



Ricerca di Sistema elettrico

Catalizzatori per l'upgrading del syngas nei processi di gassificazione delle biomasse con acqua in condizioni supercritiche

Massimo Migliori, Girolamo Giordano

CATALIZZATORI PER L'UPGRADING DEL SYNGAS NEI PROCESSI DI GASSIFICAZIONE DELLE BIOMASSE CON ACQUA IN CONDIZIONI SUPERCRITICHE

Massimo Migliori, Girolamo Giordano (Università della Calabria)

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: Sviluppo di sistemi per la produzione di energia elettrica da biomasse e l'upgrading dei biocombustibili

Obiettivo: Sviluppo dei sistemi di produzione di biocombustibili

Responsabile del Progetto: Vito Pignatelli, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Catalizzatori per l'upgrading del syngas nei processi di gassificazione delle biomasse con acqua in condizioni supercritiche"

Responsabile scientifico ENEA: Antonio Molino

Responsabile scientifico Università della Calabria: Massimo Migliori

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	7
2.1 ANALISI DELLA COMPOSIZIONE CHIMICA.....	7
2.2 ANALISI TERMICA.....	7
2.2.1 <i>Analisi prove TDA</i>	7
2.2.2 <i>Analisi Prove TGA</i>	9
2.3 MISURE DI POROSIMETRIA.....	11
2.3.1 <i>Isoterme di Assorbimento</i>	11
2.4 ANALISI POROSIMETRICA.....	12
3 CONCLUSIONI.....	13
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	14

Sommario

La presente relazione riporta i risultati della caratterizzazione di catalizzatori a base Co-Mo da utilizzare nel processo di gassificazione con acqua in condizioni supercritiche. Le prove sono state condotte con l'obiettivo di valutare le caratteristiche chimico fisiche dei catalizzatori prima del loro impiego e poi, successivamente al loro utilizzo nel processo. L'obiettivo è quello di parametrizzare la stabilità meccanica, la selettività e l'attività catalitica in funzione delle severe condizioni operative. Prove preliminari hanno mostrato una certa attività che indirizza verso la produzione di idrogeno con una veloce disattivazione dei sistemi dovuta essenzialmente alla formazione di residui solidi tipo Coke.

1 Introduzione

L'acqua è un mezzo molto promettente per reazioni chimiche su scala industriale perché è il suo uso non comporta danni ambientali. Naturalmente, in condizioni ambiente acqua non è un buon solvente per la maggior parte delle sostanze chimiche organiche mentre in condizione prossime al suo punto critico termodinamico ($T_c = 647,3 \text{ K}$, $P_c = 217.6 \text{ atm}$) offre una migliore solubilità di molti composti organici . Così, operando i processi di reazione chimica in acqua supercritica (SCW) si facilita l' uso di solventi ecocompatibili oltre ad altri potenziali vantaggi quali :

- fornire concentrazioni di gas reagenti (ad esempio, H_2 , O_2) superiori a quelli ottenibili in sistemi gas-liquido convenzionali;
- eliminando le limitazioni del trasporto inter- fase che esisterebbero in sistemi multi-fase che reagiscono (ad esempio , idrogenazione , ossidazione parziale) ;
- agevolare la separazione del prodotto perché la solubilità può essere modulata in funzione di pressione e temperatura nella regione critica ;
- consentire l'estrazione in situ di precursori del coke e quindi premettere un tempo più lungo di durata di catalizzatori nei processi che coinvolgono gli idrocarburi ;
- ottimizzare le proprietà del mezzo di reazione supercritica per una data reazione ;
- fornire diffusività superiori rispetto liquidi e migliore trasferimento del calore dai gas .

Naturalmente ci sono potenziali svantaggi pure, come ad esempio problemi di compatibilità dei materiali e le pressioni elevate necessarie per l'acqua supercritica .

A questo occorre accoppiare i vantaggi che deriverebbero dall'adozione di sistemi in catalisi eterogenea con l'obiettivo di promuovere selettivamente le reazioni di interesse. La scelta è resa più difficile dalla presenza di condizioni operative molto severe che rendono poco diffusa questa soluzione nella pratica industriale. Eppure lavori di letteratura [1] hanno dimostrato che in alcune reazioni ci sono significativi vantaggi nell'adizione di sistemi combinati SCW in catalisi eterogenea.

