



Ricerca di Sistema elettrico

Sviluppo e caratterizzazione di catalizzatore di metanazione Ni/Mg/Al e preparazione per la produzione di pellets

F. Basile, G. Fornasari, E. Lombardi, R. Mafessanti, A. Vaccari



ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

SVILUPPO E CARATTERIZZAZIONE DI CATALIZZATORE DI METANAZIONE Ni/Mg/Al E PREPARAZIONE PER LA PRODUZIONE DI PELLETS

F. Basile, G. Fornasari, E. Lombardi, R. Mafessanti, A. Vaccari (Università di Bologna Alma Mater Studiorum-Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari")
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 di sistemi di upgrading dei biocombustibili e riduzione dell'impatto ambientale

Responsabile del Progetto: Dr Vito Pignatelli, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Sviluppo e caratterizzazione di catalizzatore di metanazione Ni/Mg/Al e preparazione per la produzione di pellets"

Responsabile scientifico ENEA: Donatella Barisano

Responsabile scientifico Università di Bologna: Francesco Basile

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 DEFINIZIONE E SPECIFICHE DEI CATALIZZATORI	6
2.2 PREPARAZIONE DEI CATALIZZATORI.....	6
2.3 PREPARAZIONE E INVIO PER PELLETTIZZAZIONE DI UN CAMPIONE MG/AL = 3	8
2.4 IMPIANTO UTILIZZATO PER LE PROVE CATALITICHE	8
2.5 PROVE CATALITICHE	9
2.6 CARATTERIZZAZIONE DEI CATALIZZATORI DOPO REAZIONE	15
3 CONCLUSIONI.....	20
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	21

Sommario

Il presente accordo di collaborazione prevede il coinvolgimento del Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari" dell'Università di Bologna per la preparazione di catalizzatori innovativi di metanazione da impiegare nella conversione in metano di gas prodotto da gassificazione di biomassa. Le attività sono state avviate con il Piano Annuale di Realizzazione 2012. Nell'accordo attuale di UniBO è coinvolta nello sviluppo e caratterizzazione dei catalizzatori di metanazione:

- a) sullo studio dell'effetto del rapporto dei cationi bivalente/trivalente (M^{2+}/M^{3+}), sulla resa di metano, la formazione di depositi di carbonio, sull'avvio di un processo di scale up attraverso la fornitura di 190 g di campione Mg/Al per prove di pellettizzazione;
- b) sulla caratterizzazione dei sistemi post reazione nell'impianto di laboratorio e nell'impianto ENEA di Trisaia.

L'attività svolta ha utilizzato 3 catalizzatori a base di Ni/Mg/Al, preparati partendo da precursori idrotalcitici, con diverso rapporto M^{2+}/M^{3+} ($M^{2+}/M^{3+}=4$; $M^{2+}/M^{3+}=3$; $M^{2+}/M^{3+}=2,5$). I precursori, e i campioni calcinati a 650 °C, sono stati caratterizzati tramite XRD, mostrando rispettivamente la fase idrotalcitica e la fase di ossido misto MgO – NiO.

Le nuove condizioni di reazione prevedono test catalitici ad una temperatura di 300 °C, pressione di 1 atm, in condizioni povere di CO (4 – 8% v/v) e CH₄ (4 – 5% v/v) e ricche in H₂ (25 – 35% v/v) CO₂ (25 – 35% v/v) e vapore (20 – 30% v/v). Le 4 condizioni stabilite per utilizzare gli estremi dell'intervallo compositivo della miscela hanno dato bassi valori di attività e una importante disattivazione di tutti i catalizzatori che da calcoli termodinamici è attribuibile alla formazione di carbone.

Pertanto è stata variata la miscela usando un intervallo percentuale per il vapore fra il 29-35 % e per la CO₂ fra il 21-26%, evitando così la formazione di carbone. In queste ultime condizioni si osserva un'attività significativa di tutti i campioni, con i migliori risultati ottenuti dal campione avente il rapporto M^{2+}/M^{3+} più elevato ($M^{2+}/M^{3+} = 4$), in tutte le condizioni di reazione. Inoltre il campione con $M^{2+}/M^{3+} = 2,5$ mostra elevata attività catalitica iniziale, che però diminuisce drasticamente dopo poche ore di reazione, indice di una disattivazione, molto probabilmente dovuta alla formazione di carbone che potrebbe essere favorita dalla sua minore basicità. Il campione con rapporti Mg/Al intermedio ($M^{2+}/M^{3+} = 3$) mostra minore attività iniziale ma una maggiore stabilità rispetto al campione con $M^{2+}/M^{3+} = 2,5$.

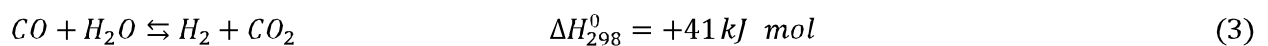
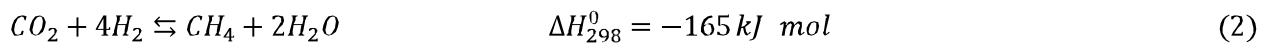
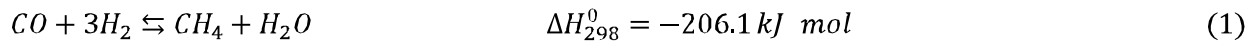
La caratterizzazione dopo reazione è stata effettuata su ciascun campione usato da UniBo e da Trisaia. I risultati delle analisi di caratterizzazione dopo reazione hanno confermato la maggior presenza di carbone sul campione a minor rapporto M^{2+}/M^{3+} , che diminuisce nel campione con M^{2+}/M^{3+} intermedio e risulta praticamente nulla nel campione dove tale rapporto è massimo ($M^{2+}/M^{3+} = 4$). In particolare le differenze sono ben visibili utilizzando il micro-Raman. Il campione usato nell'impianto di Trisaia mostra al Raman una forte formazione di carbone grafiteo.

Per quanto riguarda la produzione di pellets e la collaborazione con FN sono stati spediti 190 g di catalizzatore Mg/Al per prove di pellettizzazione e i tre campioni prima di reazione.

1 Introduzione

Nel presente lavoro sono state variate le composizioni dei gas componenti la miscela di alimentazione per condurre la reazione di metanazione a partire da syngas (Eq. (1)), analizzando gli effetti di queste variazioni sull'attività catalitica di catalizzatori a base di Ni.

In questo caso, la metanazione ha lo scopo di produrre Gas naturale sintetico (SNG) dal gas ottenuto per gassificazione delle biomasse e la selettività nella metanazione del CO rispetto a quella della CO₂ (Eq. (2)) risulta meno determinante anche in virtù della presenza della reazione di water gas shift (Eq. (3)) che contribuisce ad equilibrare il sistema e a modificare il rapporto CO/CO₂ e H₂O/H₂.



La miscela di gas derivante da processi di gassificazione delle biomasse non contiene esclusivamente syngas, ma la sua complessità è sicuramente maggiore. Questo implica una maggiore complessità anche nelle reazioni che possono avvenire durante il processo di metanazione (Tabella 1) [1].

Tabella 1. Possibili reazioni che possono avvenire nella reazione di metanazione degli ossidi di carbonio[1]

Reaction no.	Reaction formula	$\Delta H_{298 \text{ K}} \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	Reaction type
R ₁	CO + 3H ₂ ↔ CH ₄ + H ₂ O	-206.1	CO methanation
R ₂	CO ₂ + 4H ₂ ↔ CH ₄ + 2H ₂ O	-165.0	CO ₂ methanation
R ₃	2CO + 2H ₂ ↔ CH ₄ + CO ₂	-247.3	inversed methane CO ₂ reforming
R ₄	2CO ↔ C + CO ₂	-172.4	Boudouard reaction
R ₅	CO + H ₂ O ↔ CO ₂ + H ₂	-41.2	water-gas shift
R ₆	CH ₄ ↔ 2H ₂ + C	74.8	methane cracking
R ₇	CO + H ₂ ↔ C + H ₂ O	-131.3	carbon monoxide reduction
R ₈	CO ₂ + 2H ₂ ↔ C + 2H ₂ O	-90.1	carbon dioxide reduction
R ₉	nCO + (2n+1)H ₂ ↔ C _n H _{2n+2} + nH ₂ O	—	—
R ₁₀	nCO + 2nH ₂ ↔ C _n H _{2n} + nH ₂ O	—	—

L'ottimizzazione delle condizioni di reazione della metanazione di syngas è un tema di notevole importanza al fine di evitare reazioni non desiderate; in particolare quelle che possono portare alla formazione di carbone, responsabile di una rapida perdita di attività del catalizzatore.

La tendenza alla formazione di residui carboniosi dipende significativamente dalle proprietà acido – base del sistema catalitico e, in generale, una maggiore basicità sfavorisce tale tipo di disattivazione.

Le idrotalciti sono ideali per lo studio di questi tipi di parametri, in quanto la loro struttura, composizionalmente molto flessibile, permette di ottenere strutture caratterizzate da un'elevata interdizione dei vari metalli componenti la matrice ossidica, che si crea dopo la calcinazione dei precursori. In questo report si riportano i risultati ottenuti al variare delle proprietà acido - base del sistema catalitico confrontando così la sua attività e stabilità durante la reazione di metanazione di syngas derivante da biomasse. Allo stesso tempo si sono cercate le migliori condizioni di reazione, studiando gli effetti dei vari parametri compositivi della miscela di alimentazione, che massimizzino la resa in bio metano sfavorendo altre reazioni parassite.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Definizione e specifiche dei catalizzatori

Sono state investigate le attività catalitiche nella reazione di metanazione di tre campioni a base di Ni ottenuti da precursori idrotalcitici.

Tutti i campioni sono composti dagli stessi metalli (Ni, Mg e Al) in rapporti tali da ottenere un diverso rapporto M^{2+}/M^{3+} , mantenendo costante il contenuto di Ni (Tabella 2). In questo modo sono state variate le proprietà acido-base di questi sistemi, incrementandone la basicità partendo dal campione con il minor contenuto di Mg e maggiore contenuto di Al ($M^{2+}/M^{3+} = 2.5$), fino ad arrivare al catalizzatore con il maggiore carattere basico ($M^{2+}/M^{3+} = 4$), passando da una situazione intermedia ($M^{2+}/M^{3+} = 3$). Mantenendo costante il contenuto del metallo attivo (Ni), è quindi possibile analizzare l'influenza del rapporto tra siti acidi e basici sull'attività dei vari catalizzatori, principalmente per quanto riguarda la loro resistenza nei confronti di fenomeni di disattivazione derivanti da formazione di carbone.

