

Ricerca di Sistema elettrico



Sperimentazione condotta nei laboratori UVAN per un sistema di cracking catalitico dei tar del syngas e progettazione di processo della nuova linea di polishing del syngas da realizzarsi sul gassificatore a letto fluido bollente di Sotacarbo (LA1.16)

Umberto Arena, Francesco Parrillo, Carmine Boccia, Vincenzo Arconati, Filomena Ardolino, Dario Tedesco

SPERIMENTAZIONE CONDOTTA NEI LABORATORI UVAN PER UN SISTEMA DI CRACKING CATALITICO DEI TAR DEL SYNGAS E PROGETTAZIONE DI PROCESSO DELLA NUOVA LINEA DI POLISHING DEL SYNGAS DA REALIZZARSI SUL GASSIFICATORE A LETTO FLUIDO BOLLENTE DI SOTACARBO

LA 1.16: Progettazione di processo di un nuovo sistema di pulizia a caldo del syngas

U. Arena, F. Parrillo, C. Boccia, V. Arconati, F. Ardolino, D. Tedesco.

Dipartimento di Scienze e Tecnologie Ambientali Biologiche e Farmaceutiche dell'Università della Campania "Luigi Vanvitelli"

Dicembre 2024

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica -ENEA Piano Triennale di Realizzazione 2022-2024

Obiettivo: Decarbonizzazione

Progetto: 1.3 - Progetto Integrato Tecnologie dell'Idrogeno

Linea di attività:81

Responsabile del Progetto: Luca TURCHETTI, ENEA

Responsabile del Work Package: Luca TURCHETTI, ENEA

Responsabile Linea di Attività: Francesco Parrillo, Dipartimento di Scienze e Tecnologie Ambientali Biologiche e Farmaceutiche dell'Università della Campania "Luigi Vanvitelli"

Mese inizio previsto: Luglio 2023 (mese 19)

Mese inizio effettivo: Aprile 2023 (mese 16)

Mese fine previsto: Dicembre 2024 (mese 36)

Mese fine effettivo: Dicembre 2024 (mese 36)

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione: *Supporto tecnico scientifico per l'upgrading e testing di un impianto di gassificazione a letto fluido bollente per la produzione di idrogeno attraverso la valorizzazione di rifiuti plastici non riciclabili*

Si ringrazia per la collaborazione alle attività svolte: il CNR-STEM-Istituto di Scienze e Tecnologie per l'energia e la mobilità sostenibile di Napoli per la disponibilità all'impiego di strumentazione per analisi di caratterizzazione dei catalizzatori freschi ed esausti.

INDICE

1	Risultati attesi	4
1.1	Test di cracking catalitico di composti rappresentativi dei tar del syngas	4
1.2	Progettazione di processo di una linea di polishing complementare a quella esistente sull'impianto Faber di gassificazione.....	5
1.3	Supporto al commissioning con presenza sul campo (attestata da registro delle presenze del personale) a valle della realizzazione della linea di polishing sul gassificatore Sotacarbo	5
2	Risultati ottenuti.....	6
3	Prodotti attesi	7
3.1	Rapporto tecnico (R1.16-1): "Sperimentazione condotta nei laboratori UVAN per un sistema di <i>cracking</i> catalitico dei tar del syngas e progettazione di processo della nuova linea di <i>polishing</i> del syngas da realizzarsi sul gassificatore a letto fluido bollente di Sotacarbo" ..	7
3.2	Supporto al <i>commissioning</i> con presenza sul campo a valle della realizzazione della nuova linea di pulizia sul gassificatore Sotacarbo	7
4	Prodotti sviluppati	8
5	Analisi degli scostamenti su attività e risultati.....	9
6	Sintesi delle attività svolte	10
7	Dettaglio delle attività svolte.....	11
7.1	Test di cracking catalitico di composti rappresentativi dei tar del syngas	11
7.1.1	Materiali di riferimento	11
7.1.2	Apparato in scala da laboratorio	12
7.1.3	Procedura sperimentale e condizioni operative	13
7.1.4	Principali risultati sperimentali	14
7.2	Progettazione di processo della linea di cracking catalitico dei tar da realizzare sul gassificatore FABER di Sotacarbo	16
7.2.1	Procedura per la progettazione di processo del reattore di tar cracking catalitico	16
7.2.2	Dimensionamento e caratteristiche peculiari del reattore di tar cracking catalitico.....	19
8	Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte.....	22
9	Pubblicazioni scientifiche	23
10	Eventi di disseminazione	24

Indice delle figure

Figura 1 – Apparato sperimentale per i test sui catalizzatori di tar cracking.	13
Figura 2 Produzione di idrogeno, per i quattro tempi di residenza selezionati e per il catalizzatore Fe/ γ -Al ₂ O ₃	15
Figura 3 Efficienza di conversione del naftalene, per i quattro tempi di residenza selezionati e per il catalizzatore Fe/ γ -Al ₂ O ₃	15
Figura 4 Variazione tempo-specifica di massa del catalizzatore, per i quattro tempi di residenza selezionati e per il catalizzatore Fe/ γ -Al ₂ O ₃	15
Figura 5 Estrapolazione della k dai test sperimentali.....	19
Figura 6 Schema di flusso semplificato del sistema di <i>hot syngas cleaning</i> da realizzare sul gassificatore Faber di Sotacarbo. Arancione-linea esistente; Nero-linea da realizzare. T, P: punti di misura di temperatura e pressione.....	21

INDICE DELLE TABELLE

Tabella 1 – Caratteristiche chimico-fisiche del naftalene.....	11
Tabella 2 – Caratterizzazione chimico-fisica del supporto di γ -Al ₂ O ₃ commerciale, del RM e dei catalizzatori Fe/ γ -Al ₂ O ₃ e RM/ γ -Al ₂ O ₃	12
Tabella 3 – Elenco prove della campagna sperimentale.	14
Tabella 4 Calcolo della costante cinetica (k) alle diverse condizioni operative testate. Legenda: W _{bed} =massa del letto di catalizzatore; FA0=portata molare in ingresso del composto A; CA0=concentrazione iniziale di A; X _A =grado di conversione di A.	17
Tabella 5 Dimensionamento geometrico del reattore di cracking dei tar.....	18
Tabella 6 Analisi diffusiva secondo i criteri di Weisz-Prater e Mears.	18

1 Risultati attesi

Come riportato nel Capitolato e nell'Allegato Tecnico all'Accordo di Collaborazione (AdC), l'attività prevedeva:

- ✓ una *“sperimentazione su sistemi di cracking catalitico per convertire i tar del syngas [...] su apparati in scala di laboratorio”, per selezionare e testare “due catalizzatori [...] in grado di operare a temperature superiori ai 700°C, e quindi utilizzabili a valle del reattore di gassificazione”*. Si prevedeva *“di eseguire almeno 12 test per due catalizzatori, variando i parametri fondamentali (temperatura del processo, tempo di permanenza, tenore di vapore e concentrazione di tar nel gas vettore)[...]”*. Per ognuna delle prove di cui sopra si valuteranno i parametri di prestazione di rimozione dei catrami, quali l'efficienza di conversione del naftalene, i profili temporali della generazione di idrogeno dovuta al cracking dai tar, e l'eventuale tasso di accumulo di depositi carboniosi sulla superficie del catalizzatore. [...] L'obiettivo finale di questa attività è sviluppare una serie completa di prove sperimentali di cracking catalitico di tar, utili a fornire dati e informazioni alla progettazione [...]”.
- ✓ *“la progettazione di processo [...] propedeutica alla progettazione esecutiva”* per acquisire *“tutti i dati (quali, tipo di catalizzatore, volume del reattore di cracking, possibilità di iniezione aggiuntiva di vapore, tempi e criteri di ricambio del catalizzatore, sensori di controllo, ecc.) ad essa necessaria”*.
- ✓ *“la presenza sul campo di almeno un ricercatore per supportare l'esecuzione del programma completo di test di commissioning della linea”*.