Idrogenazione – Deidrogenazione

Parsons et al. [2,3] hanno dimostrato che l'aggiunta di un catalizzatore PTO_2 può promuovere le reazioni di idrogenazione-deidrogenazione in SCW. È possibile deidrogenare il cicloesano attraverso due percorsi paralleli: deidrogenazione dell'anello e l'ossidazione del gruppo alcolico di cicloesano. Inoltre ha luogo anche l'aromatizzazione dell'anello cicloesano ottenendo anche benzene e fenolo tra i prodotti . Questi esperimenti hanno mostrato l'entità di deidrogenazione in SCW può essere controllata variando i catalizzatori ed il pH. Adschiri et al. [4] ha esaminato catalitica l'idrodesolforazione del dibenzotiofene in SCW su un tradizionale catalizzatore di hydrotreating NiMo / Al_2O_3 . Sorprendentemente sono state ottenute conversioni più elevate quando si utilizza CO o acido formico invece di H_2 nella miscela di reazione. Questo può essere spiegato dalla presenza della reazione di shift del gas d'acqua, che ha prodotto le specie chimiche che consentono di idrogenare dibenzotiofene in modo più efficace rispetto al gas H_2 . La rimozione di zolfo e metalli da frazioni di petrolio con idrotattamento in SCW è stato anche analizzato [5].

Ossidazione Parziale

La conversione del metano in composti ossigenati o idrocarburi superiori è stato un obiettivo perseguito con grande alacrità dalla comunità di ricerca chimica per diversi anni. L'ottenimento di rese elevate permette l'uso di vaste riserve di metano anche in località remote. E ' in questo contesto che l' ossidazione parziale catalitica del metano a metanolo in SCW è stata esaminata [6] ottenendo alte selettività a verso i composti ossigenati, ma solo a conversioni molto basse metano. A meno che i rendimenti metanolo non siano significativamente incrementati l'ossidazione parziale in SCW non sembra essere un percorso economicamente sostenibile per la conversione di metano a metanolo.

Ossidazione totale

L'ossidazione completa del carbonio organico da rifiuti in CO₂ è l'obiettivo che principalmente si potrebbe perseguire attraverso l'ossidazione in acqua supercritica (SCWO). Questa tecnologia fornisce un'alternativa ai metodi classici di trattamento dei rifiuti e delle acque reflue quali l'incenerimento e la wet-oxydation in aria. Questa tecnologia può essere annoverata tra le tecnologie pulite, perché si qualifica come un impianto di trattamento totale e può essere utilizzato per sistemi di riciclo e riutilizzo delle acque di processo. Il desiderio di ridurre la severità delle condizioni di trasformazione in SCWO e quindi migliorare le prospettive di sostenibilità economica ha motivato gran parte della ricerca recente in materia di catalisi eterogenea in processi di ossidazione in SCW. Il loro confronto di della reazione condotta in fase gas ed in fase SCW, relativamente all'ossidazione catalitica di 1,4-diclorobenzene su V₂O₅ [7] ha rivelato che la conversione di diclorobenzene in SCWO catalitica era inferiore a quella di ossidazione catalitica in fase gassosa, che ha portato i ricercatori a concludere che l'acqua inibisce la velocità di reazione. Tuttavia le rese e la selettività in CO₂ in presenza di catalizzatore ed in condizioni di SCWO erano molto più elevate di quelle in fase gassosa. Gli esperimenti hanno mostrato alcuna significativa differenza nella cinetica tra SCWO catalitica e convenzionale SCWO non catalitica.

Da ultimo si noti come pochi lavori sono presenti relativamente all'accoppiamento di catalizzatori in reazioni di Gassificazione in SCW. Questo tema rappresenta un interessante filone di ricerca in quanto c'è spazio per valutare l'utilizzo di catalizzatori che, sulla base delle condizioni operative, possano promuovere l'ottenimento selettivo di determinati prodotti (dall'idrogeno agli acidi carbossilici o alle aldeidi).