Tabella 2. Denominazione e composizione dei catalizzatori preparati da precursori idrotalcitici

Rapporti atomici Ni/Mg/Al			
Ni	24.0	24.0	24.0
Mg	51.0	56.0	47.0
Al	25.0	20.0	29.0
TOTALE	100.0	100.0	100.0
% p/p NiO	35.0	35.0	35.0
% p/p Ni ²⁺	27.5	27.5	27.5
M²⁺/M³⁺	3.0	4.0	2.5

2.2 Preparazione dei catalizzatori

I precursori idrotalcitici sono stati ottenuti tramite la preparazione per precipitazione di una soluzione contenente i sali (nitrati) di Ni²⁺, Mg²⁺ e Al³⁺ (nei rispettivi rapporti molari), con una seconda soluzione contenente un eccesso di Na₂CO₃. Prima dell'aggiunta dei cationi il pH è stato portato al valore desiderato tramite una piccola aggiunta di HNO₃. Quindi la precipitazione è stata condotta a pH costante (10±0.3) tramite la costante aggiunta di una soluzione di NaOH, e ad una temperatura costante compresa fra i 50 ed i 60 °C. Alla fine dell'aggiunta della soluzione dei cationi all'interno della soluzione contenente gli anioni, il precipitato è mantenuto in temperatura ed in agitazione per circa 1 ora, dopo la quale viene filtrato e quindi lavato con H₂O bidistillata al fine di eliminare il Na derivante dall'aggiunta di NaOH. Il solido così ottenuto è stato seccato mantenendolo una notte alla temperatura di 70 °C, è stato macinato e quindi calcinato in aria statica a 650°C per 12h. La temperatura massima è stata raggiunta seguendo una rampa di temperatura di 10°C/min.

I campioni sono stati caratterizzati tramite analisi XRD sia prima che dopo calcinazione, investigando un intervallo di 2θ da 5 a 80, ad una velocità di scansione di 0,1°/s.

In Figura 1 sono riportati i diffrattogrammi relativi ai tre campioni in polvere ottenuti dopo essiccamento. Come è possibile osservare, i riflessi presenti sono corrispondenti con quelli registrati nel database (linee gialle) relativi alla fase idrotalcitica di formula generale Mg₆Al₂CO₃(OH)₁₆ · 4H₂O, senza la presenza di altre fasi cristalline.

È importante considerare che la preparazione del campione caratterizzato dal maggiore rapporto M^{2+}/M^{3+} è particolarmente delicata in quanto questo rapporto è vicino al limite superiore dell'esistenza della fase idrotalcitica. Nonostante questo, è possibile affermare che la sintesi di tale campione è avvenuta in maniera ottimale, in quanto dal diffrattogramma non sono identificabili altre fasi cristalline oltre a quella idrotalcitica.

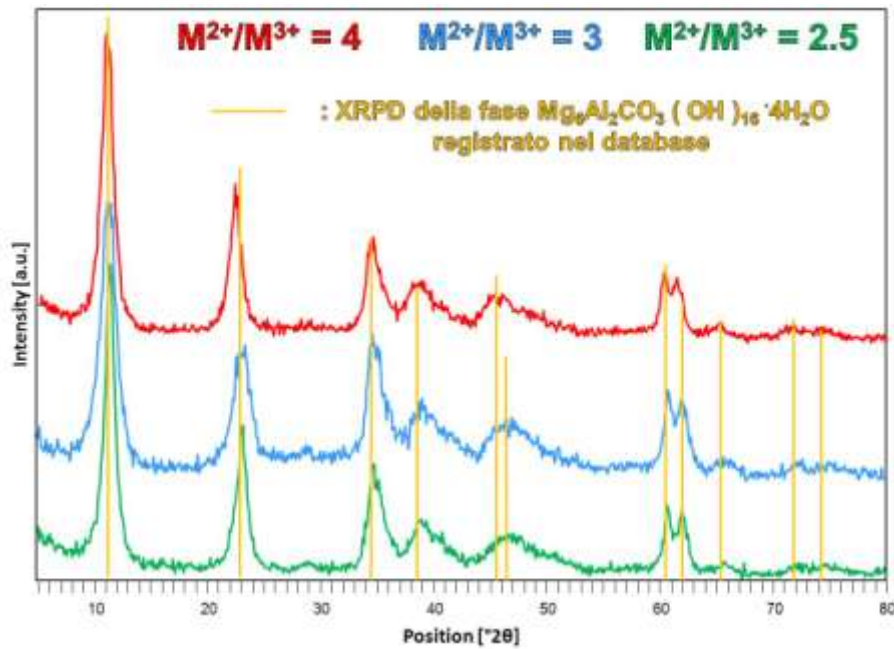


Figura 1. Spettri XRD dei precursori idrotalcitici Ni/Mg/Al a diverso rapporto M^{2+}/M^{3+} , dopo essiccamento

Dopo calcinazione i catalizzatori di Ni formano una fase ossidica unica MO in cui prevale in funzione della composizione MgO (linee gialle) o NiO (linee rosa) (Figura 2). Tale fase risulta difettiva [2,3,4] in quanto l' Al^{3+} occupa i siti ottaedrici e produce delle vacanze cationiche nei siti ottaedrici vicini che bilanciano l'eccesso di carica positiva [4]. La fase formatasi è costituita da una ottima interdistribuzione dei cationi Ni/Mg/Al ottenuta per collasso senza riarrangiamento della struttura idrotalcitica dopo l'evoluzione di CO_2 e H_2O .

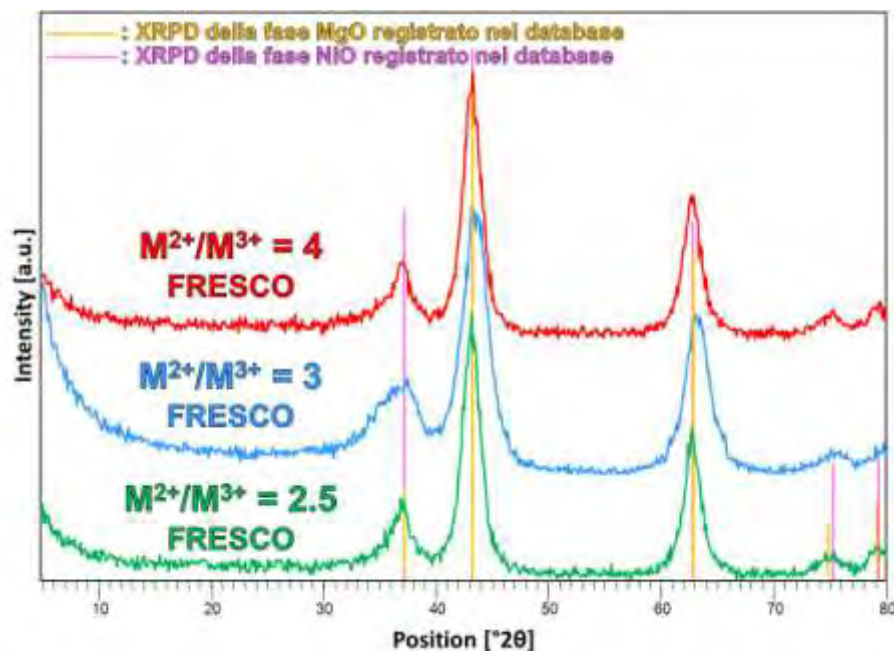


Figura 2. Spettri XRD dei campioni a diverso rapporto M^{2+}/M^{3+} , dopo calcinazione a $650\text{ }^\circ\text{C}$

2.3 Preparazione e invio per pellettizzazione di un campione Mg/Al = 3

Il campione è stato preparato seguendo la procedura descritta nel paragrafo 2.2, utilizzando come precursori dei cationi i sali nitrati di Mg^{2+} e Al^{3+} in rapporto 3/1.

I 200 g di catalizzatore sono stati preparati utilizzando un apposito reattore in acciaio di 8 L e l'agitazione è avvenuta tramite un agitatore meccanico a pale. Il precipitato è stato filtrato e lavato utilizzando una pompa da vuoto per velocizzare lo stadio di filtrazione e lavaggio. Vista la quantità di precursore ottenuta, l'essiccamento è avvenuto nell'arco di 48 ore a 70 °C. È stata prelevata una aliquota del campione per caratterizzazione e conservazione, come campione di riferimento.

Tale campione è stato macinato e caratterizzato tramite XRD (Figura 3), mostrando la presenza della sola fase idrotalcitica. 190 g di campione sono stati macinati e inviati in polvere a FN.

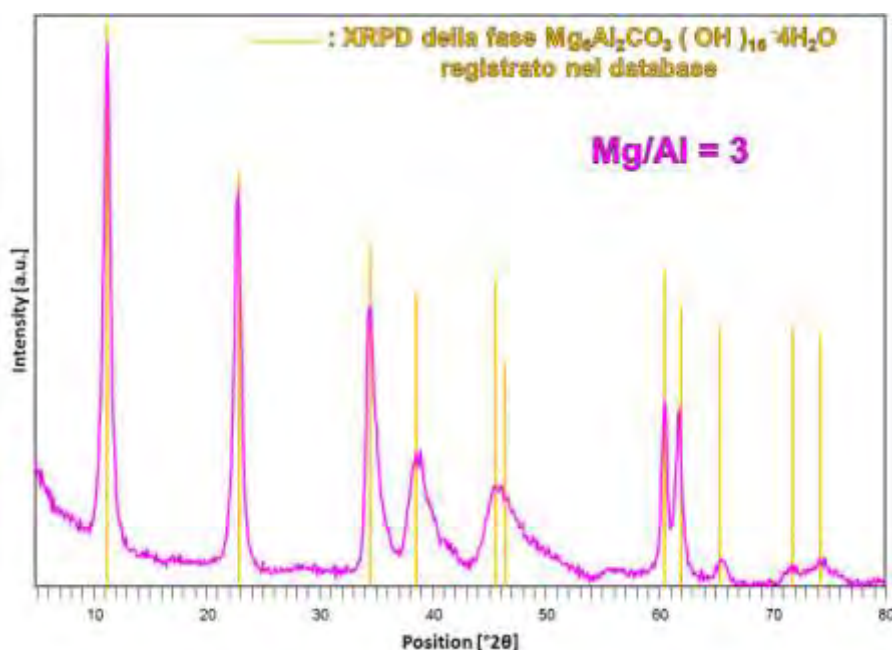


Figura 3. Spettro XRD del campione Mg/Al = 3 ottenuto dopo essiccamento

2.4 Impianto utilizzato per le prove catalitiche

L'impianto rappresentato schematicamente in Figura 4 si può suddividere in tre differenti zone:

- 1) **Zona di alimentazione:** i composti alimentati durante le prove sono: N_2 , H_2 , MIX, CH_4 e H_2O . I primi due sono stati utilizzati per la riduzione del catalizzatore ed i loro flussi sono stati opportunamente regolati con valvole a spillo poste dopo le valvole di intercettazione e regolate in maniera tale da alimentare sempre la stessa miscela riducente, composta da un rapporto volumetrico H_2/N_2 pari a 1/9. Il MIX è una miscela gassosa composta da $H_2/CO/CH_4/CO_2/C_2H_4$ nei seguenti rapporti espressi in percentuali volumetriche: 42,09/21,93/10,87/22,18/2,93. I flussi di MIX e CH_4 sono stati regolati da appositi misuratori di portata (Mass Flow Controller o MFC) calibrati tramite flussimetro a bolle o contaltri a seconda della portata dei flussi. L'acqua, infine, è alimentata tramite una pompa HPLC e viene vaporizzata e premiscelata al flusso di MIX.
- 2) **Zona di reazione:** Il reattore utilizzato è tubolare in Incoloy 800 HT, con un diametro interno di 1 cm. Viene inserito verticalmente all'interno di un forno riscaldato elettricamente, del quale è stato precedentemente rilevato il profilo termico. Il letto catalitico viene posizionato nella zona isoterma tra due riempimenti di inerte (quarzo). Il controllo della temperatura all'interno del reattore è effettuato da una termocoppia in grado di scorrere all'interno di un porta-termocoppia in acciaio posto assialmente al centro del letto catalitico.
- 3) **Zona di separazione e analisi:** è costituita principalmente da un condensatore per il vapore non reagito presente nei gas in uscita, immerso in un bagno di glicole etilenico a 1,5 °C ed una serie di

trappole per impedire all'umidità residua di entrare nel resto dell'impianto. Dopo il condensatore è situato un controllore di pressione, collegato ad una centralina in maniera tale da poter controllare ed eventualmente modificare la pressione in impianto. Una volta condensato il vapore, il flusso di gas secco attraversa dapprima un contaltri (per la misura dei flussi in uscita) poi passa attraverso una trappola contenente drierite per rimuovere eventuali tracce di umidità ed, infine, viene inviato ad un micro-GC equipaggiato con 2 moduli per l'analisi rispettivamente di H₂ con carrier gas N₂ e CO, CO₂, CH₄ che utilizza He come carrier gas.

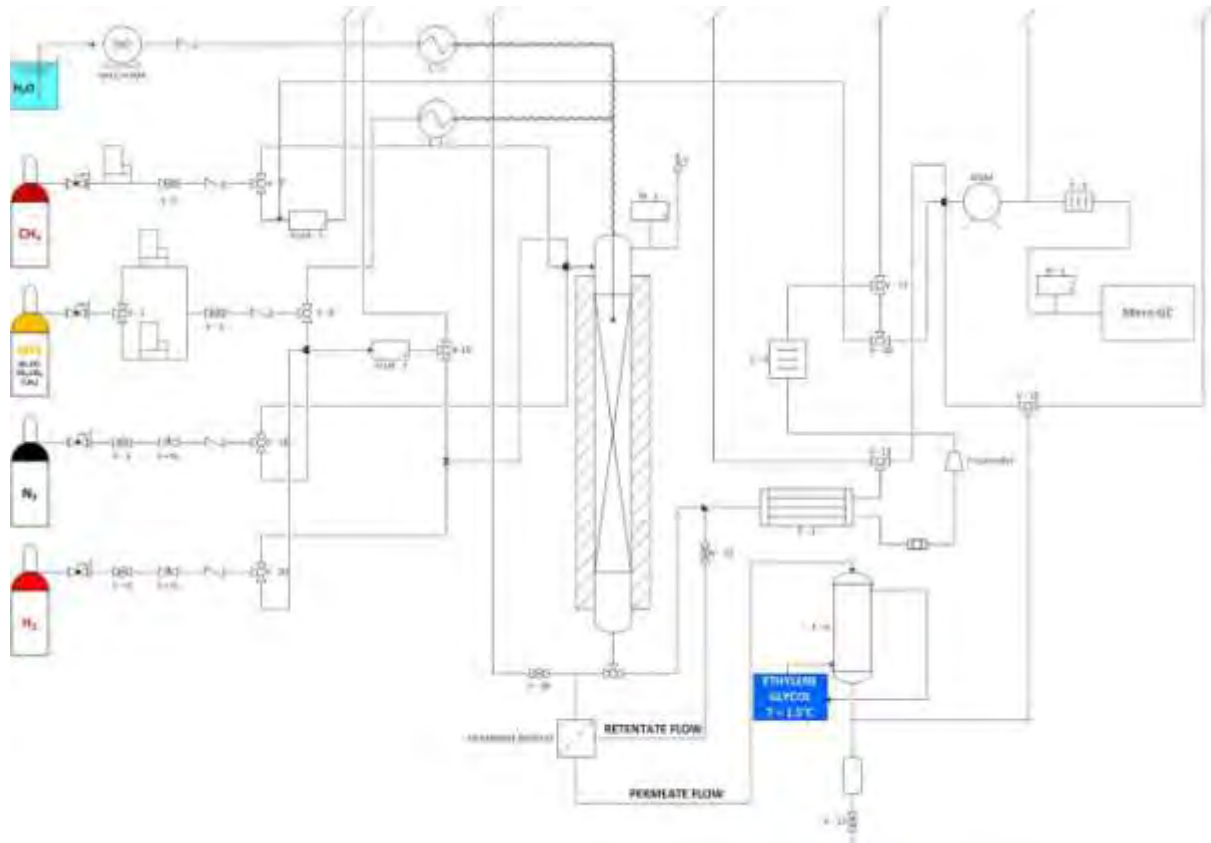


Figura 4. Schema dell'impianto da laboratorio utilizzato per le prove catalitiche di metanazione

2.5 Prove catalitiche

Un volume noto di catalizzatore (1,5 cm³) sotto forma di pellets con una granulometria compresa tra 14 e 20 mesh, viene posto all'interno del reattore in corrispondenza della zona isoterma. Prima di inviare la miscela di reazione sul catalizzatore, viene effettuato un processo di attivazione del catalizzatore stesso, che consiste nella riduzione della fase attiva (Ni) che dopo calcinazione in aria statica sarà presente sotto forma di ossido (NiO). Pertanto una miscela H₂/N₂ al 10% v/v di H₂, viene inviata al reattore mantenuto alla temperatura costante di 650 °C per circa 12 ore.

Inizialmente sono state stabilite quattro diverse condizioni di reazione, elencate in Tabella 3. Come è possibile osservare, la miscela di reazione include anche da una piccola percentuale di etilene (C₂H₄), quale componente rappresentativo degli idrocarburi leggeri realmente presente in una miscela in uscita da un gassificatore. Le composizioni delle miscele entranti relative a queste prime quattro prove catalitiche, sono state determinate oltre che dagli intervalli prestabiliti (H₂=25-35 %v/v, CO=4-8 %v/v, CH₄=4-5 %v/v, CO₂=25-35 %v/v, H₂O_(v)=20-30 %v/v), dagli effetti che il contenuto di H₂O e di CO₂ potessero avere sulle prestazioni del catalizzatore, essendo questi due i parametri che maggiormente possono influire sulla formazione di carbone durante la reazione. Specificatamente, dal TEST 1 al TEST 2 viene incrementata la quantità di CO₂ (da 28,14% a 34,22%) e nello stesso tempo diminuita quella di H₂O (da 25,90% a 20,01%); mentre per quanto riguarda i TEST 3 e 4, viene osservato principalmente l'effetto dell'aumento del contenuto di CO₂ (da 24,14% a 34,04%) mantenendo la percentuale di vapore circa costante attorno al 30%.

Tabella 3. Condizioni operative dei TEST 1 – 4

	TEST 1	TEST 2	TEST 3	TEST 4
T_{over} [°C]	300			
GHSV [h^{-1}]	20000			
τ [ms]	180			
H ₂ /CO	4.1			
Composizione miscela entrante [%v/v]				
H ₂	32.88	32.56	32.58	26.69
CO	5.03	5.12	5.05	6.67
CH ₄	3.98	4.02	3.99	3.31
CO ₂	28.14	34.22	24.14	34.04
C ₂ H ₄	1.07	1.07	1.07	0.87
H ₂ O(v)	25.90	20.01	30.17	28.47

I risultati ottenuti in queste prime prove hanno mostrato rese in CH₄ decisamente basse e soprattutto valori di bilancio al carbonio lontani dal 100% anche di 20 – 30 punti percentuali. In particolare quest’ultimo dato è in accordo con l’ipotesi della formazione di carbone durante la reazione, pertanto è stato deciso di effettuare calcoli termodinamici utilizzando un software (CEA – NASA) attraverso il quale è possibile conoscere le percentuali dei gas secchi (dry gas – DG) in uscita, impostando come input al programma vari valori di temperatura, di pressione e le percentuali componenti la miscela entrante di reazione. Tale studio è stato effettuato in un intervallo di temperatura compreso tra i 250 e i 420 °C analizzando pressioni da 1 atm a 10 atm.

In Figura 5 vengono riportate le composizioni dei gas secchi in uscita all’equilibrio termodinamico per ogni miscela di reazione elencata in Tabella 3. Come è possibile osservare, in ogni prova è termodinamicamente possibile la formazione di carbone (linee nere), soprattutto per quanto riguarda i primi due tests in cui il contenuto di H₂O è più basso. Il TEST 2 è quello che rappresenta le condizioni peggiori, in quanto è caratterizzato dal minor contenuto di H₂O e nello stesso tempo da un elevato tenore di CO₂. Al contrario, il TEST 3 è quello che mostra la minor formazione di C in quanto caratterizzato da un elevato contenuto di vapore e una bassa percentuale di CO₂.