Si sono quindi individuate tre fasi fondamentali: i) l'esecuzione di test di *cracking* catalitico di composti rappresentativi dei tar del syngas; ii) la progettazione di processo di una linea di pulizia del syngas complementare a quella esistente sull'impianto Faber di gassificazione; e iii) il supporto al *commissioning* con presenza sul campo (attestata da registro delle presenze del personale) a valle della realizzazione della nuova linea di pulizia del syngas sul gassificatore Sotacarbo.

1.1 Test di cracking catalitico di composti rappresentativi dei tar del syngas

La prima parte dell'attività ha previsto *“una specifica sperimentazione su apparati in scala di laboratorio, per definire procedure di cracking catalitico dei composti catramosi (tar) contenuti nel syngas”*, utilizzando apparecchiature messe specificamente a punto presso il Laboratorio di Impiantistica Chimica Ambientale del DiSTABiF di UVAN. I test sono stati effettuati utilizzando un gas inerte (azoto) che ha veicolato portate definite di un composto catramoso di riferimento (naftalene). Sono stati selezionati e testati due catalizzatori, in grado di operare a temperature superiori ai 700°C, e quindi utilizzabili a valle del reattore di gassificazione Faber. Sono stati eseguiti 54 test, quindi oltre quattro volte i 12 programmati, variando i parametri fondamentali (temperatura del processo, tempo di permanenza, tenore di vapore e concentrazione di tar nel gas vettore).

Si è deciso di avviare le attività sperimentali in anticipo rispetto a quanto previsto inizialmente (1° luglio 2023), per poter fornire in tempi adeguati tutti i dati necessari alla progettazione esecutiva e, di conseguenza, alla realizzazione della linea di tar cracking sull'impianto Faber di Sotacarbo.

I risultati descritti di seguito comprendono:

- A. Caratterizzazione chimico-fisica dei catalizzatori utilizzati, in termini di analisi elementare e porosimetrica.
- B. Valutazione dei parametri prestazionali di rimozione dei catrami, quali efficienza di conversione del naftalene, profili temporali di generazione di idrogeno dovuta al cracking dei tar e tasso di accumulo dei depositi carboniosi sulla superficie del catalizzatore (coke).
- C. Risultati dell'analisi cinetica necessaria alla progettazione di processo, completa della relativa analisi dei fenomeni diffusivi che potrebbero influenzare le velocità di reazione.

L'elenco completo delle prove effettuate tra luglio 2023 e luglio 2024, per un totale di 54 test, è riportato nel paragrafo 7, assieme all'indicazione dei parametri operativi adottati (concentrazione di tar modello, concentrazione di vapore, portata totale del gas, massa di catalizzatore, tempo di residenza) e dei risultati ottenuti.

1.2 Progettazione di processo di una linea di polishing complementare a quella esistente sull'impianto Faber di gassificazione

La progettazione di processo della linea di *tar cracking* da installare sul gassificatore Faber, complementare e parallela alla linea di pulizia esistente, è stata sviluppata sulla base delle elaborazioni dei dati provenienti dalla sperimentazione condotta in laboratorio.

Tale progettazione ha portato a dimensionare il *tar cracker* da adottare sul gassificatore pilota e a proporre i componenti dell'intera linea di campionamento e pulizia a caldo del syngas.

1.3 Supporto al commissioning con presenza sul campo (attestata da registro delle presenze del personale) a valle della realizzazione della linea di polishing sul gassificatore Sotacarbo

Il *commissioning* è stato effettuato immediatamente a valle della fase di montaggio dei componenti del sistema di pulizia del syngas.

2 Risultati ottenuti

I risultati ottenuti rispettano pienamente quelli attesi nel capitolato vigente.

La sperimentazione ha prodotto il 100% dei risultati attesi, che possono essere così schematizzati:

- ✓ *Test di cracking catalitico di composti rappresentativi dei tar del syngas*

Il programma delle 54 prove con l'apparato in scala da laboratorio specificamente messo a punto presso il Laboratorio di Impiantistica Chimica Ambientale del DiSTABiF è stato definito ed attuato per poter studiare le procedure di cracking catalitico dei composti catramosi (tar) contenuti nel syngas.

- ✓ *Elaborazione dei dati sperimentali acquisiti durante l'esecuzione della campagna sperimentale e delle analisi condotte da UVAN utili alla progettazione.*

Per ognuno dei test sono stati valutati i parametri di prestazione di rimozione dei catrami, quali l'efficienza di conversione del naftalene, i profili temporali della generazione di idrogeno dovuta al cracking dai tar, e l'eventuale tasso di accumulo di depositi carboniosi sulla superficie del catalizzatore in funzione dei principali parametri operativi.

- ✓ *Progettazione di processo di una linea di polishing del syngas, che sia complementare e parallela a quella esistente.*

UVAN ha sviluppato la progettazione di processo della linea di *tar cracking* del syngas. Tale linea dovrà: i) ricevere una portata di syngas di circa $5 \text{ m}^3_{\text{N}}/\text{h}$, da prelevare con uno spillamento a valle del ciclone; ii) garantire la massima flessibilità operativa; iii) essere dotata di più punti di campionamento; iv) garantire la sicurezza delle operazioni per ogni condizione di esercizio. Nella letteratura tecnico-scientifica sono disponibili solo studi di *hot syngas cleaning* per reattori in scala di laboratorio in ambiente di reazione controllato. Una unità catalitica su un impianto pilota fornirà dati e indicazioni utili alla comunità scientifica per lo sviluppo del processo su scala industriale.

3 Prodotti attesi

3.1 Rapporto tecnico (R1.16-1): "Sperimentazione condotta nei laboratori UVAN per un sistema di *cracking* catalitico dei tar del syngas e progettazione di processo della nuova linea di *polishing* del syngas da realizzarsi sul gassificatore a letto fluido bollente di Sotacarbo"

I prodotti attesi sono costituiti da questo Rapporto tecnico R1.16-1.

Il gruppo di lavoro UVAN è disponibile a produrre su richiesta una versione estesa del Rapporto Tecnico, che contenga anche:

- Le caratterizzazioni dei catalizzatori utilizzati, prima e dopo i test, in termini di analisi SEM-Edax, XRD e RAMAN.
- L'evoluzione delle caratteristiche chimico-fisiche dei catalizzatori utilizzati, prima e dopo i test.
- Tutti i risultati sperimentali, in termini di efficienza di conversione del naftalene, profili temporali della generazione di idrogeno e l'eventuale tasso di accumulo di depositi carboniosi per i catalizzatori, a 750°C e 800°C.
- La procedura, completa di tutti i risultati, adottata per l'analisi cinetica e l'analisi dei fenomeni diffusivi, necessarie al dimensionamento geometrico del reattore di tar cracking da realizzare e installare sulla linea di pulizia del syngas del reattore Faber di Sotacarbo.

3.2 Supporto al *commissioning* con presenza sul campo a valle della realizzazione della nuova linea di pulizia sul gassificatore Sotacarbo

Il supporto al *commissioning* del gruppo di lavoro UVAN è stato fornito sia con scambi continui di informazioni con i tecnici di Sotacarbo sia con la presenza sul campo, attestata dal registro delle presenze presso il Centro di Ricerche di Carbonia.

