere correlato (i) all'aumento delle dimensioni delle particelle di Ni⁰ (formate nel processo di riduzione pre-catalisi) e/o (ii) ad una minore percentuale di riduzione del Ni, all'aumentare della sua concentrazione sul catalizzatore. Inoltre è anche possibile che, in accordo con quanto riportato in [11] per sistemi a base di Ni su ceria-zirconia, la presenza della ceria influenzi positivamente la velocità della reazione promuovendo l'attivazione di CO₂.

Le analisi XRD, effettuate sui campioni NiCe(24.1), NiCe(32.7) e NiO puro dopo reazione (Fig. 10), hanno messo in evidenza la contemporanea presenza di Ni⁰ e NiO. È interessante notare che, diversamente dall'NiO puro, per i due catalizzatori NiCe(24.1) e NiCe(32.7), i riflessi della fase ossidata sono molto deboli. Ciò può essere dovuto sia alla minore quantità iniziale di specie NiO riducibili rispetto all'ossido puro, sia ad una riduzione pressoché completa di queste ultime (come suggerito dai risultati TPR). Le dimensioni delle particelle di Ni⁰, calcolate mediante la formula di Scherrer, sono risultate rispettivamente pari a 11, 15 e

17 nm per i campioni NiCe(24.1), NiCe(32.7) e NiO puro. In base ai risultati XRD, la diminuzione di attività catalitica osservata con l'aumento del contenuto di Ni dal 24.1 al 32.7 % in peso sembra dipendere dall'aumento delle dimensioni delle particelle di nichel metallico. L'ulteriore diminuzione di attività osservata sul campione NiO puro sembrerebbe invece prevalentemente legata ad una minore concentrazione di specie Ni^0 e/o alla presenza di un diverso meccanismo di reazione, essendo la dimensione delle particelle metalliche confrontabile per i due campioni NiCe(32.7) e NiO. Le analisi XRD per gli altri catalizzatori della serie sono in corso di svolgimento.

E' opportuno osservare che i valori di conversione di CO_2 , per i campioni della serie NiCe(x) con contenuti di Ni compresi tra 11.8 e 32.7 %wt, sono confrontabili o superiori a quelli riportati in [11] per catalizzatori a base di Ni supportato su ceria-zirconia, ottenuti alla stessa temperatura di reazione (300 °C), ma con valori di GHSV di circa 1/3 rispetto a quello utilizzato nel presente lavoro.

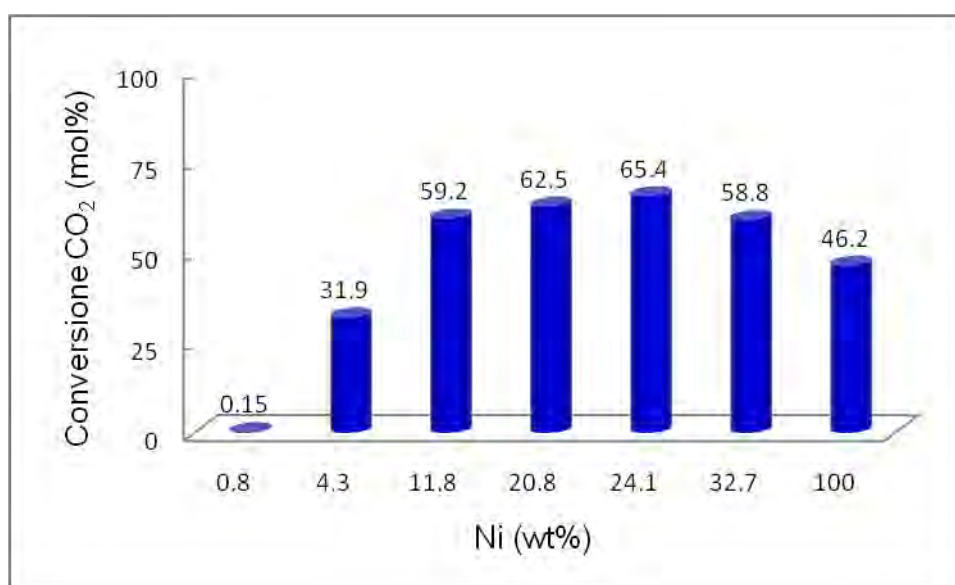


Figura 9. Conversione di CO_2 in funzione del contenuto di Ni per NiO e per i campioni della serie NiCe(x).
Condizioni operative: $T_R = 300\text{ °C}$; $H_2:CO_2 = 4.3\text{ mol/mol}$; $m_{ctz.} = 0.05\text{ g}$; $GHSV = 72000\text{ mL h}^{-1}\text{g}^{-1}$.

