

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

Upgrading dei prodotti della gassificazione di
biomasse a idrogeno e monossido di carbonio
utilizzando catalizzatori strutturati

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Elena Bresolin

RELATORE

Chiar.mo Prof. Francesco Basile

CORRELATORE

Dott. Andrea Fasolini

INDICE:

1. Introduzione.....	4
1.1. Idrogeno	4
1.1.1. Proprietà	4
1.1.2. Produzione.....	6
1.1.3. Principali impieghi	8
1.1.4. Stoccaggio	10
1.2. Syngas	12
1.2.1. Caratteristiche e mercato	12
1.2.2. Produzione.....	13
1.2.2. Produzione di idrogeno da syngas	14
1.3. Biomassa	16
1.3.1. Proprietà	16
1.3.2. Vantaggi e svantaggi rispetto alle fonti fossili	18
1.3.3. Biomassa lignocellulosica	19
1.4. Gassificazione	22
1.4.1. Caratteristiche del processo.....	22
1.4.2. Tipologie di reattore	24
1.4.3. Impiego di biomassa come reagente.....	26
1.5. Tri-reforming del metano.....	31
1.5.1. Reazioni coinvolte.....	31
1.5.2. Catalizzatori comunemente impiegati	36
1.5.3. Possibili impianti di tri-reforming	38
1.6. Idrotalciti come precursori catalitici	40
1.7. Fondamenti di scale-up	42
 2. Scopo.....	 45

3. Parte sperimentale.....	46
3.1. Reagenti impiegati	46
3.2. Strumentazione e metodi analitici	48
3.2.1. Sintesi catalizzatore e sua caratterizzazione	48
3.2.2. Impiego dell'impianto semipilota.....	49
3.2.2.1. Attrezzatura e strumentazione	49
3.2.2.2. Descrizione dell'impianto e flow sheet	49
3.2.2.3. Considerazioni sulla sicurezza dell'impianto	52
3.2.2.4. Profilo termico del forno	56
3.2.2.5. Caricamento del reattore.....	57
3.2.2.6. Procedura operativa e test catalitici	58
3.2.2.7. Analisi quantitativa dei prodotti	59
 4. Risultati e discussione	 62
4.1. Catalizzatori impiegati	62
4.2. Primi test catalitici e problematiche riscontrate	65
4.3. Primi test con catalizzatori strutturati	70
4.4. Confronti fra catalizzatori	75
4.5. Test catalitici in condizioni rilevanti	83
4.6. Confronti fra catalizzatori in condizioni rilevanti	86
4.7. Studi sul tempo di vita del catalizzatore e sulle principali cause di disattivazione	89
4.8. Caratterizzazioni schiume spent.....	96
4.9. Confronto schiume Alantum e Recemat	100
4.10. Primi studi su eventuali promotori catalitici	110
4.11. Introduzione del catalizzatore nell'impianto di gassificazione: prime considerazioni ..	113
 5. Conclusioni e prospettive future	 118
 6. Bibliografia	 119

1. INTRODUZIONE

1.1.IDROGENO

1.1.1. PROPRIETÀ

L'idrogeno è l'elemento più leggero della tavola periodica (peso atomico=1,008), infatti è sia il primo elemento del primo gruppo che del primo periodo; è un non metallo del blocco s e ha configurazione elettronica $1s^1$ (numeri quantici associati: $n=1$, $l=0$, $m=0$). Essendo stato generato durante il Big Bang, è l'elemento più abbondante dell'universo assieme all'elio (fra il 70 e l'80% dell'universo osservabile è costituito da idrogeno); sulla crosta terrestre è il nono elemento più abbondante (0,88 wt%) e allo stato libero si trova principalmente in alcuni gas vulcanici (fino a circa il 30%), nel gas naturale (da tracce fino al 40%) e, in minime quantità, si può trovare intrappolato in alcuni minerali e meteoriti. In natura sono presenti 3 isotopi dell'idrogeno: il prozio (^1H , massa relativa=1, spin=1/2), il deuterio (^2H o D, massa relativa=2, spin=1/2) e il trizio (^3H o T, massa relativa=3, spin=1) con un'abbondanza relativamente di 99,985%, 0,015% e $<10^{-12}\%$.

Il diidrogeno (o più semplicemente idrogeno) è la molecola formata da due atomi di idrogeno (lunghezza di legame 74,14pm) legati attraverso un legame covalente a dare una molecola biatomica omopolare. A temperatura e pressione ambiente si presenta come un gas incolore, inodore e insapore. Non è tossico per la salute umana ma è facilmente infiammabile, motivo per cui è necessaria particolare attenzione quando viene manipolato. A pressione atmosferica, la temperatura di condensazione è di 20,39K e quella di solidificazione di 13,96K, al di sotto di questo valore si ottiene un solido cristallino con reticolo esagonale compatto; sia lo stato liquido che quello solido sono incolore, inodori e insapori.

Pur non essendo incredibilmente reattivo, l'idrogeno reagisce con sé stesso e con tutti gli altri elementi a eccezione dei gas nobili a formare dei legami H-X. Considerando che l'idrogeno ha un'elettronegatività secondo Pauling di 2,1, tutti i legami H-X formati hanno caratteristiche polari (fa eccezione solo il legame H-H che è omopolare). Nel dettaglio l'idrogeno tende a ossidare gli elementi meno elettronegativi come i metalli alcalini e a ridurre gli elementi più elettronegativi come gli alogeni, l'ossigeno, il carbonio e l'azoto. La forza del legame H-X dipenderà dall'elettronegatività e dalle dimensioni dell'atomo X; nel dettaglio aumenterà lungo il periodo e diminuirà lungo il gruppo. Inoltre, se legato ad atomi fortemente elettronegativi

come fosforo, ossigeno e azoto, l'idrogeno presenta ancora sufficiente affinità per altri atomi elettronegativi formando un secondo legame debole chiamato legame a idrogeno ^[1].

L'idrogeno è l'elemento con la maggiore capacità di diffusione ed è particolarmente solubile in metalli con lo strato elettronico non completamente occupato. Tendenzialmente, nei metalli in cui l'idrogeno ha un'alta solubilità, come nel caso del palladio, ha anche un elevato coefficiente di diffusione. L'idrogeno si dissolve nei metalli non nella forma molecolare ma in quella atomica, per cui composti stechiometrici (idruri) o non stechiometrici (tipo leghe) possono formarsi. Queste caratteristiche risultano problematiche sia pensando agli impianti produttivi che alle modalità di stoccaggio dell'idrogeno in quanto possono verificarsi dei fenomeni di embrittlement che portano alla modifica delle proprietà meccaniche del metallo o della lega utilizzati fino ad arrivare al cedimento strutturale degli stessi. Nel dettaglio l'embrittlement è un fenomeno di degrado meccanico in cui l'idrogeno viene dissociato e assorbito nel materiale in cui poi diffonderà attraverso il bulk del metallo andando così a intaccare la resistenza del materiale agli stress interni ^[2]. Il meccanismo può venire così riassunto:

- Adsorbimento: $H_2 + 2M \rightarrow 2MH_{ads}$
- Assorbimento: $MH_{ads} + M \rightarrow M + MH_{abs}$
- MH_{abs} si ricombina in un assorbimento superficie- subsuperficie e diffonde attraverso il bulk del materiale metallico

È ancora sotto dibattito la causa fisica per cui avviene l'embrittlement, le due teorie più accreditate sono:

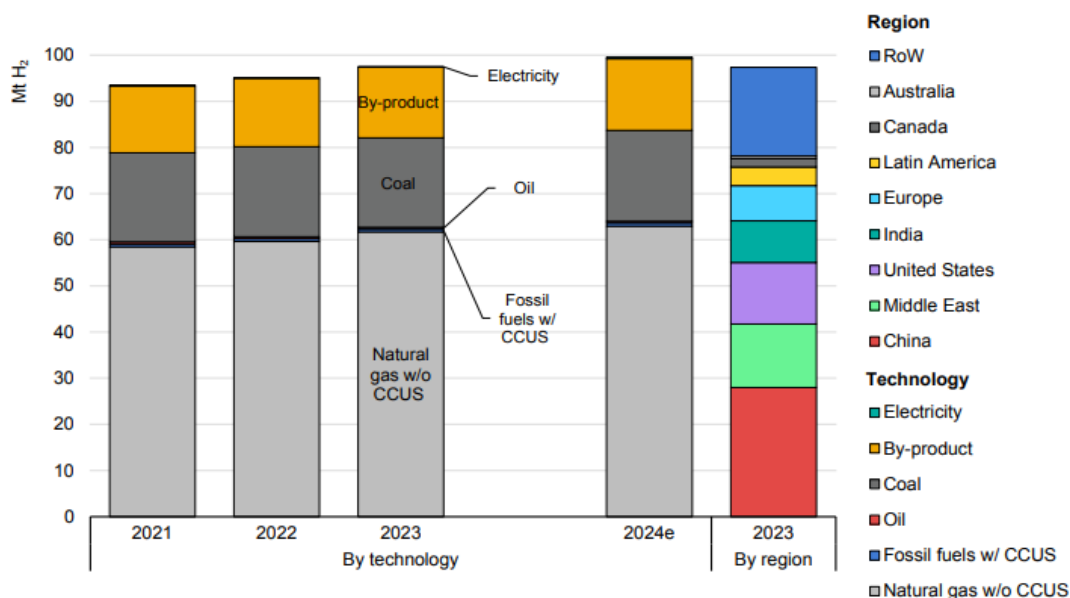
- HEDE (hydrogen-enhanced decohesion) secondo cui il fenomeno è causato da un indebolimento locale della forza di coesione nel reticolo metallico, con conseguente separazione dei piani del reticolo;
- HELP (hydrogen-enhanced localized plasticity) secondo cui l'idrogeno porta a una riduzione locale dello sforzo di taglio del materiale con conseguente aumento della sua mobilità e della sua concentrazione vicino alla zona di rottura che porta alla distruzione della struttura cristallina del materiale. Se l'accumulo di idrogeno è elevato, si può arrivare ad avere anche delle fratture macroscopiche del metallo o della lega.

Per evitare o quantomeno ridurre i danni causati dall'embrittlement, è preferito utilizzare delle leghe con struttura cristallina a facce cubiche centrate (FCC- tipo austenite) per via della buona solubilità dell'idrogeno nella struttura a discapito di una sua ridotta diffusività. Nel caso in cui nell'ambiente sia presente idrogeno ad alta pressione e temperatura, è necessario modificare

l'acciaio inossidabile o le leghe utilizzate con materiali più resistenti, solitamente attraverso l'aggiunta di Cr-Mn o Ni [3].

1.1.2. PRODUZIONE

L'idrogeno molecolare può essere ottenuto attraverso diversi processi e da diverse materie prime, sia da fonti fossili che da fonti rinnovabili. Come evidenziato nella figura 1, la produzione di idrogeno a livello globale sta aumentando e nel 2023 ha raggiunto i 97Mt. Di questi meno dell'1% sono stati ottenuti da processi a “basse emissioni” di gas serra, principalmente attraverso processi che, pur partendo da fonti fossili, hanno dei sistemi di cattura e in alcuni casi riutilizzo della CO₂ emessa (CCS- carbon capture and storage/ CCUS- carbon capture, utilization and storage) oppure attraverso elettrolisi dell'acqua. I processi che partono da materie prime rinnovabili sono ancora per lo più in fase di sviluppo e ancora pochi sono su scala commerciale; per questo motivo non vanno a intaccare in modo significativo i valori riportati. Importante notare anche che circa il 15% dell'idrogeno prodotto globalmente è un co-prodotto di altri processi, principalmente di raffinerie e industrie petrolchimiche da processi quali il reforming della nafta [4].



Pur restando lo steam reforming del metano il metodo principalmente impiegato per produrre idrogeno, in un'ottica più attenta ai cambiamenti climatici si stanno sviluppando diversi processi innovati e a più basso impatto ambientale. Per poter distinguere più facilmente la tipologia di processo, i reagenti e le fonti energetiche utilizzate, a ogni "varietà" di idrogeno è stato associato un colore ^[5]. Basandosi sulla review redatta da Singla et al., si possono distinguere le seguenti tipologie di idrogeno:

- Black- idrogeno prodotto da carbone e principalmente attraverso gassificazione (per ogni chilo di idrogeno prodotto vengono rilasciati circa 20 Kg di anidride carbonica);
- Grey- idrogeno prodotto da steam reforming del metano partendo da fonti fossili, principalmente da gas naturale (per ogni chilo di idrogeno prodotto vengono rilasciati 10-12Kg di anidride carbonica);
- Brown- idrogeno prodotto a partire da lignite attraverso processi di gassificazione (per ogni chilo di idrogeno prodotto vengono rilasciati 15-20 Kg di anidride carbonica);
- Blu- idrogeno prodotto per steam reforming del metano partendo da gas naturale o da biomassa. Per definirsi idrogeno blu è necessario che almeno una parte della CO₂ emessa sia trattata attraverso CCS o CCUS;
- Torquoise- idrogeno prodotto per pirolisi del metano. Durante il processo si ottengono delle forme solide di carbonio (solitamente nanotubi o filamenti) che possono essere venduti come co-prodotti e permettono di abbassare la quantità di CO₂ emessa in atmosfera. Inoltre, per ridurre ulteriormente le emissioni spesso il processo viene accoppiato con sistemi di CCUS;
- Aqua- idrogeno estratto sottoterra da giacimenti di petrolio e gas naturale (tecnologia ancora in fase di sviluppo; dovrebbe essere un metodo di estrazione dell'idrogeno priva di emissioni di gas serra);
- Purple- idrogeno prodotto attraverso fonti energetiche rinnovabili e con un sistema integrato di CCUS;
- Pink- idrogeno prodotto attraverso elettrolisi dell'acqua utilizzando corrente elettrica ottenuta da impianti nucleari;
- Yellow- idrogeno prodotto attraverso elettrolisi dell'acqua utilizzando la corrente elettrica disponibile nella rete di distribuzione;

- Green- idrogeno prodotto attraverso elettrolisi dell'acqua utilizzando la corrente elettrica ottenuta da fonti rinnovabili;
- White- idrogeno che si trova naturalmente in una varietà di formazioni geologiche e che non richiede l'intervento umano o l'impiego di fonti energetiche per essere prodotto (possibili emissioni di gas clima-alteranti possono derivare dal metodo estrattivo impiegato). Secondo alcune nomenclature, anche l'idrogeno ottenuto come co-prodotto di processi chimici pensati per ottenere altre molecole può definirsi idrogeno bianco.

1.1.3. PRINCIPALI IMPIEGHI

Viste le sue proprietà chimico-fisiche l'idrogeno può essere impiegato in diversi settori, nel dettaglio la domanda principale di idrogeno deriva dall'industria, da processi di reforming del petrolio e dal settore energetico e dei trasporti ^[6]. In virtù del fatto che l'idrogeno è l'elemento più leggero e con un elevato potere calorifico, non è tossico, può essere sostenibile ed è un vettore energetico ambientalmente preferibile (non rilascia gas serra in atmosfera ma solo acqua), l'interesse verso questa molecola sta crescendo enormemente e attualmente quasi tutti gli stati del Mondo stanno mettendo a punto delle strategie per aumentarne la produzione e il consumo in un'ottica di contenimento del surriscaldamento globale (vedi figura n.2). Nonostante questo, è importante ricordare che nel 2023, a fronte delle 97Mt di idrogeno prodotte (+2,5% rispetto al 2022), sono state emesse 920Mt di anidride carbonica derivanti dai processi produttivi impiegati (+1,5% rispetto al 2022) ^[7].

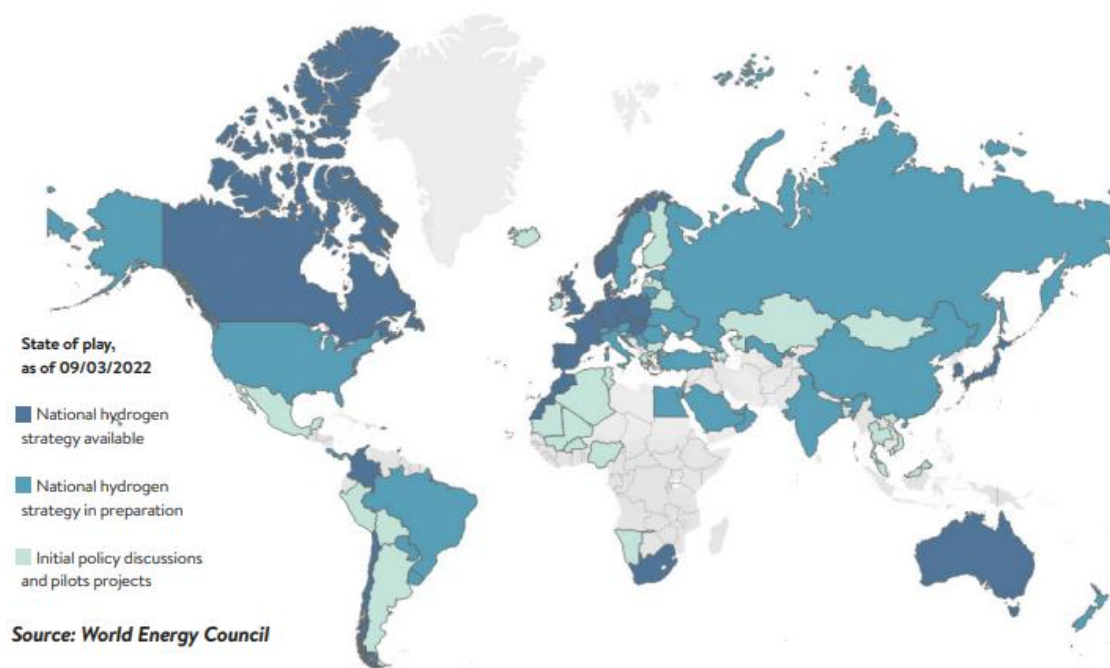


Figura 2- Strategie nazionali per la produzione e l'impiego di idrogeno nel mondo (figura riprodotta dalla fonte bibliografica n.7)

La domanda di idrogeno per processi di reforming del petrolio e dei suoi derivati nel 2023 è stata di 43Mt di idrogeno, mentre altre 54Mt sono state richieste dalle industrie. Nel dettaglio, tre impieghi principali coprono la quasi totalità della domanda di idrogeno e, come visibile in figura 3, la domanda è stata in lieve crescita negli ultimi anni ed è stimato che continuerà a crescere nel prossimo decennio. Dell'idrogeno richiesto dalle industrie, all'incirca il 60% serve per la produzione di ammoniaca, il 30% per la sintesi del metanolo e il restante 10% per la produzione di ferro e acciaio. In tutti questi tre casi l'aumento della domanda di idrogeno è legata all'aumento della richiesta mondiale dei beni finali e non è motivata da motivi ambientali; difatti, pur essendo spesso applicate tecniche quali CCS e CCUS, le emissioni di anidride carbonica legate a questi tre settori nel 2023 sono state di 680Mt. L'impiego di idrogeno però, sta diventando di fondamentale importanza anche in quei settori in cui le emissioni sono difficili da abbattere come l'industria pesante, la produzione di combustibili a base di idrogeno, la generazione di corrente elettrica e i trasporti su lunga distanza ^[4]. A questi impieghi già utilizzati da tempo, diversi paesi si stanno muovendo – soprattutto a livello di ricerca e sviluppo – verso un'*economia dell'idrogeno* dove questa molecola diventa il primo vettore energetico impiegato, sia per fornire corrente elettrica, sia come combustibile per i mezzi di trasporto. Questo è pensabile in quanto l'idrogeno ha una elevata capacità di stoccaggio di energia e in un chilo di idrogeno sono presenti circa 120MJ (~33,33KWh), più del doppio del potere calorifico dei combustibili tradizionali come diesel o benzina. Per questo

motivo, la ricerca si sta concentrando sullo stoccaggio e sull'impiego dell'idrogeno come combustibile per i mezzi di trasporto, per la generazione di energia attraverso fuel cells e per la combustione interna di motori e turbine [4, 8].