4 Prodotti sviluppati

I prodotti sviluppati corrispondono a quelli attesi e sono raccolti in questo Rapporto tecnico R1.16-1, che contiene:

1. **Programma delle prove con l'apparato in scala da laboratorio**, specificamente messo a punto presso il Laboratorio di Impiantistica Chimica Ambientale del DiSTABiF di UVAN.
2. **Caratterizzazione chimico-fisica dei catalizzatori utilizzati**, in termini di analisi degli elementi inorganici e di analisi al porosimetro.
3. **Valutazioni dei dati ottenuti e dei principali parametri prestazionali**, quali: efficienza di conversione del naftalene, profili temporali di generazione di idrogeno dovuta al cracking dei tar e tasso di accumulo dei depositi carboniosi sulla superficie del catalizzatore.
4. **Procedura per la progettazione di processo del nuovo sistema di pulizia del syngas** da realizzarsi sul gassificatore a letto fluido bollente di Sotacarbo.
5. **Definizione dei componenti e dimensionamento delle sezioni del nuovo sistema di pulizia del syngas**, che ne consentano un utilizzo flessibile e sicuro

5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Non ci sono scostamenti rispetto alle attività previste e ai risultati attesi.

Gli unici scostamenti rispetto a quanto previsto in sede di progetto riguardano maggiori impegni e spese di personale, determinati da due esigenze, fortemente propedeutiche agli obiettivi del progetto:

- ✓ La necessità di aggiungere un numero molto più elevato (oltre quattro volte più numerosi) di test sperimentali da condurre presso il laboratorio di UVAN, per acquisire una conoscenza adeguata del comportamento di catalizzatori diversi di cracking catalitico dei tar. Una volta individuato il catalizzatore di riferimento, con esso sono stati svolti altri test per poter studiare l'effetto del tempo di permanenza del syngas nel reattore e della sua concentrazione di vapore.
- ✓ L'opportunità di implementare, grazie alla disponibilità dei dati sperimentali di cui al punto precedente, un'analisi cinetica complessiva del processo di tar cracking catalitico, che tenesse conto degli effetti delle diffusività esterna e interna e di quelli della cinetica intrinseca. Tale analisi ha consentito di fornire dati affidabili per il dimensionamento geometrico del reattore di tar cracking da realizzare e installare sulla linea di pulizia del syngas del reattore Faber di Sotacarbo.

6 Sintesi delle attività svolte

UVAN ha:

- ✓ definito un programma di prove sperimentali con un apparato in scala da laboratorio, per valutare le prestazioni (efficienze di conversione e tempi di disattivazione) di due catalizzatori, al variare di temperatura, tempo di permanenza, concentrazione di vapore e tenore di tar nel gas vettore;
- ✓ eseguito il programma completo di prove sperimentali di tar cracking;
- ✓ elaborato i dati di esercizio e delle analisi on-line e off-line, valutando per ogni test i parametri di misura delle prestazioni del singolo catalizzatore nel processo di tar cracking;
- ✓ indagato sulle cinetiche delle reazioni coinvolte, tenendo conto della loro natura eterogenea e considerando quindi anche la presenza di eventuali fenomeni diffusivi esterni ed interni;
- ✓ sviluppato la progettazione di processo dell'unità di *tar cracking* da installare sul gassificatore pilota Faber, fornendo per essa il dimensionamento e una proposta di configurazione dell'intera linea di campionamento.

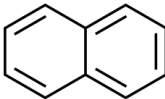
7 Dettaglio delle attività svolte

7.1 Test di cracking catalitico di composti rappresentativi dei tar del syngas

7.1.1 Materiali di riferimento

La campagna sperimentale per la progettazione della linea di *tar cracking* del syngas, da realizzare sull'impianto Faber è stata condotta utilizzando il naftalene ($C_{10}H_8$) come composto modello dei tar, perché noto come il più stabile e presente in concentrazioni maggiori nelle miscele catramose ottenute dai processi di gassificazione¹. Le sue caratteristiche sono riassunte in Tabella 1.

Tabella 1 – Caratteristiche chimico-fisiche del naftalene.

NOMENCLATURA IUPAC	STRUTTURA	Proprietà chimico-fisiche	
Naftalene		Densità, g/cm³	0.979
		Solubilità in acqua a 293 K, g/L	3x10 ⁻²
		Temperatura di fusione, K	353
		Temperatura di ebollizione, K	491
		Flash point , K	353
		Temperatura di auto-ignizione, K	798
Proprietà generali		Proprietà termochimiche	
Formula	C ₁₀ H ₈	Reazione di combustione completa:	C ₁₀ H _{8(s)} + 12 O _{2(g)} → 10 CO _{2(g)} + 4 H ₂ O _(v)
Peso molecolare, g/mol	128.16	ΔH _c ⁰ , kJ/mol	-5167 _(g)
Diametro molecolare, nm	0.62	ΔH _f ⁰ , kJ/mol	150.6 _(g) ; 78.5 _(s)
Aspetto	Cristallo bianco	ΔH _m ⁰ , kJ/mol	19.01
Odore	Aromatico	ΔG _f ⁰ , kJ/mol	224.1 _(g) ; 201.6 _(s)

La scelta del supporto e dei catalizzatori da impiegare si è basata sulla loro affidabilità tecnico-economica nonché sulle esperienze pregresse del gruppo di ricerca UVAN².

Per il supporto, si è scelta la $\gamma-Al_2O_3$, per la sua elevata resistenza meccanica, chimica e termica³.

Si è poi deciso di trattarla con ferro, poiché i catalizzatori al ferro sono caratterizzati da elevata attività catalitica, costo contenuto, facile reperibilità, bassa tendenza alla formazione di coke⁴,

¹ Arena, U., 2013. Fluidized bed gasification. Chap. 17 in Fluidized Bed Technologies for Near-Zero Emission Combustion and Gasification, Elsevier Ltd. p. 765–812. <https://doi.org/10.1533/9780857098801.3.765>

Parrillo, F., Ruoppolo, G., Arena, U., 2020. The role of activated carbon size in the catalytic cracking of naphthalene. Energy 190, 116385. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.116385>

² Parrillo, F., Boccia, C., Ruoppolo, G., Commode, M., Berruti, F., Arena, U., 2023. Steam reforming of tar in hot syngas cleaning by different catalysts: removal efficiency and coke layer characterization, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 101, 97–109 <http://dx.doi.org/10.1002/cjce.24535>

Boccia, C., Ruoppolo, G., Commode, M., Berruti, F., Arena, U., 2021. The effect of steam concentration on hot syngas cleaning by activated carbons, Fuel Processing Technology. 224:107033. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.107033>

³ Ochoa, A., J. Bilbao, A.G. Gayubo, P. Castano, 2020. Coke formation and deactivation during catalytic reforming of biomass and waste pyrolysis products: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 119: 109600.

Roy, B., U. Martinez, K. Loganathan, e Leclerc, C.A. Datye A.K., 2012. Effect of preparation methods on the performance of Ni/Al₂O₃ catalysts for aqueous-phase reforming of ethanol: Part I-catalytic activity. International Journal of Hydrogen Energy. 37:8143 – 8153.

⁴ Corbella, B.M., L.F. de Diego, F. García-Labiano, J. Adánez, e J.M. Palacios, 2005. "Characterization study and five-cycle tests in a fixed-bed reactor of titania-supported nickel oxide as oxygen carriers for the chemical-looping combustion of methane." Environ Sci Technol 39:5796 – 5803.

oltre che basso rischio di formazione di solfuri o solfati, a qualsiasi concentrazione di composti gassosi dello zolfo e a qualsiasi temperatura di esercizio.