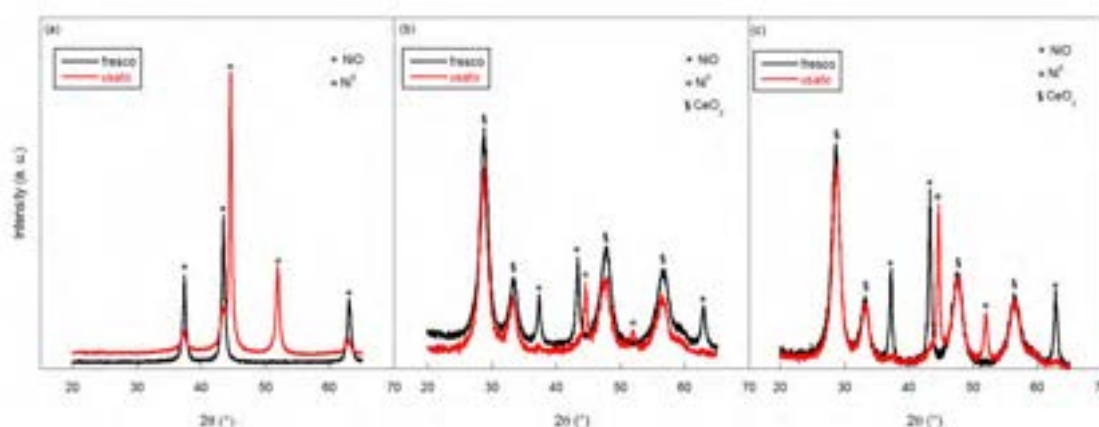


Figura 10. pattern di diffrazione dei catalizzatori NiO (a), NiCe(24.1) (b) e NiCe(32.7) (c).

Per quanto riguarda i catalizzatori del sistema NiFe(x), nessuno dei campioni ha mostrato risultati catalitici interessanti. La conversione di CO_2 è risultata < 1% dopo la prima ora di reazione. Per spiegare il motivo di

tale comportamento, sul campione NiFe(55.2) la miscela di reazione è stata analizzata dopo 10 min dall'inizio della reazione; si è osservato che, malgrado l'elevato valore di conversione di CO₂ (83 %), il metano era presente solo in tracce. Questo risultato può essere spiegato con la formazione di prodotti carboniosi, che comportano la conseguente veloce disattivazione del catalizzatore. Per confermare tale ipotesi, sul campione NiFe(55.2) sono state effettuate le analisi BET e XRD dopo la reazione di metanazione. Il campione dopo reazione possiede un'area superficiale < 10 m²/g ed un volume poroso pari 0.04 cm³/g, rispetto ai valori di 36 m²/g e 0.12 cm³/g del campione fresco. Il pattern XRD dopo catalisi (Fig.11) mostra i riflessi di una fase carboniosa, indicando che la diminuzione di area superficiale è dovuta al deposito di materiale carbonioso sulla superficie, con conseguente occlusione dei pori.

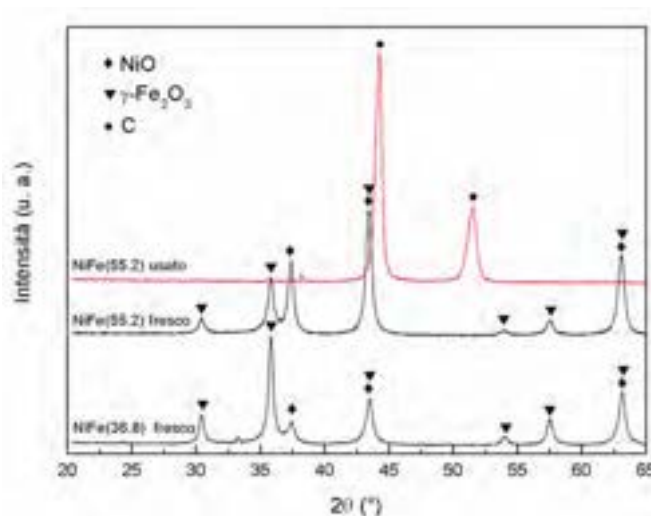
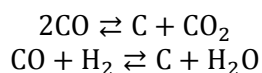


Figura 11. Pattern XRD dei campioni NiFe(36.8) e NiFe(55.2), fresco e dopo reazione.