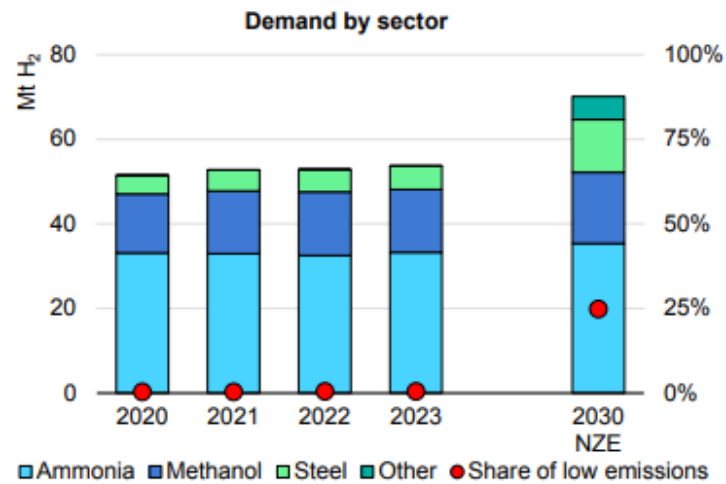


Figura 3- Domanda di idrogeno da parte dell'industria (figura riprodotta dalla fonte bibliografica n.4)

1.1.4. STOCCAGGIO

Una delle maggiori problematiche dell'impiego di idrogeno è trovare un modo sicuro, economico, compatto e leggero di stoccare l'idrogeno prodotto. Infatti, per quanto solitamente le industrie che usano idrogeno sono collocate vicino all'impianto produttivo del gas, questo non è possibile se si pensa di utilizzarlo come vettore energetico per trasporti su una distanza più o meno lunga o come vettore energetico nella rete di distribuzione urbana. Esistono principalmente tre metodi di stoccaggio che si differenziano per lo stato fisico in cui si trova l'idrogeno:

- Stoccaggio allo stato gassoso- considerando la bassa densità del gas, lo stoccaggio richiede elevate pressioni, solitamente fra i 35 e i 70MPa. Le bombole utilizzate sono costituite per lo più di acciaio e alluminio, anche se materiali più leggeri come alcune leghe carboniose sono in fase di studio. Il problema principale di questo metodo è che possono verificarsi delle perdite di gas. In alcuni casi, se è richiesto lo stoccaggio di elevate quantità e per un tempo relativamente lungo, è possibile comprimere il gas in apposite cavità sotterranee;
- Stoccaggio allo stato liquido- è possibile stoccare l'idrogeno liquido in condizioni criogeniche in contenitori appositi muniti di una doppia parete e di un sistema di isolamento per evitare dispersioni termiche. Pur essendo più sicuro del metodo

precedente, la grande quantità di energia necessaria per liquefare il gas fa sì che questa tipologia di idrogeno stoccata venga utilizzata solo per applicazioni brevi che richiedono un'elevata densità energetica e in cui il costo dell'idrogeno sia marginale rispetto a quello di altri reagenti;

- Stoccaggio allo stato solido- per questo metodo vengono impiegati materiali solidi in grado di assorbire e poi rilasciare l'idrogeno. Sono possibili tecniche di fisisorbimento sulla superficie di materiali carboniosi (esempio nanotubi), zeoliti, frammenti organici e metallo-organici (COF_s e MOF_s) e su alcuni polimeri microporosi. Questa tecnica è poco usata in quanto la quantità di idrogeno assorbita risulta essere molto bassa alle condizioni atmosferiche. Più interessanti sono le tecniche di chemisorbimento dell'idrogeno atomico a formare degli idruri. Molto promettenti sono gli idruri metallici in cui l'idrogeno si lega con il metallo (puro o sotto forma di lega) a moderate temperatura e pressione (<30atm). Il legame M-H risulta abbastanza labile e permette una facile idrogenazione-deidrogenazione con conseguente rilascio dell'idrogeno [8].

1.2. SYNGAS

1.2.1. CARATTERISTICHE E MERCATO

Con il termine syngas (o gas di sintesi) si intende una miscela composta principalmente da idrogeno e monossido di carbonio in cui possono essere presenti tracce di altri gas quali metano e anidride carbonica. A seconda del processo produttivo, delle materie prime di partenza e delle condizioni operative impiegate si ottengono miscele con un rapporto $H_2:CO$ molto variabile; questo rapporto viene solitamente modulato al fine di avere il rapporto ottimale per il successivo impiego della miscela. Diversi sono gli impieghi del syngas, anche se al momento viene principalmente impiegato come intermedio chimico per svariati processi produttivi. Inoltre, viene usato per la sintesi di carburanti alternativi e come fonte energetica. In quest'ultimo caso trova diverse applicazioni in alcune celle a combustibile e nei sistemi IGCC (coal-based integrated combined cycle) in cui il syngas prodotto attraverso la gassificazione del carbone viene usato direttamente per alimentare una turbina a gas e generare energia ^[9].

Considerando che buona parte del gas di sintesi prodotto viene impiegata come intermedio per altri processi, è difficile calcolarne esattamente la produzione mondiale annua, ma è stato stimato che nel 2023 ne siano stati prodotti più di 31EJ (~8600TWh). Di questi, come illustrato nel diagramma di Sankey in figura 4, la maggior parte viene impiegata o per produrre idrogeno puro che troverà poi un suo mercato, oppure nella produzione di ferro e acciaio. Una piccola percentuale del syngas prodotto viene utilizzato come intermedio per la sintesi di prodotti a base di carbonio, come il metanolo o i combustibili sintetici, e in minima parte per la produzione di energia elettrica. Una delle ragioni per cui è difficile misurare correttamente la produzione di syngas è che spesso ci sono delle perdite in atmosfera; per il 2023 è stato supposto che circa 6EJ (~20% della produzione) sono stati persi prima di poter essere venduti o impiegati per altri scopi ^[10]. In un'ottica green, è necessario intervenire sulla produzione di syngas e su come viene impiegato. Difficilmente il gas di sintesi impiegato per ottenere prodotti che contengono carbonio verrà sostituito con altre materie prime e, inoltre, è stimata una crescita della domanda di syngas per questi scopi a seguito di un aumento della richiesta per intermedi a base di carbonio, in particolare nei processi Fischer-tropsch e per la sintesi del metanolo. Per gli altri usi attuali sarebbe auspicabile arrivare ad avere una produzione di idrogeno puro al 100% da fonti rinnovabili senza dover passare per il syngas. Per la produzione di materiali ferrosi – tolto che l'acciaio contiene una minima quantità di carbonio – si potrebbe pensare di convertire i processi utilizzando solo idrogeno ed elettricità come fonti energetiche.

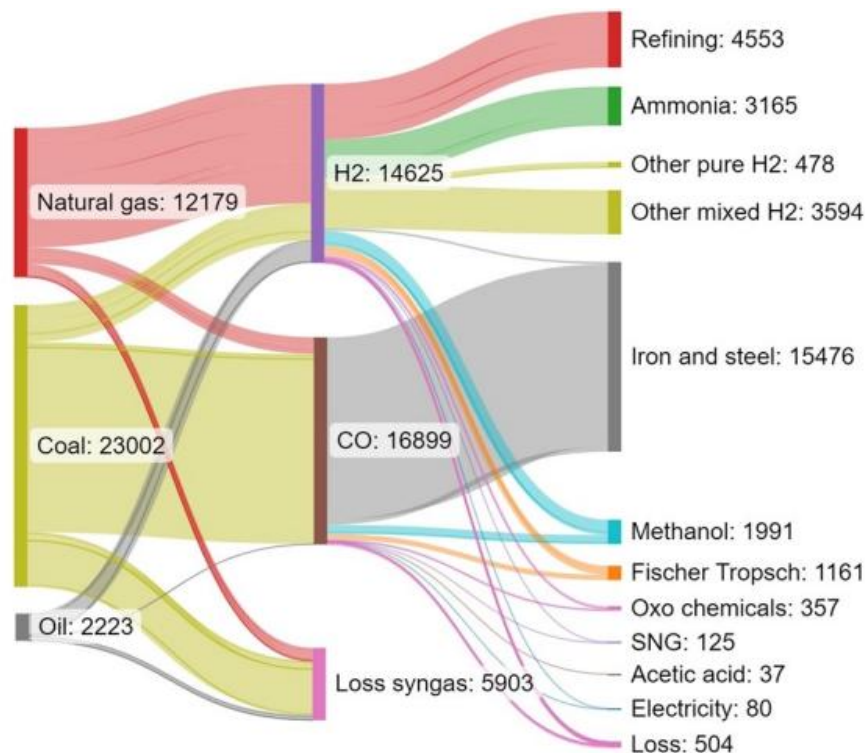


Figura 4- Diagramma di Sankey per i principali impieghi del syngas nel 2023 (i dati sono espressi in PJ-1EJ=1000PJ), (figura riprodotta dalla fonte bibliografica n.10)

1.2.2. PRODUZIONE

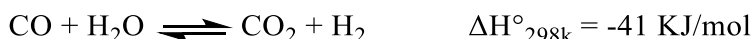
Per la produzione industriale di syngas esistono diversi processi ed è possibile partire da materie prime differenti, sia gassose e liquide che solide. Al momento la produzione è incentrata sull'impiego di gas di carbone (70% della produzione mondiale), per meno del 15% dei processi si parte da gas naturale, in quantità ancora inferiore si utilizzano altri derivati petroliferi e per percentuali molto basse vengono usate le biomasse ^[11].

Nel caso di materie prime gassose o liquide, i processi possibili sono diversi, i più comuni sono: lo steam reforming, l'ossidazione parziale e il reforming autotermico. Invece, nel caso di materie prime solide, la gassificazione è il processo predominante per ottenere syngas. Le condizioni operative di questi processi variano a seconda dei reagenti e del rapporto $H_2:CO$ desiderato ^[9] (queste tecniche produttive verranno maggiormente approfondite nei paragrafi 1.4 e 1.5).

1.2.3. PRODUZIONE DI IDROGENO DA SYNGAS

Al fine di ottenere idrogeno puro da syngas è necessario separarlo dal monossido di carbonio e poi sottoporlo a un processo di purificazione. Per cui il syngas subisce prima un processo di CO-shift a dare idrogeno che viene poi pulito mediante delle tecnologie di pressure swing adsorption (PSA). Nel primo passaggio, attraverso la reazione di water gas-shift (WGSR) (reazione riportata nello schema 1), il monossido di carbonio, reagendo con il vapore, viene convertito in anidride carbonica che verrà poi catturata e allontanata dall'ambiente. Durante il processo, la quantità totale di idrogeno aumenterà a seguito della formazione di idrogeno gassoso dal vapore che cede il suo atomo di ossigeno all'ossido di carbonio. La reazione è reversibile e moderatamente esotermica, per cui è sfavorita alle alte temperature; a discapito di questo, solitamente gli impianti di WGSR sono costituiti da due step: un primo step ad alta temperatura (HTSR – High Temperature Shift Reactor) e uno a temperature più basse (LTSR – Low Temperature Shift Reactor). Nel caso dell'HTSR viene favorita la cinetica di reazione lavorando a circa 400°C e utilizzando un catalizzatore a base di Fe/Ce o Fe/Co. Lo step successivo serve a favorire la termodinamica del processo e, quindi, ad avvicinarsi il più possibile alla conversione di equilibrio del monossido di carbonio; per questo si lavora a 200-250°C utilizzando un catalizzatore a base di Cu-Zn. Soprattutto quest'ultimo step viene accoppiato a dei reattori a membrana che permettono la separazione della CO₂ prodotta andando così a favorire la formazione di idrogeno attraverso il principio di Le Chatelier ^[12].

Schema 1- Reazione di water-gas shift



A questo punto l'idrogeno deve essere purificato prima di passare ad altri impieghi e questo viene solitamente fatto con un sistema di pressure swing adsorption. Durante il PSA le impurità presenti nel gas vengono assorbite selettivamente su assorbenti solidi meso- o microporosi, come zeoliti, carboni attivi, gel di silice o allumina. Il gas "sporco" viene inviato ad alta pressione in delle colonne impaccate con il materiale assorbente e, in uscita si ottiene l'idrogeno purificato alla pressione dell'alimentazione. Le impurità vengono poi fatte desorbire abbassando rapidamente la pressione parziale all'interno della colonna in modo che il materiale assorbente possa essere rigenerato e riutilizzato. Normalmente sono presenti una serie di colonne in modo che, anche durante le fasi di rigenerazione del materiale poroso, l'impianto possa continuare a funzionare. Con questa tecnica è possibile ottenere un idrogeno puro al

99,999%; le impurità vengono solitamente recuperate e inviate a delle fonaci per un recupero termico ^[9].

1.3. BIOMASSA

1.3.1. CARATTERISTICHE PRINCIPALI

Secondo la direttiva europea 2009/28/CE art.2 comma e, con il termine biomassa si intende: <<La frazione biodegradabile dei prodotti, rifiuti e residui di origine biologica provenienti dall'agricoltura (comprendente sostanze vegetali e animali), dalla silvicoltura e dalle industrie connesse, comprese la pesca e l'acquacoltura, nonché la parte biodegradabile dei rifiuti industriali e urbani>> ^[13]. Da questa definizione generale è possibile suddividere le varie tipologie di biomassa in tre generazioni (è bene considerare che questa suddivisione non è poi così restrittiva). Indicando le biomasse di prima generazione solitamente si fa riferimento a vegetali ricchi in zuccheri, oli e fibre da cui è possibile, abbastanza facilmente, ricavare bioetanolo e biodiesel. Queste biomasse derivano per lo più da colture o scarti di colture agricole impiegati in primis per produrre prodotti alimentari e, per evitare di entrare in competizione con il settore agricolo, attualmente in Europa è vietato il loro impiego, molto più diffuso in altri paesi del mondo quali il Sud America. Le biomasse di seconda generazione sono, invece, per lo più composte da materiale lignocellulosico e sono ottenute o da scarti boschivi e in alcuni casi agricoli, oppure attraverso coltivazioni apposite che sfruttano terreni abbandonati o in stato di degrado che non verrebbero comunque utilizzati per la produzione alimentare. Infine, le biomasse di terza generazione sono quelle costituite da alghe e microorganismi (cianobatteri principalmente) ricchi in lignocellulosa, lipidi e proteine. Pur essendo molto promettenti, non sono attualmente impiegate in ambiti industriali in quanto la ricerca è ancora ai primi stadi ^[14].

Le biomasse possono essere considerate una fonte di carbonio alternativa ai combustibili fossili, infatti, trovano impiego come fonte energetica oppure per produrre molecole a base di carbonio, sia per la sintesi di bulk chemicals che di intermedi chimici a più o meno elevato valore aggiunto. Vengono considerate come una fonte rinnovabile e a basso impatto ambientale in quanto non esauriscono in natura e sono parte integrante del ciclo del carbonio ^[15]. Seguendo il ciclo illustrato in figura 5, si possono distinguere 4 fasi principali:

- La pianta, attraverso la fotosintesi clorofilliana, assorbe la CO₂ dall'atmosfera e cresce;
- Quando la biomassa è matura, viene raccolta e trattata. I trattamenti che subirà dipenderanno dall'impiego finale della stessa;

- La biomassa trattata viene impiegata secondo l'uso per cui è stata pensata per ottenere il prodotto desiderato, sia esso un prodotto chimico, un materiale o energia;
- Durante la fase di lavorazione o durante la vita d'uso del prodotto finito, la CO₂ contenuta inizialmente nella biomassa viene rilasciata in atmosfera dove verrà assorbita da altra biomassa in fase di crescita rincominciando così il ciclo.

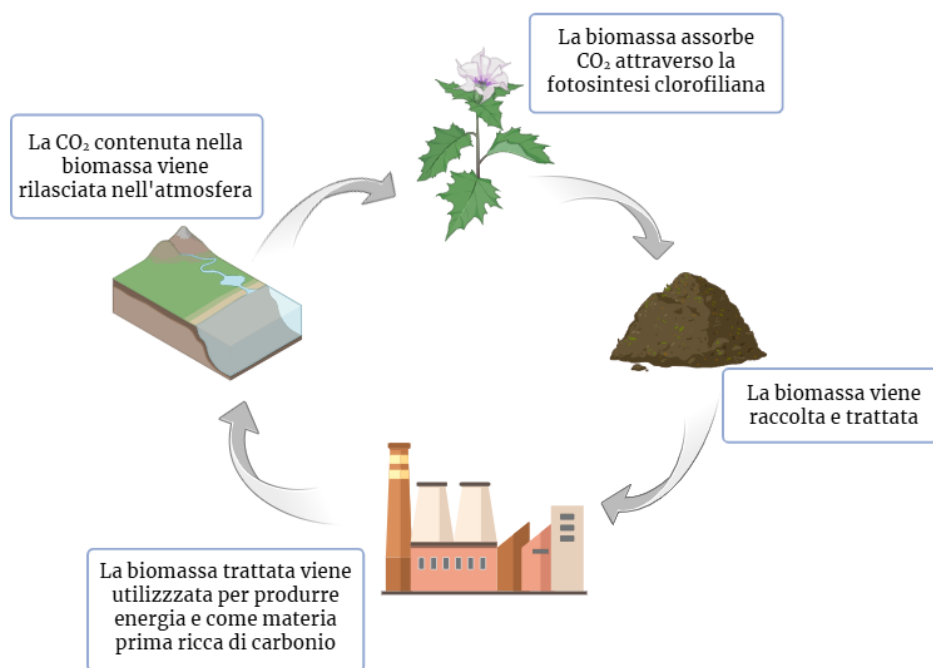


Figura 5- Ciclo del carbonio

Per quanto sia possibile trattare la biomassa per via bio-chimica attraverso l'impiego di microrganismi per processi di fermentazione o digestione aerobica, solitamente vengono impiegati dei trattamenti termo-chimici per andare a rompere la struttura della biomassa e generare energia o prodotti chimici. Principalmente vengono impiegati 5 processi termici che si differenziano per il range di temperatura impiegato, per la quantità di ossigeno presente nell'ambiente e per i prodotti ottenuti ^[15, 16]. Questi processi si possono così riassumere:

- Torrefazione- avviene a 200-300°C in presenza di ossigeno sotto stechiometrico (rispetto alla combustione) o in sua assenza. Da questo processo si ottiene una biomassa con prestazioni migliori di quelle di partenza e con caratteristiche più simili a quelle del carbone. In generale presenta una densità maggiore, un aumento del potere calorifico, un'incrementata idrofobicità e una più facile lavorabilità soprattutto verso operazioni di macinazione;

- Liquefazione- serve a ottenere bio-oil (~40-60%) dalla biomassa solida. La conversione avviene a 200-600°C e sotto una leggera pressione, solitamente in presenza di un fluido solvente come acqua o determinati alcoli;
- Pirolisi- è una combustione parziale che avviene a circa 500°C in assenza di ossigeno. Da questo processo si ottengono prodotti solidi (char), liquidi (bio-oil) e gassosi in diverse proporzioni a seconda delle condizioni operative e della tipologia di biomassa impiegata;
- Gassificazione- è un processo che avviene ad alta temperatura e in presenza di ossigeno per portare alla formazione di gas di sintesi partendo dalla biomassa solida (a questo trattamento è dedicato interamente il sottocapitolo 1.4);
- Combustione- la biomassa reagisce in un ambiente ricco di ossigeno a 800-1000°C a dare energia, acqua e anidride carbonica attraverso una reazione di combustione completa.

1.3.2. VANTAGGI E SVANTAGGI RISPETTO ALLE FONTI FOSSILI

Nell'ottica di abbandonare le fonti fossili, le biomasse sono una valida alternativa sia per produrre bulk e fine chemicals, sia come fonte energetica. Difatti, l'impiego di biomassa può considerarsi privo di emissioni di anidride carbonica se si considera il ciclo del carbonio sopra descritto. A livello energetico è difficile definire univocamente la potenzialità della biomassa in quanto è influenzata da diversi fattori, fra i quali la composizione chimica e il contenuto di umidità; sicuramente i combustibili alternativi ottenuti stanno diventando sempre più importanti all'interno della transizione energetica in corso e attualmente le biomasse sono la quarta fonte energetica dopo carbone, petrolio e gas naturale (dati del 2023) ^[16, 17]. In questo contesto, le biomasse si inseriscono bene in quanto possono giocare un ruolo chiave in tutti e tre i livelli presi in considerazione per arrivare a una decarbonizzazione: sostituzione di carburanti e materie prime, aumento dell'efficienza energetica e sviluppo di nuove tecnologie a basso contenuto di carbonio ^[18].