Sono stati preparati due catalizzatori: il primo ($\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), impregnando la γ allumina con ferro puro, il secondo ($\text{RM}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), impregnandola con un *red mud*, sottoprodotto ricco in ferro del processo *Bayer* per l'estrazione dell'alluminio dalla bauxite. Per i due catalizzatori si è usato lo stesso metodo di impregnazione a umido su supporti sferici (0.8-1.0 mm), essiccandoli a 120°C per 12 ore e calcinandoli a 850°C in aria. La loro caratterizzazione chimico-fisica è riportata in Tabella 2, assieme a quella della $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e del *red mud* (RM).

Tabella 2 – Caratterizzazione chimico-fisica del supporto di $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ commerciale, del RM e dei catalizzatori $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{RM}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Proprietà fisiche				
	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^*$	RM	$\text{RM}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
Superficie specifica (m^2/g)	150-170	94.6	156	147
Volume dei pori (cm^3/g)	0.45	0.2	0.45	0.47
Analisi della frazione inorganica (mg/kg)				
Li		6	0.3	-
Na		42160	1294	-
K		680	550.9	-
Al		1960	32490	
Mg		997.5	-	-
Ca		2662	-	-
Zn		5.7	12.2	
Ti		21630	507	-
V		377.3	28	-
Cr		394.8	13	-
Mn	15	283	11.6	-
Fe	217	124300	3600	30000
Co		24.1	0.1	-
Ni		42.6	-	-
Cu	118	8.4	-	-
*Fornito da Sasol Germany GmbH [®]				

7.1.2 Apparato in scala da laboratorio

Le prove sono state eseguite con l'apparato sperimentale, riportato in Figura 1, che è composto da quattro sezioni: i) sistema di alimentazione; ii) reattore in quarzo inserito in un forno elettrico Carbolite®; iii) sezione di pulizia; iv) sezione di campionamento e analisi con gas cromatografo dotato di rilevatore a conducibilità termica (GC-TCD).

Il sistema di alimentazione consiste in due gorgogliatori, contenenti ognuno 20 g di naftalene solido, inseriti all'interno di un bagno termostatico ad olio. L'olio è riscaldato mediante una piastra ad una temperatura di circa 65°C che volatilizza una concentrazione fissa di naftalene, simile a quella misurata in un processo di gassificazione a letto fluido di biomassa e rifiuti. Una corrente di azoto, che agisce come *carrier gas*, è alimentata ai due gorgogliatori. La sua portata è regolata attraverso un flussimetro ed è definita in funzione della temperatura in modo da non alterare il tempo di residenza dei gas nel reattore. L'acqua è alimentata tramite una pompa peristaltica e successivamente vaporizzata in una linea lunga 15 cm, per poi essere miscelata

con la corrente di azoto e naftalene. Tutte le linee sono mantenute a 200°C per evitare la condensazione del vapore e del naftalene. Il reattore in quarzo è tubolare e verticale, con un diametro interno di 1.4 cm e un'altezza totale di 60 cm. Ad una quota di 43 cm dall'ingresso superiore del reattore è posto un setto microporoso sul quale sono posizionati i catalizzatori utilizzati. All'uscita del reattore, il gas è indirizzato ad una sezione di pulizia o a una di campionamento, mediante l'utilizzo di una valvola a tre vie. La prima è composta da un gorgogliatore a olio. La sezione di campionamento è costituita da tre gorgogliatori, collegati in serie, contenenti 2-propanolo ad una temperatura di circa 0°C. Le due sezioni sono collegate a un GC-TCD, in grado di misurare le concentrazioni di H_2 , CO , CH_4 , N_2 , CO_2 e idrocarburi a basso peso molecolare. Il naftalene residuo, utile a stimare le efficienze dei catalizzatori, è campionato nei tre gorgogliatori e analizzato con un gas cromatografo accoppiato ad uno spettrometro di massa.

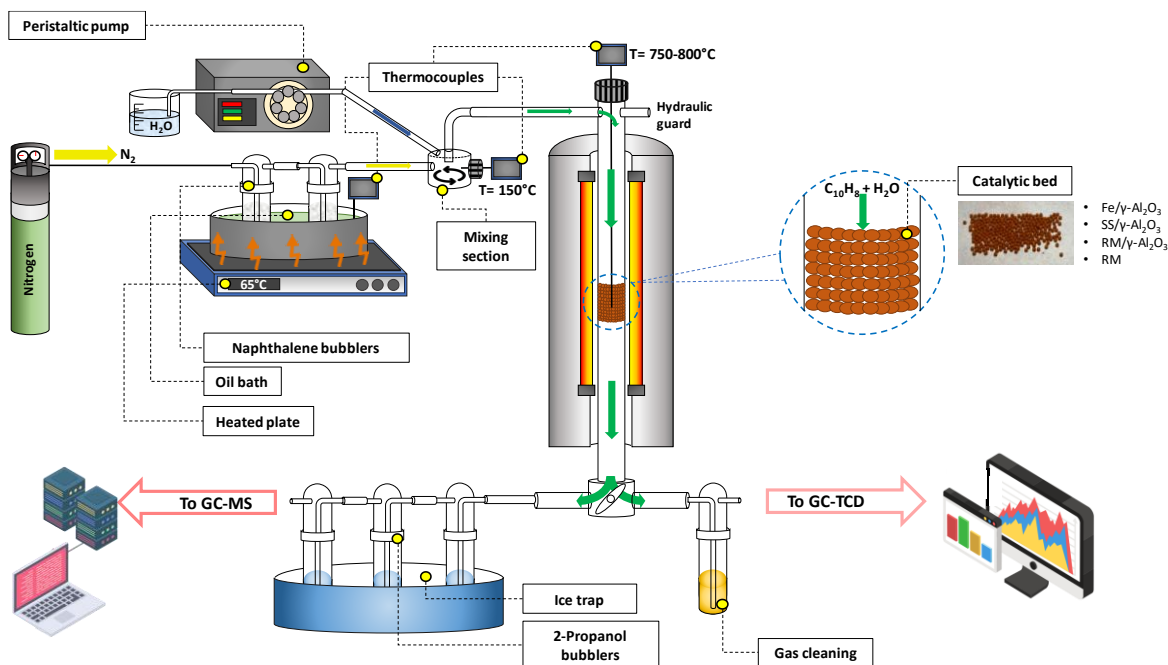


Figura 1 – Apparato sperimentale per i test sui catalizzatori di tar cracking.

7.1.3 Procedura sperimentale e condizioni operative

I catalizzatori sono stati testati al variare dei parametri di processo (temperatura, tempo di permanenza, concentrazione di vapore e quella del tar modello) per valutarne le efficienze e per determinarne la costante cinetica, necessaria per la progettazione di processo dell'unità di *tar cracking*. I test sui catalizzatori sono stati effettuati in assenza (0%) e in presenza di vapore (7.5%), a temperature di 750°C e 800°C. Nei test con $Fe/\gamma-Al_2O_3$ è stata variata la massa del catalizzatore da 1.3 g, 2.6 g, 3.9 g e 5.2 per ottenere tempi di residenza di 0.055 s, 0.11 s, 0.165 s, e 0.220 s, rispettivamente. Nei test con $RM/\gamma-Al_2O_3$ è stato adottato solo il tempo di 0.11 s, che era stato identificato come migliore condizione operativa.

L'apparato sperimentale è riscaldato alla temperatura desiderata e quando il sistema raggiunge lo stato stazionario, il flusso di azoto è inviato ai gorgogliatori contenenti naftalene, prima della sezione di miscelazione con vapore e del reattore contenente il letto di catalizzatore. Il prelievo dei campioni di naftalene in uscita, necessari per determinare l'efficienza di conversione iniziale, comincia cinque minuti dopo l'inizio del test. I successivi campioni sono prelevati ogni 30 min per le prime due ore di test e successivamente ogni ora. Alla fine di ogni prova il reattore è raffreddato in ambiente inerte in modo da evitare alterazioni del letto catalitico. Il catalizzatore è poi raccolto, pesato e inviato alle analisi di laboratorio esterne. Ogni test con vapore ha una durata di sei ore, che si riduce a circa cinque ore per quelli in assenza di vapore.