La presenza dell'ossido di ferro nel campione peggiora le proprietà catalitiche dell'NiO, che da solo è invece in grado di dare metanazione con conversioni di circa 45 mol%. E' ragionevole supporre che la principale reazione, nel caso dei sistemi NiFe(x), sia quella parassita di formazione del carbone secondo le reazioni sotto riportate:



in cui il CO potrebbe formarsi per dissociazione di CO₂ e la sua successiva conversione in prodotti carboniosi potrebbe verificarsi sui siti FeO o Fe⁰ del catalizzatore.

Per il sistema NiAl(x), la conversione di CO₂ è stabile nel range di t.o.s. investigato ed aumenta all'aumentare del carico di Ni. I valori di conversione osservati sono però sensibilmente inferiori a quelli dei sistemi NiCe(x) con carichi di metallo confrontabili (Fig. 12). Allo scopo di verificare se l'attività catalitica più bassa dei due campioni NiAl potesse derivare da una scarsa quantità di Ni ridotto a 400 °C, la procedura di pre-riduzione è stata condotta a 600 °C sul campione NiAl(36.7), in accordo con la letteratura [19]. I risultati hanno mostrato una marcata diminuzione dell'attività catalitica, con conversioni della CO₂ di circa la metà rispetto al campione ridotto a 400 °C, molto probabilmente a causa di una maggiore sinterizzazione delle particelle di Ni per effetto della elevata temperatura di riduzione.

Il peggiore comportamento catalitico del sistema NiAl(x) rispetto a quello NiCe(x), può essere spiegato dalla diversa dimensione delle particelle di nichel metallico. Dai risultati XRD del campione NiAl(36.7) dopo reazione (Fig. 13) è stato possibile stimare le dimensioni delle particelle di Ni⁰, che sono risultate di circa

46 nm. Confrontando questo valore con quello dei campioni NiCe(32.7) (16 nm), emerge chiaramente che le particelle di Ni^0 sono notevolmente più grandi nel caso del nichel supportato su allumina. Questo risultato mette in evidenza la maggiore capacità della ceria di stabilizzare la fase Ni^0 derivante dalla riduzione dell' NiO .

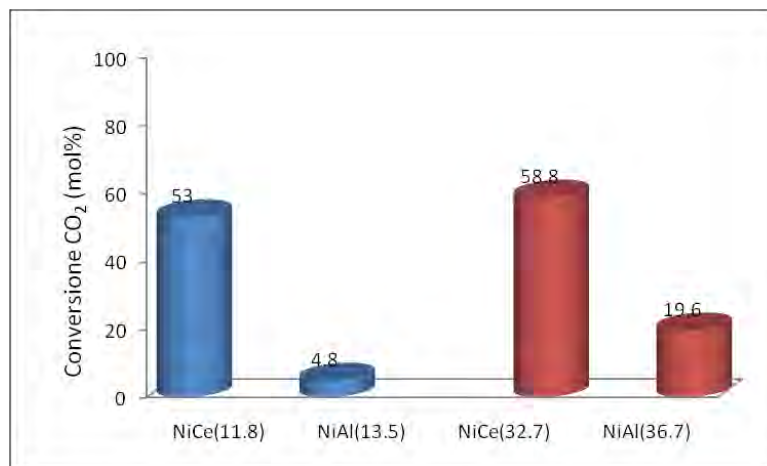


Figura 12. Conversione di CO_2 per i campioni della serie NiCe(x) e NiAl(x) con quantità di Ni confrontabili.