In queste condizioni non è possibile un adeguato studio delle prestazioni di un catalizzatore e tanto meno un confronto tra diversi catalizzatori, in quanto i risultati verrebbero sicuramente falsati da fenomeni di disattivazione derivanti dal carbone che si andrebbe a depositare sui siti attivi, occupandoli e rendendoli non più disponibili per la reazione. Per tali motivi è stato deciso di variare le miscele di reazione incrementando il rapporto H₂/CO e combinando il contenuto di H₂O e CO₂, in maniera tale da essere al di fuori dal limite termodinamico della formazione di C. In particolare è stato usato un intervallo percentuale per il vapore fra il 29-35 % e per la CO₂ fra il 21-26%, evitando così la formazione di carbone (Tabella 4). È possibile suddividere questi sei tests in tre diversi gruppi. Il TEST 5 è quello di riferimento e i primi tre tests sono effettuati mantenendo lo stesso rapporto H₂/CO e la stessa GHSV, variando prima (TEST 6) il contenuto di H₂O, diminuendolo da 35,42% a 29,94% mantenendo costante quello di CO₂ e quindi (TEST 7) aumentando quello di CO₂ (da 20,98% a 24,62%) mantenendo circa uguale la percentuale di H₂O. La stessa cosa è stata fatta anche per quanto riguarda i TESTS 8 e 9, ma in questo caso è stato diminuito il flusso di vapore prima (TEST 8) e aumentato quello di CO₂ poi (TEST 9), non variando i flussi degli altri gas della miscela di reazione. Di conseguenza il valore di GHSV, di questi ultimi due tests varia leggermente, diminuendo nel TEST 8 e aumentando nel TEST 9.

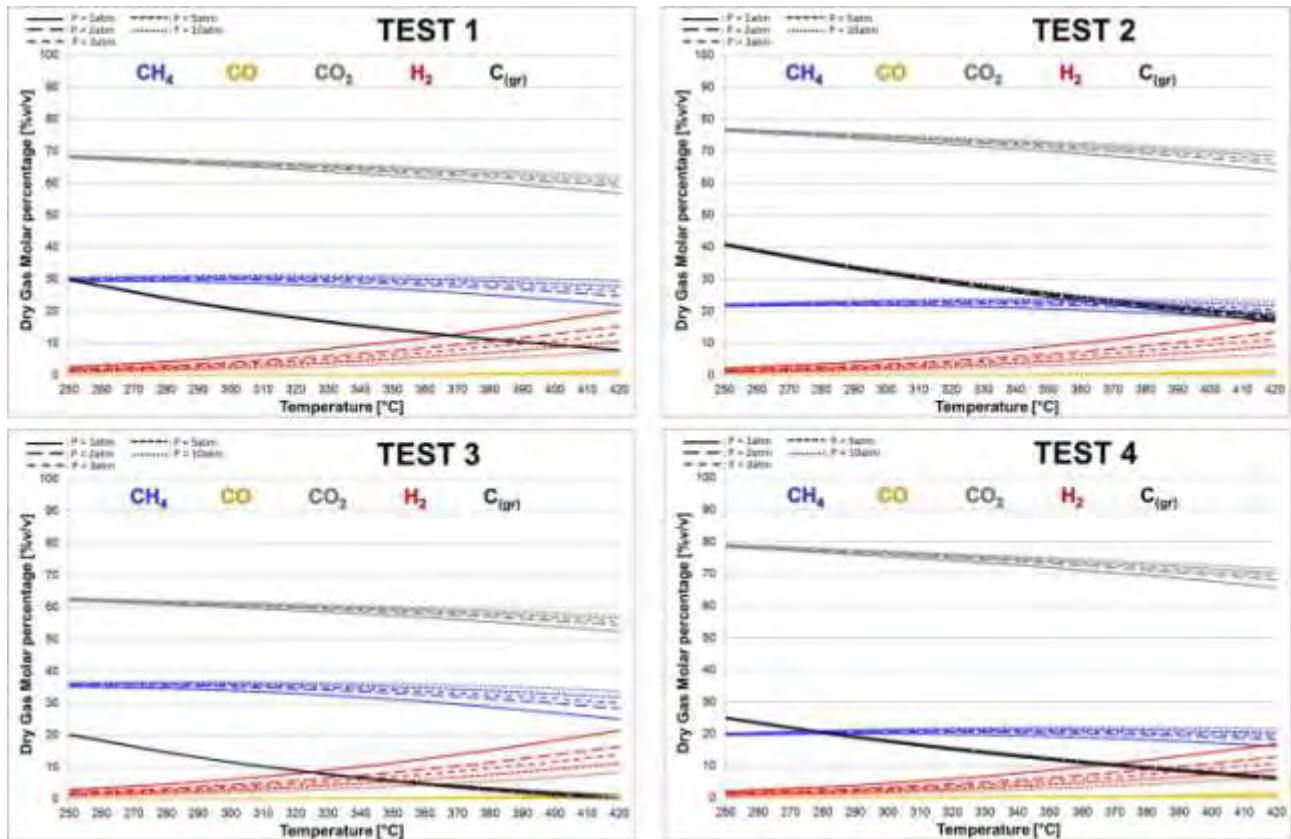


Figura 5. Composizioni delle miscele uscenti calcolate all'equilibrio termodinamico a diverse temperature e pressioni operative

Tabella 4. Condizioni operative dei TEST 5 – 9

	TEST 5	TEST 6	TEST 7	TEST 8	TEST 9
	STD.	↓ % H ₂ O	↑ % CO ₂	↓ FLUSSO H ₂ O	↑ FLUSSO CO ₂
T _{inlet} [°C]	300				
GHSV [h ⁻¹]	20000	20000	20000	18392	21170
z [ms]	180	180	180	195	170
H ₂ /CO	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8
Composizione miscela entrante [%v/v]					
H ₂	33.81	38.33	30.55	36.82	31.42
CO	5.03	5.15	4.49	5.85	4.79
CH ₄	4.04	4.50	3.89	4.40	3.79
CO ₂	20.98	20.92	24.62	22.84	25.85
C ₂ H ₄	0.67	0.75	0.80	0.73	0.63
H ₂ O(v)	35.42	29.94	35.42	29.81	33.61

I catalizzatori sono stati sottoposti allo stesso numero di prove effettuate seguendo lo stesso ordine. Come accennato sopra, il TEST 5 è quello di riferimento, pertanto è interessante confrontare i risultati ottenuti in questa prova con quelli derivanti dal TEST 6 e 7 (Figura 6).

Confrontando i valori di conversione di H₂, CO e CO₂, già nelle condizioni del TEST 5 si osserva come il campione con un rapporto M²⁺/M³⁺ intermedio risulta essere il peggiore in quanto mostra conversioni inferiori rispetto agli altri due campioni, soprattutto per quanto riguarda la conversione dell'H₂. Questo dato potrebbe derivare da una bassa attività intrinseca del catalizzatore, ma più probabilmente da possibili fenomeni di ossidazione della fase attiva che possono essere avvenuti per qualche problema sorto prima dell'inizio delle prove catalitiche. Questo è ipotizzabile in quanto nelle prove successive al TEST 5 l'attività di questo campione aumenta e questo è possibile in quanto la miscela di reazione è comunque una miscela riducente che quindi nel tempo può aiutare la riduzione di parte di Ni che potrebbe essersi ossidato, non essendo attivo

inizialmente. Un'altra ipotesi da considerare è quella relativa a possibili fenomeni di idratazione che possono portare alla modifica della struttura dell'ossido misto ottenuto dopo calcinazione verso la struttura originaria caratterizzante il precursore idrotalcitico.

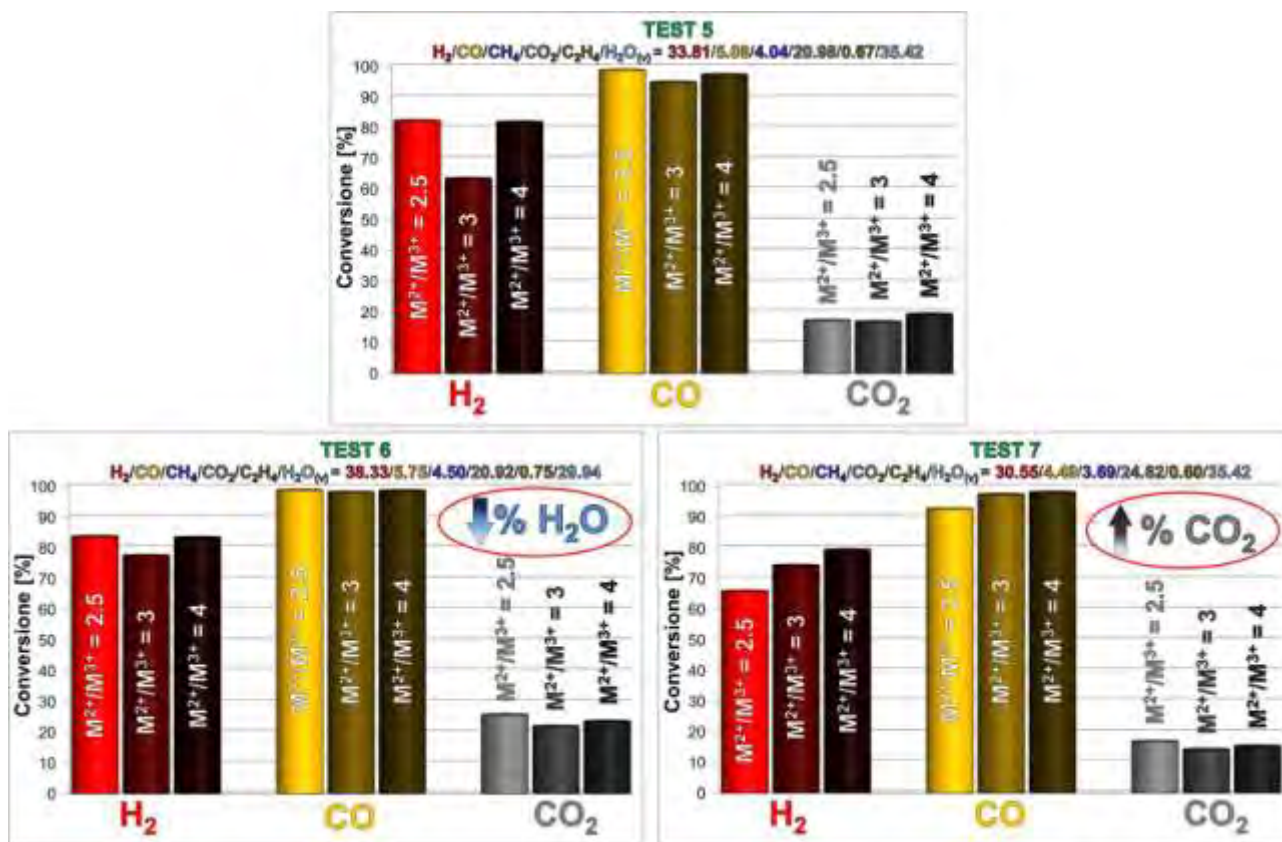


Figura 6. Confronto dell'attività catalitica dei campioni a diverso rapporto M^{2+}/M^{3+} nelle prove di metanazione a parità di flusso totale, diminuendo il contenuto di H_2O (TEST 6) e aumentando quello di CO_2 (TEST 7) rispetto la prova di riferimento (TEST 5)