Tuttavia, pur avendo un impatto ambientale notevolmente inferiore a quello delle fonti fossili, le biomasse non vengono sempre considerate fra le fonti rinnovabili in quanto le emissioni complessive derivanti dal loro impiego sono nettamente superiori a quelle di altre fonti energetiche come il solare o l'eolico. Le emissioni di gas serra derivano principalmente dal consumo di suolo necessario per la crescita delle biomasse e, praticamente sempre, la CO₂ assorbita dalle piante durante la fotosintesi non compensa pienamente quella rilasciata in

atmosfera. Bisogna inoltre considerare se il suolo utilizzato per la crescita di biomassa sia in competizione con colture alimentari, cosa non desiderata, e se il cambiamento che viene apportato al terreno per coltivare i campi sia impattante per il territorio e per la sua biodiversità. In più, è necessario ricordare che quasi tutte le colture sono stagionali, per cui una bioraffineria deve essere in grado di lavorare con diverse tipologie di biomasse a seconda del periodo e deve tenere presente che l'approvvigionamento non sarà costante ma dipenderà dalle condizioni meteorologiche che si sono verificate durante l'anno. Infine, le biomasse hanno una struttura complessa e non è facile lavorarle, per cui i combustibili finali che si ottengono sono spesso "sporchi" e non performano bene quanto quelli ottenuti da fonti fossili. Per quanto riguarda l'ottenimento di sostanze chimiche, non è facile e richiede spesso numerosi passaggi per ottenere un prodotto finale con la stessa purezza di quello ottenuto da derivati del petrolio ^[11]. È possibile riassumere dicendo che i derivati dei combustibili fossili sono ottenuti con processi incredibilmente efficienti e con un minimo sforzo richiesto, mentre per lavorare la biomassa sono disponibili processi poco efficienti e che richiedono l'impiego di molte risorse. Soprattutto in ambito chimico, sono diversi i processi già pronti per entrare in commercio ma, complice il basso prezzo del petrolio, non sono ancora economicamente competitivi con i prodotti ottenuti da combustibili fossili e difficilmente trovano uno spazio nel mercato attuale ^[19].

1.3.3. BIOMASSA LIGNOCELLULOSICA

La biomassa lignocellulosica è una biomassa ottenuta da scarti boschivi o da residui di colture agricole. Pur avendo una struttura complessa, i tre componenti principali sono: cellulosa (35-50%), emicellulosa (20-35%) e lignina (5-30%), la composizione percentuale esatta dipende dalla materia prima che si sta considerando. In figura 6 è visibile una struttura abbozzata della biomassa e dei suoi componenti. La cellulosa è un polisaccaride formato da una lunga concatenazione di molecole di glucosio legate fra loro da legami β -1,4 glicosidici. Le catene cellulosiche sono tenute assieme e protette da uno strato di emicellulosa, un eteropolimero composto da monomeri di zuccheri a 5 e 6 atomi di carbonio. Oltre a dare rigidità alla struttura, l'emicellulosa agisce come agente legante fra la cellulosa e la lignina. Quest'ultima serve per formare uno strato esterno protettivo sia verso attacchi meccanici, che biologici o chimici. La lignina ha una struttura chimica molto complessa e comprende diversi gruppi aromatici; fra

unità costituzionali della struttura, molto ricorrenti sono l'alcol sinafilico, l'alcol coniferilico e l'alcol cumarilico [20].

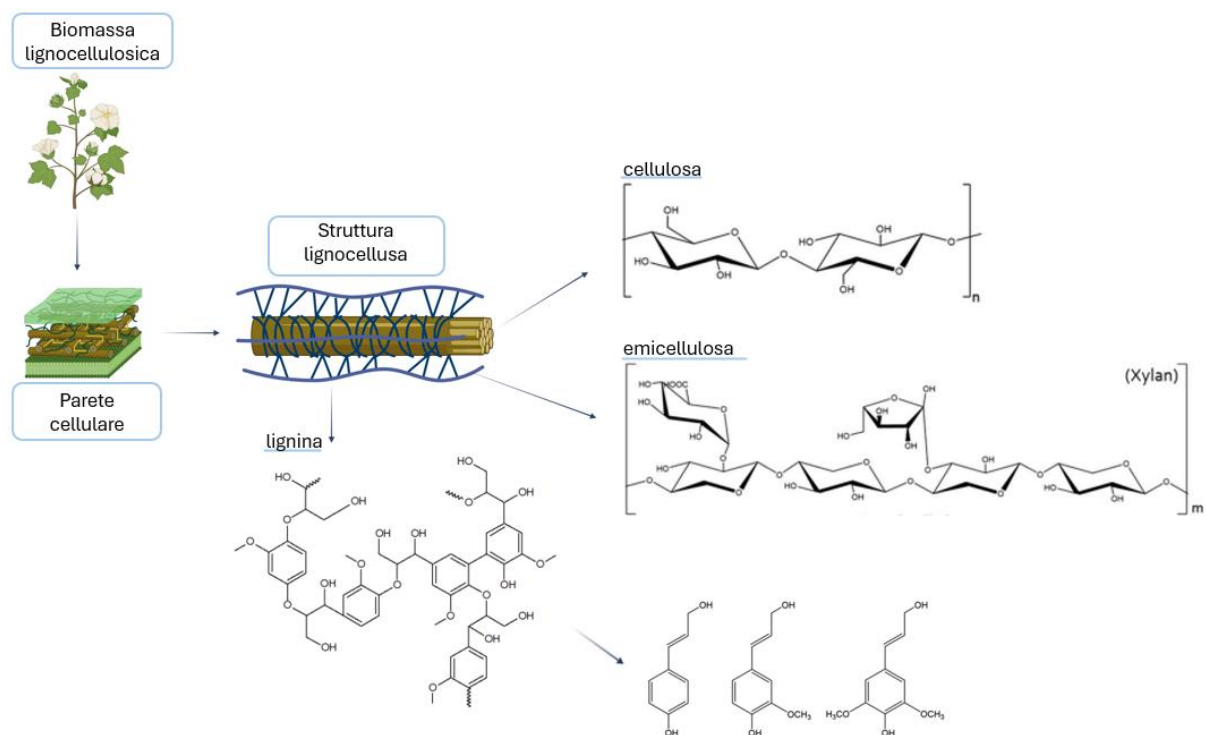


Figura 6- Principali costituenti della biomassa lignocellulosica

Considerando questa struttura complessa e ricca di eteroatomi, sono necessarie delle reazioni chimiche e dei processi produttivi completamente differenti rispetto a quelli comunemente impiegati partendo da fonti fossili. Inoltre, mentre la cellulosa e, in qualche modo l'emicellulosa, sono composti relativamente facili da trattare, questo non è vero per la lignina che presenta una struttura veramente intricata e ricca di gruppi funzionali ed eteroatomi. Pur essendo molto interessante, soprattutto vista l'alta quantità di composti aromatici che racchiude, attualmente l'unica molecola che si ottiene commercialmente dalla lignina è la vanillina e, per il resto, viene trattata termicamente per ottenere energia e calore. Per questo motivo prima di trattare la biomassa, che sia attraverso metodi termici, fisici, chimici, biologici o una combinazione di questi, è necessario separare le tre componenti principali da altre sostanze e fra di loro al fine di ottenere la cellulosa che, fra tutte, è la cosa più semplice da utilizzare per produrre combustibili o molecole piattaforma da cui poi ricavare bulk e fine chemicals. I pretrattamenti impiegati servono proprio a rompere la parete protettiva della lignina e a indebolire il legame fra l'emicellulosa e la cellulosa che viene poi recuperata e utilizzata, mentre ciò che rimane viene bruciato al fine di eseguire un recupero termico. Un pretrattamento efficace deve soddisfare alcune richieste, fra cui:

- Separare i vari componenti senza andare a modificarne troppo la struttura chimica;
- Avere un basso consumo energetico e preferibilmente usare energia prodotta da rinnovabili;
- Se richiesto, usare sostanze chimiche ecosostenibili;
- Avere un costo competitivo e non limitante;
- Abbassare il grado di cristallinità della cellulosa;
- Diminuire le dimensioni delle particelle della biomassa in modo da aumentare l'area superficiale disponibile.

Sono possibili diversi pretrattamenti termici, fisici, chimici e biologici. Molto impiegati sono lo steam explosion e l'attacco acido ^[14, 20]. A questo punto, escludendo i trattamenti termici e fisici che servono per lo più a generare energia, la cellulosa "indebolita" dovrebbe venire impiegata come reagente chiave per la cosiddetta *bioraffineria* che, al pari di una raffineria convenzionale produce combustibili, composti chimici di base e intermedi. Molto difficilmente un'azienda che tratta biomassa riesce a coprire tutte le produzioni di una raffineria convenzionale, anche perché molti processi non sono ancora commercialmente maturi e spesso, i processi per ottenere diverse sostanze sono molto diversi gli uni dagli altri e richiederebbero un investimento troppo elevato e rischioso. Interessante è invece lo sviluppo di processi per ottenere molecole piattaforma da cui è possibile ricavare una varietà di altre molecole simili ^[21].

1.4. GASSIFICAZIONE

1.4.1. CARATTERISTICHE DEL PROCESSO

Con gassificazione si intende un processo di degradazione termochimica a elevata temperatura (fra gli 800 e i 1000°C) di una materia prima solida o liquida in un ambiente dove l'ossigeno è sotto-stechiometrico rispetto alla combustione completa. Il prodotto principale del processo è una miscela gassosa, solitamente syngas, anidride carbonica e qualche piccolo idrocarburo, la cui composizione varierà a seconda della materia prima di partenza e delle condizioni di reazione. A differenza della combustione completa che avviene in un ambiente ossidante ricco di ossigeno, la gassificazione può essere vista come un'ossidazione parziale che avviene in un ambiente riducente vista la scarsa quantità di ossigeno presente [22].

Fin dagli inizi del 1800, la gassificazione del carbone è un processo impiegato per produrre energia; inizialmente veniva impiegato in America e in Europa per produrre il “gas di città” che serviva a illuminare e riscaldare le abitazioni. Successivamente è stato ampiamente applicato in Germania durante la Seconda guerra mondiale per convertire il carbone in combustibili attraverso il processo di Fisher-Tropsch. Attualmente deve la sua popolarità al fatto che è il processo di conversione termochimica più efficiente e permette un recupero termico importante degli scarti industriali e non, rendendola una delle migliori tecnologie *waste-to-energy* disponibili sul mercato [22, 23].

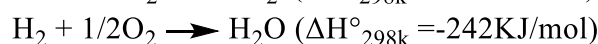
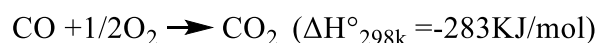
Il processo coinvolge un insieme di reazioni chimiche sia omogenee che eterogenee. Per quanto la termodinamica delle singole reazioni sia chiara, molto più difficile è lo studio della cinetica del processo, infatti, dopo circa due secoli non è ancora certa. In più, oltre alle reazioni chimiche intervengono anche dei processi fisici come l'assorbimento, la diffusione e il trasferimento di calore. Per esempio, se si considerano i 7 step che coinvolgono una reazione gas-solido (1- diffusione del reagente gassoso verso la superficie solida, 2- diffusione del reagente gassoso all'interno dei pori della superficie solida, 3- assorbimento del reagente gassoso sulla superficie, 4- reazione sulla superficie, 5- desorbimento del prodotto dalla superficie solida, 6- diffusione del prodotto verso l'esterno, 7- diffusione del prodotto nella fase gassosa) è stato notato che sotto i 1000°C lo step 4 è lo stadio lento del processo; all'aumentare della temperatura, gli step 1 e 2 diventano più limitanti sulla velocità complessiva. Le reazioni principali che costituiscono il processo sono riportate nello schema 2. Queste reazioni non avvengono tutte assieme ma, anche se la distinzione non è poi così tanto marcata, si possono distinguere quattro zone nel reattore di gassificazione: in una prima zona avviene principalmente l'essiccamento della

materia prima e non avvengono reazioni di decomposizione termica. Successivamente avviene uno step di pirolisi intorno ai 700°C che porta ad avere carbone, tar liquidi e una frazione gassosa. A questo punto avviene uno step ossidativo (anche detta zona di combustione) dove una serie di reazioni esotermiche convertono i componenti volatili in CO, CO₂ e H₂O, solitamente fra i 1000 e i 1500°C. Infine avviene uno step riduttivo in cui il particolato residuo viene ulteriormente degradato a ottenere prodotti gassosi semplici attraverso reazioni come l'idrogassificazione o la reazione di Boudouard. Il prodotto finale è una miscela di vari gas quali H₂, CO, CH₄, N₂, ecc. e delle impurità come tar, particolato solido, ammoniacale, composti solforati e residui inorganici; per questo, prima di poter essere utilizzato, il syngas ottenuto necessita di essere pulito e purificato [9, 24].

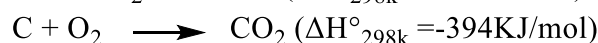
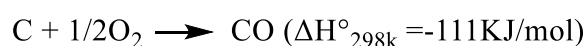
Schema 2- Principali reazioni coinvolte nel processo di gassificazione

REAZIONI DI OSSIDAZIONE

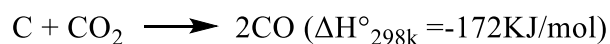
volatili



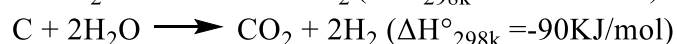
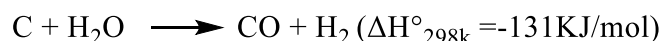
char



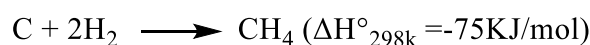
REAZIONE DI BOUDOUARD



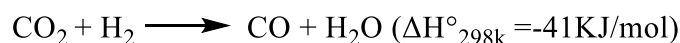
REAZIONI WATER-GAS



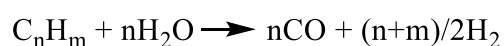
REAZIONE DI METANAZIONE



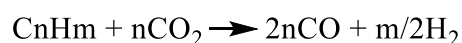
REAZIONE DI WATER-GAS SHIFT



REAZIONE DI STEAM REFORMING



REAZIONE DI DRY REFORMING



1.4.2. TIPOLOGIE DI REATTORE

Per il corretto funzionamento di un gassificatore sono necessarie due entrate, solitamente separate, una per l'introduzione della materia prima carboniosa solida e l'altra per l'ingresso dell'agente di gassificazione. Come agenti di gassificazione si usano aria, vapore o ossigeno. Usare l'aria è la strategia più economica ma porta a ottenere un prodotto diluito in azoto e, quindi, con un minore potere calorifico. Lavorare con vapore oppure ossigeno permette di ovviare a questo problema e, impiegando vapor d'acqua, è possibile ottenere un gas di sintesi con un'elevata quantità di idrogeno ^[23].

Esistono quattro tipologie principali di gassificatori: a letto fisso, a letto fluidizzato, a letto trascinato e gassificatore al plasma; in figura 7 sono raffigurate le principali configurazioni che si trovano sul mercato ^[23, 25].

Gassificatore a letto fisso

Questa tecnologia è disponibile per piccoli impianti con una produzione energetica fino a 10MW e, solitamente, viene impiegata per una generazione decentralizzata di energia da biomassa. Per questa tipologia di gassificatore esistono principalmente due configurazioni: updraft e downdraft. In un gassificatore updraft, le due correnti sono controcorrente con la materia prima carboniosa che entra dall'alto e l'agente di gassificazione dal basso. Come si vede dalla figura 7a, è possibile (anche se non in modo così netto) suddividere il reattore nelle quattro zone descritte nel paragrafo precedente e l'uscita dei prodotti gassosi avviene dall'alto. Questa tipologia di reattore permette un buon recupero termico ma la quantità di prodotto finale non è elevata. Viceversa, in un gassificatore downdraft, l'agente gassificante entra più o meno dal centro del reattore, già nella zona di ossidazione. Questo permette di ottenere un prodotto gassoso finale più pulito ma lo svantaggio principale è la poca flessibilità verso la materia prima, ovvero, ogni gassificatore lavorerà sempre e solo con una tecnologia di materiale carbonioso.

Gassificatore a letto fluidizzato

In questa tecnologia una volta introdotta la fase solida finemente macinata, questa viene fluidizzata dall'agente gassificante (che funge a sua volta anche da agente fluidizzante). Non è possibile distinguere quattro zone, ma l'ambiente all'interno del reattore è omogeneo con una temperatura uniforme e facilmente controllabile grazie all'efficiente mescolamento gas-solido. È un buon sistema che riesce a superare le principali limitazioni dei gassificatori a letto fisso.

È una tecnologia matura che trova applicazione in impianti di piccola/media scala con una produzione fra i 500KW e i 500MW.

Gassificatore a letto trascinato

È un sistema in equicorrente in cui sia la materia prima solida finemente macinata che l'agente di gassificazione vengono introdotti dall'alto. Viste le alte temperature e il flusso estremamente turbolento ottenuto all'interno del reattore, la conversione del carbonio è molto veloce e porta a un'elevata produzione. Infatti, è una tipologia di gassificatore impiegata per applicazioni su larga scala (>100MW) soprattutto partendo da carbone piuttosto che da biomassa. Inoltre, è la tipologia di gassificatore più impiegata nei sistemi IGCC (Integrated Gasification Combined Cycle) installati.

Gassificatore al plasma

Il sistema viene riscaldato da un sistema al plasma, arco o torcia, che solitamente viene posto vicino alla coda del reattore. Generalmente il combustibile è introdotto in testa, mentre l'agente gassificante entra vicino al sistema al plasma e agisce da agente ionizzante. L'alta temperatura raggiunta porta alla rottura della materia prima nei suoi componenti elementari favorendo le reazioni di gassificazione e portando alla conversione della quasi totalità del materiale organico in ingresso nel combustibile gassoso finale.

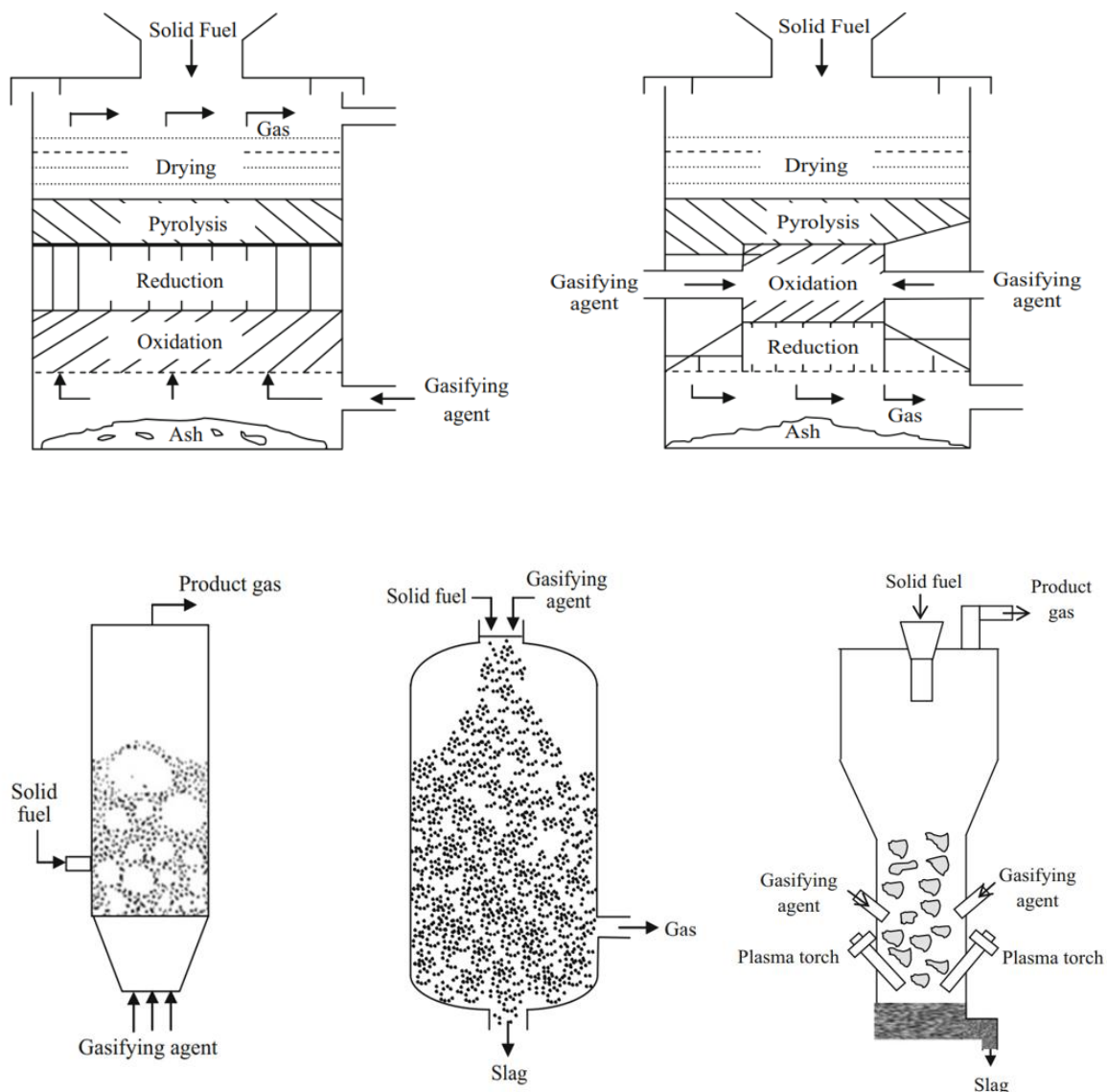


Figura 7- Diverse tipologie di reattori di gassificazione, nell'ordine: a) gassificatore a letto fisso updraft, b) gassificatore a letto fisso downdraft, c) gassificatore a letto fluidizzato, d) gassificatore a letto trascinato, e) gassificatore al plasma (figure riprodotte dalla fonte bibliografica n.25)

1.4.3. IMPIEGO DI BIOMASSA COME REAGENTE

In un'ottica di transizione energetica, l'impiego di biomassa come materia prima per processi di gassificazione è sotto studio da diversi anni. Fra le varie possibili tecniche di degradazione termochimica è stato notato che la gassificazione è la tecnologia che permette il maggior recupero termico ed energetico in quanto sia gli atomi di carbonio che di idrogeno presenti contribuiscono al potere calorifico recuperato. Inoltre, almeno sulla carta, è una buona alternativa all'impiego di fonti fossili per la produzione di combustibili alternativi. Nella realtà è difficile che un gassificatore commerciale riesca a lavorare sia con biomassa che con carbone

in quanto la biomassa ha una struttura chimico-fisica molto più complessa e presenta diverse problematiche. Infatti, bisogna considerare la reperibilità della biomassa e il costo della materia prima, la forma e la dimensione in cui si trova, eventuali impurezze e fonti di sporcamento. Inoltre, passando da una varietà a un'altra, la composizione chimico-fisica potrebbe essere molto diversa e questo porta a dover modificare le condizioni operative con cui marcia l'impianto. È quindi difficile che un gassificatore lavori con più di una tipologia specifica di biomassa ^[26, 27]. Nonostante queste difficoltà tecniche, l'impiego di biomassa come reagente di gassificazione è una valida alternativa che permette non solo di ottenere energia attraverso un recupero termico ma, attraverso un trattamento della miscela gassosa in uscita, è possibile ottenere tutta una serie di altri prodotti, dai bulk chemicals ai combustibili alternativi. Come schematizzato in figura 8, una volta ottenuto e purificato, il syngas può essere coinvolto in delle reazioni di combustione a generare elettricità, può essere impiegato per ottenere idrogeno pulito attraverso una reazione di water-gas shift (WGSR) in presenza di vapore, oppure può essere convertito in combustibili o altre molecole piattaforma dopo opportune reazioni catalizzate o biocatalizzate ^[28].