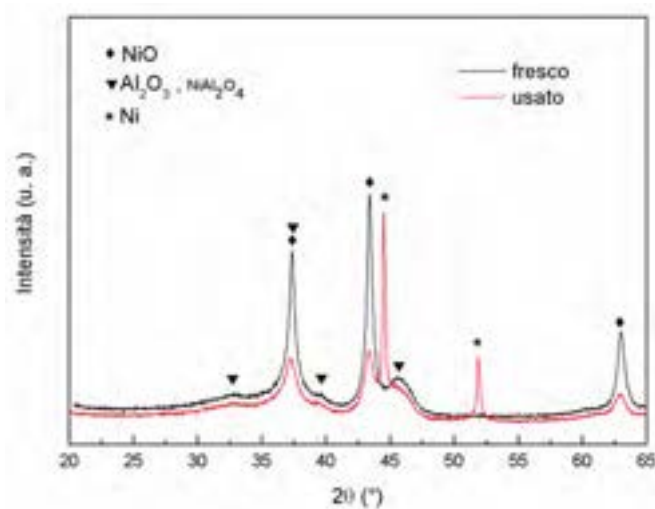


Figura 13. Pattern XRD del campione NiAl(36.7) prima e dopo reazione.

4.2 Conclusioni

La metodica di sintesi non convenzionale Hard Template ha permesso di ottenere ossidi misti NiCe nanostrutturati, che sono risultati essere repliche negative della silice mesostrutturata SBA-15, utilizzata come agente templante. Tale metodo non è però risultato efficace nella preparazione dei catalizzatori della serie NiFe, che pur risultando nanomateriali mesoporosi, non presentano una struttura ordinata, caratteristica peculiare della replica.

I catalizzatori della classe NiCe(x) sono risultati essere i più attivi, con una conversione massima di CO₂ di 64 mol% per il campione NiCe(24.1). Tale valore è superiore rispetto a quelli riportati in letteratura per catalizzatori a base di Ni su ceria/zirconia, testati alla stessa temperatura di reazione ma con valori di velocità spaziale inferiori di circa tre volte rispetto a quello utilizzato in questo lavoro.

I valori di conversione osservati sui catalizzatori del sistema convenzionale NiAl(x) sono sensibilmente inferiori a quelli dei sistemi NiCe con quantità di Ni confrontabili; ciò è ragionevolmente dovuto alle elevate dimensioni delle particelle di Ni⁰ a causa della maggiore entità del fenomeno di sinterizzazione durante il processo di riduzione pre-catalisi. Questo risultato mette in evidenza la maggiore capacità della ceria di stabilizzare la fase Ni⁰ derivante dalla riduzione dell'NiO rispetto all'allumina.

I catalizzatori della serie NiFe(x) hanno invece mostrato una scarsa attività catalitica verso la reazione di metanazione, a causa delle reazioni parassite di formazione di residui carboniosi, che hanno determinato la completa disattivazione dei campioni dopo la prima ora di reazione.

In base ai dati catalitici ottenuti, sembra interessante proseguire il lavoro investigando il comportamento catalitico dei sistemi NiCe(x) in prove di durata e variando le condizioni operative, in termini di temperatura, velocità spaziale e rapporto molare H₂/CO₂. Si ritiene inoltre interessante proseguire nella preparazione di nuovi sistemi catalitici basati su ossidi misti NiCe, depositati su silici mesoporosi ordinate mediante la procedura "two solvents" anche in presenza di altri metalli quali ad esempio Rh, Pt, Cu, Co, La e Fe.