Le condizioni operative sono riassunte in Tabella 3. La campagna sperimentale ha previsto 54 test, con almeno tre ripetizioni per validare i risultati ottenuti e garantirne l'affidabilità.

Tabella 3 – Elenco prove della campagna sperimentale.

Codice test, #	Temperatura di processo, °C	Tempo di residenza, s	Concentrazione di vapore (H ₂ O), %	Concentrazione di naftalene (C ₁₀ H ₈), mg/L _N
Catalizzatore: Fe/γ-Al₂O₃				
Fe1	750	0.11	0	22.5
Fe2	750	0.11	7.5	22.5
Fe3	750	0.055	0	22.5
Fe4	750	0.055	7.5	22.5
Fe5	750	0.165	0	22.5
Fe6	750	0.165	7.5	22.5
Fe7	800	0.11	0	22.5
Fe8	800	0.11	7.5	22.5
Fe9	800	0.05	0	22.5
Fe10	800	0.05	7.5	22.5
Fe11	800	0.165	0	22.5
Fe12	800	0.165	7.5	22.5
Fe13	800	0.22	0	22.5
Fe14	800	0.22	7.5	22.5
Catalizzatore: RM/γ-Al₂O₃				
RM1	750	0.11	0	22.5
RM2	750	0.11	7.5	22.5
RM3	800	0.11	0	22.5
RM4	800	0.11	7.5	22.5

7.1.4 Principali risultati sperimentali

Una parte dei principali risultati sperimentali, ottenuti a 800°C per il Fe/γ-Al₂O₃, è riportata nelle figure che seguono, in termini di evoluzione temporale dell'idrogeno, di efficienza di conversione del naftalene e di variazione della massa del catalizzatore.

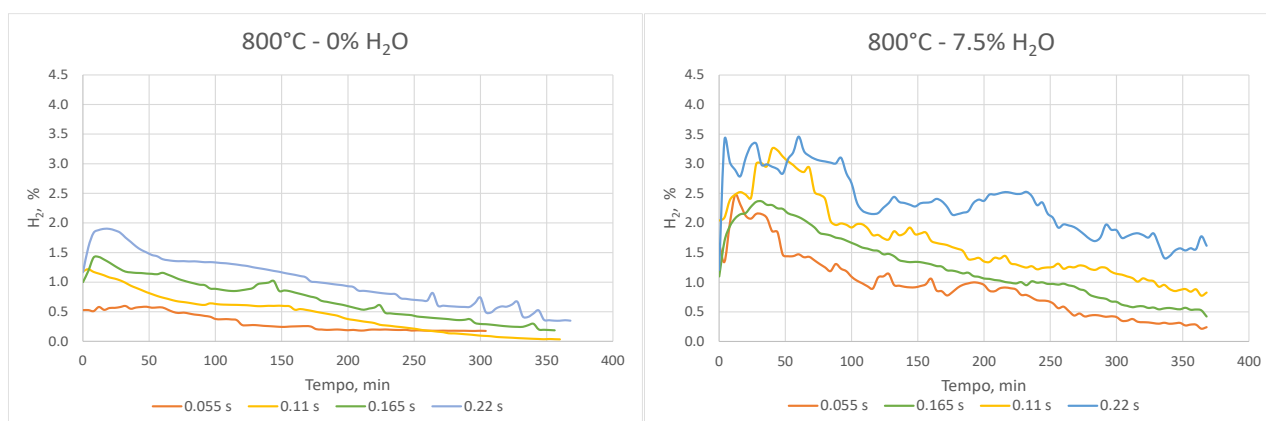


Figura 2 Produzione di idrogeno, per i quattro tempi di residenza selezionati e per il catalizzatore Fe/ γ -Al₂O₃.

A 800°C e in presenza di vapore, il catalizzatore Fe/ γ -Al₂O₃ mostra rilasci di idrogeno a concentrazioni elevate (Figura 2), con efficienze di conversione stabili (Figura 3) a tutti i tempi di residenza selezionati. Il vapore garantisce che sulla superficie dei catalizzatori si depositi meno coke (Figura 4), che rappresenta la principale causa di disattivazione. In assenza di vapore, aumenta la quantità di coke depositata sulla superficie e di conseguenza si riducono, anche se non drasticamente, i parametri prestazionali del processo.

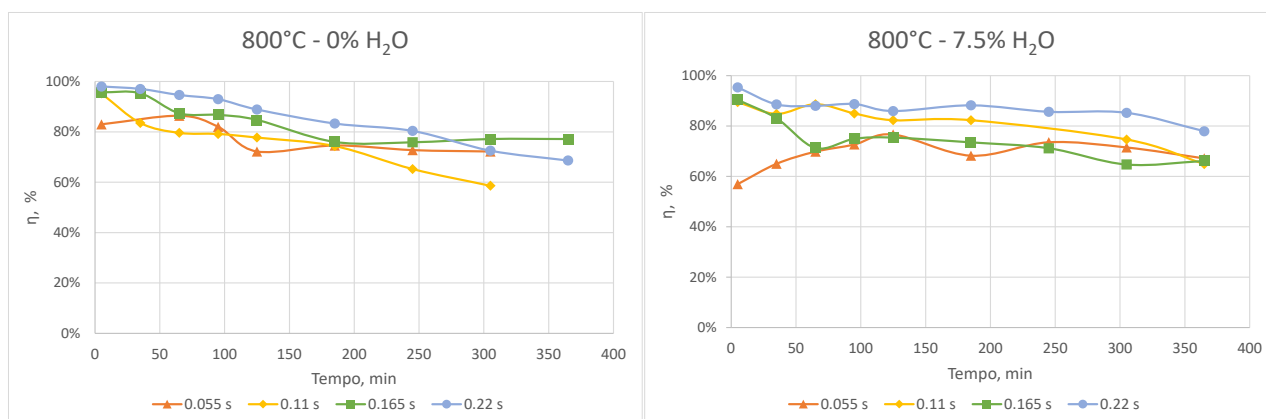


Figura 3 Efficienza di conversione del naftalene, per i quattro tempi di residenza selezionati e per il catalizzatore Fe/ γ -Al₂O₃.

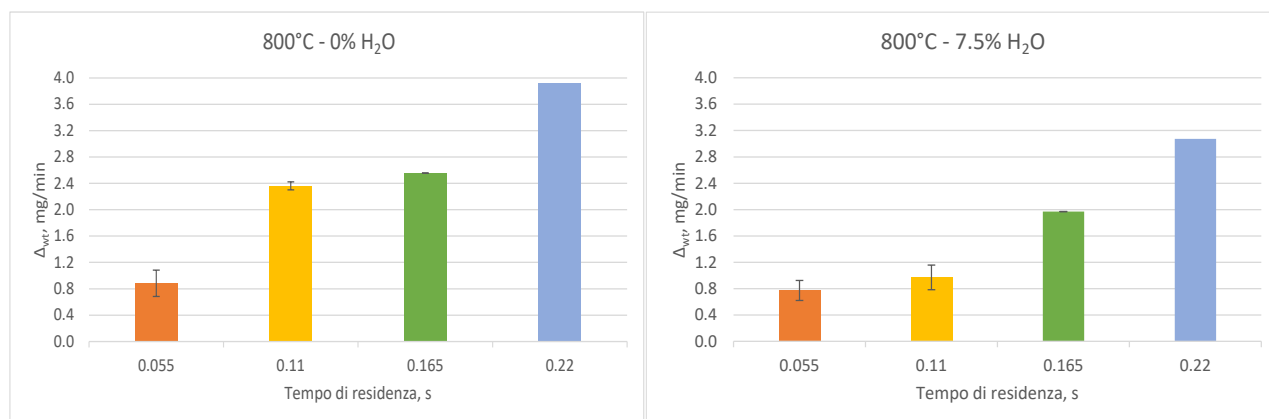


Figura 4 Variazione tempo-specifica di massa del catalizzatore, per i quattro tempi di residenza selezionati e per il catalizzatore Fe/ γ -Al₂O₃.