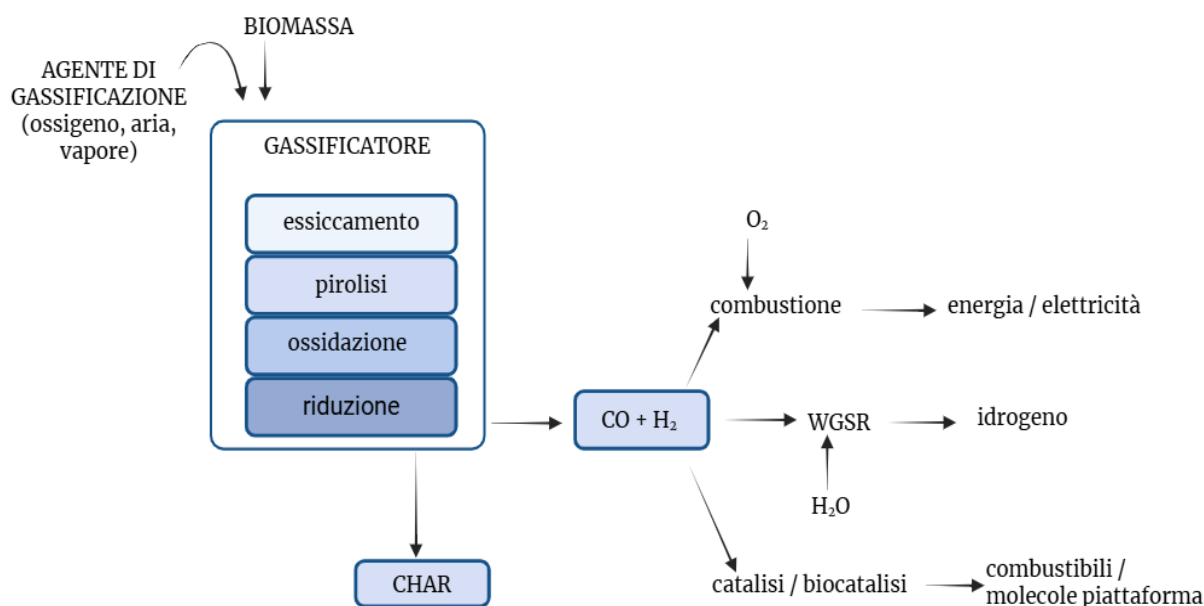


Figura 8- Impiego di biomassa come reagente di gassificazione e possibili prodotti di reazione

Quando si lavora con la biomassa, anche una piccola variazione nelle condizioni operative può portare a un funzionamento non ottimale del sistema. Per prima cosa è necessario trattare la biomassa, infatti è importante che la dimensione delle particelle solide introdotte sia la più omogenea possibile e sono preferite particelle piccole in quanto, vista la maggiore area

superficiale, favoriscono sia il trasferimento di materia che di calore con conseguente implemento dell'efficienza del processo. All'aumentare della dimensione delle particelle la resistenza al trasferimento di calore aumenta significativamente e questo porta a una pirolisi incompleta e a un aumento della quantità di char residuo ^[29]. Importante è considerare anche il grado di umidità della biomassa, infatti, se superiore al 15% può portare a una diminuzione della temperatura nel gassificatore, sfavorendo alcune reazioni endotermiche ^[28].

Oltre alla composizione della biomassa, di fondamentale importanza sono anche le condizioni operative impiegate; per esempio, un aumento della temperatura porta a un migliore scambio di calore fra le particelle e quindi a una migliore degradazione delle stesse e a una più completa decomposizione dei tar. Questo porta a un aumento dell'efficienza con un implemento nella quantità di prodotto gassoso formato. Lavorare in pressione comporta diverse difficoltà tecniche ma è una scelta molto comune in quanto permette di lavorare con dei flussi volumetrici in ingresso più bassi e questo porta a utilizzare reattori e apparecchiature più piccole. Inoltre, spesso si lavora in pressione perché le reazioni successive sul gas di sintesi ottenuto necessitano di una determinata pressione, come nel caso della reazione di Fisher-Tropsch, ed è più facile pressurizzare separatamente i vari reagenti prima della gassificazione che comprimere poi un gas caldo, ricco in idrogeno e combustibile. Un altro parametro che deve essere ottimizzato è il rapporto fra l'agente di gassificazione e la biomassa. Lavorando con vapore, se il rapporto è troppo basso, si formeranno principalmente carbone e metano. Aumentando il rapporto verranno favoriti prodotti come il monossido di carbonio e l'idrogeno e, se il vapore è in eccesso, i prodotti principali saranno idrogeno e anidride carbonica. È quindi importante regolare il rapporto nel modo opportuno per ottenere i prodotti desiderati e nei rapporti ottimali ^[27, 29].

Una delle problematiche maggiori che si riscontra nei gassificatori da biomassa è la formazione dei tar, ovvero un gruppo di molecole complesse, principalmente idrocarburi ossigenati, idrocarburi condensati e intricati idrocarburi poliaromatici, che oltre a sporcare il prodotto gassoso finale possono portare a problemi di incrostazioni, sporcamento e corrosione delle apparecchiature e delle tubazioni metalliche impiegate nell'impianto. La composizione dei tar dipende molto dalla materia prima di partenza ma nel caso delle biomasse lignocellulosiche fra i costituenti principali si distinguono: benzene, toluene, idrocarburi aromatici a singolo anello, composti eterociclici, idrocarburi a triplo o quadruplo anello aromatico, più tracce di altri composti. La formazione dei tar è un processo complesso risultante dalla pirolisi della biomassa e coinvolge meccanismi di decomposizione e ricombinazione come la termo-degradazione, la

depolimerizzazione, l'ossidazione, la polimerizzazione e la cicloaddizione. I tar primari vengono formati durante la prima fase della degradazione della biomassa e derivano dalla rottura di zuccheri, acidi, alcoli, chetoni, aldeidi e furani. I tar secondari derivano invece dalla ricombinazione dei tar primari a formare molecole più pesanti come fenoli e olefine. Infine, a temperature elevate avviene la trasformazione finale in tar terziari, composti da molecole aromatiche condensate fra cui benzene, naftalene e antracene. In figura 9 sono riassunti gli step che portano alla formazione dei tar^[30,31]. La formazione dei tar è inoltre dannosa per il processo stesso di gassificazione in quanto tendono a reagire con il char residuo. Infatti, la gassificazione del char solido è lo step cineticamente determinante del processo e il char residuo funge da materiale per il letto del gassificatore e, in alcuni casi, anche da catalizzatore per le reazioni secondarie fra le specie volatili presenti nell'ambiente. L'interazione tar-char spesso è nociva per il processo di gassificazione del char in quanto i tar primari reagiscono con le specie volatili presenti nell'ambiente di reazione come prodotti della pirolisi e, quindi, condensano come carbone solido sulla superficie del letto di char coprendone e bloccandone i siti attivi. Inoltre, il cracking dei tar porta alla formazione di specie radicaliche sulla superficie del char, con conseguente inibizione all'accesso dei siti attivi disponibili. In conclusione, l'intero processo risente dell'interazione fra i tar e il char in quanto viene ulteriormente sfavorita la gassificazione del char, ovvero lo step lento del processo^[32].

Il syngas prodotto da gassificazione di biomassa necessita di essere purificato prima di poter essere impiegato. Esistono due tipologie principali di tecniche di pulizia del gas. Nei metodi primari si va ad agire nel gassificatore stesso cercando di ottimizzare i parametri operativi, valutando design alternativi, testando diversi materiali per il letto ed eventualmente introducendo un catalizzatore appositamente pensato per convertire le impurità presenti in syngas ed eventualmente char. I metodi secondari prevedono di intervenire successivamente sul syngas prodotto attraverso purificazioni fisiche o termo-chimiche. Metodi fisici comuni prevedono l'impiego di cicloni, filtri, scrubber, centrifughe e precipitatori. Per quanto siano metodi utili, hanno il problema che non riescono a rimuovere tutte le impurità, soprattutto fanno fatica con idrocarburi leggeri, e spesso la quantità di acqua contaminata da trattare e smaltire è molto elevata. Sempre più spesso vengono impiegati trattamenti termo-chimici come il cracking termico o il cracking catalitico che permettono un'efficiente rimozione dei tar con, solitamente, un minore consumo energetico^[30].

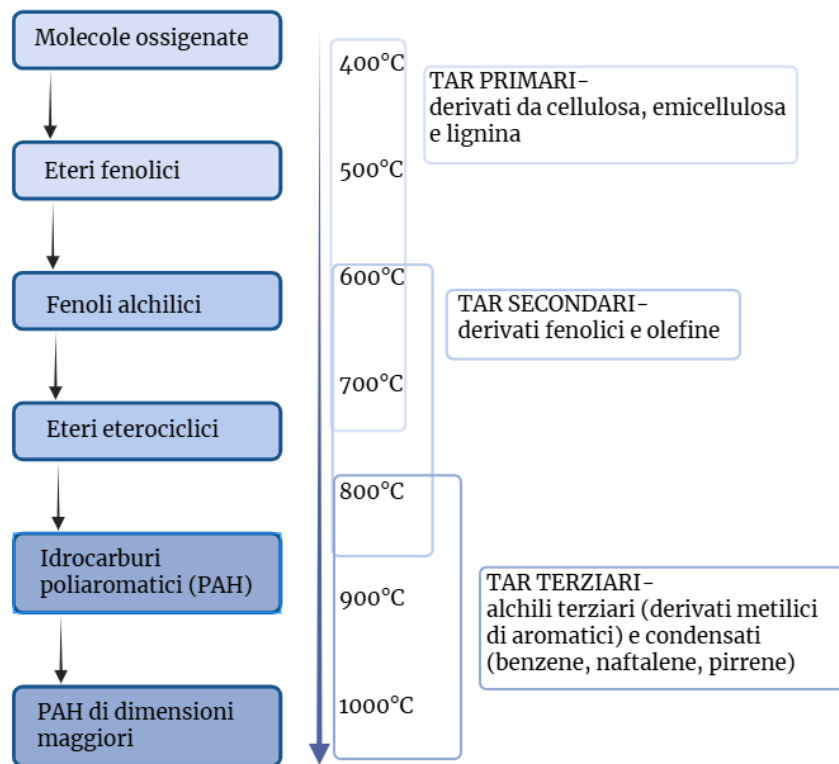


Figura 9- Tipologie di tar, step di formazione e temperature coinvolte

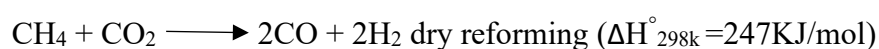
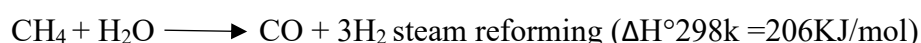
1.5. TRI-REFORMING DEL METANO

1.5.1. REAZIONI COINVOLTE

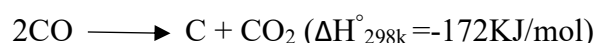
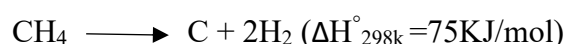
Con tri-reforming del metano si intende la combinazione delle reazioni di steam reforming, dry reforming e ossidazione parziale in un unico reattore. Questo è possibile alimentando assieme al gas naturale anche tre molecole ossidanti, ovvero ossigeno molecolare, anidride carbonica e vapor d'acqua. Oltre al gas naturale, sono sempre più impiegati flussi gassosi ad elevato contenuto carbonioso in uscita da impianti di trattamento delle biomasse, come per esempio il gas prodotto dalla gassificazione. L'accoppiamento di queste reazioni permette di risolvere diversi problemi comuni nelle reazioni di reforming, quali la formazione di carbone e la grande quantità di energia richiesta per favorire le reazioni endotermiche. Infatti, la reazione esotermica di ossidazione porta alla generazione di calore che verrà poi sfruttato per le reazioni di reforming rendendo il processo meno energivoro. Inoltre, la presenza di ossigeno riduce o elimina la formazione di carbone sul catalizzatore di reforming allungandone così il tempo di vita. In generale, ognuna delle tre reazioni coinvolte permette di migliorare il processo complessivo; i vantaggi principali sono dati dall'elevata efficienza dell'ossidazione parziale, dai benefici economici dello steam reforming e dai benefici ambientali dati dall'impiego di anidride carbonica ^[33]. Nello schema 3 sono riportate le principali reazioni coinvolte nel processo, incluse le reazioni secondarie che portano alla formazione di carbone.

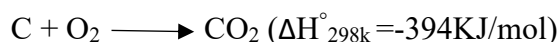
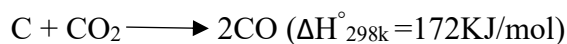
Schema 3- Reazioni coinvolte nel tri-reforming del metano

Principali reazioni coinvolte:



Reazioni per la formazione/allontanamento del carbone:





Visto l'insieme di reazioni omogenee ed eterogenee coinvolte, la cinetica del processo è ancora in fase di studio, ben accettato è il modello in quattro reazioni proposto da Maciel et al. [34, 35]. Le quattro tipologie di reazione possono essere così riassunte:

1. Reazioni di tri-reforming (ossidazione parziale, steam e dry reforming)
2. Cracking del metano ($\text{CH}_{4(\text{s})} \rightarrow \text{C}_{(\text{s})} + 2\text{H}_{2(\text{g})}$)
3. Reazione di Boudouard ($2\text{CO}_{(\text{g})} \rightarrow \text{C}_{(\text{s})} + \text{CO}_{2(\text{g})}$)
4. Reazione di water-gas shift ($\text{CO}_{2(\text{g})} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO}_{(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$)

Secondo il modello, oltre alle reazioni principali, anche diverse altre reazioni prendono parte al processo. La decomposizione del metano contribuisce alla formazione dei residui carboniosi solidi e alla resa di idrogeno, mentre l'alta produzione di monossido di carbonio è attribuibile alla concomitante presenza della reazione di reverse water-gas shift e alla gassificazione del carbone a opera dell'ossigeno e dell'anidride carbonica usati come reagenti.

Da un punto di vista termodinamico, le reazioni endotermiche di reforming sono favorite a elevate temperature mentre, le reazioni esotermiche di ossidazione, sono termodinamicamente sempre favorite, a temperature più elevate avranno però una maggiore cinetica. Nella figura 10 sono riportati i diagrammi dell'energia libera di Gibbs, ed è possibile notare dalla figura 10a che le reazioni di reforming diventano termodinamicamente favorite ($\Delta G^\circ < 0$) solo a temperature superiori ai 600°C, le reazioni di ossidazione invece portano sempre a un consumo totale dell'ossigeno reagente impiegato. Il metano reagirà quindi prima con l'ossigeno, poi con il vapore e solo infine con l'anidride carbonica. Dalla figura 10b, invece, si intuisce che la formazione di carbone può essere completamente evitata, se non per la reazione di decomposizione del metano, a temperature superiori ai 700°C. Per queste ragioni termodinamiche, solitamente le reazioni di tri-reforming vengono condotte alla temperatura di 800°C o superiore in modo da avere le reazioni desiderate e sfavorire la formazione di carbone che porta alla disattivazione del catalizzatore. Inoltre, fra gli 800 e i 1000°C, il rapporto H_2/CO che si ottiene è intorno a 1,65, vicino a 2 ossia il rapporto ottimale per la sintesi di idrocarburi attraverso il processo di Fisher-Tropsch [36].