Nonostante questo, sia incrementando il contenuto di metallo trivalente ($M^{2+}/M^{3+} = 2,5$) che diminuendolo ($M^{2+}/M^{3+} = 4$), è evidente un aumento dell'attività catalitica, soprattutto per quanto riguarda il campione con il maggiore contenuto di Al, cioè con il minor rapporto bivalenti/trivalente (Campione 6). Tale andamento si riscontra anche per quanto riguarda il TEST 6, nel quale la diminuzione del contenuto di vapore porta ad un generale aumento delle prestazioni di tutti i catalizzatori in quanto gli equilibri della metanazione di CO e CO_2 (R1 e R2 in Tabella 1) e quello della reazione di water – gas shift inversa (R5 in Tabella 1) si spostano, favorendo la formazione di CH_4 . Tale andamento non viene riscontrato aumentando il contenuto di CO_2 (TEST 7). In questo caso il campione con il minor rapporto M^{2+}/M^{3+} mostra un significativo calo delle prestazioni, mostrando valori di conversione di H_2 e CO perfino inferiori a quelli esibiti dal campione con un contenuto di Al intermedio ($M^{2+}/M^{3+} = 3$), risultato finora il peggiore. Questa drastica diminuzione dell'attività, può essere probabilmente dovuta a fenomeni di disattivazione derivanti dalla formazione di carbone che può essere favorita nelle condizioni del TEST 6 e 7, in cui viene rispettivamente diminuita la percentuale di H_2O e aumentata quella di CO_2 . Inoltre, la formazione di C può essere ulteriormente favorita dalla presenza di metalli acidi come l'Al. Tale ipotesi è quindi del tutto fondata in quanto il campione con il minor rapporto M^{2+}/M^{3+} è quello che allo stesso tempo contiene più Al, il quale probabilmente è responsabile di un'elevata attività iniziale ma anche di una bassa stabilità nel tempo rispetto agli altri due campioni.

Pertanto, da queste prime prove, il campione caratterizzato dal maggior rapporto M^{2+}/M^{3+} (4) sembra essere quello che soddisfa il miglior compromesso tra un'elevata attività catalitica e una buona stabilità anche in condizioni critiche (TEST 6 e TEST 7) per quanto riguarda fenomeni di disattivazione derivanti dalla formazione di C.

Le prestazioni dei tre campioni sono state confrontate anche riguardo i valori di resa in CH_4 , in quanto è il prodotto principale che si vuole ottenere. In questo caso è stato effettuato un ulteriore confronto con i valori calcolati all'equilibrio termodinamico (Figura 7).

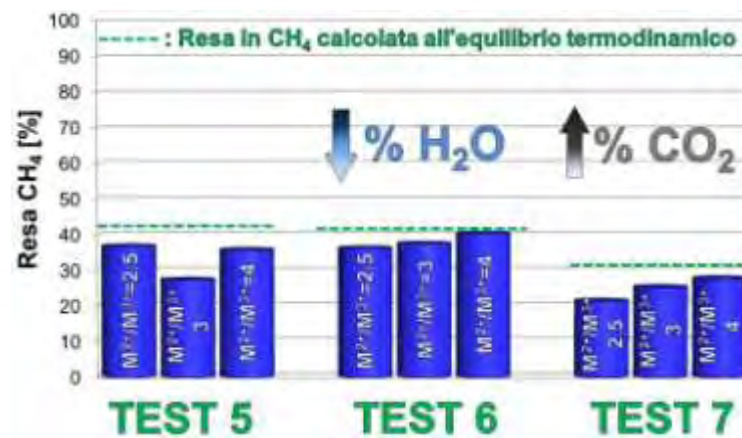


Figura 7. Resa in metano ottenuta con i campioni a diverso rapporto M^{2+}/M^{3+} nelle prove di metanazione (TEST 5, 6, 7) e confronto con i valori calcolati all'equilibrio termodinamico

Anche questi dati mostrano l'andamento discusso sopra con il campione caratterizzato dal minor rapporto M^{2+}/M^{3+} che esibisce la resa più vicina a quella calcolata all'equilibrio nelle condizioni del TEST 5. Il TEST 6 e il TEST 7, invece, evidenziano come il catalizzatore con il minor contenuto di Al ($M^{2+}/M^{3+} = 4$) sia il migliore, raggiungendo l'equilibrio nel TEST 6 e avvicinandosi in maniera molto significativa anche nel TEST 7, nel quale mostra una resa sperimentale di soli due punti percentuali inferiore rispetto a quella calcolata all'equilibrio termodinamico. In generale, da questi ultimi dati è comunque evidente come le condizioni peggiori per la reazione di metanazione, siano quelle del TEST 7 dove è presente un elevato tenore di CO_2 (24,62 %v/v).

L'attività dei tre catalizzatori è stata confrontata anche variando la GHSV, in un caso diminuendola abbassando il flusso di vapore (TEST 8) e nell'altro caso aumentandola, incrementando il flusso di CO_2 (TEST 9). Dai dati ottenuti (Figura 8) è possibile affermare come il parametro GHSV influenzi in maniera poco significativa l'attività dei catalizzatori in quanto si riscontra l'andamento discusso per le prove precedenti in cui il campione con il minor contenuto di Al ($M^{2+}/M^{3+} = 4$) risulta essere il migliore soprattutto nelle condizioni del TEST 8 ad una minore GHSV. Aumentando il flusso di CO_2 (TEST 9) il campione caratterizzato da un rapporto M^{2+}/M^{3+} intermedio (3) mostra invece un'attività del tutto confrontabile con quella del catalizzatore migliore ($M^{2+}/M^{3+} = 4$). Quest'ultima osservazione continua ad essere in accordo con le ipotesi sopra avanzate in quanto è possibile che mano a mano che aumenta il tempo di reazione, il campione con $M^{2+}/M^{3+} = 3$ subisca probabilmente delle modifiche che provocano un incremento della sua attività catalitica.

Per quanto riguarda il campione caratterizzato dal maggior contenuto di Al ($M^{2+}/M^{3+} = 2,5$) è confermata ulteriormente l'ipotesi di una disattivazione dovuta probabilmente alla formazione di carbone, in quanto la sua attività continua a diminuire all'aumentare del tempo di reazione.

Anche i risultati espressi in rese di CH_4 (Figura 9) confermano che un elevato rapporto tra metalli bivalenti e metallo trivalente porti alla formulazione di un catalizzatore che risulta essere il migliore in tutte le condizioni di reazione, esibendo rese in CH_4 coincidenti o comunque prossime a quelle calcolate all'equilibrio termodinamico. È importante evidenziare soprattutto la stabilità del catalizzatore caratterizzato dal maggior rapporto M^{2+}/M^{3+} (4), infatti anche dopo nove prove catalitiche, corrispondenti a circa 30 ore di reazione tale sistema catalitico mostra ancora conversioni di CH_4 molto vicine a quelle calcolate all'equilibrio termodinamico.

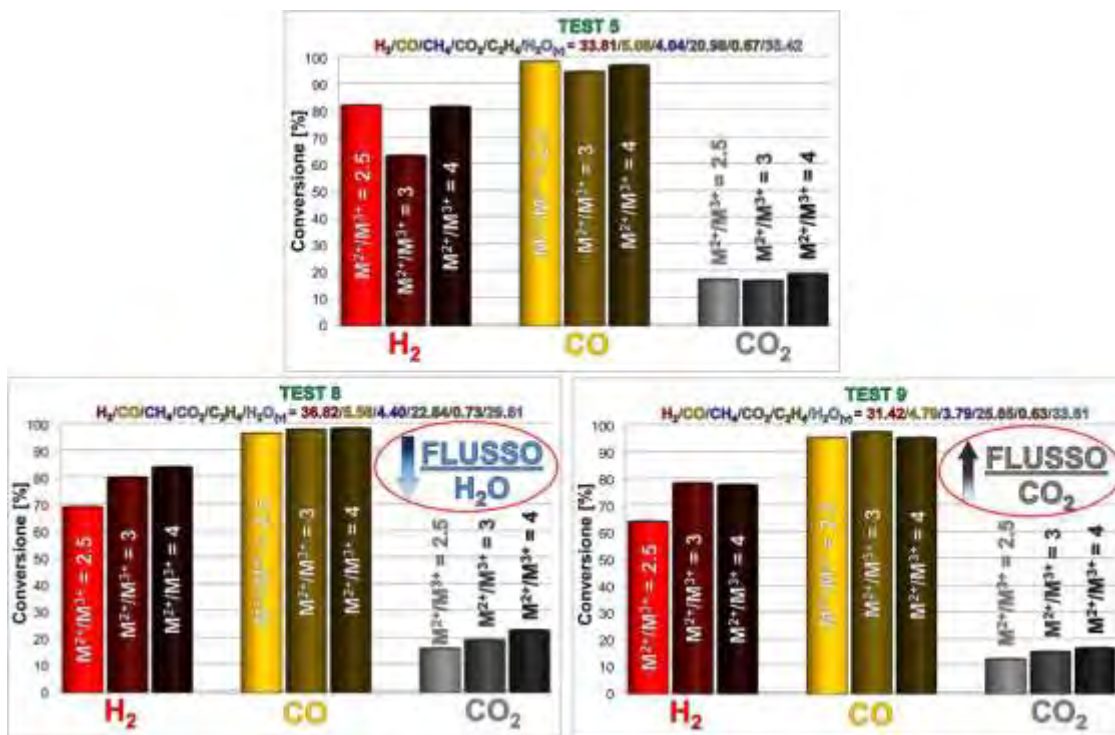


Figura 8. Confronto dell'attività catalitica dei campioni a diverso rapporto M^{2+}/M^{3+} nelle prove di metanazione a diverse GHSV ottenute: diminuendo il flusso di H_2O (TEST 6); aumentando quello di CO_2 (TEST 7), rispetto alla prova di riferimento (TEST 5)