7.2 Progettazione di processo della linea di cracking catalitico dei tar da realizzare sul gassificatore FABER di Sotacarbo

Sulla base dei risultati ottenuti dalla fase sperimentale, è stata effettuata la progettazione di processo della linea di cracking catalitico dei tar da realizzare sul gassificatore Faber di Sotacarbo. Questa linea deve studiare il comportamento di diversi catalizzatori in presenza di un syngas reale e quindi con composizioni e concentrazioni di tar variabili. Essa deve tener conto delle seguenti esigenze:

- ✓ ricevere una portata di syngas di circa $5 \text{ m}^3_{\text{N}}/\text{h}$ (necessariamente minore di quella complessiva, pari a circa $90 \text{ m}^3_{\text{N}}/\text{h}$ ⁵), da prelevare tramite uno spillamento a valle del ciclone, e mantenuta a temperature maggiori di 450°C , per evitare la condensazione dei tar e del vapore lungo la linea.
- ✓ garantire una buona flessibilità operativa ed essere dotata di più punti di campionamento.
- ✓ garantire la sicurezza delle operazioni per ogni condizione di esercizio.

7.2.1 Procedura per la progettazione di processo del reattore di tar cracking catalitico

Per la progettazione di processo si è fatto esclusivamente riferimento al catalizzatore Fe/ γ - Al_2O_3 , che ha mostrato la maggiore stabilità e le maggiori efficienze di conversione. Il dimensionamento preliminare del reattore di *tar cracking* ha impiegato le equazioni derivanti da uno dei testi base dell'ingegneria chimica⁶, usando il procedimento seguente.

Si effettua una serie di prove sperimentali con un valore fisso di C_A^0 , ma variando F_A^0 e/o W_{bed} , dove C_A^0 è la concentrazione in ingresso di un naftalene (composto A), F_A^0 è la sua portata in ingresso e W_{bed} è la massa di catalizzatore. I parametri operativi fissati sono quelli definiti in Tabella 3.

Si seleziona l'equazione di progetto del reattore e si ipotizza la cinetica della reazione di riferimento. È stata assunta una cinetica del primo ordine per la reazione di *cracking* del naftalene (indicato come composto A) e si è utilizzata l'equazione di progetto per un PFR. La cinetica del primo ordine è stata considerata valida anche per la reazione di *steam reforming*, poiché la concentrazione di alimentazione del vapore è molto elevata rispetto a quella del naftalene. Assumendo il processo come isoterma e un effetto trascurabile della pressione, l'equazione di progetto è

$$\frac{\Omega k C_{A,b}^0 W_{\text{bed}}}{F_A^0} = \ln \left(\frac{1}{1 - X_A} \right) \quad (1)$$

⁵ Come calcolata nell'articolo: Parrillo F., Ardolino F., Calì G., Pettinau A., Materazzi, M., Sebastiani, A., Arena U., 2024. Plastic waste gasification using oxygen-enriched air and steam: Experimental and model results from a large pilot-scale reactor, Waste Management, 183, 53-62. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2024.04.045>

⁶ Levenspiel, O., Ingegneria delle reazioni chimiche. Pag. 486. Casa Editrice Ambrosiana Milano. 2009

dove k è la costante cinetica espressa in $L_N/(\text{min} \cdot \text{g})$, $C_{A,b}^0$ è la concentrazione di naftalene nel bulk, X_A è la conversione del naftalene e Ω è l'overall effectiveness factor che dipende dalla presenza di limitazioni diffusive.

Si rappresenta $\ln(1/(1-X_A))$ in funzione di $W_{bed}C_{A,b}^0/F_A^0$ e se ne accerta la dipendenza lineare per confermare valida l'ipotesi di cinetica del primo ordine, facendo passare la retta per l'origine. La costante cinetica di reazione è la pendenza delle rette ottenute (Figura 5), assumendo, in prima approssimazione, trascurabile l'effetto dei fenomeni diffusivi interni ed esterni ($\Omega = 1$).

Si esegue un'analisi diffusiva completa secondo i criteri di Weisz-Prater (WP) e Mears (MR) per valutare la presenza di fenomeni diffusivi interni ed esterni, rispettivamente.

Si calcola la massa di letto necessaria per ottenere la conversione desiderata (X_A) alla portata di tar prevista (F_A^0) e alla sua concentrazione in ingresso ($C_{A,b}^0$), utilizzando l'equazione (1).

Si converte tale massa in volume attraverso la densità del letto di catalizzatore e si assume una velocità di attraversamento del gas per calcolare il diametro e l'altezza del letto, considerando il volume ottenuto. Le dimensioni dell'unità di cracking e la velocità stabilita devono garantire un tempo di residenza sufficientemente simile a quello utilizzato nei test sperimentali.

La Tabella 4 riporta i risultati delle elaborazioni cinetiche dei test sperimentali. Nella Tabella 5 sono riportati i risultati del dimensionamento preliminare del reattore da installare sulla linea in uscita dal gassificatore Faber, sulla base delle efficienze di rimozione e della k ottenute sperimentalmente, e alle condizioni operative ipotizzate e condivise con i tecnici di Sotacarbo. Infine, la Tabella 6 riporta l'analisi diffusiva che valida l'assunzione dell'assenza di fenomeni diffusivi a qualunque condizione operativa ($WP < 1$; $MR < 0.15$).

Tabella 4 Calcolo della costante cinetica (k) alle diverse condizioni operative testate. Legenda: W_{bed} =massa del letto di catalizzatore; F_A^0 =portata molare in ingresso del composto A; C_A^0 =concentrazione iniziale di A; X_A =grado di conversione di A.

	W_{bed}, g	F_A^0	C_A^0	$C_A^0/F_A^0 \cdot W_{bed}$	$C_A^0 (5 \text{ min})$	X_A	$(1+\epsilon_A) \cdot \ln(1/(1-X_A))$	k (da interpolazione)
	g	mol/min	mmol/L_N	g*min/L_N	mmol/L_N	-	-	L_N/min/g
750°C - 0% H₂O	1.3	8.25E-05	0.18	2.77	0.05	0.72	1.28	0.161
	2.6	8.25E-05	0.18	5.53	0.05	0.72	1.29	
	3.9	8.25E-05	0.18	8.30	0.04	0.77	1.50	
750°C - 7.5% H₂O	1.3	8.25E-05	0.18	2.77	0.08	0.51	0.75	0.202
	2.6	8.25E-05	0.18	5.53	0.05	0.73	1.37	
	3.9	8.25E-05	0.18	8.30	0.03	0.80	1.70	
800°C - 0% H₂O	1.3	8.25E-05	0.18	2.77	0.03	0.83	1.78	0.337
	2.6	8.25E-05	0.18	5.53	0.02	0.88	2.17	
	3.9	8.25E-05	0.18	8.30	0.01	0.96	3.18	
	5.2	8.25E-05	0.18	11.06	0.003	0.98	3.96	
800°C - 7.5% H₂O	1.3	8.25E-05	0.18	2.77	0.08	0.56	0.83	0.281
	2.6	8.25E-05	0.18	5.53	0.02	0.89	2.27	
	3.9	8.25E-05	0.18	8.30	0.02	0.90	2.37	
	5.2	8.25E-05	0.18	11.06	0.01	0.95	3.12	

Tabella 5 Dimensionamento geometrico del reattore di cracking dei tar.