Questo report è incentrato sulle attività condotte, fino al 30 Settembre 2014, nell'ambito della ricerca all'ottenimento di informazioni circa l'analisi di catalizzatori da utilizzare nel processo di gassificazione in acqua supercritica. Tale aspetto non è molto coperto dalla letteratura e, in tal senso, risulta utile una analisi preliminare dei catalizzatori e la conduzione di prove spot che possono meglio indirizzare gli sviluppi dell'attività.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

Due differenti tipi di catalizzatori per hydrotreating sono stati caratterizzati completamente dal punto di vista chimico e Fisico. L'obiettivo è quello di costruire uno standard di riferimento rispetto al quale paragonare gli stessi catalizzatori al termine del ciclo di reazione in SCWG con lo scopo di valutare l'effetto delle drastiche condizioni operative sulle proprietà meccaniche e chimico fisiche dei substrati. Questo consentirà di valutare l'effettiva applicabilità di tali catalizzatori, la loro attività, selettività e durabilità.

2.1 Analisi della composizione chimica

Le analisi chimiche dei campioni vengono effettuate per valutare il contenuto di Ni e Mo nella matrice solida. Le analisi vengono effettuate mediante ICP-MS (Spettrometria di massa al plasma accoppiato induttivamente). Questa tecnica consente di determinare con precisione il quantitativo di elementi che compongono il substrato.

Tabella 1. Analisi chimica elementare dei due campioni

Elemento	Campione 1	Campione 2
Ni [$\mu\text{g}/\text{mg}$]	38,4	0,300
Mo [$\mu\text{g}/\text{mg}$]	18,4	20,9
Al [$\mu\text{g}/\text{mg}$]	325	235

Entrambi i catalizzatori sono supportati su Allumina ed il tenore di molibdeno è molto simile. Lo stesso non può dirsi per il nichel che risulta molto più presente (circa 15 volte) nel campione 1 rispetto al campione 2.

2.2 Analisi Termica

Mediante quest'analisi è possibile studiare gli effetti termici (eso/endo-termici) che i catalizzatori esibiscono al variare della temperatura. Questo è possibile attraverso tecniche di differential thermal analysis (DTA) ovvero misurando la differenza tra la temperatura misurata sul campione in esame e quella di un riferimento che risulta pari alla temperatura impostata nel forno con una rampa controllata. Mediante la thermal gravimetric analysis (TGA) è possibile, invece, stimare la perdita di peso del campione al variare della temperatura. Le prove sono state effettuate sia in atmosfera inerte (Azoto) che in Aria in maniera da evidenziare eventuali effetti ossidativi (Es. Combustioni) riscaldando il campione da 25 °C a 850 °C imponendo una rampa di 5 °C.

In merito all'analisi DTA si noti come picchi con concavità verso l'alto siano indicativi di fenomeni endotermici mentre picchi con concavità verso il basso si riferiscono a fenomeni esotermici. Per quanto riguarda, invece, l'analisi TGA la perdita di peso registrata per temperature inferiori ai 250 °C è da attribuire quasi con assoluta certezza all'acqua adsorbita sul materiale.

2.2.1 Analisi prove TDA

Le figure 1 e 2 mostrano i risultati dell'analisi DTA in azoto riferita ai campioni 1 e 2 rispettivamente. Nel caso del campione 1 è visibile un picco endotermico che ha il massimo intorno ai 100 °C e termina la propria efficacia intorno ai 250 °C. Tale picco è da attribuirsi all'umidità contenuta nel campione che viene desorbita intorno a quelle temperature. Un comportamento simile si è osservato per il campione 2 Inoltre, al di sopra di tale temperatura, entrambi i campioni mostrano un comportamento inerte fino a circa 750 °C.