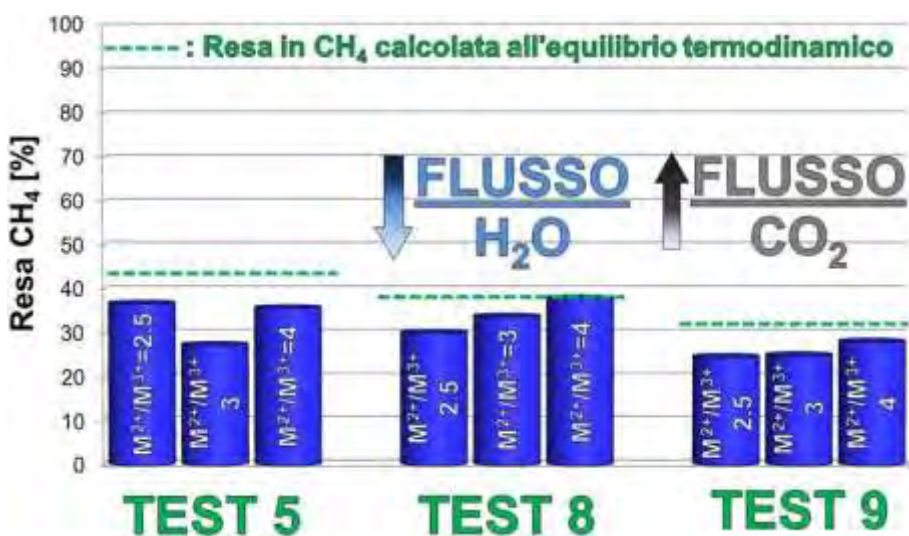


Figura 9. Resa in metano ottenuta con i campioni a diverso rapporto M^{2+}/M^{3+} nelle prove di metanazione (TEST 5, 8, 9) e confronto con i valori calcolati all'equilibrio termodinamico

2.6 Caratterizzazione dei catalizzatori dopo reazione

Al termine delle prove catalitiche, sono state condotte alcune analisi di caratterizzazione sui catalizzatori "puliti" recuperati a fine reazione. In particolare i campioni sono stati analizzati tramite analisi di microscopia SEM – EDS, termogravimetria (TGA) e spettroscopia micro-Raman. Le analisi della microstruttura dei campioni dopo reazione, sono state condotte utilizzando un microscopio a scansione elettronica equipaggiato con una "Field Emission Gun" FEGSEM (JEOL – 6700F), dotato di detector EDS (PGT Spirit, Si(Li) diode detector). Dalle semplici immagini delle polveri, non sono chiaramente distinguibili depositi carboniosi, ma da analisi EDS in diverse zone dei catalizzatori è possibile verificare la loro presenza, soprattutto per quanto riguarda il campione a minor rapporto M^{2+}/M^{3+} . A titolo di esempio, di seguito (Figura 10) vengono riportate due immagini collezionate in zone diverse del campione con $M^{2+}/M^{3+} = 2,5$, sulle quali sono stati registrati anche i relativi spettri EDS. Come è possibile osservare, il picco relativo al C è decisamente molto intenso dovuto alla presenza di una discreta quantità di C depositato sulla superficie di tale campione.

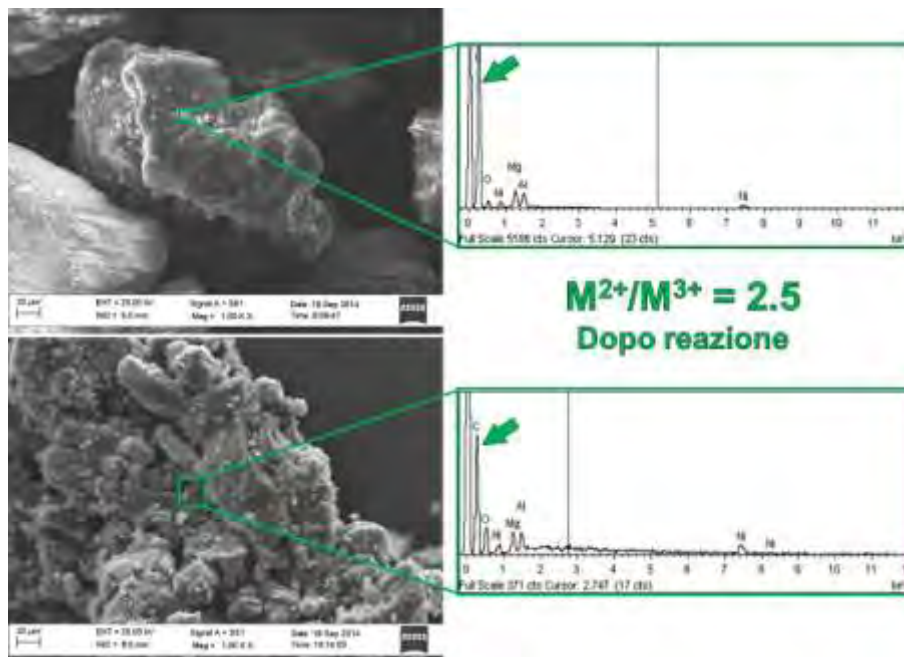


Figura 10. Immagini SEM registrate in diverse zone del campione con $M^{2+}/M^{3+} = 2,5$ con i relativi spettri EDS

Per quanto riguarda il campione caratterizzato da un rapporto $M^{2+}/M^{3+} = 3$, è possibile invece osservare dalla Figura 11, come gli spettri EDS registrati in quattro zone diverse di tale campione non presentano il picco del C. Lo stesso comportamento è stato riscontrato anche nel caso del campione a maggiore carattere basico ($M^{2+}/M^{3+} = 4$), il quale non mostra la presenza di depositi carboniosi sulla superficie (Figura 12)



Figura 11. Immagine SEM registrata in una zona del campione con $M^{2+}/M^{3+} = 3$ con i relativi spettri EDS effettuati in diverse zone

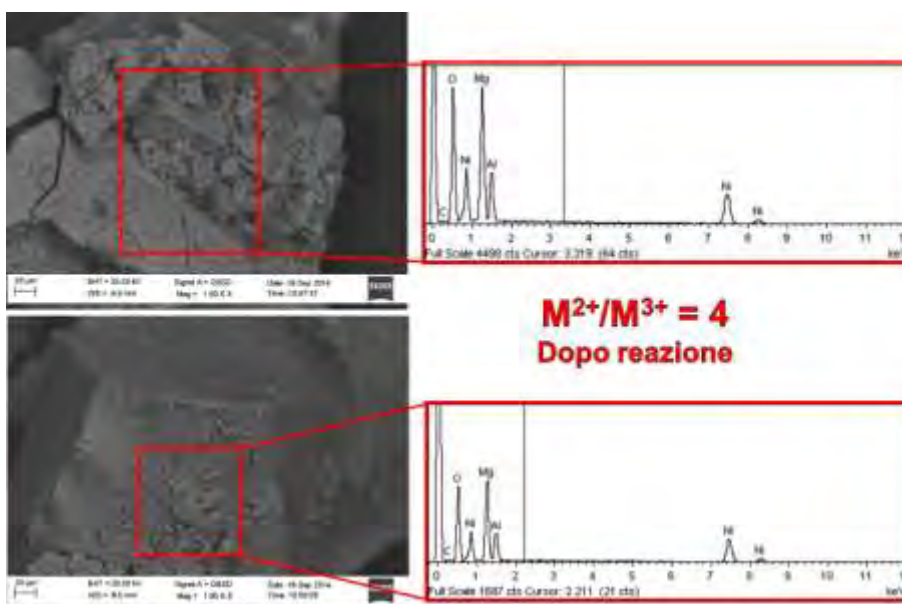


Figura 12. Immagini SEM registrate in diverse zone del campione con $M^{2+}/M^{3+} = 4$ con i relativi spettri EDS

Le analisi termogravimetriche sono state eseguite utilizzando una TGA Agilent Q600 analizzando circa 7 – 8 mg di campione in pellets, seguendo una rampa di temperatura che prevedeva il raggiungimento di 850 °C partendo da temperatura ambiente alla velocità di 10 °C/min. Le analisi sono state condotte in atmosfera ossidante, flussando 100 mL/min di aria. Come è chiaramente visibile in Figura 13, il profilo di perdita di peso caratterizzante il campione con M^{2+}/M^{3+} intermedio (3) è molto diverso rispetto a quelli degli altri due campioni. Infatti le transizioni che caratterizzano la decomposizione termica di tale campione sono caratteristiche di una struttura idrotalcitica, o in parte tale, che conferma l'ipotesi avanzata precedentemente, relativa all'avvenimento di un fenomeno di idratazione del campione dopo calcinazione. Come riportato da Hibino et al. [5], la prima perdita di peso, al di sotto dei 200 °C, è associata all'evaporazione delle molecole di acqua adsorbita ed intercalata. L'altra perdita di peso, tra 200 e 500 °C, corrisponde alla decomposizione dei carbonati interstrato e ai gruppi idrossilici delle lamelle componenti l'idrotalcite. Tali transizioni sono probabilmente troppo intense da coprire quelle relative alla parte di campione che non ha subito il ritorno alla struttura originaria, al contrario ben osservabili se si prendono in considerazione i profili TGA degli altri due campioni.

Questi ultimi sono entrambi caratterizzati da due principali transizioni termiche; quella che avviene attorno a 330 °C, relativa ad un lieve acquisto di peso da parte del Ni che, trovandosi in ambiente ossidante si ossida a NiO, e quella che invece si verifica tra i 500 e 600 °C, associata all'ossidazione del carbone presente sulla superficie dei catalizzatori dopo reazione. È importante notare, però, come la perdita di peso registrata in quest'ultimo intervallo di temperatura sia maggiore (da circa il 94% all'88%) nel caso del campione a maggior carattere acido ($M^{2+}/M^{3+} = 2,5$) piuttosto che nel campione maggiormente basico ($M^{2+}/M^{3+} = 4$) (da circa il 94% al 92%). Questo significa che la quantità di carbone formatasi sul catalizzatore a maggior rapporto M^{2+}/M^{3+} è sicuramente inferiore rispetto a quanto possa accadere nel caso del catalizzatore caratterizzato al contrario dal maggior numero di siti acidi. Questi primi dati, quindi, sono in accordo con quanto ipotizzato durante la discussione delle prove catalitiche, confermando la formazione di depositi carboniosi sul campione a minor rapporto M^{2+}/M^{3+} .