Temperatura di processo	°C	800	800
Portata syngas in ingresso	L_N/h	3000	5000
<i>alla temperatura di processo</i>	m^3/s	3.3E-03	5.5E-03
Concentrazione naftalene in ingresso	mg/ L_N	22.5	22.5
Costante cinetica (k)	$L_N/(g_{bed} \cdot min)$	0.28	0.28
Massa del letto di catalizzatore	g	383	638
	kg	0.38	0.64
Densità del letto	kg/ m^3	563	563
Volume del letto	m^3	6.8E-04	1.13E-03
Velocità del gas in ingresso	m/s	2.00	2.00
Area trasversale	m^2	0.002	0.004
Diametro del letto di catalizzatore	m	0.054	0.069
	mm	54	69
Diametro interno del reattore	m	0.051	0.066
Altezza letto del catalizzatore	m	0.3	0.3
	mm	300	300
Altezza del reattore	m	0.6-0.8	0.6-0.8
Tempo di residenza a tubo vuoto	s	0.15	0.15
Tempo di residenza effettivo	s	0.11	0.11

Tabella 6 Analisi diffusiva secondo i criteri di Weisz-Prater e Mears.

Temperatura, °C	800	
Concentrazione di vapore, %	0	7.5
Diffusività interna		
<i>Internal effectiveness factor, η, (-)</i>	0.99	0.99
Modulo di Thiele, mL, (-)	0.33	0.35
Modulo di Weisz-Prater, (-)	0.11	0.09
Diffusività esterna		
$a_c, m^2/m^3$	1877	
Coefficiente di trasferimento di massa, $k_c, m/s$	0.06	
<i>Overall effectiveness factor, Ω, -</i>	0.90	0.91
Modulo di Mears, -	0.09	0.08

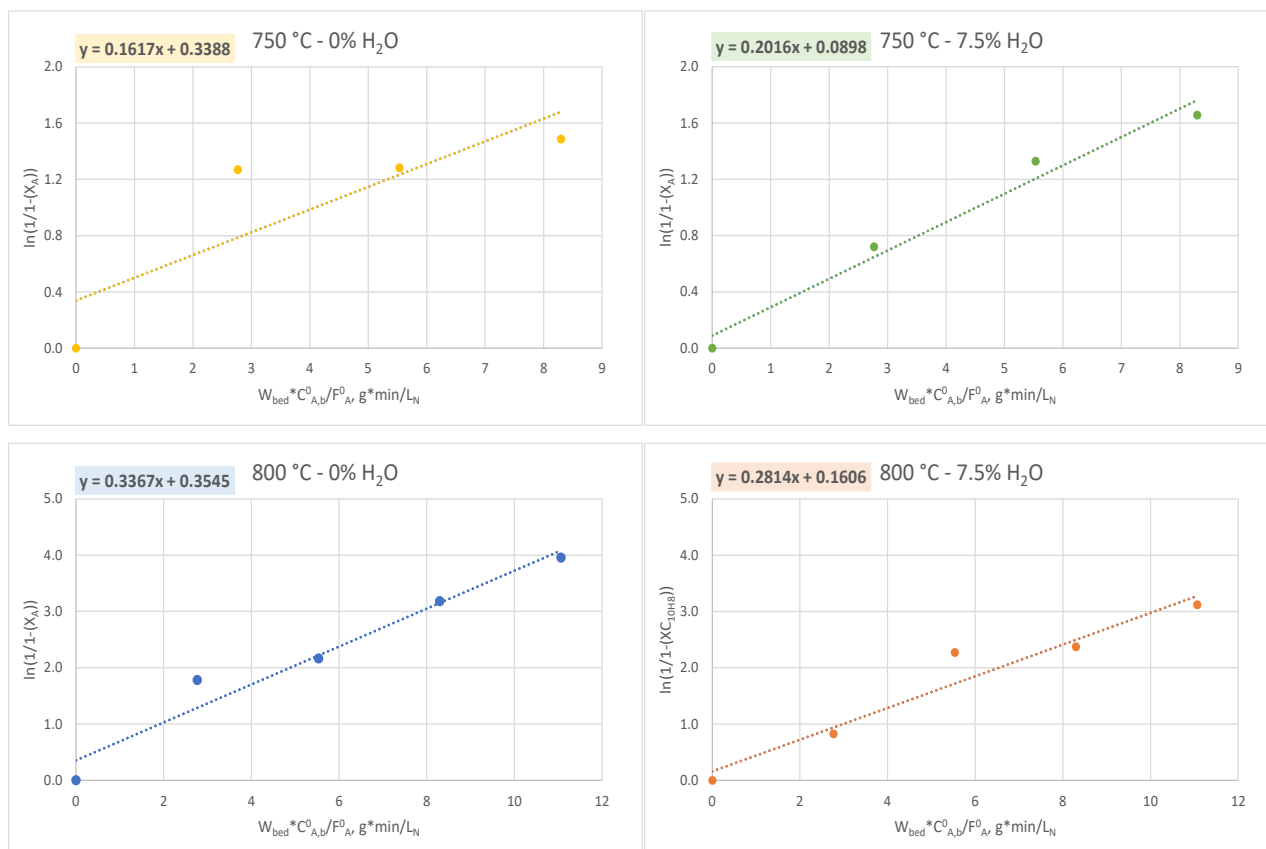


Figura 5 Estrapolazione della k dai test sperimentali.

7.2.2 Dimensionamento e caratteristiche peculiari del reattore di tar cracking catalitico.

La costante k è risultata pari a circa 0.2 L_N/(min•g) per i test a 750°C e circa 0.28 L_N/(min•g) per i test a 800°C. La sua definizione consente di determinare la massa di catalizzatore utilizzando l'equazione cinetica di primo ordine (1). Dalle elaborazioni ottenute, assumendo una conversione dell'88% (che è la massima ottenuta dai test sperimentali) e una portata in ingresso di 5000 L_N/h, la massa di letto da utilizzare è di circa 0.64 kg. Considerata la densità di bulk del letto di Fe/γ-Al₂O₃, tale massa equivale ad un volume di 1.1 L. Assumendo una velocità di attraversamento a tubo vuoto di 2.0 m/s, il letto catalitico dovrà avere un diametro di almeno 69 mm ed un'altezza di 300 mm, che consente un tempo di residenza di 0.11 s effettivi. Il reattore dovrà avere lo stesso diametro interno ma essere almeno due volte più lungo, per garantire flessibilità su alcuni parametri, quali l'efficienza di conversione dei tar o le proprietà fisiche di catalizzatori alternativi.

L'unità di tar cracking è schematizzata in Figura 6. Essa dovrà disporre di:

1. **Sistema aggiuntivo di depolverazione del syngas**, a valle del ciclone e prima dell'ingresso nel reattore di tar cracking. Ha lo scopo di eliminare o limitare il rischio di mascheramento del catalizzatore dovuto a particolato solido che si può depositare sulla sua superficie esterna. Tale sistema può essere un filtro ceramico o sistema equivalente che garantisca l'esercizio ad elevata temperatura senza imporre eccessive perdite di carico.