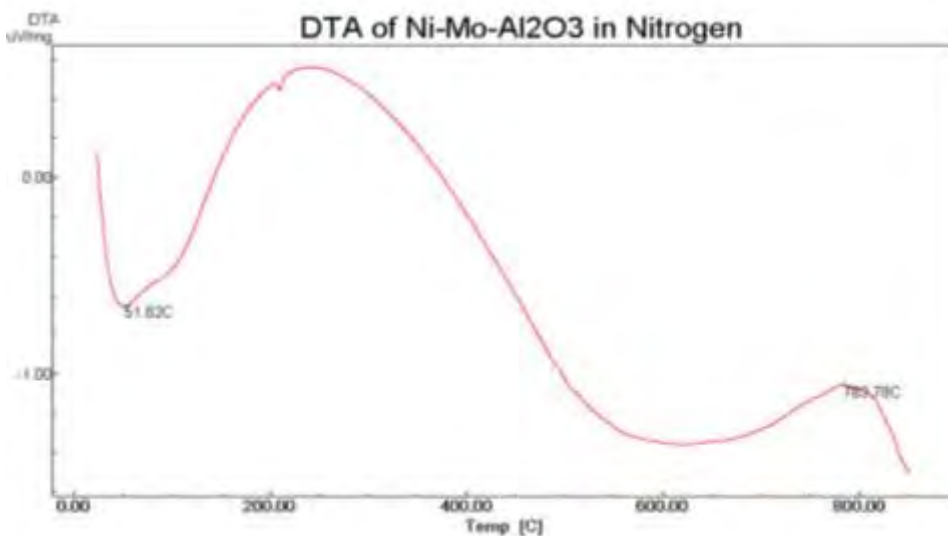


Figura 1. Analisi DTA Campione 1 in Azoto

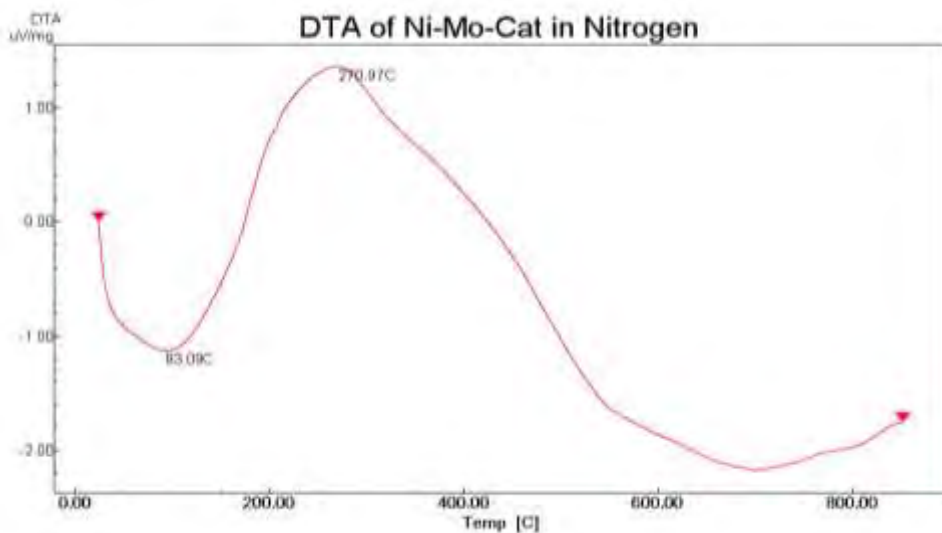


Figura 2. Analisi DTA Campione 2 in Azoto

Le stesse considerazioni possono essere fatte quando si analizzano (Figure 3 e 4) gli andamenti delle TDA condotte in Aria. Anche in questo caso il comportamento è analogo per i due catalizzatori investigati