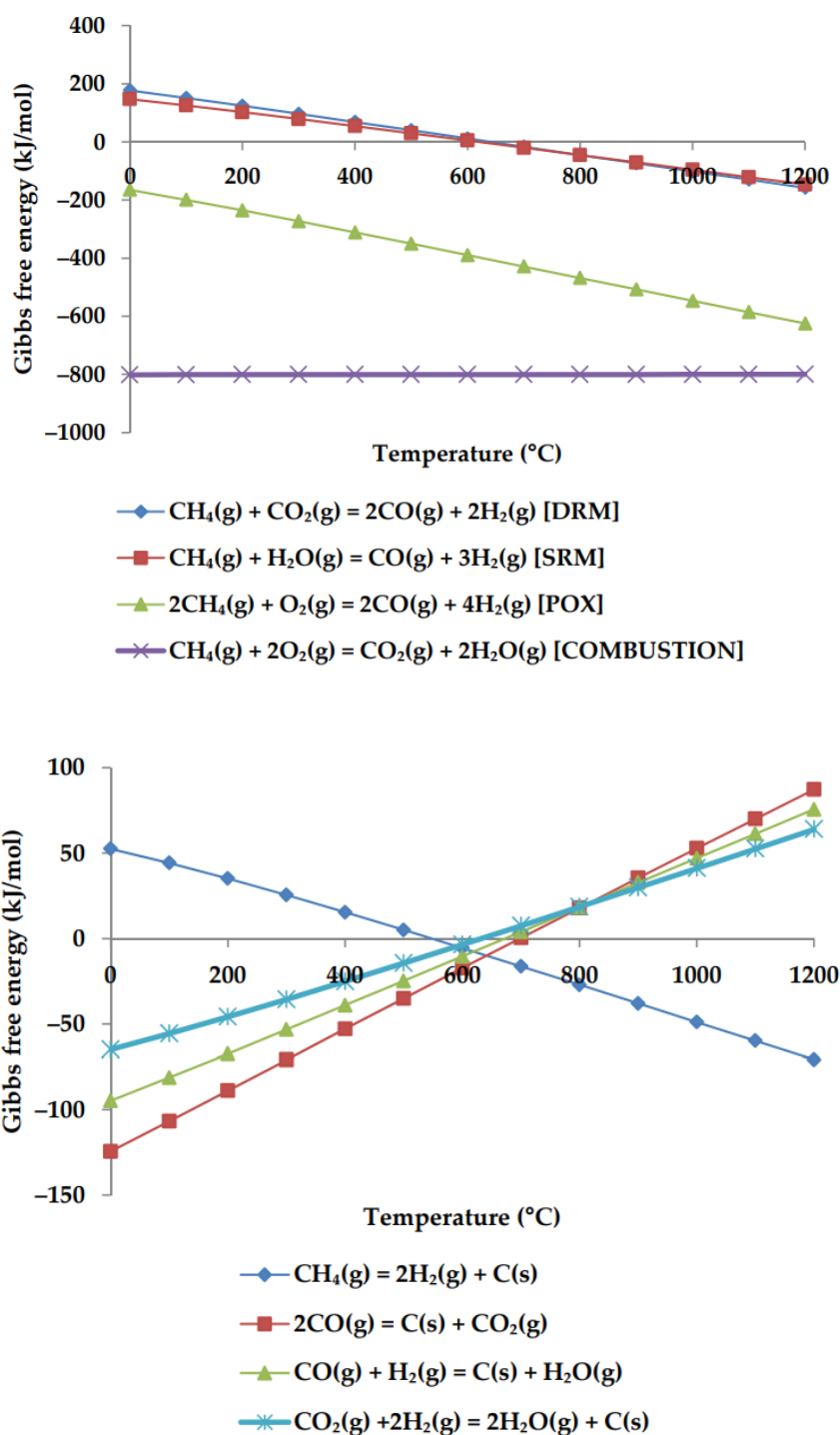


Figura 10- Diagrammi dell'energia libera di Gibbs rispetto alle reazioni principali di tri-reforming (figura 10a) e rispetto alle reazioni indesiderate di formazione del carbone (figura 10b) (figure riprodotte dalla fonte bibliografica n.36)

Oltre alla temperatura, sono diversi i parametri da considerare per ottenere una buona produzione di syngas con il rapporto H_2/CO desiderato, come la pressione di esercizio, la composizione dell'alimentazione e i rapporti metano/ossidante usati. Aumentare la pressione non porta a nessun vantaggio per la termodinamica della reazione, anzi, considerando il

principio di Le Chatelier, è possibile dire che l'aumento di pressione porta a una diminuzione della quantità di syngas prodotto (tutte le reazioni considerate che producono idrogeno portano a un aumento del numero di moli). Come per la gassificazione, anche in questo caso la tendenza è quella di lavorare a 20/30bar per favorire le successive operazioni di downstream. Per quanto riguarda la composizione dell'alimentazione, è importante considerare che, anche se termodinamicamente la reazione fra il metano e l'ossigeno è favorita rispetto a quella con il vapore che è favorita a sua volta rispetto a quella con l'anidride carbonica, i tre ossidanti sono in competizione fra di loro per reagire con il CH₄. Variare i rapporti di alimentazione porta quindi a una variazione della composizione del prodotto finale, in quanto si possono favorire maggiormente delle reazioni rispetto ad altre. Per esempio, l'aumento della quantità di ossigeno porta a una maggiore conversione del metano con una ridotta formazione di carbone, ma porta anche a sfavorire il dry reforming, con un conseguente calo della conversione di CO₂ e della resa di H₂. È evidente che il sistema è abbastanza flessibile e, attraverso un'opportuna ottimizzazione delle condizioni operative, permette di ottenere come prodotto un syngas con la composizione voluta ^[37].

Di seguito sono descritte le principali caratteristiche delle singole reazioni coinvolte nella reazione di tri-reforming.

Steam reforming del metano (SRM)

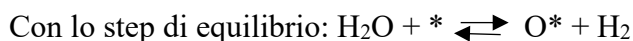
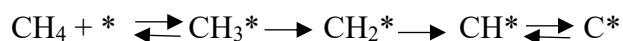
Con SRM viene inteso il seguente set di tre reazioni:

- a. $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$ ($\Delta H^\circ_{298\text{k}} = 206\text{KJ/mol}$)
- b. $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$ ($\Delta H^\circ_{298\text{k}} = 165\text{KJ/mol}$)
- c. $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ($\Delta H^\circ_{298\text{k}} = -41\text{KJ/mol}$)

Industrialmente il processo viene condotto in due step differenti. Inizialmente avvengono le reazioni di reforming (reazioni a e b) a elevata temperatura, 750-800°C, per produrre syngas. Nel secondo step, la reazione di water-gas shift (c) porta alla conversione del monossido di carbonio ad anidride carbonica e idrogeno in presenza di vapore. Solitamente questo secondo step è composto da due differenti reattori, uno a circa 350°C (HTS- high temperature shift) e un secondo a 200°C (LTS- low temperature shift) ^[38].

Il meccanismo di reazione coinvolge due step, ovvero l'attivazione del metano e la reazione sulla superficie del catalizzatore con gli atomi di ossigeno assorbiti su di essa. Le reazioni coinvolte sono riportate nello schema 4 ^[39].

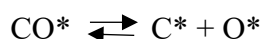
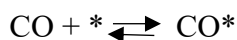
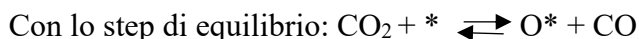
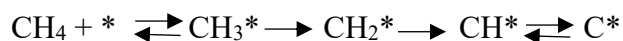
Schema 4- Meccanismo di reazione dello steam reforming del metano



Dry reforming del metano (DRM)

La reazione di DRM è interessante, non solo perché permette un riutilizzo dell'anidride carbonica precedentemente catturata e stoccata, ma anche perché porta a ottenere un rapporto H_2/CO di 1 contro 3 ottenuto con lo steam reforming. È molto probabile che il meccanismo di reazione sia simile a quello proposto per l'SRM e probabilmente rispecchia quello mostrato nello schema 5 ^[39]. Il calo di attività riscontrato passando da vapore ad anidride carbonica, può essere influenzato anche dall'assorbimento del monossido di carbonio sulla superficie del catalizzatore, con conseguente formazione del carbonio radicalico che è meno reattivo del CH_x^* formato dall'attivazione del metano ^[39, 40].

Schema 5- Meccanismo di reazione del dry reforming del metano



Ossidazione parziale del metano (POM/ CPO- catalytic partial oxidation)

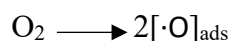
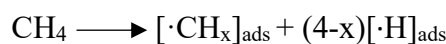
In generale prendono parte alla CPO sia l'ossidazione parziale che l'ossidazione completa secondo le reazioni:

- a. $\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$ ($\Delta H^\circ_{298\text{k}} = -36\text{KJ/mol}$)
 b. $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ($\Delta H^\circ_{298\text{k}} = -880\text{KJ/mol}$)

Il processo non è disponibile su scala industriale ed è difficile da studiare in quanto andrebbe condotto in condizioni infiammabili o esplosive (il rapporto CH_4/O_2 necessario rientra nella campana di infiammabilità). Dal profilo termico del letto catalitico è stato notato che sono presenti due zone, una esotermica e una endotermica. Nella prima zona esotermica avvengono le reazioni di ossidazione che portano al consumo totale dell'ossigeno reagente. Successivamente, il metano non convertito reagisce con l' H_2O o la CO_2 precedentemente prodotte, in delle reazioni endotermiche di reforming.

È difficile stabile se il primo prodotto a formarsi sia il CO o la CO_2 . In letteratura è accettato un meccanismo radicalico sulla superficie del catalizzatore, per cui sia il metano che l'ossigeno subiscono una dissociazione omolitica come mostrato nello schema 6. L'interazione fra i radicali sulla superficie del catalizzatore può a questo punto portare sia alla formazione di monossido di carbonio che di anidride carbonica. La conversione completa dell'ossigeno suggerisce che lo step lento del processo è l'attivazione del metano con conseguente formazione del radicale attivo ^[40].

Schema 6- Meccanismo radicalico di attivazione di metano e ossigeno nel processo di CPO



1.5.2. CATALIZZATORI COMUNEMENTE IMPIEGATI

Per determinare il miglior catalizzatore per il processo è necessario considerare che avvengono contemporaneamente tre reazioni catalitiche con caratteristiche differenti l'una dall'altra. Infatti, nonostante tutte e tre le reazioni risultino essere catalizzate da metalli di transizione, l'ordine di reattività cambia. Come si vede dall'activity plot riportato in figura 11, per lo steam reforming del metano è possibile identificare la seguente scala di attività: $\text{Rh} \sim \text{Ru} > \text{Ni} \sim \text{Ir} \sim \text{Pt} \sim \text{Pd}$. Per quanto i catalizzatori a base di rodio o rutenio siano i più attivi per questo tipo di reazione, il loro costo e la loro reperibilità sono dei fattori limitanti per un'azienda, per cui i catalizzatori comunemente usati sono a base del più economico nichel ^[41, 42]. Oltre alla scelta della fase attiva, bisogna considerare anche che il catalizzatore deve avere elevata resistenza termica e meccanica, deve avere un tempo di vita ragionevole e deve resistere alle fonti di

disattivazione, deve attivare il metano già a basse temperature e portare la conversione quasi al valore di equilibrio del metano a temperatura più elevata. Industrialmente vengono impiegati catalizzatori a base nichel supportati su ossidi stabilizzati come l'allumina e la magnesia [43].

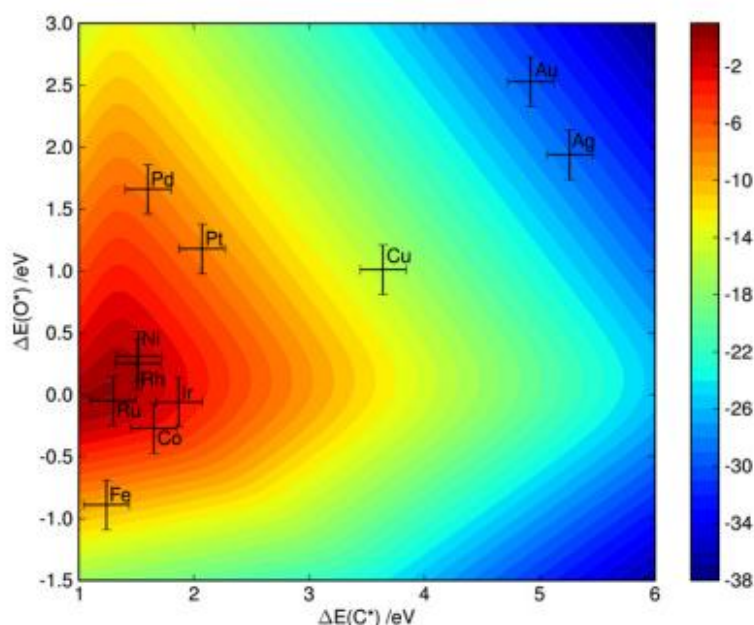


Figura 11- Activity plot metalli di transizione per la reazione di steam reforming del metano (figura riprodotta dalla fonte bibliografica n.41)

Per quanto riguarda il dry reforming del metano la serie di reattività varia leggermente e può essere così espressa: $\text{Ni} \sim \text{Ir} > \text{Rh} > \text{Pt} \sim \text{Pd} \sim \text{Cu} > \text{Ag} > \text{Au}$. In questo caso è quindi ancora più indicato l'uso di nichel come fase attiva; infatti, i catalizzatori più studiati sono a base di Ni supportati su ossidi metallici come Al_2O_3 , MgO , CeO_2 , Ca_2O_3 [44]. Catalizzatori simili vengono impiegati anche per la reazione di ossidazione parziale del metano. Per la CPO funzionano molto bene i metalli nobili come Rh, Pt e Pd ma, sempre per motivi economici, vengono preferiti anche in questo caso i catalizzatori a base nichel supportati su ossidi metallici [45].

In generale i catalizzatori di tri-reforming impiegati sono costituiti da particelle di nichel metallico (stato di ossidazione = 0) supportate su allumina, silica, magnesia, ceria o zirconia. Il numero di siti attivi accessibili e la loro dimensione, insieme alla riducibilità, sono i principali fattori per controllare l'attività e la selettività del catalizzatore assieme al metodo di sintesi e alla temperatura di calcinazione [46]. Esistono diverse cause di disattivazione ma la causa principale del calo di attività nel tempo è spesso dovuta alla deposizione di carbone sulla superficie delle particelle di catalizzatore. I depositi solidi possono essere formati sia da carbone amorfo, sia da carbonio grafítico sotto forma di un coating oppure come nanofibre o nanotubi.

La presenza del carbone sulla superficie porta a un calo di attività catalitica in quanto può incapsulare in parte o completamente la fase attiva, rende più complessa la diffusione dei reagenti verso la superficie attiva e può bloccare i siti attivi presenti nei pori più profondi. A elevata temperatura, gli atomi di carbonio riescono più facilmente a diffondere attraverso i reticoli della struttura catalitica rendendo più semplice la nucleazione e la formazione di filamenti carboniosi. Questo può portare anche all'allontanamento delle particelle di Ni dal reticolo oppure alla loro incapsulazione. Altre cause comuni di disattivazione del catalizzatore sono dovute a una degradazione termica (es. sintering della fase attiva o del supporto), alla riossidazione della fase attiva oppure all'avvelenamento del catalizzatore attraverso l'assorbimento di impurità, spesso contenenti zolfo ^[37].

1.5.3. POSSIBILI IMPIANTI DI TRI-REFORMING

Un reattore di steam reforming classico è composto da più di 100 reattori tubolari lunghi da 10 a 14m posizionati in una fornace. In questo tipo di sistema il trasferimento di calore è lo step limitante del processo, infatti, è necessario che la temperatura esterna ai reattori sia superiore ai 1000°C per permettere il corretto funzionamento dell'impianto. Sono quindi necessarie geometrie complesse dei catalizzatori (es. schiume o monoliti favoriscono lo scambio termico redistribuendo il calore nel letto catalitico e quindi nel reattore), temperature elevate del mezzo termico, materiali resistenti alle elevate temperature ed elevati volumi di reazione con conseguente aumento sia dei costi fissi che dei costi variabili. Per il processo di tri-reforming è possibile utilizzare la stessa tipologia di impianto con qualche vantaggio dovuto alla reazione esotermica di CPO che rende il processo complessivo meno energivoro e alla reazione di dry reforming che permette di impiegare l'anidride carbonica compensando in parte le emissioni prodotte ^[43]. Un possibile diagramma di flusso, riportato in figura 12, è stato proposto da Soleimani et al ^[36]. Il gas naturale, dopo essere stato desolfurizzato, viene riscaldato una prima volta assieme al vapore prima di entrare in un reattore di pre-reforming dove viene ottenuto un mix gassoso metano/vapor d'acqua che verrà nuovamente scaldato prima di entrare nel reattore di reforming vero e proprio dopo essere stato miscelato con l'anidride carbonica (derivata dal gas di combustione in questo esempio). L'ossigeno verrà prima riscaldato e poi miscelato con gli altri reagenti. In uscita dal reattore la miscela gassosa viene raffreddata e trattata per separare il syngas dai gas non reagiti che verranno nuovamente riscaldati e reintrodotti nel reattore.

Il processo continua a essere particolarmente energivoro e, soprattutto nella zona di reforming la quantità di calore necessaria è elevata e non viene completamente compensata dall'esotermicità della reazione di ossidazione. Un'idea è quella di introdurre l'ossigeno ripartendolo in più punti del letto catalitico e non tutto in testa al reattore con gli altri reagenti in modo da controllare e omogenizzare meglio la temperatura del letto catalitico. In quest'ottica sono in fase di studio diverse tecnologie che sfruttano dei reattori a membrana con la possibilità di ripartire la quantità di ossigeno ^[36].

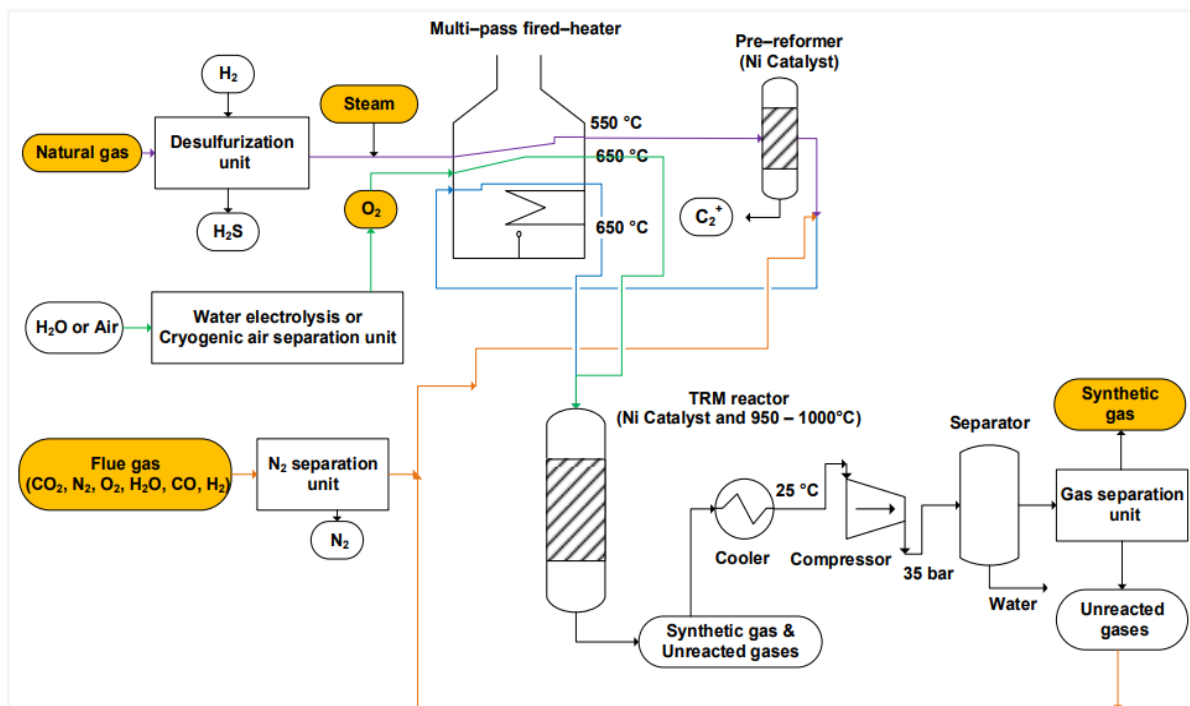


Figura 12- Diagramma di flusso impianto di tri-reforming del gas naturale- linee viola: mix gas naturale e vapore/ linee verdi: flusso di ossigeno/ linee blu: mix reagenti gassosi/ linee arancioni: gas di combustione o gas non reagiti (figura riprodotta dalla fonte bibliografica n.36)

1.6. IDROTALCITI COME PRECURSORI CATALITICI

Le idrotalciti sono delle argille anioniche con una struttura lamellare bidimensionale simile a quella della brucite, $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Il reticolo cristallino della brucite è costituito da ottaedri con ai vertici gli ioni idrossido condivisi e al centro il magnesio esacoordinato. Gli ottaedri, condividendo gli angoli, portano alla formazione di una struttura lamellare bidimensionale. I vari strati del minerale sono legati da deboli legami a idrogeno a formare il cristallo tridimensionale. Nel caso delle idrotalciti, o più comunemente LDH (Layered-Double Hydroxide), parte degli ioni 2^+ del magnesio sono sostituiti con altri cationi bi- o tri-valenti a dare una struttura con formula generale $[\text{M}^{\text{II}}_{(1-x)}\text{M}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2]^{x+}[\text{A}^{n-}]_{x/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Comunemente parte del magnesio viene sostituito con degli ioni Al^{3+} con conseguente formazione di uno squilibrio di cariche che viene compensato dall'aggiunta di anioni, solitamente carbonati, che si posizionano fra i vari layer assieme all'acqua di cristallizzazione. In generale l'LDH è molto versatile, infatti è possibile disperdere sulla struttura diversi cationi e anche la soluzione anionica può essere variata a seconda delle esigenze, pur restando i carbonati la cosa più affine. I limiti dell'LDH principalmente sono:

- Il rapporto $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ deve restare compreso fra 2 e 4, in alcuni casi rari si può arrivare fino a 6
- I cationi che vanno a sostituire il magnesio devono avere un raggio ionico simile
- Non è impossibile, ma la sostituzione con cationi M^+ o M^{4+} è molto difficile. In piccole quantità riescono a entrare nella struttura metalli molto grandi o non $\text{M}^{2/3+}$ ma a quantità elevate (>1-2%) tendono a segregare e a formare una fase diversa.