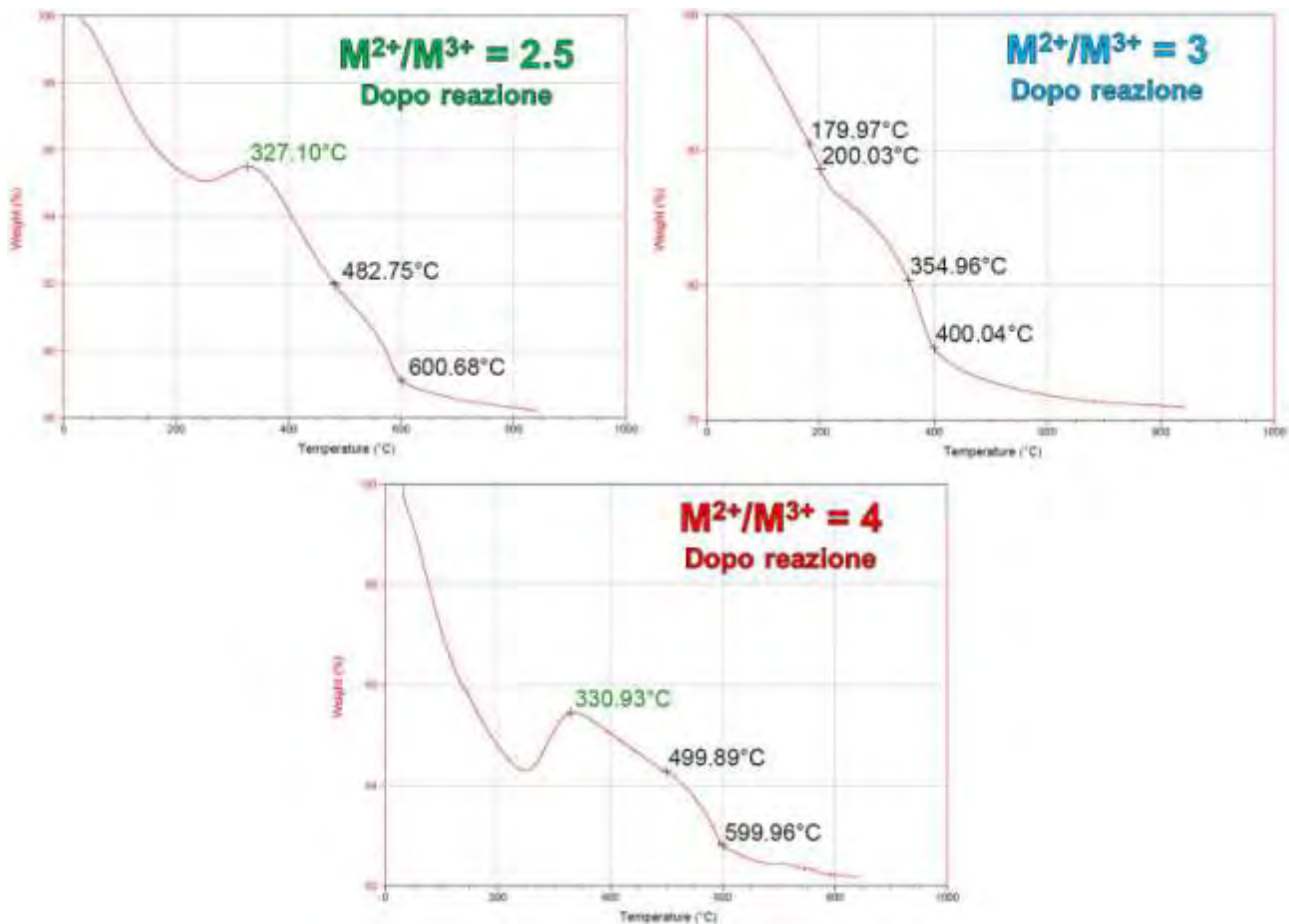


Figura 13. Analisi termogravimetrica (TGA) dei catalizzatori a diverso rapporto M^{2+}/M^{3+} , dopo reazione

I dati più significativi sono stati ottenuti dalla spettroscopia Raman (Figura 14), la quale è stata effettuata tramite un micro-spettrometro Renishaw Raman RM1000 interfacciato ad un microscopio Leica DMLM (obiettivo 5x, 20x, 50x). La sorgente impiegata in questo caso è caratterizzata da un laser ad Ar^+ ($\lambda = 514,5$ nm; $P_{out} = 25$ mW) e per ogni campione sono stati acquisiti tre spettri in tre zone differenti.

Come è possibile osservare dalla Figura 14, il campione con il minor rapporto M^{2+}/M^{3+} è quello che mostra le bande caratteristiche del carbone più intense e definite. Fondamentalmente, la banda a maggiori Raman shift (≈ 1600 cm^{-1}) determina la presenza di carbone di tipo grafitico (o ordinato) mentre quella presente a circa 1350 cm^{-1} è relativa ad un tipo di carbone più amorfo (o disordinato). In tutte e tre le zone investigate, in questo campione tali bande sono visibili, il che significa che una maggiore quantità di carbone si è depositata sulla superficie del catalizzatore durante reazione rispetto a quanto sia successo nel caso del campione con rapporto $M^{2+}/M^{3+} = 3$ e $M^{2+}/M^{3+} = 4$. Infatti per quanto riguarda il campione con rapporto intermedio,

solamente uno spettro dei tre presenta le bande appena descritte, e comunque la loro intensità risulta decisamente inferiore rispetto a quella delle bande caratterizzanti gli spettri del campione con maggiore carattere acido ($M^{2+}/M^{3+} = 2.5$). Questo significa che, anche se in alcune zone si è depositato del carbone, la sua quantità è comunque inferiore rispetto al campione con rapporto tra i metalli 2,5. Per quanto riguarda invece il campione con il maggior rapporto M^{2+}/M^{3+} , gli spettri registrati su tutte e tre le zone non presentano le bande caratteristiche del carbone.

Questi dati sono in ottimo accordo con quanto ipotizzato durante la discussione delle prove catalitiche e con i dati derivanti dalla TGA, in quanto il campione che subiva la maggiore disattivazione ($M^{2+}/M^{3+} = 2,5$) mostra la maggior quantità di carbone, quindi una situazione intermedia è rappresentata dal campione con $M^{2+}/M^{3+} = 3$, mentre il campione più stabile durante reazione ($M^{2+}/M^{3+} = 4$) è anche quello il cui spettro Raman non mostra bande relative alla presenza di carbone.

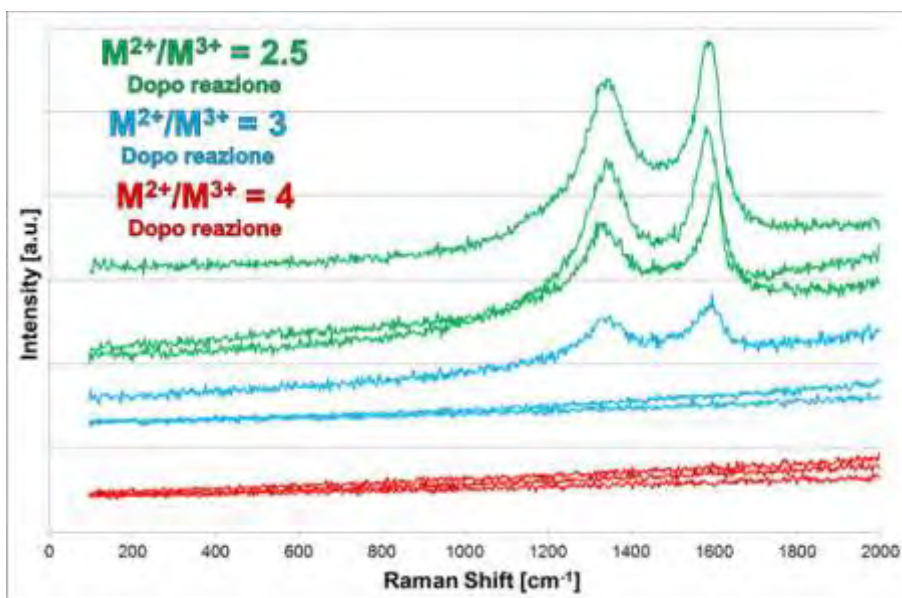


Figura 14. Spettri Raman registrati su tre differenti zone di ogni campione con diverso rapporto M^{2+}/M^{3+} , dopo reazione

Infine è stato caratterizzato un catalizzatore denominato G1-85, provato in impianto pilota nella reazione di metanazione di syngas presso i laboratori di ENEA di Trisaia.

Tale campione è stato sottoposto ad analisi termogravimetrica (Figura 15) che tuttavia non ha mostrato particolari perdite di peso nell'intervallo compreso tra 450 e 800°C. È invece presente, a partire da circa 200°C un significativo aumento di peso relativo all'ossidazione del Ni da Ni^0 a NiO , che non permette di osservare altre variazioni di peso.

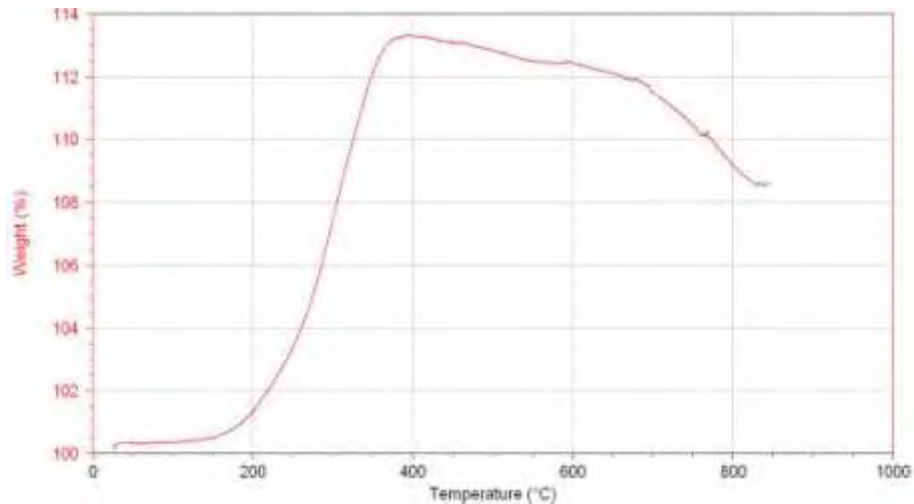


Figura 15. Analisi termogravimetrica in ambiente ossidante del campione G1-85 dopo reazione

Al contrario, dall'analisi Raman effettuata su quattro differenti zone del campione (Figura 16) sono chiaramente osservabili le bande caratteristiche di diverse forme di carbone che sono depositate sulla superficie del catalizzatore. Inizialmente è stato investigato un intervallo di Raman shift analogo a quello analizzato nelle caratterizzazioni Raman per i campioni precedenti ($0 - 2000 \text{ cm}^{-1}$) ma, osservando l'elevata intensità delle bande D e G, è stato deciso di ampliare il range di Raman shift al fine di verificare la presenza di altre bande caratteristiche del C. Inoltre, le bande D e G sono molto diverse in termini di intensità e la banda G, relativa a forme di carbone di tipo grafítico è decisamente più intensa e, assieme alla banda 2D a circa 2690 cm^{-1} , conferma la presenza di carbone di questo tipo [6,7]. La banda presente a circa 3250 cm^{-1} , infine, è associata alla presenza di strutture grafítiche nanocristalline [8,9,10].