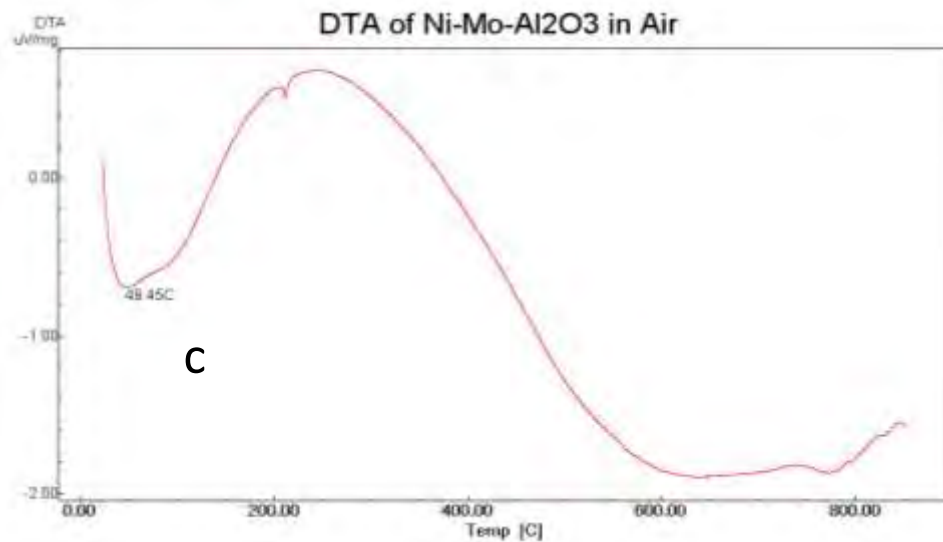


Figura 3. Analisi DTA Campione 1 in Aria

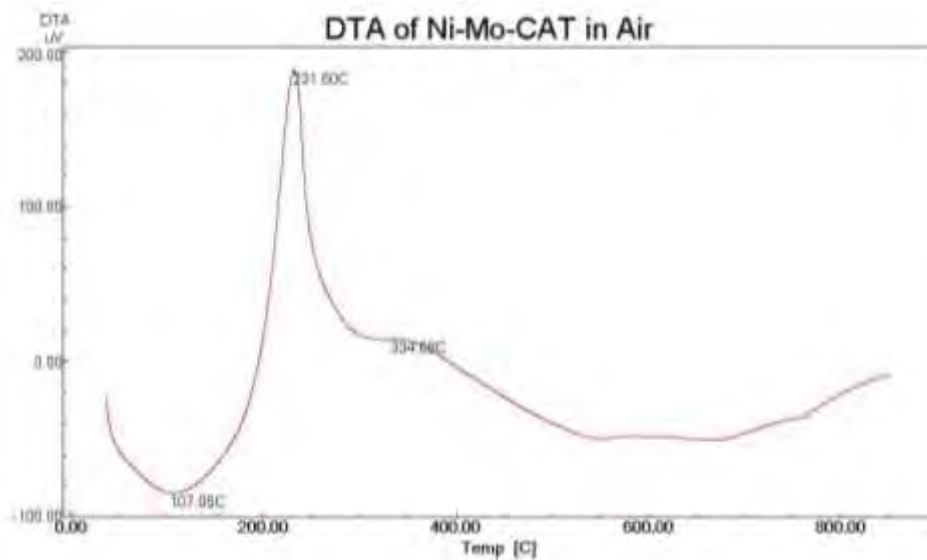


Figura 4. Analisi DTA Campione 2 in Aria

2.2.2 Analisi Prove TGA

LE figure 5 e 6 riportano le prove TGA per i due campioni che evidenziano la perdita di peso relativa all'acqua adsorbita nei campioni che risulta rispettivamente pari al 5,7% e 8,4% nei campioni 1 e 2. I valori sono assolutamente coerenti quando le prove sono, invece condotte in aria (Figure 7 e 8).