2. **Doppio reattore a letto fisso per il cracking catalitico**, che sia attraversato dall'alto verso il basso da una corrente di syngas, prelevata all'uscita del sistema ciclone + filtro ceramico (o equivalente). **Ogni reattore sarà collocato all'interno di un forno certificato ATEX (tipo Carbolite®) che deve consentire l'alimentazione al reattore di una portata tra 3 e 5 m³_N/h ad una temperatura di almeno 750°C.** I reattori dovranno preferibilmente essere dotati di una griglia di ingresso che garantisca l'omogeneizzazione trasversale del flusso di syngas che deve attraversare il letto catalitico, che sarà supportato meccanicamente da apposito dispositivo. I due reattori devono operare in parallelo, **con la possibilità di passare da uno all'altro mediante elettrovalvola (o valvola meccanica) a tre vie.** Ciascun forno tubolare deve essere riscaldabile a temperatura fissata (nell'intervallo 700-850°C). Si lascia alla discrezionalità dei tecnici di Sotacarbo la valutazione sull'opportunità di installare inizialmente solo uno dei due reattori di cracking previsti, così da valutare sul campo la validità della soluzione tecnologica adottata. **Il sistema deve comunque essere dotato di:**
- misuratori di pressione a monte e a valle** per monitorare possibili situazioni di sovrappressione per occlusioni, come riportato in Figura 6;
 - valvola a tre vie automatica per by-passare il sistema in caso di sovrappressione**, con re-immissione diretta nel sistema di *syngas clean-up* di Faber;
 - sistema di alimentazione di azoto**, da utilizzare in fase di riscaldamento e in caso sia necessario inertizzare il reattore;
 - punti di campionamento dei tar a monte (già presente sul gassificatore Faber) e a valle della linea di *tar cracking*;
 - forni del tipo "apribile a sportello", per consentire una più agevole alimentazione e sostituzione del catalizzatore.**
3. **Almeno 6 punti di misura di temperatura e di pressione**, come riportato in Figura 6, **dotati di** (e quindi inclusi nella fornitura) **misuratori certificati ATEX di temperatura** (termocoppie tipo K) **e di pressione** (trasmettitori di pressione, con accuratezza +/- 0.075% con intervallo di misura 0-10mbar).
4. **Un sistema di analisi della composizione del syngas (GC-TCD)** a valle dei reattori di *tar cracking*.
5. **Un sistema di aspirazione del syngas**, per mantenerne la portata costante attraverso la linea.

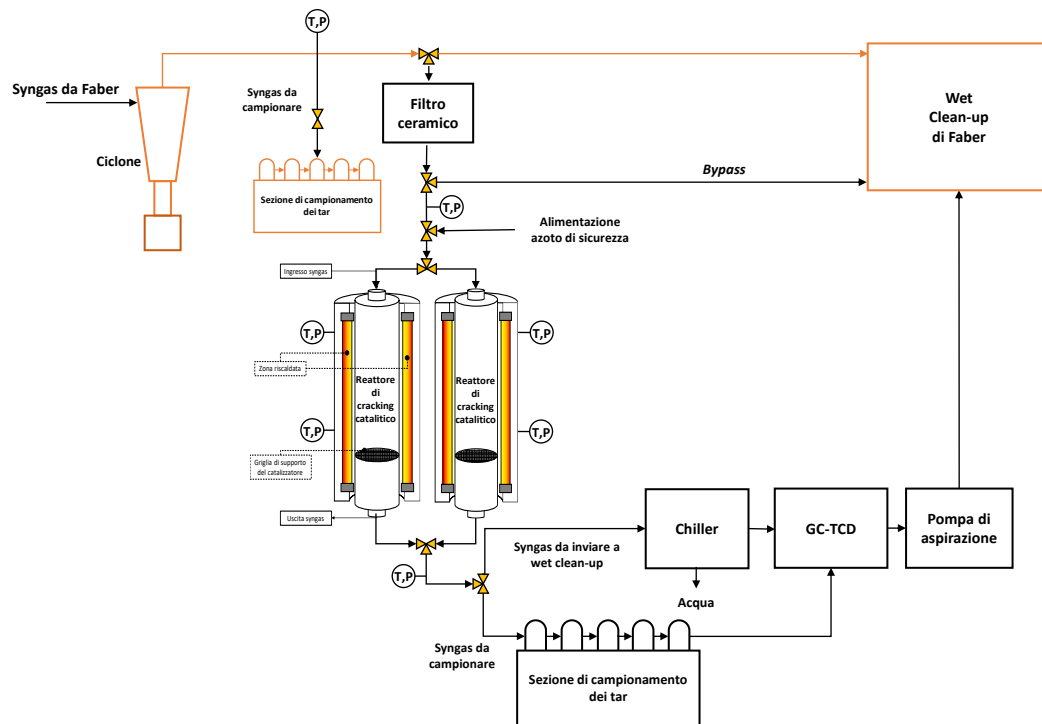


Figura 6 Schema di flusso semplificato del sistema di *hot syngas cleaning* da realizzare sul gassificatore Faber di Sotacarbo. Arancione-linea esistente; Nero-linea da realizzare. T, P: punti di misura di temperatura e pressione.

8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

Non ci sono consulenze attivate in questi primi sei mesi di attività del gruppo di lavoro UVAN.

9 Pubblicazioni scientifiche

Articoli su riviste scientifiche peer reviewed:

DESIGN OF A TAR CATALYTIC CRACKER BASED ON HOT SYNGAS CLEAN-UP TESTS

Submitted.

autori: **V. Arconati¹, C. Boccia¹, F. Ardolino¹, G. Ruoppolo², U. Arena¹, F. Parrillo¹**

(¹Department of Environmental, Biological, Pharmaceutical Sciences and Technologies – University of Campania “Luigi Vanvitelli”, Via Vivaldi 43-81100, Caserta, Italy; ²Institute of Sciences and Technologies for Sustainable Energy and Mobility, National Research Council-CNR. P.le Tecchio 1, 80125, Naples, Italy)

WASTE-DERIVED CATALYSTS FOR TAR CRACKING IN HOT SYNGAS CLEANING

Waste Management, 2024, 179, 163-174. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2024.03.006>

autori: **F. Parrillo¹, F. Ardolino¹, C. Boccia¹, V. Arconati¹, G. Ruoppolo², U. Arena¹**

(¹Department of Environmental, Biological, Pharmaceutical Sciences and Technologies – University of Campania “Luigi Vanvitelli”, Via Vivaldi 43-81100, Caserta, Italy; ²Institute of Sciences and Technologies for Sustainable Energy and Mobility, National Research Council-CNR. P.le Tecchio 1, 80125, Naples, Italy)

Presentazioni a conferenze internazionali:

F. Parrillo, F. Ardolino, C. Boccia, V. Arconati, G. Ruoppolo, U. Arena, *Steam reforming of tars in hot syngas cleaning: removal efficiency of different waste-derived catalysts*, **6th MATER2023 on Waste Recovery and Final Sinks for a Sustainable Ecological Transition**, 5-7 giugno 2023

F. Parrillo, C. Boccia, G. Ruoppolo, V. Arconati, F. Ardolino, U. Arena, *Steam reforming of tars in hot syngas cleaning: removal efficiency of different waste-derived catalysts*, **SARDINIA 2023-19th International symposium on waste management, resource recovery and sustainable landfilling**, S. Margherita di Pula (CA), 9-13 ottobre 2023

V. Arconati, C. Boccia, F. Parrillo, F. Ardolino, G. Ruoppolo, U. Arena, *An experimental study on the catalytic cracking of tar: the effect of gas residence time*, **46th Meeting of THE ITALIAN SECTION of the COMBUSTION INSTITUTE Towards Net-Zero Carbon Society**, Bari, 2-5 giugno 2024

V. Arconati, C. Boccia, F. Parrillo, F. Ardolino, G. Ruoppolo, U. Arena, *Hot syngas clean-up by catalytic cracking of tars: the effect of main parameters*, **10th International Symposium on energy from biomass and waste**, Venezia, 25-27 novembre 2024.

10 Eventi di disseminazione

Non ci sono stati eventi di disseminazione.