Questo tipo di struttura risulta essere un buon candidato come precursore per catalizzatori per le reazioni di reforming per via dell'elevata area superficiale, dell'uniforme distribuzione del metallo cataliticamente attivo sulla superficie, per le sue proprietà basiche e per il memory effect che permette al composto di ritornare alla struttura originale a contatto con soluzioni acquose. Considerando che per le reazioni di tri-reforming viene impiegato il nichel come fase attiva (vedi paragrafo 1.5.2.), l'LDH che viene sintetizzata attraverso co-precipitazione ha struttura NiMgAl-LDH. Così come per le altre idrotalciti, questa struttura è stabile solo fino a circa 300°C , oltre, pur mantenendo la struttura interdispersa, formerà un ossido (LDO- Layered-Double Oxide) oppure uno spinello MgAl_2O_4 . In generale fino a 700°C si ha una trasformazione topotattica in cui si mantengono i vari strati ma i gruppi idrossido condensano e si ha perdita di acqua con conseguente formazione dell'ossido misto. Inoltre, i carbonati decompongono a CO_2 ,

che si allontanerà creando della porosità sulla superficie e con conseguente collasso dei vari layer l'uno sull'altro. A temperature superiori ai 750°C avvengono dei fenomeni di segregazione che portano alla formazione dello spinello. Il magnesio in eccesso andrà a formare ossido di magnesio, MgO, che sarà a contatto con lo spinello stesso. Il nichel si disperderà sia sullo spinello che sull'ossido. A questo punto, le nanoparticelle di nichel attive cataliticamente vengono ottenute attraverso la riduzione dell'ossido misto all'interno del reattore di tri-reforming. Infatti, in atmosfera riducente, il nichel metallico esce dalla struttura e sale sulla superficie del supporto. Vista la bassa area superficiale dello spinello e la bassa difettività della sua struttura rispetto a quella dell'ossido misto, è difficile riuscire a ridurlo e a ottenere del nichel metallico [47, 48]. In figura 13 sono riportate le modifiche della struttura appena descritte, quindi il passaggio da LDH e LDO con conseguente crollo della struttura e infine, la riduzione dell'ossido.

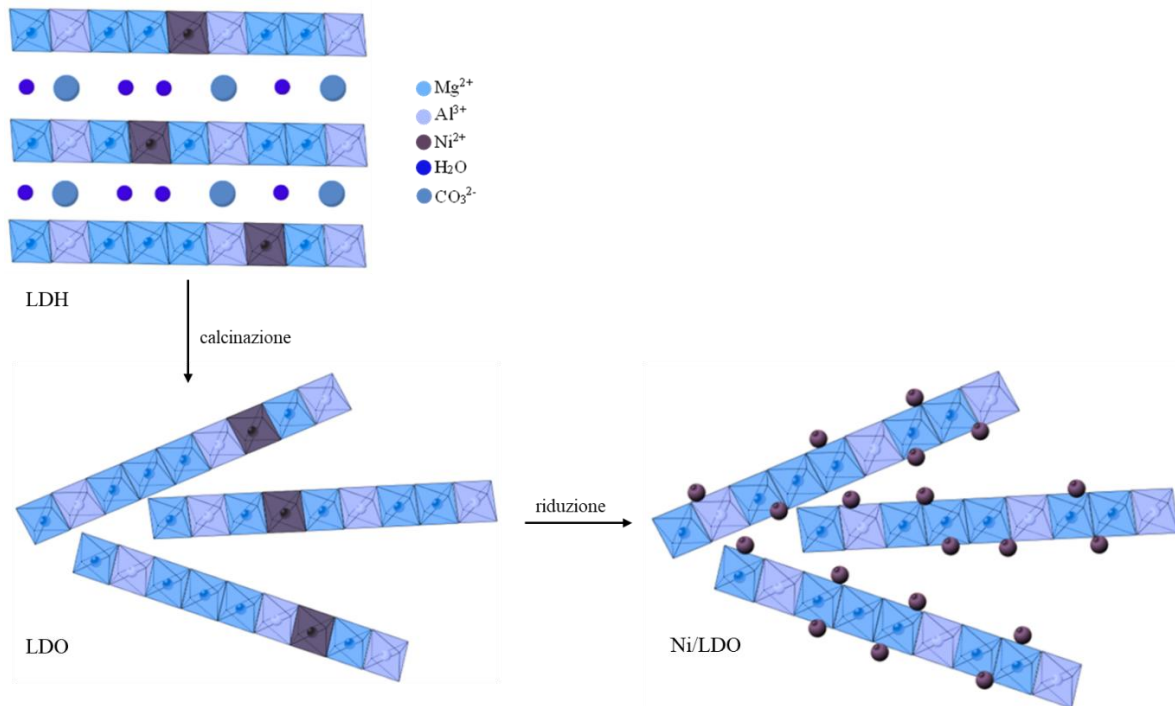


Figura 13- Struttura dell'idrotalcite e sua modificazione dopo calcinazione e riduzione

1.7. FONDAMENTI DI SCALE-UP

Con scale-up si intende il processo che porta un concept a essere applicato su scala industriale. Non è un concetto prettamente chimico, ma in questo contesto è possibile intenderlo come il passaggio da un concept dimostrato su scala laboratoriale alla messa in funzione di un impianto commerciale, con performance simili, il cui fine è produrre un utile per l'azienda. Quasi sempre, inoltre, lo scale-up è associato anche all'incremento delle dimensioni degli impianti al fine di aumentarne la capacità produttiva ^[49]. In generale, lo sviluppo di una nuova tecnologia è monitorato attraverso un parametro, il Technology Readiness Level (TRL), inizialmente introdotto dalla NASA nel 1974 ^[50]. In base a questa classificazione si possono identificare 9 fasi dello sviluppo di una tecnologia che possono essere così riassunte:

- TRL 1- Osservazione dei principi fondamentali;
- TRL 2- Formulazione di un concept tecnologico;
- TRL 3- Proof of concept sperimentale;
- TRL 4- Validazione tecnologica in ambiente laboratoriale;
- TRL 5- Validazione tecnologica in ambiente industriale;
- TRL 6- Dimostrazione della tecnologia in ambito industriale;
- TRL 7- Dimostrazione del prototipo in ambiente operativo reale;
- TRL 8- Definizione e qualificazione completa del sistema;
- TRL 9- Dimostrazione completa del sistema in ambiente operativo reale.

A livello chimico questa scala è valida e ben accettata sia in ambito di ricerca che industriale. Nel dettaglio è possibile distinguere varie fasi: da TRL 1 a 3 avvengono le prime ricerche di base dove viene verificata l'applicabilità del principio e la sua efficacia. Fra TRL 2 e 4 avvengono le prove in laboratorio dell'attuabilità del principio e fra 3 e 6 si ha un primo sviluppo della tecnologia, dalla prova del concetto sperimentale fino alla dimostrazione dell'applicabilità a livello industriale. Fra TRL 5 e 7 la tecnologia viene dimostrata in un ambiente industriale rilevante e, infine, fra 6 e 9 avviene lo sviluppo dei sottosistemi necessari al funzionamento dell'impianto come scambiatori di calore e tecnologie per la separazione dei prodotti. Solo poche tecnologie riescono ad arrivare a TRL 9, anche perché man mano che lo sviluppo avanza sono necessari investimenti sempre più ingenti e spesso c'è la necessità di passare da un ambiente accademico o gestito da istituzioni pubbliche a un business privato. Anche per questo, la maggior parte delle tecnologie si fermano fra TRL 4 e 6; esistono comunque dei punti critici dopo ogni singolo sviluppo che possono portare ad abbandonare lo

scale-up (death valley) se i risultati non sono sufficientemente promettenti o se la spesa è troppo ingente e non si trovano dei finanziatori. Le cause di questa barriera sono diverse e comprendono l'aumento delle risorse necessarie rispetto a quelle disponibili, problemi di reperibilità di fondi, necessità di uno studio di fattibilità economico (a questo punto lo Stato non è più in grado di sostenere il progetto e le aziende private difficilmente investono su un impianto a basso TRL) e problemi di sicurezza sempre più importanti uscendo dal laboratorio [50, 51].

Lo sviluppo di un processo chimico viene misurato nel tempo e nel costo che l'operazione di scale-up richiede. Non è per forza un processo lineare ma, dopo ogni step, è necessario decidere se continuare con lo sviluppo, tornare indietro per degli studi più accurati e dettagliati oppure se abbandonare il progetto prima di avere delle perdite economiche importanti. Avanzando con lo sviluppo, il conceptual design e, di conseguenza il flow sheet e il P&ID (piping and instrumentation diagram) dell'impianto sono sempre più definiti e così l'ingegneria del processo che da uno stadio preliminare deve passare a un'ingegneria di dettaglio dove tutte le singole unità operative necessarie sono ampiamente studiate e definite. Le fasi possibili comprendono nell'ordine: scala da laboratorio (bench scale), mini-plant, impianto pilota, impianto dimostrativo (~1/10 dell'impianto industriale), quarter plant (1/4 dell'impianto industriale), half plant (1/2 dell'impianto industriale) e impianto industriale. In tabella 1 sono riassunte delle caratteristiche identificative di alcune di queste tipologie di impianto. Un impianto pilota viene impiegato per studiare l'interazione tra i fenomeni fisici e chimici in un ambiente altamente significativo. Infatti, in questa fase è importante considerare che le velocità di reazione non dipendono dalle dimensioni degli apparati ma questo non è altrettanto vero per i fenomeni fisici. Per cui possono emergere dei problemi che su piccola scala di laboratorio non erano visibili - come problemi legati all'aumento dei tempi di residenza, al trasferimento di massa e di calore, a una diversità nei tempi di mescolamento - che possono influenzare le cinetiche chimiche diventando lo stadio lento del processo. Inoltre, solitamente in un pilota viene impiegata la stessa alimentazione che verrà utilizzata nell'impianto industriale e, di conseguenza, viene studiata la formazione di eventuali sottoprodotti o fonti di sporcamento dell'impianto. A questo punto è stato definito il catalizzatore e la forma che verrà usata nell'impianto commerciale (le dimensioni sono ancora sotto studio in questa fase) in modo da poterne valutare il tempo di vita, eventuali avvelenamenti e fenomeni di disattivazione. Infine, è necessario ottenere significative quantità di prodotto in modo da sottoporlo a un rigido sistema

di controllo qualità per valutarne le performance ed eventualmente iniziare a sondare il mercato [49, 52].

Tabella 1- Principali fasi dello scale-up di un processo chimico

TIPOLOGIA DI IMPIANTO	CAPACITÀ PRODUTTIVA (Kg/h)	CARATTERISTICHE PRINCIPALI
 SCALA DA LABORATORIO	<0,1	Studi termodinamici e primi studi cinetici utilizzando attrezzatura da laboratorio di piccola scala e solitamente in vetro. Le operazioni sono per lo più eseguite da un operatore e il grado di automazione è molto basso o assente.
 MINIPLANT	0,1-1	Connessione di più operazioni unitarie e inizio sviluppo di un diagramma di processo che comprende la separazione dei prodotti. Inizia a essere presente un maggiore grado di automazione e spesso si passa dal vetro all'impiego di attrezzature in acciaio.
 IMPIANTO PILOTA	10-100	Ottimizzazione delle condizioni operative e messa a punto delle operazioni di avvio e spegnimento dell'impianto. Studi sulla vita del catalizzatore e sulle eventuali cause di disattivazione e avvelenamento. Spesso vengono aumentate le dimensioni e le capacità delle attrezzature e, per questo, solitamente è necessario un cambio di location.
 IMPIANTO DIMOSTRATIVO	100-1000	Dimostrazione che la tecnologia sviluppata è pronta ed efficace per raggiungere l'obiettivo economico fissato e immissione del prodotto sul mercato.
 IMPIANTO COMMERCIALE	>1000	Produzione in base alla domanda del mercato e con l'obiettivo di ottenere un profitto economico.

Come per i processi, anche i catalizzatori hanno bisogno di essere scalati in funzione del reattore industriale in cui verranno impiegati. In laboratorio vengono svolti degli screening grossolani inizialmente per arrivare ad avere 20/30 formulazioni che passeranno a uno screening fine in cui verrà effettuata una più accurata valutazione dell'attività catalitica e solitamente vengono valutate anche le condizioni di reazione e gli effetti sulle proprietà catalitiche in modo da rimanere con 2/3 formulazioni che passeranno al prossimo step. Fino a qui sono state impiegate delle polveri fini ma, passando a un impianto pilota è necessario definire che tipologia di reattore impiegare e, di conseguenza, la forma finale del catalizzatore. Alla fine di queste prove e prima di passare a un impianto dimostrativo o industriale è necessario avere un reattore, una sola formulazione catalitica e aver scelto la forma (non per forza la dimensione) del catalizzatore. In questa fase vengono anche studiate le operazioni di attivazione del catalizzatore, le sue possibili cause di disattivazione e avvelenamento ed eventuali processi di rigenerazione, la sua durata di vita, le operazioni di arresto del reattore e lo smaltimento del catalizzatore e di eventuali sottoprodotti/ impurità [53].

2. SCOPO

Attualmente la richiesta di idrogeno, sia come reagente, sia come carrier energetico, è in forte aumento in quasi tutte le economie mondiali. Allo stesso tempo però quasi la totalità della produzione avviene attraverso steam reforming del metano, contribuendo così alle emissioni di gas serra in atmosfera ^[4]. Una possibile alternativa in via di sviluppo è la produzione di idrogeno attraverso il trattamento termico della biomassa di seconda generazione. Il syngas ottenibile da gassificazione di biomassa però presenta diverse problematiche: ha spesso un'elevata quantità di impurità, spesso è diluito in azoto e ha elevate percentuali di altri gas come metano non completamente convertito in miscela ^[26].

Al fine di migliorare la qualità e la quantità di syngas prodotto è stato pensato di associare una reazione di tri-reforming del biogas in uscita dal gassificatore di biomassa. Lo scopo di questa tesi è quello di sviluppare un catalizzatore strutturato ideale per la reazione di tri-reforming del biogas da gassificazione. L'obiettivo finale del progetto è quello di inserire direttamente il catalizzatore in testa al gassificatore in modo da avere un upgrade dei prodotti gassosi ottenuti dalla biomassa.

Continuando quanto già iniziato all'interno del gruppo di ricerca, inizialmente è necessario proseguire lo scale-up del catalizzatore strutturato. Lo studio si focalizzerà sulla distribuzione del calore nel catalizzatore; infatti, l'impiego di schiume metalliche come supporto catalitico dovrebbe portare a un miglioramento delle prestazioni rispetto ai comuni pellet grazie al più omogeneo scambio termico, permettendo di utilizzare quantità molto meno ingenti di fase attiva. A questo scopo verranno testati diversi catalizzatori strutturati in cui verrà variata sia la dimensione dei pori della schiuma che la composizione stessa della lega metallica utilizzata al fine di identificare un catalizzatore di elezione con cui proseguire lo scale-up dell'intero processo.

Per quanto i test catalitici avverranno in un reattore semi-pilota in cui verrà simulato l'ambiente generato dal gassificatore, saranno necessari dei test in ambiente reale prima di arrivare a inserire il catalizzatore direttamente nel gassificatore. Per questo motivo uno degli obiettivi di questa tesi è quello di iniziare a progettare un modo per testare i catalizzatori di elezione in un ambiente reale utilizzando un reattore esterno al gassificatore, anche con il fine di valutare il tempo di vita del catalizzatore e possibili fonti di avvelenamento/disattivazione.

3. PARTE SPERIMENTALE

3.1. REAGENTI IMPIEGATI

In tabella 2 sono riportati i reagenti impiegati con relativo numero CAS, pittogrammi di pericolo e frasi di rischio e di prudenza.

Tabella 2- Reagenti impiegati e loro indicazioni di sicurezza

Reagente	CAS	Pittogrammi	Frasi H e P
CH ₄	68410 63 9		H220, H280; P102, P210, P377, P381, P410+P403
CO ₂	124 38 9		H280, P410+P403
O ₂	7782 44 7		H270, H280; P220, P244, P370+P376, P410+P403
H ₂	1333 74 0		H220, H280; P210, P377, P381, P410+P403
N ₂	7727 37 9		H280, P410+P403
Ar	7440 37 1		H280, P410+P403
He	7440 59 7		H280, P410+P403
C ₆ H ₅ OH	108 95 2		H301+H311+H331, H314, H341, H373, H411; P260, P273, P280, P303+P361+P353, P304+P340+P310, P305+P351+P338
C ₆ H ₅ CH ₃	108 88 3		H225, H304, H315, H336, H361d, H373, H412; P202, P210, P273, P301+P310, P303+P361+P353, P331

(CH ₃) ₂ SO	67 68 5	/	/
Ni(NO ₃) ₂ *6H ₂ O	13478 00 7		H272, H302+H332, H315, H317, H318, H334, H341, H350, H360, H372, H410; P210, P273, P280, P301+P312
Mg(NO ₃) ₂ *6H ₂ O	13446 18 9	/	/
Al(NO ₃) ₃ *9H ₂ O	7784 27 2		H318; P280, P305+P351+P338
Co(NO ₃) ₂ *6H ₂ O	10026 22 9		H272, H302, H317, H318, H334, 341, H350i, H360F, H373, H410; P210, P273, P280, P301+P312, P305+P351+P338, P308+P313
Na ₂ CO ₃ *10H ₂ O	6132 02 1		H319; P264, P280, P305+P351+P338, P337+P313
NaOH	1310 73 2		H290, H314; P234, P260, P280, P303+P361+P353, P304+P340+P310, P305+P351+P338
HNO ₃	7697 37 2		H272, H290, H314, H331; P210, P280, P303+P361+P353, P304+P340+P310, P305+P351+P338; EUH071

Inoltre, come supporto per i catalizzatori strutturati sono state impiegate delle schiume metalliche commerciali. Nel dettaglio sono state utilizzate delle schiume a base NiCrAl prodotte dalla Alantum sotto forma di lastre, con porosità di 20, 40 e 110ppi e delle schiume cilindriche a 20ppi prodotte dalla Recemat con composizione NiCr.

3.2. STRUMENTAZIONE E METODI ANALITICI

3.2.1. SINTESI CATALIZZATORE E SUA CARATTERIZZAZIONE

Il catalizzatore impiegato è un'idrotalcite con composizione NiMgAl con, rispettivamente, i seguenti rapporti molari: Ni24, Mg56 e Al50. Nel proseguo di questa discussione, verrà più semplicemente chiamato "Sample 5".

La sintesi dell'LDH avviene tramite coprecipitazione della soluzione acquosa contenente i nitrati di nichel, magnesio e alluminio (concentrazione cationi 2M) nella soluzione acquosa dei carbonati (concentrazione anioni 1M). Durante tutta la sintesi, la temperatura è mantenuta a 60°C e il pH a 10,5 attraverso l'aggiunta di NaOH 3M al bisogno. Alla fine della sintesi, la soluzione, mantenuta in agitazione e in temperatura, è sottoposta a un trattamento idrotermale per 1 ora. La soluzione raffreddata viene filtrata per separare l'acqua dai cristalli di LDH che verranno lavati con acqua distillata fino a ottenere pH neutro. Il solido ottenuto viene essiccato a 70°C per 18 ore e successivamente calcinato a ottenere l'LDO corrispondente. La calcinazione è stata eseguita a 650°C per 12 ore con una rampa di 10°C/min.

I catalizzatori strutturati sono stati preparati sfruttando la tecnica del dip-coating. Le schiume metalliche (supporti) sono state trattate a 1150°C per 30 minuti con una miscela argon-ossigeno (1%) per creare uno strato superficiale di Al₂O₃. La fase attiva (NiMgAl-LDO) è stata depositata sulle schiume trattate attraverso un sistema di sonificazione a 20kHz per 300s. Lo strato depositato è stato fatto essiccare per 30min a 120°C e successivamente calcinato a 900°C per 1 ora. Per ottenere una deposizione omogenea, sono stati ripetuti più cicli. Una volta depositata la fase attiva, le schiume sono state ritagliate della forma e dimensione opportuna. I vari dischetti ottenuti sono stati impilati l'uno sull'altro e poi pressati a caldo ad ottenere la forma finale del catalizzatore, ovvero un cilindro alto 2,5cm e con il diametro di un pollice.

Per le caratterizzazioni sono stati impiegati i seguenti strumenti:

- Diffrattometro Philips PW1050/81 per analisi XRD (powder X-ray diffraction) con un monocromatore a grafite associato con un'unità PW1710 (Cu K α , λ = 0.15418 nm);
- Micromeritics ASAP 2020 per le misure di area superficiale, volume e diametro dei pori (derivate con il metodo BET);
- Micromeritics Autochem II Chemisorption Analyzer con detector TCD per le analisi TPR e TPD (temperature programmed reduction e temperature programmed desorption);

- Renishaw Invia Raman Microscope per le analisi IR-Raman;
- Renishaw Evo per le misure SEM.