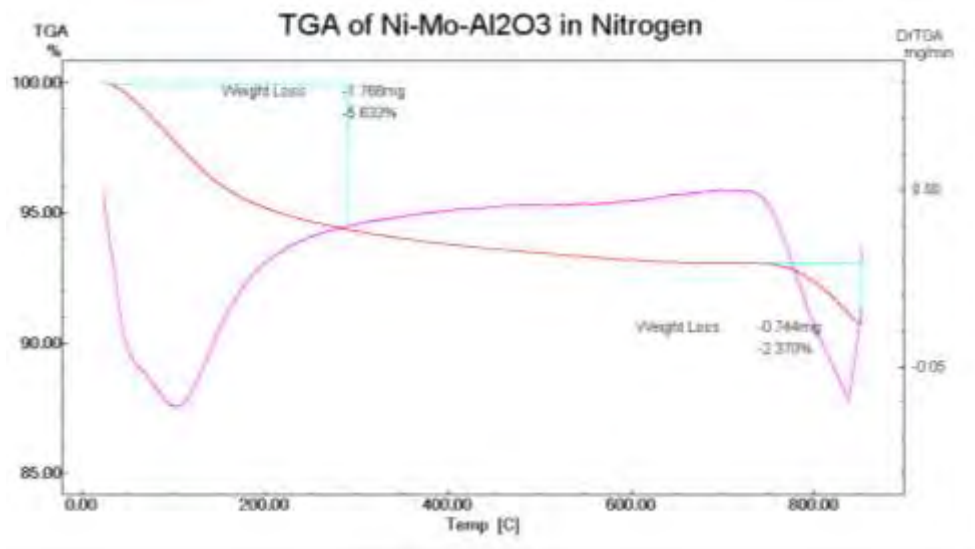


Figura 5. Analisi TGA Campione 1 in Azoto

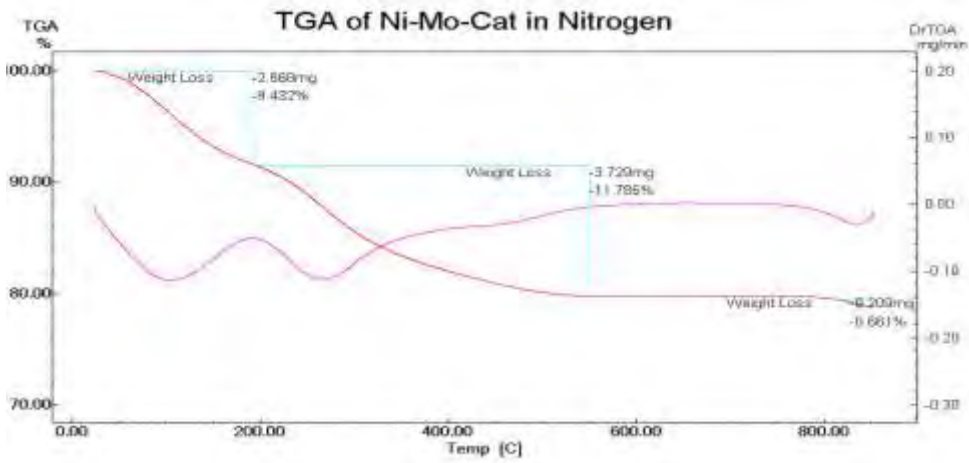


Figura 6. Analisi TGA Campione 2 in Azoto

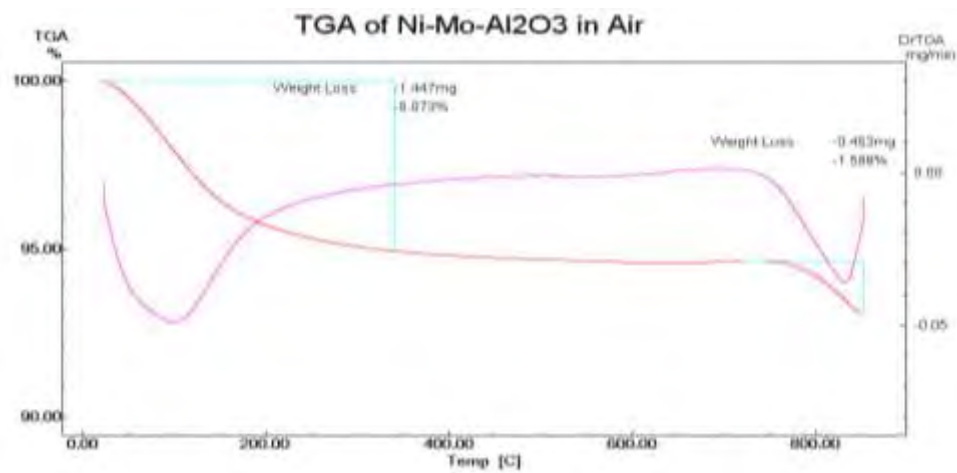


Figura 7. Analisi TGA Campione 1 in Aria

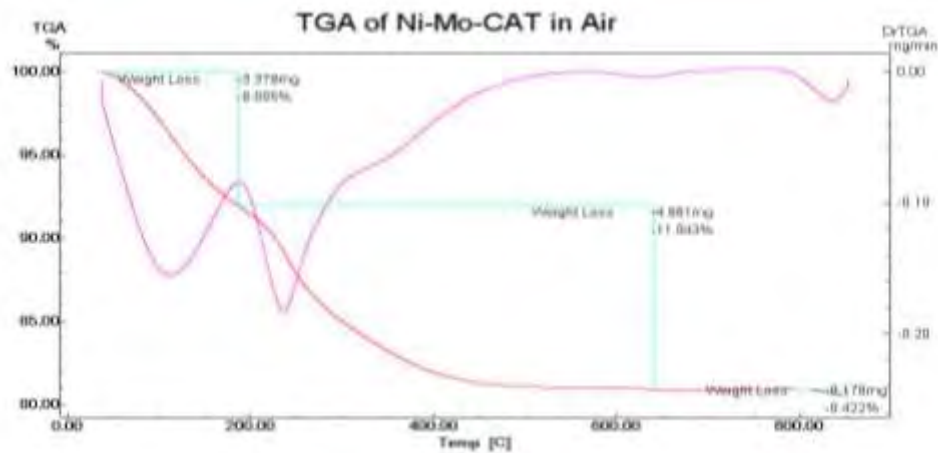


Figura 8. Analisi TGA Campione 2 in Aria

2.3 Misure di Porosimetria

Mediante quest'analisi (effettuata utilizzando l'adsorbimento dell'azoto sul materiale a 77 K) è possibile stimare l'area specifica superficiale del campione mediante analisi B.E.T e il volume dei micropori mediante il metodo t-plot e la diametro medio dei pori mediante il metodo BJH. Inoltre il diametro medio dei pori può essere anche determinato.