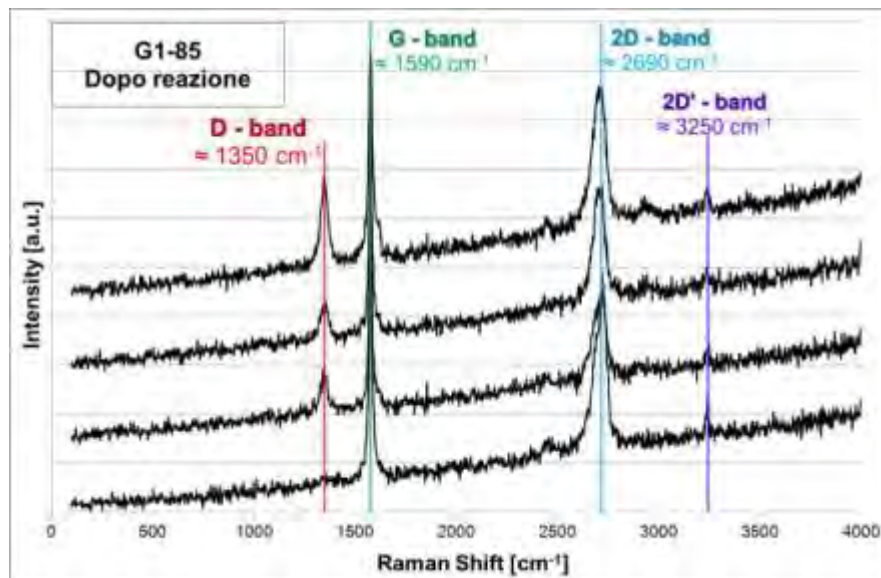


Figura 16. Spettri Raman registrati su quattro differenti zone del campione G1-85, dopo reazione

3 Conclusioni

Sono stati sintetizzati due campioni a base di Ni composti dagli stessi metalli (Ni/Mg/Al) ma caratterizzati da un diverso rapporto tra i metalli bivalenti Mg^{2+} e Ni^{2+} (M^{2+}) e il metallo trivalente Al^{3+} (M^{3+}), mantenendo costante la percentuale in peso di Ni (27,5% p/p). In questo modo è stato investigato un intervallo di rapporti M^{2+}/M^{3+} da 2,5 a 4.

L'attività catalitica di questi sistemi è stata studiata nella reazione di metanazione di syngas derivante da gassificazione di biomasse al fine di produrre bio metano come valido sostituto del metano presente nel gas naturale di origine fossile, e confrontata con l'attività catalitica di un analogo campione caratterizzato da un rapporto M^{2+}/M^{3+} intermedio, ovvero pari a 3.

Inizialmente, sulla base di prestabiliti intervalli compositivi dei gas componenti la miscela di reazione ($CO = 4 - 5\%$ v/v, $H_2 = 25 - 35\%$ v/v, $CO_2 = 25 - 35\%$ v/v e vapore = $20 - 30\%$ v/v), sono state stabilite quattro diverse condizioni di reazioni nelle quali venivano principalmente variate le percentuali di vapore e CO_2 , i due principali composti responsabili di possibili formazioni di depositi carboniosi sulla superficie attiva del catalizzatore, che portano alla sua disattivazione in breve tempo. I risultati ottenuti in queste prime prove, supportati da calcoli termodinamici, hanno permesso di ipotizzare che in queste condizioni è particolarmente favorita la formazione di carbone, suggerendo l'utilizzo di altre miscele di alimentazione.

In queste nuove condizioni il catalizzatore con minor rapporto $M^{2+}/M^{3+} = 2,5$ risulta essere dapprima molto attivo, ma dopo poche prove, in particolare dopo quelle a più basso contenuto di H_2O ed elevato contenuto di CO_2 , la sua attività diminuisce drasticamente indice di una disattivazione probabilmente dovuta a depositi di coke.

Il campione con $M^{2+}/M^{3+} = 3$ mostra una bassa attività catalitica in particolare per quanto riguarda le prime prove catalitiche. È stato in seguito dimostrato, tramite analisi termogravimetrica (TGA) effettuata sul catalizzatore dopo reazione, confermata dall'analisi XRD, che la struttura di questo campione è caratterizzata da una parziale ricostruzione dell'idrotalcite ottenutasi probabilmente a seguito di un'idratazione che può essere avvenuta nel periodo di tempo trascorso tra la sua sintesi e le prove catalitiche.

Ciononostante, il campione che mostra il miglior compromesso tra una elevata attività catalitica in ogni condizione e una buona stabilità nel tempo è quello caratterizzato dalla maggiore basicità, ovvero quello con il maggior rapporto $M^{2+}/M^{3+} = 4$. Tale campione mostra conversioni di H_2 e CO decisamente elevate in tutti i tests e i valori di resa in CH_4 sono coincidenti o molto vicini a quelli calcolati all'equilibrio termodinamico, anche dopo parecchie ore di reazione (circa 30 ore).

I risultati delle prove catalitiche vengono ulteriormente confermati dalle analisi di caratterizzazione effettuate sui campioni dopo reazione (SEM – EDS, spettroscopia micro – Raman e TGA) dalle quali si evince chiaramente come il campione con minor rapporto M^{2+}/M^{3+} sia quello più sensibile alla formazione di carbone. Al contrario la quantità di carbone presente sul campione a maggior rapporto M^{2+}/M^{3+} si può considerare praticamente nulla, tanto da non essere rilevabile tramite spettroscopia Raman e difficilmente osservabile anche da analisi TGA (perdita di peso minore del 2%).

Alla luce di questi risultati si può quindi concludere che un sistema maggiormente basico, con elevato rapporto M^{2+}/M^{3+} (4), è utile al fine di ottenere elevate rese in metano ed evitare la formazione di depositi carboniosi sulla superficie del catalizzatore, rendendo il sistema stabile nel tempo. In ogni caso, tale processo è da condurre in condizioni abbastanza ricche in vapore ($29 - 35\%$ v/v) e/o con un contenuto di CO_2 non al di sopra del 26% v/v; intervalli al di fuori dei quali non è possibile svolgere la reazione se non con bassissime percentuali di CO che però implicano basse rese in CH_4 .

Infine, è stata effettuata la caratterizzazione del campione G1-85 dopo reazione. L'analisi termogravimetrica non ha prodotto risultati significativi; al contrario l'analisi Raman effettuata sul campione G1-85 dopo reazione, ha evidenziato chiaramente la presenza di un'elevata quantità di diversi tipi di C, perlopiù con struttura ordinata di tipo grafittico.

4 Riferimenti bibliografici

- 1 D. J. Goodman, "Thesis for the degree Master of Science in Chemical Engineering", University of California, Los Angeles. <http://escholarship.org/uc/item/3nd6n502>
- 2 G. Fornasari, M. Gazzano, D. Matteuzzi, F. Trifirò, A. Vaccari, A. Applied Clay Science, v. 10, (1995) p. 69-82.
- 3 F. Basile, L. Basini, M. D Amore, G. Fornasari, A. Guarinoni, D. Matteuzzi, G. Del Piero, F. Trifirò, A. Vaccari, Journal of Catalysis, 173 (1998) pp.247-256.
- 4 M. Gazzano, W Kagunya, D. Matteuzzi, A. Vaccari Journal of Physical Chemistry B, 101(23) (1997) pp. 4514-4519.
- 5 T. Hibino, Y. Yamashita, K. Kosuge, A. Tsunashima, Clays and Clay Minerals, 43, (1995) p. 427
- 6 A. C. Ferrari, Solids State Communications, 143 (1-2), (2007)
- 7 M. Kawata, S. Nadahara, J. Shinozawa, M. Watanabe, T. Katoda, Journal of Electronic Materials, 19(5), (1990) pp. 407-411
- 8 M. Hiramatsu, K. Shiji, H. Amano, M. Hori, Applied Physics Letters, 84(23), (2004), pp. 4708 -4710
- 9 M. Hiramatsu, M. Hori, Japanese J. of Appl. Physics, 45, (2006), pp. 5522-5527
- 10 T. Mori, M. Hiramatsu, K. Yamakawa, K. Takeda, M. Hori, Diamond and Related Materials, 17(7-10), (2008), pp. 1513-1517

Curriculum del gruppo di lavoro

Il gruppo di lavoro del progetto ha elevate competenze nello studio dei catalizzatori ottenuti da precursori idrotalcitici e nei processi di produzione ed utilizzo di idrogeno. L'attività è testimoniata da una intensa ricerca industriale in collaborazione con aziende nazionali ed internazionali (Air Liquide, enitecnologie) e dalla partecipazione a progetti europei sia come dipartimento (Greenair, FP7) che attraverso i membri coinvolti nel progetto (Next GTL, LC FP7). Negli ultimi 10 anni sono stati pubblicati circa 60 lavori internazionali e sono stati presentati 10 brevetti europei e internazionali, relativi allo sviluppo di processi per la produzione e l'utilizzo di idrogeno o di sviluppo di sistemi idrotalcitici. Questi dati sono l'evidenza della capacità di accoppiare ricerca scientifica ad innovazione e ricerca industriale. Le persone coinvolte hanno notevoli competenze nello studio dei processi termochimici delle biomasse con particolare attenzione ai processi di cleaning e upgrading; tale competenza è testimoniata dalla partecipazione del dipartimento in progetti europei (CHRISGAS, IP FP6, Greensyngas FP7). In questi progetti il dipartimento di Chimica Industriale ha avuto un ruolo rilevante nel coordinare lo studio dei processi catalitici per il cleaning e la produzione di gas di sintesi (H_2/CO) da biomasse a valle di impianti di gassificazione, anche attraverso lo studio su impianti pilota (100 kWth), accumulando esperienze significative di ricerca e di sviluppo industriale.

Il Gruppo sviluppo processi a cui appartiene il personale impegnato nel progetto è dotato di più di 20 impianti collegati a sistemi di analisi tipo GC, HPLC o GC-MS per lo studio di processi catalitici ed è dotato di sistemi di caratterizzazione di solidi di tipo chimico e superficiale (XRF, chemisorption) analisi termiche (DTA/DSC TPRDO) analisi spettroscopiche (Raman con microscopia ottica e cella ad alta temperatura per analisi "in operando", IR drift, Uv-visibile NIR, NMR stato solido, XRD) e fisico (porosimetria) e sistemi accoppiati come SEM con sonda EDX e Raman utile per lo studio delle deposizioni di carbone e per lo studio di disattivazione e avvelenamento del catalizzatore.