3.2.2. IMPIEGO DELL'IMPIANTO SEMIPILOTA

3.2.2.1. ATTREZZATURA E STRUMENTAZIONE

- Reattore: tubo in lega Incolloy 800HT resistente alle alte temperature e alla presenza di idrogeno lungo 74cm e con un diametro di 1pollice (2,54cm). Sia l'ingresso che l'uscita sono stati ridotti con pezzi Fitok fino alla dimensione di 1/4 di pollice;
- Forno tubolare apribile Carbolite Gero con controllo della temperatura fino a 1200°C, zona riscaldata lunga 30cm e con un diametro interno di 6cm;
- 3 fasce riscaldanti Witeg (WHM heating tape without controller) lunghe 3m e larghe 2,5cm con possibilità di arrivare fino a 250°C (WHM12326, 400W/230V, 2Amp/1Phase);
- Micro-GC Fusion della Inficon con detector a TCD munito di due moduli di iniezione. Il modulo A usa argon come gas carrier e ha una colonna PLOT Rt-Molsieve5A per la rilevazione di H₂ O₂, N₂, CH₄, CO; il modulo B usa elio come gas carrier e ha una colonna WCOT Rxi-1ms per la rilevazione di CO₂ e H₂O;
- Pompa RHPLC della Jasco, modello PU-4180;
- Centralina digitale Brooks per il controllo di 3 mass flow meter con portate massime 10NL per il controllo del gas metano, 3NL per il controllo della CO₂ e 3NL per l'O₂;
- 4 termocoppie con attacco K lunghe 75cm e con diametro di 1mm;
- 2 manometri Fitok da alta pressione (100bar) e una valvola di sicurezza Fitok (48,3-103bar);
- Tubi da 1/4, 1/8 e 1/16 di pollice in acciaio inossidabile 365 e pezzi Fitok fra cui 3 valvole spillo Fitok, 5 valvole a 2 vie e 3 valvole a 3 vie.

3.2.2.2. DESCRIZIONE DELL'IMPIANTO E FLOW SHEET

L'impianto semipilota montato prevede l'impiego di un reattore tubolare con la possibilità di introdurre i gas reagenti (metano, anidride carbonica, ossigeno e vapor d'acqua), azoto come carrier inerte e idrogeno per attivare il catalizzatore. Come indicato nel flow sheet in figura 15

la prima zona dell'impianto è interamente dedicata alla miscelazione delle varie correnti gassose che entreranno poi nel reattore in modo differente. Nel dettaglio il metano entra in modo separato dagli altri gas; per il tratto fiale la stessa linea viene impiegata per l'introduzione di idrogeno che però non viene utilizzato nei tempi di reazione. I flussi di ossigeno e anidride carbonica sono miscelati assieme subito dopo il rispettivo controllo di portata e il mix verrà poi unito anche alla corrente di vapore generata attraverso la vaporizzazione dell'acqua distillata trattata dalla pompa. Questo mix entrerà nel reattore attraverso un ingresso differente da quello del metano e posizionato 4cm dentro al reattore. Per tutti i gas, eccetto che per l'azoto che ha una linea a sé dedicata, è possibile bypassare il reattore per misurare i flussi in ingresso con un flussimetro. In uscita dal reattore, l'acqua non reagita viene rimossa dalla miscela attraverso un condensatore. Il flusso dry ottenuto viene a questo punto o inviato al micro-GC per eseguire l'analisi dei prodotti oppure viene indirizzato al flussimetro per la misura del flusso in uscita. In figura 14 è riportata una foto dell'impianto.

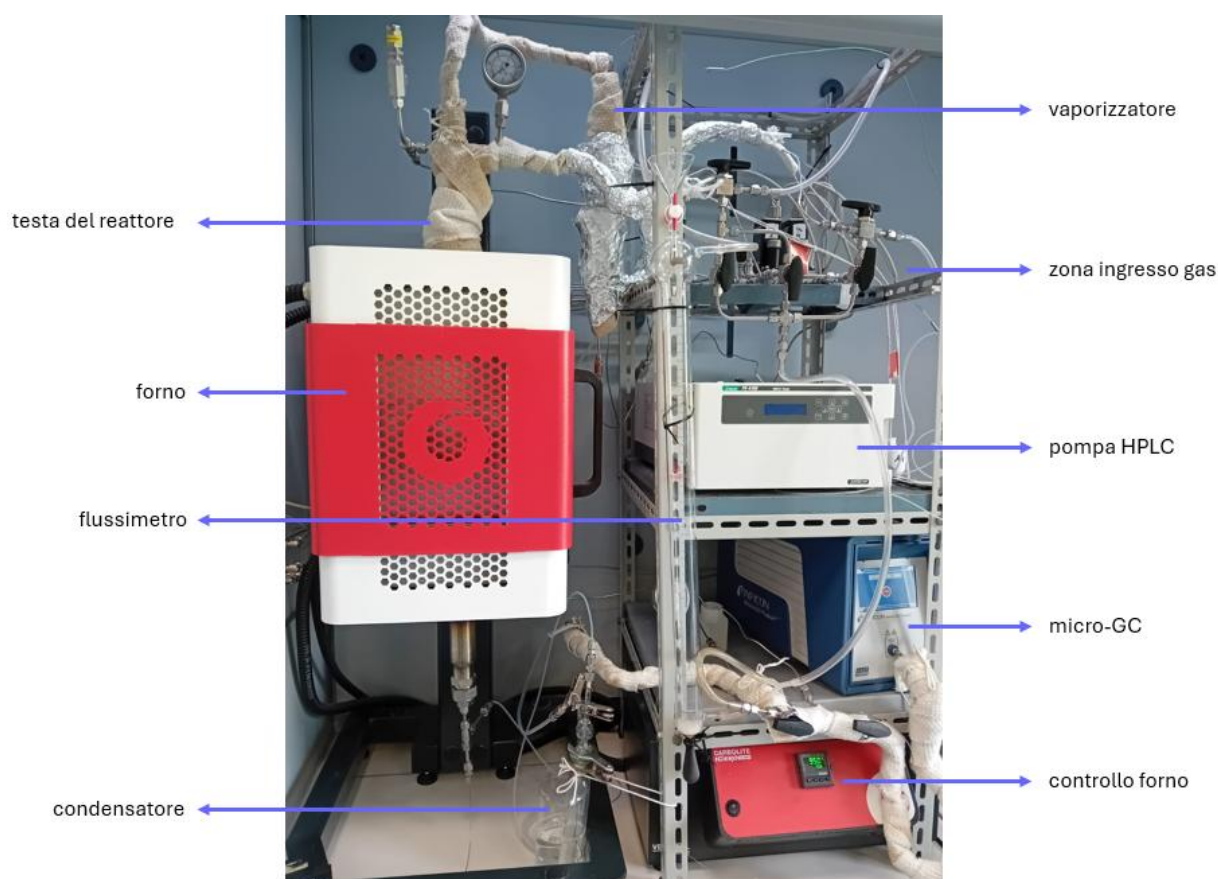


Figura 14- Fotografia dell'impianto con indicati i componenti principali

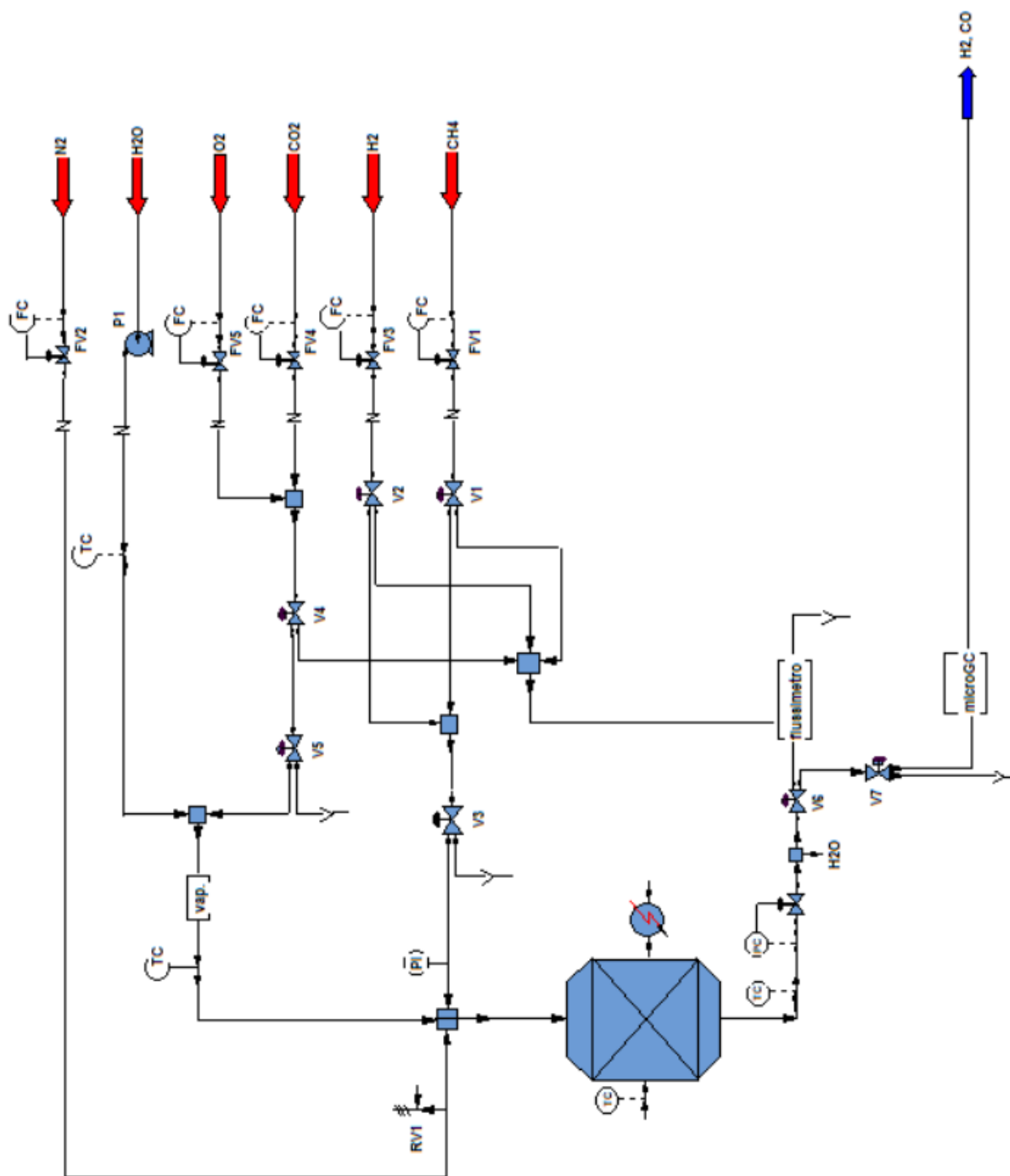


Figura 15- Flow sheet dell'impianto

3.2.2.3. CONSIDERAZIONI SULLA SICUREZZA DELL'IMPIANTO

Durante la progettazione dell'impianto e prima della sua messa in funzione, sono state eseguite diverse considerazioni sulla sicurezza. Uno dei punti più critici è l'alimentazione dei reagenti in quanto è presente sia un combustibile (metano) che un comburente (ossigeno); per porsi nella condizione più sicura possibile, è stato costruito il triangolo dell'infiammabilità per questa reazione. Come si vede dalla figura 16, utilizzando come rapporto di alimentazione $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:0,33$, ci si pone in una zona esterna alla campana d'infiammabilità ed è quindi possibile considerare la miscela come relativamente sicura (punto verde in figura 16). Allo stesso modo, è stato calcolato che fino a un rapporto 1:0,6 è possibile lavorare in sicurezza senza entrare nella campana.

Considerando l'intero impianto, il punto più problematico è il reattore stesso. In quest'ottica è stata eseguita un'analisi sistematica Hazop (HAZard and OPerability) per identificare eventuali problematiche, le relative cause e conseguenze e per suggerire eventuali azioni correttive. In tabella 3 è riportato l'Hazop ottenuto considerando le possibili deviazioni nei parametri temperatura, pressione e flusso gassoso.

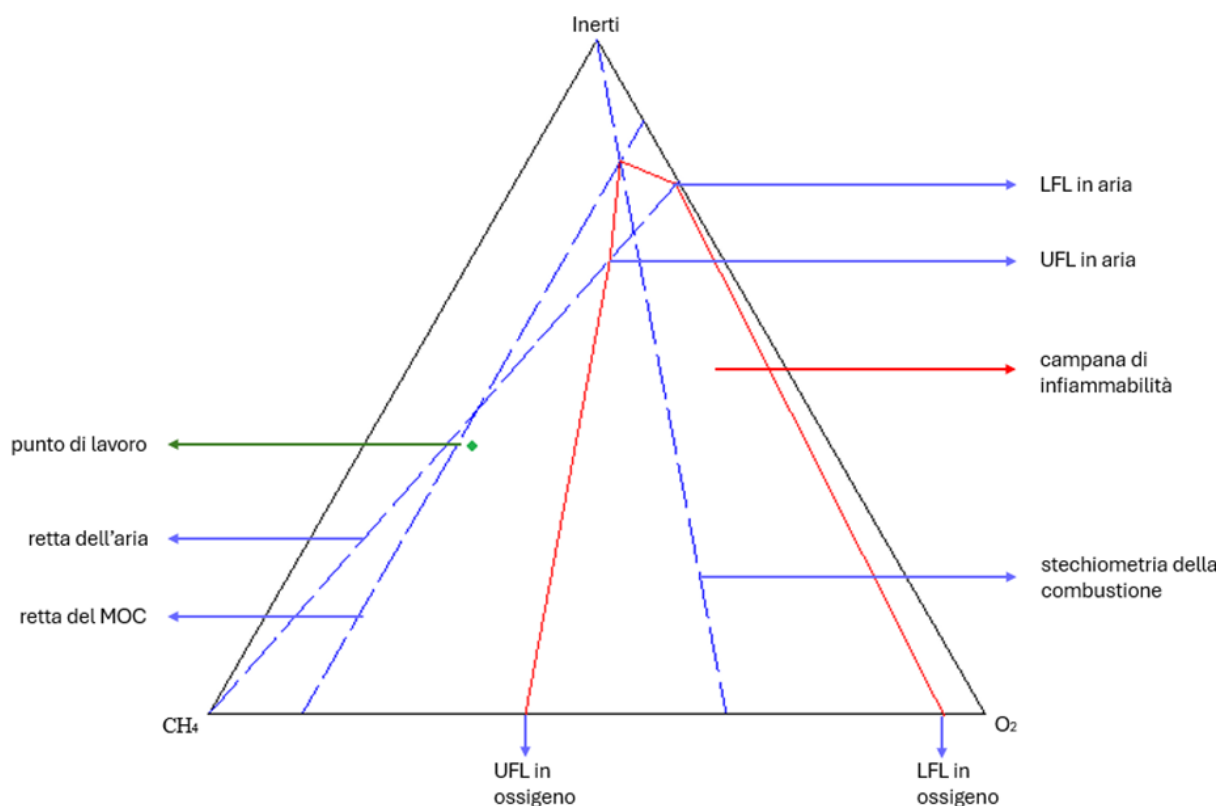


Figura 16- Triangolo dell'infiammabilità (la campana dell'infiammabilità è delineata dalla linea rossa, la zona di lavoro è indicata dal punto verde)

Tabella 3- Analisi Hazop dell'impianto

HAZOP (Hazard and Operability analysis)						
Unità di processo	Parametri	Deviazioni	Cause	Conseguenze	Indicatori e controllori di processo	Azioni correttive
Reattore	Temperatura	Minore di	1. Fallimento TCI (fallimento del forno, riscaldamento insufficiente)	Non riproducibilità dei dati; la reazione non parte o va più lentamente (non si arriva a top event, non si hanno hot spots, non si ha disattivazione del cat)	TCI, TI	Inserimento di un TIA-L; duplicazione TI e TCI; manutenzione
			2. Sporco del reattore (se la parete interna dell'autoclave si sporca va a isolare il sistema e a ridurre l'efficienza dello scambio termico)	Scambio termico meno efficiente, vedi 1	TCI, TI	Manutenzione (pulizia sporco); inserimento di una check list; controllo interno reattore; introduzione di finestre/oblò di vetro; vedi 1
			3. Errore umano	Vedi 1	TCI, TI	Inserimento di una check-list; vedi 1
			4. Black out	Vedi 1	TCI, TI	Generatore di emergenza; vedi 1
		Maggiore di	5. Malfunzionamento di TCI (fallimento del forno, riscaldamento eccessivo)	Sviluppo incontrollato di calore e di gas (possibile runaway termico), disattivazione del catalizzatore, non riproducibilità dei dati	TCI, TI	Aggiunta di TCA-H collegato ad un sistema di rimozione del calore (inserimento di un sistema di raffreddamento); spegnimento automatico del riscaldamento tramite un TIA-H; duplicazione TI; inserimento di una vasca di contenimento e di uno schermo davanti all'autoclave; manutenzione frequente
			6. Fallimento TI (eccessivo riscaldamento)	Vedi 5	TI	Vedi 5
			7. Reazioni parassite esotermiche (per esempio favorite da un rapporto di alimentazione errato)	Vedi 5, sporco e disattivazione del catalizzatore con conseguente calo di conversione e minore riproducibilità	TI	Vedi 5
			8. Errore umano (sbaglio nell'impostazione della T, errata lettura dell'indicatore, errata alimentazione)	vedi 5	TCI, TI	Inserimento di una check-list; Vedi 5
			9. Miscelazione non omogenea dei gas reagenti	Possibile sviluppo di hot spot che possono poi portare a run away termico	TCI, TI	Vedi 5

Reattore	Pressione		10. Fallimento PCI	Implosione	PCI, PI	Inserimento di un PIA-L; duplicazione delle valvole e di PI; manutenzione; introduzione di una vasca di contenimento e di schermi protettivi
Reattore	Pressione	Minore di	11. Fallimento PI	Vedi 10	PI	Vedi 10
			12. Chiusura reattore non a tenuta (chiusura non corretta, filettatura sporca o rovinata)	Perdita gas; minore riproducibilità e basse conversioni	PCI, PI	Inserimento di un PIA-L; manutenzione frequente; vedi 10
			13. Perdite valvole	Vedi 12	PCI, PI	Vedi 12
			14. Errore umano	Vedi 10	PCI, PI	Addestramento personale; introduzione di una check-list; vedi 10
		Maggiore di	15. Aumento di temperatura	Esplosione (il cedimento strutturale è causato da alte T)- Top Event	PCI, PI	Inserimento di un PIA-H; duplicazione delle valvole e di PI; manutenzione; introduzione di una vasca di contenimento e di schermi protettivi
			16. Fallimento PCI	Vedi 15	PCI, PI	Vedi 15
			17. Fallimento PI	Vedi 15	PI	Vedi 15
			18. Fallimento RV1	Vedi 15	PCI, PI	Introduzione di una serie di RV a pressione crescente; vedi 15
			19. Fallimento riduttore delle bombole (eccesso di carica)	Vedi 15	PCI, PI	Automazione nell'introduzione dei gas; vedi 15
			20. Fallimento valvole V1 e V2	Vedi 15	PCI, PI	Vedi 15
			21. Sviluppo incontrollato di gas	Vedi 15	PCI, PI	Vedi 15
			22. Errore umano	Vedi 15	PCI, PI	Check-list; vedi 15

Reattore	Flusso	Assente	23. Fallimento FV	Mancato flusso al reattore di uno o più gas, la reazione voluta non parte (assenza di CH ₄) oppure parte solo una delle 3 reazioni desiderate (assenza CO ₂ , H ₂ O o O ₂). Possibile sviluppo di reazioni fugitive che possono portare a run away termico e al TE, possibile formazione di carbone con conseguente sporcamento e disattivazione del catalizzatore	FV, flussimetro	Automazione nell'introduzione dei gas; duplicazione delle FV; manutenzione frequente
			24. Fallimento valvole	Vedi 23	FV, flussimetro	Vedi 23
			25. Black out	Mancato funzionamento FV di CH ₄ , CO ₂ e O ₂ ; vedi 23	FV, flussimetro	Generatore di emergenza; vedi 23
			26. Errore umano	Vedi 23	FV, flussimetro	Introduzione di una check list; addestramento del personale; vedi 23
			27. Fallimento FV	Le reazioni non partono o sono di molto rallentate, calo di conversione e minore riproducibilità	FV, flussimetro	Vedi 23
			28. Errore umano	Vedi 27	FV, flussimetro	Vedi 26
		Minore di	29. Perdite	Reattore non stretto correttamente o eventuali altre perdite di carico lungo le linee; perdite di gas nell'ambiente; vedi 27	FV, flussimetro	Manutenzione frequente
			30. Fallimento FV	Flusso eccessivo in ingresso al reattore; le reazioni esotermiche possono velocizzarsi di molto e sfuggire, aumento incontrollato di temperatura (e pressione) ed eventuale sviluppo di reazioni parassite, run away termico e arrivo al TE	FV, flussimetro	Vedi 5 e 15
			31. Eccesso di O ₂	Ingresso nella campana dell'infiammabilità, possibile sviluppo di un TE	FV, flussimetro	Vedi 5 e 15
			32. Errore umano	Vedi 30	FV, flussimetro	Vedi 5 e 15
		Maggiore di				

3.2.2.4. PROFILO TERMICO DEL FORNO

Prima di iniziare i vari test, sono state valutate le prestazioni del forno e nel dettaglio è stata valutata la posizione della zona isoterma. Per eseguire queste prove, il reattore è stato caricato con solo quarzo ed è stato inviato un flusso di 500mL/min di azoto. Sono stati registrati i profili termici a 500, 600, 700, 800 e 850°C attraverso l'estrazione graduale di una termocoppia. In figura 17 sono riportati i profili ottenuti a 600 e 800°C. Dai risultati ottenuti, è possibile stabilire che la zona isoterma è posizionata fra i 36 e i 41cm (dalla testa del reattore).