2.3.1 Isotherme di Assorbimento

La Figura 8 mostra il confronto delle isoterme di adsorbimento dei 2 campioni ottenute riportando il volume di gas adsorbito contro la pressione relativa di gas. Dall'analisi si possono trarre due principali conclusioni:

- La forma delle isoterme è per entrambi i campioni di tipo IV, classico di materiali mesoporosi;
- Il campione 1 mostra una capacità adsorbente maggiore del campione 2, segno di un maggiore volume di pori;

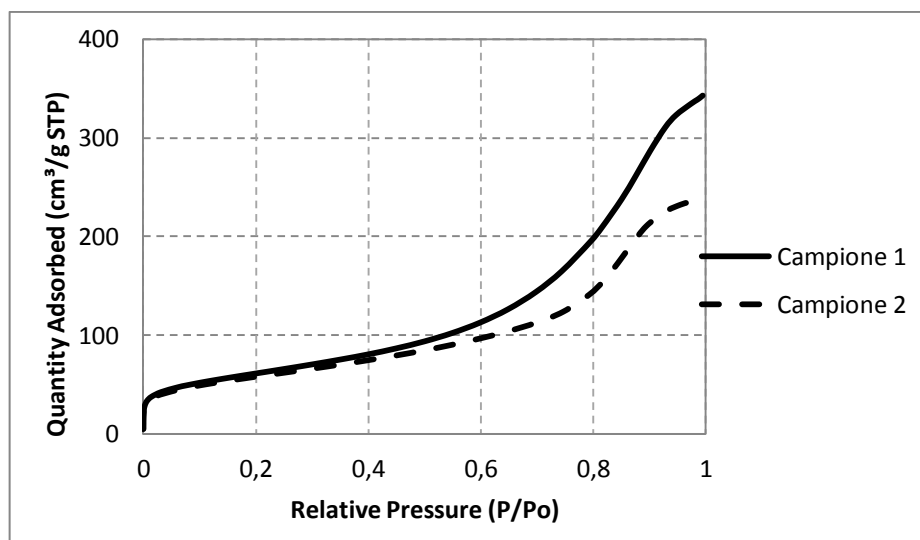


Figura 9. Confronto isoterme di adsorbimento

2.4 Analisi porosimetrica

La Tabella 2 riporta i risultati dell'analisi porosimetrica per entrambi i campioni.