4.3 Riferimenti bibliografici

1. S. Hwang, J. Lee, U. Hong, J. Jung, D. Koh, H. Lim, C. Yun, I. Song, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18 (2012) 243-248.
2. A. Zhao, W. Ying, H. Zhang, H. Ma, D. Fang, *Catalysis Communications*, 17 (2012) 34-38.
3. K.O. Xavier, R. Sreekala, K. Rashid, K. Yusuff, B. Sen, *Catalysis Today*, 49 (1999) 17-21.
4. I. Czekaj, F. Ioviat, F. Raimondi, J. Wambach, S. Biollaz, A. Wokaun, *Applied Catalysis A : General*, 329 (2007) 68-78.
5. L. Huang, J. Xie, W. Chu, R. Chen, D. Chu, A. Hsu, *Catalysis Communications*, 10 (2009) 502-508.
6. X. Duan, G. Qian, X. Zhou, Z. Sui, D. Chen, W. Yaun, *Applied Catalysis B: Environmental*, 101 (2011) 189-196.
7. L. Znak, K. Stolecki, J. Zielinski, *Catalysis Today*, 101 (2005) 65-71.
8. J. Ledford, M. Houlla, A. Proctor, d. Hercules, L. Petrakis, *Journal of Physical Chemistry*, 93 (1989) 6770-6777.
9. R. Yang, X. Li, J. Wu, X. Zhang, Z. Zhang, *Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 17787-17794.
10. D. Hu, G. Gao, Y. Ping, L. Jia, P. Gunawan, Z. Zhong, G. Xu, F. Gu, F. Su, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51 (2012) 4875-4886.
11. P.A. Ussa Aldana, F. Ocampo, K. Kobl, B. Louis, F. Thibault-Starzyk, M. Daturi, P. Bazin, S. Thomas, A.C. Roger, *Catalysis Today*, 215 (2013) 201-207.
12. E. Rossinyol, J. Arbiol, F. Peiró, A. Cornet, J.R. Morante, B. Tian, T. Bo, D. Zhao, *Sensors and Actuators B*, 109 (2005) 57-63.
13. P. Djinoić, J. Batista, A. Pintar, *Catalysis Today*, 147S (2009) S19-S197.
14. P. Djinoić, J. Batista, J. Levec, A. Pintar, *Applied Catalysis A: General*, 364 (2009) 156-165.
15. W. Shen, X. Dong, Y. Zhu, H. Chen, J. Shi, *Microporous and Mesoporous Materials*, 85 (2005) 157-162.
16. S. Royer, D. Duprez, *ChemCatChem*, 3 (2011) 24-65.
17. N. Yisup, Y. Cao, W-L. Feng, W-L. Dai, K-N. Fan, *Catalysis Letters*, 99 (2005) 207-213.
18. L. Jalowiecki-Duhamel, A. Ponchel, C. Lamonier, A. D'Huysser, Y. Barbaux, *Langmuir* 17 (2001) 1511-1517.
19. S. Hwang, J. Lee, U.G. Hong, J. G. Seo, J. C. Jung, D. J. Koh, H. Lim, C. Byun, I. K. Song, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 17 (2011) 154-157.

4.4 Competenze tecnico-scientifiche del gruppo di lavoro

Il Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche dell'Università di Cagliari, ed in particolare i gruppi di ricerca "Chimica Industriale" e "Stato Solido e Materiali", hanno una pluriennale esperienza nello studio e nello sviluppo di sorbenti e materiali catalitici per la desolforazione e la trasformazione del syngas e ha già collaborato con ENEA-UTTEI-COMSO specificatamente, in qualità di partner co-beneficiario nell'ambito delle passate annualità del PAR della Ricerca di Sistema dimostrando elevata professionalità e consentendo il raggiungimento di risultati innovativi confermati anche da pubblicazioni e riconoscimenti a livello internazionale.

L'attività scientifica è indirizzata allo studio dei solidi (in particolare ossidi metallici, metalli supportati, supporti ad alta area superficiale) per applicazioni in diversi campi: catalisi, adsorbimento, magnetismo. Le competenze vanno dalla sintesi e caratterizzazione dei materiali al testing delle loro performance in applicazioni di potenziale interesse industriale. In relazione a progetti con ENEA, per quanto riguarda specifiche competenze nel campo della sintesi si possono citare quelle relative a: sintesi di ossidi metallici singoli o misti (tecniche: sol-gel, autocombustione, hard-template); sintesi di fasi attive ossidiche e/o metalliche con finate in materiali a base di silice mesostrutturata ad altissima area superficiale (tecniche:

incipiente bagnatura, two-solvents, fotodeposizione); funzionalizzazione (durante sintesi o post-sintesi) di materiali mesostrutturati con gruppi organici. Nel campo della caratterizzazione, le competenze maturate permettono lo studio delle proprietà di struttura, morfologia, tessitura, redox e acido-base dei materiali attraverso l'impiego di una varietà di tecniche: diffrazione di raggi X e spettroscopia IR, microscopia elettronica a trasmissione (anche ad altissima risoluzione) e a scansione, adsorbimento fisico di azoto e porosimetria a mercurio, tecniche a temperatura programmata (desorbimento di molecole sonda, riduzione e ossidazione), microcalorimetria di adsorbimento di molecole sonda. Lo studio delle prestazioni dei materiali per le diverse applicazioni è condotto impianti da laboratorio che impiegano reattori o adsorbitori a letto fisso. I campi di applicazione vanno dall'impiego di zuccheri da materie prime rinnovabili per l'ottenimento di combustibili e chemical commodities, ai processi di purificazione di syngas. In particolare si può citare la rimozione da correnti di idrogeno di CO (per via catalitica) e di H₂S (per adsorbimento), la produzione di CH₄ ed il sequestro della CO₂