Tabella 2. Analisi Porosimetrica

Prosimetria per il campione 1	
Surface specific area B.E.T [m^2/g]	222
ExternalSurface specific area t-plot [m^2/g]	213
t-plot micropores volume [cm^3/g]	0,0019
BJH – Adsorption average pore diameter [\AA]	64,12
Prosimetria per il campione 2	
Surface specific area B.E.T [m^2/g]	210
ExternalSurface specific area t-plot [m^2/g]	196
t-plot micropores volume [cm^3/g]	0,0038
BJH – Adsorption average pore diameter [\AA]	70,74

Dai risultati si può notare come le aree specifiche superficiali B.E.T dei due campioni siano molto simili, mentre differisce sensibilmente il volume dei micropori stimato con il metodo t-plot. I risultati ottenuti sono in linea con quanto riportato in letteratura [8].

3 Conclusioni

Il lavoro svolto si è focalizzato sull'analisi di catalizzatori da utilizzare nel processo di gassificazione di biomasse con l'obiettivo di orientare meglio la distribuzione dei prodotti, sfruttando al massimo le caratteristiche di flessibilità di un processo che, in base alle condizioni operative, può produrre dall'idrogeno sino a composti più pesanti (aldeidi, acidi carbossilici) comunque di interesse per fini energetici e per industria della chimica verde. Non ci sono molti lavori che hanno mostrato l'applicazione della catalisi eterogenea in SCWG anche se l'interesse rimane molto alto principalmente per via della possibilità di aumentare la resa in idrogeno. Nello specifico, quindi, si sono analizzate le caratteristiche chimico fisiche di due catalizzatori Ni-Mo su base Allumina (di classica derivazione di hydrotreating) da utilizzare nella sperimentazione di SCWG di biomasse. Le prove di caratterizzazione, oltre all'analisi chimica, hanno riguardato le misure di TDA-TGA che hanno evidenziato una buona stabilità di entrambi i campioni fino a 750 °C e l'assenza di fenomeni chimici ad eccezione del desorbimento dell'acqua presente che si esaurisce a 250 °C. Anche le prove di porosimetria hanno evidenziato un comportamento simile di entrambi i materiali con sostanziali differenze solo nella microporosità.

Prove preliminari condotte utilizzando questi catalizzatori in SCWG, seppure in condizioni di processo non ottimizzate, hanno evidenziato un modesto aumento della frazione gassosa (a vantaggio del tenore in idrogeno) cui fa da contraltare una significativa formazione di deposito carbonioso che deprime rapidamente l'efficacia dei catalizzatore.

4 Riferimenti bibliografici

1. P. E. Savage, , Heterogeneous catalysis in supercritical water. *Catalysis Today* 62 (2000) 167–173.
2. R.C. Crittendon, E.J. Parsons, *Organometallics* 13 (1994) 2587.
3. M.L. Myrick, J. Kolis, E. Parsons, K. Chike, M. Lovelace, W. Scrivens, R. Holliday, M. Williams, *J. Raman Spectr.* 25 (1994) 59.
4. T. Adschiri, R. Shibata, T. Sato, M. Watanabe, K. Arai, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 2634.
5. B.M. Vogelaar, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Fuel Proc. Technol.* 61 (1999) 265.
6. S.N.V.K. Aki, M.A. Abraham, *J. Supercrit. Fluids* 7 (1994) 259.
7. L. Jin, Y.T. Shah, M.A. Abraham, *J. Supercrit. Fluids* 3 (1990) 233.
8. D. Kubic, L. Kaluz, Deoxygenation of vegetable oils over sulfided Ni, Mo and NiMo catalysts, *Applied Catalysis A: General* 372 (2010) 199–208.