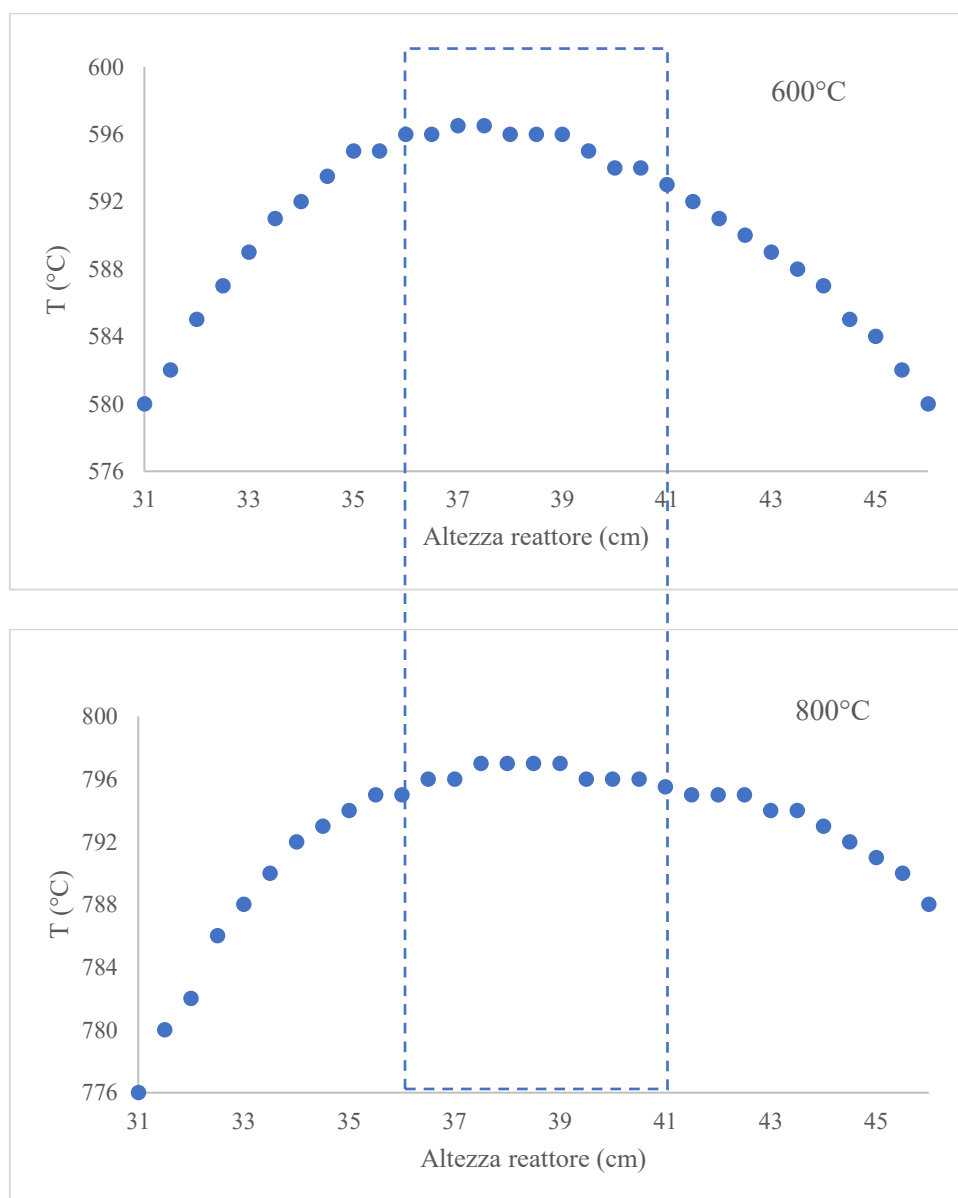


Figura 17- Profilo termico del reattore a 600°C e a 800°C. La zona isoterma è contrassegnata dal rettangolo blu.

È importante considerare che lo scambio termico alle pareti del reattore non è particolarmente efficiente in quanto la superficie esterna del tubo non è in contatto diretto con le resistenze del

forno. Infatti, pur limitando il più possibile l'effetto camino, la temperatura letta nel centro del reattore differisce molto da quella impostata nel forno. Per esempio, per arrivare a 600°C nel centro del reattore è necessario impostare il forno a 850°C.

3.2.2.5. CARICAMENTO DEL REATTORE

Dai profili termici ottenuti, è stato scelto di posizionare il catalizzatore fra i 38 e i 40cm dalla testa del reattore in modo da tenerlo all'interno della zona isoterma. Per mantenere il catalizzatore fisso durante tutto il tempo di reazione, il resto del reattore è stato impaccato con della graniglia di quarzo con dimensione dei granuli 1,0/2,5mm. Per preservare le filettature degli attacchi e per evitare che del quarzo entri nei tubi a monte o a valle del reattore, è stata impiegata della lana di quarzo in testa e in coda. Allo stesso modo, onde evitare che la graniglia entrasse nella struttura porosa delle schiume andando a bloccare parte dei siti attivi, è stato posizionato un sottile strato di lana sia prima che dopo il catalizzatore. In figura 18 è riportato uno schema grafico del riempimento del reattore.

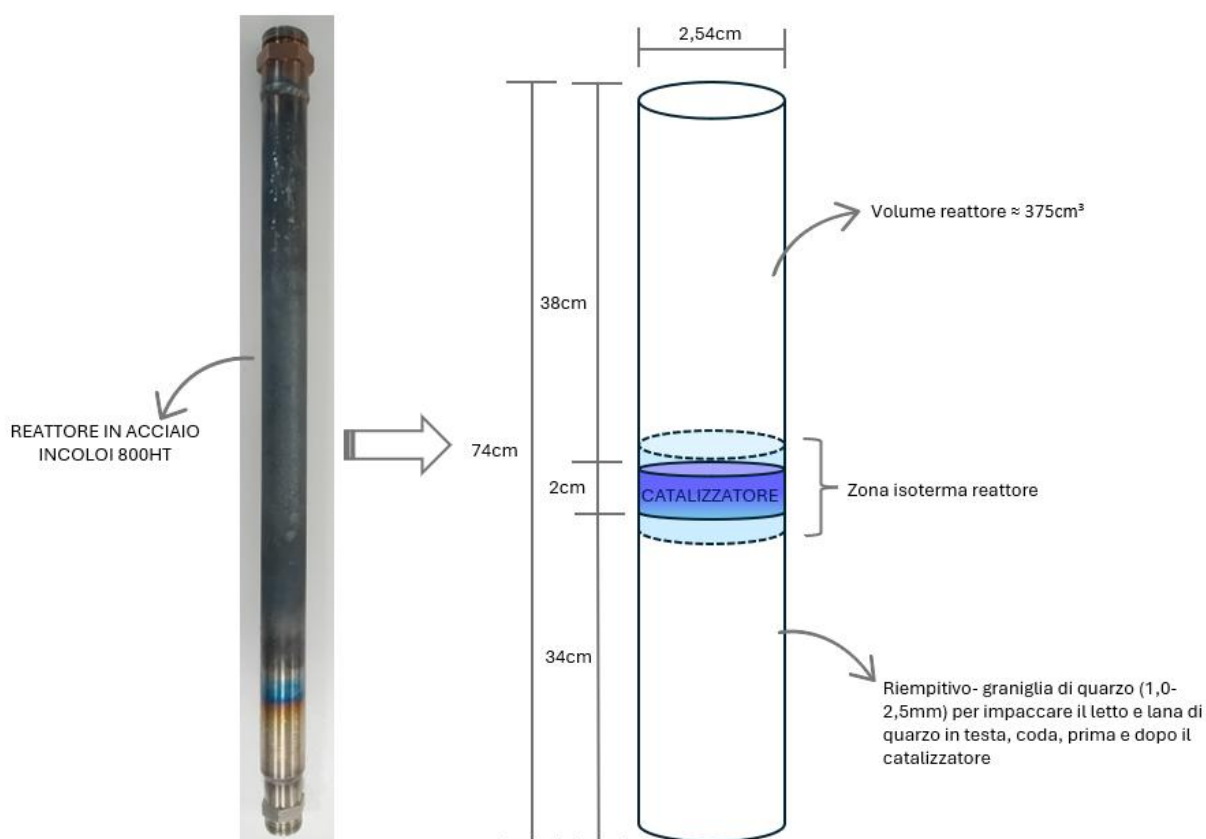


Figura 18- Caricamento del reattore

Il catalizzatore viene introdotto nel reattore nella sua forma ossidata. È necessario attivarlo prima di eseguire i vari test catalitici. La riduzione viene eseguita inviando una miscela di azoto e idrogeno (~15% di H₂) per 3 ore a 700°C.

3.2.2.6. PROCEDURA OPERATIVA E TEST CATALITICI

Il reattore viene inizialmente scaldato sotto un leggero flusso di azoto alla temperatura desiderata. Una volta raggiunta la temperatura di reazione, i vari flussi in ingresso vengono misurati e, una volta sistemati tutti i flussi ai valori voluti, i gas vengono inviati contemporaneamente al reattore. A questo punto viene chiuso il flusso di azoto e il gas in uscita dal reattore viene inviato al micro-GC. Dopo il tempo di stabilizzazione necessario allo strumento, vengono registrate 10 misure. Per fermare la reazione viene riaperto il flusso di azoto e poi vengono inviati contemporaneamente al vent tutti i flussi gassosi in ingresso per poi fermare i singoli flussi.

Per eseguire i test sono state utilizzate due differenti miscele: la miscela identificata come “*standard 1*” è stata utilizzata per studiare i vari parametri di reazione in condizioni cineticamente rilevanti, mentre, con “*standard 2*” viene identificata una miscela con composizione simile a quella in uscita da un gassificatore ed è stata utilizzata per valutare il tempo di vita e le fonti di disattivazione del catalizzatore. In tabella 4 sono mostrati i principali parametri operativi impiegati nei vari test.

Tabella 4- Parametri operativi utilizzati

#	parametro operativo	u.m.	valori impiegati
STD 1	temperatura forno	°C	850 - 915 - 1065
	temperatura reattore	°C	600 - 660 - 770
	GHSV	h^{-1}	13000 / 15000
	SV	h^{-1}	350 / 400
	flusso CH_4	L/min	1,00
	flusso $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	L/min	0,20 - 0,30
	flusso CO_2	L/min	0,66 - 1,00
	flusso O_2	L/min	0,33
STD 2	temperatura forno	°C	850 - 915 - 1065
	temperatura reattore	°C	600 - 660 - 770
	GHSV	h^{-1}	15000
	SV	h^{-1}	400
	flusso CH_4	L/min	0,30
	flusso $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	L/min	0,50
	flusso CO_2	L/min	0,30
	flusso O_2	L/min	0,10
	flusso N_2	L/min	1,20

3.2.2.7. ANALISI QUANTITATIVA DEI PRODOTTI

I prodotti di reazione sono stati analizzati attraverso un'analisi qualitativa e quantitativa al micro-GC. La colonna A permette di vedere diversi gas, nell'ordine di eluizione: idrogeno, metano e monossido di carbonio; la colonna B è stata usata invece per la rilevazione dell'anidride carbonica. Per eseguire l'analisi quantitativa dei gas in uscita sono state inizialmente ricavate delle rette di taratura (intercetta posta = 0) per idrogeno, metano, anidride carbonica e monossido di carbonio, ottenendo una correlazione del tipo:

$$Y\% = m * \text{Area picco} \quad [\text{equazione 1}]$$

Non sono state eseguite delle tarature per i flussi di ossigeno e acqua in uscita in quanto è stato supposto che tutto l' O_2 venisse consumato durante la reazione, mentre l' H_2O viene condensata prima dello strumento che analizza così un flusso dry.

Nota l'area del picco, sfruttando l'equazione 1 sono stati calcolati i seguenti parametri per ogni gas:

$$Y\% = m * \text{Area picco} \quad [1]$$

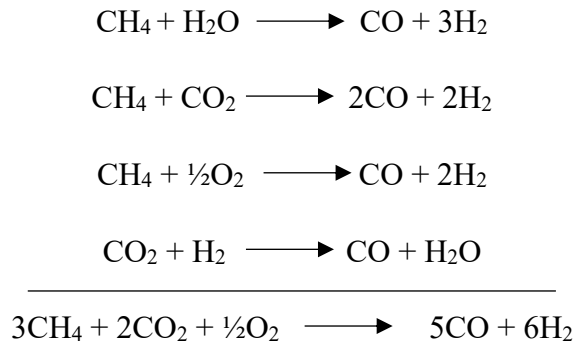
$$Y_{\text{normalizzata}} = Y_n = Y\% / Y_{\text{TOT}} \quad [2]$$

$$\dot{n} = \frac{Y\% * \dot{V} * P}{R * T * 100} \quad [3]$$

con $[\dot{n}] = \text{mol/min}$, $[\dot{V}] = \text{L/min}$, $[P] = \text{atm}$, $[R] = \text{L*atm/mol*K}$, $[T] = \text{K}$

Considerando la stechiometria della reazione riportata nello schema 7, sono state calcolate le conversioni e le rese (equazioni 4-7). Oltre alle reazioni del tri-reforming (steam reforming, dry reforming e ossidazione parziale) è stato tenuto conto che nelle condizioni di esercizio avviene anche la reazione di reverse water-gas shift.

Schema 7- reazione complessiva di tri-reforming



Conversioni e rese sono state calcolate nel seguente modo:

$$\text{Conversione CH}_4 = \frac{\dot{n}_{in,CH_4} * \dot{n}_{out,CH_4}}{\dot{n}_{in,CH_4}} * 100 \quad [4]$$

$$\text{Conversione CO}_2 = \frac{\dot{n}_{in,CO_2} * \dot{n}_{out,CO_2}}{\dot{n}_{in,CO_2}} * 100 \quad [5]$$

$$\text{Resa H}_2 = \frac{\dot{n}_{out,H_2} * 3}{\dot{n}_{in,CH_4} * 6} * 100 \quad [6]$$

$$\text{Resa CO} = \frac{\dot{n}_{out,CO} * 3}{\dot{n}_{in,CH_4} * 5} * 100 \quad [7]$$

Infine, sono state fatte delle considerazioni sulla produzione e sulla produttività sfruttando le equazioni di seguito riportate.

$$\dot{V}_{\text{out}} = \dot{V}_{\text{out,TOT}} - \dot{V}_{\text{in,N}_2} \quad [8]$$

$$\dot{V}_{\text{out,H}_2} = \dot{V}_{\text{out,TOT}} * Y_{\text{n,H}_2} \quad [9]$$

$$\dot{V}_{\text{out,CO}} = \dot{V}_{\text{out,TOT}} * Y_{\text{n,CO}} \quad [10]$$

$$\text{Rapporto H}_2/\text{CO} = \dot{V}_{\text{out,H}_2} / \dot{V}_{\text{out,CO}} \quad [11]$$

$$\text{Produzione syngas} = \dot{V}_{\text{out,H}_2} + \dot{V}_{\text{out,CO}} \quad \text{con [produzione]} = \text{L/min} \quad [12]$$

$$\text{Produttività syngas} = \text{Produzione} / g_{\text{catalizzatore}} \quad \text{con [produttività]} = \text{L/min} * \text{g} \quad [13]$$

4. RISULTATI E DISCUSSIONE

4.1. CATALIZZATORI IMPIEGATI

Solitamente per questo tipo di processo vengono impiegati catalizzatori sotto forma di pellet, ma, al fine di favorire lo scambio termico, all'interno del gruppo di ricerca è stato deciso di usare dei catalizzatori strutturati e, nel dettaglio, delle schiume su cui è stata depositata la fase attiva scelta, ovvero il catalizzatore denominato sample 5 con composizione molare: nichel 24, magnesio 56, alluminio 20. Da dei primi test catalitici eseguiti all'interno del gruppo su un mini-plant è stato notato come i catalizzatori strutturati impiegati mostrano migliori performance rispetto ai pellet, portando così a una più elevata produzione di syngas e alla possibilità di diminuire la quantità di catalizzatore impiegata. Partendo da questi promettenti risultati e proseguendo lo scale-up, è stato deciso di continuare lo studio sui catalizzatori supportati scegliendo di usare delle schiume che variano fra loro o per la composizione stessa della schiuma metallica o per la dimensione dei pori (ppi- pori per pollice di schiuma). Nella tabella 5 sono riassunte le caratteristiche principali dei catalizzatori strutturati utilizzati mentre nella figura 19 sono mostrate le diverse lastre Alantum utilizzate ed è possibile notare la differenza di dimensione dei pori che giustifica le diverse quantità di sample 5 depositate per ogni schiuma.

Tabella 5- Diversi catalizzatori strutturati impiegati e loro principali caratteristiche

supporto	ppi	diametro (cm)	altezza (cm)	V (cm ³)	sample 5 (g)	ρ (mg/cm ³)
Alantum- NiCrAl	20	2,54	2,00	10,13	0,05	4,50
Recemat- NiCr	20	2,50	1,00	4,93	0,19	38,80
Alantum- NiCrAl	40	2,54	2,00	10,13	0,54	53,00
Alantum- NiCrAl	110	2,50	1,78	8,76	0,89	101,68

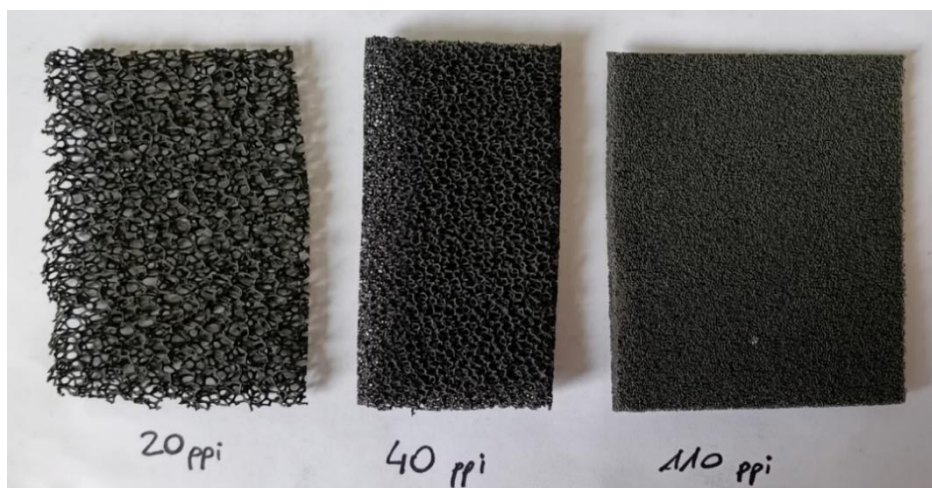


Figura 19- Foto delle lastre Alantum da cui sono stati ricavati i catalizzatori strutturati

Per confermare che la sintesi della fase attiva sia avvenuta correttamente, sono state eseguite diverse caratterizzazioni. In figura 20 sono riportate gli spetti XRD ottenuti dall'analisi del campione tal quale (NiMgAl- LDH) e dopo calcinazione (NiMgAl- LDO). Dai picchi nello spettro in blu è possibile affermare che è stata correttamente sintetizzata l'idrotalcite, mentre, lo spettro dell'LDO mostra che il campione è stato completamente calcinato a dare, come atteso, due fasi distinte: l'ossido di magnesio e lo spinello. Inoltre, dai valori ottenuti con l'analisi superficiale (vedi tabella 6), si ha un'ulteriore conferma dell'avvenuto cambio di struttura dopo la calcinazione. Infatti, l'aumento di area superficiale, della dimensione e del volume dei pori, è una diretta conseguenza della decomposizione dei carbonati fra i diversi layer della struttura dell'LHD a CO₂ che, allontanandosi, porta all'aumento della porosità superficiale.

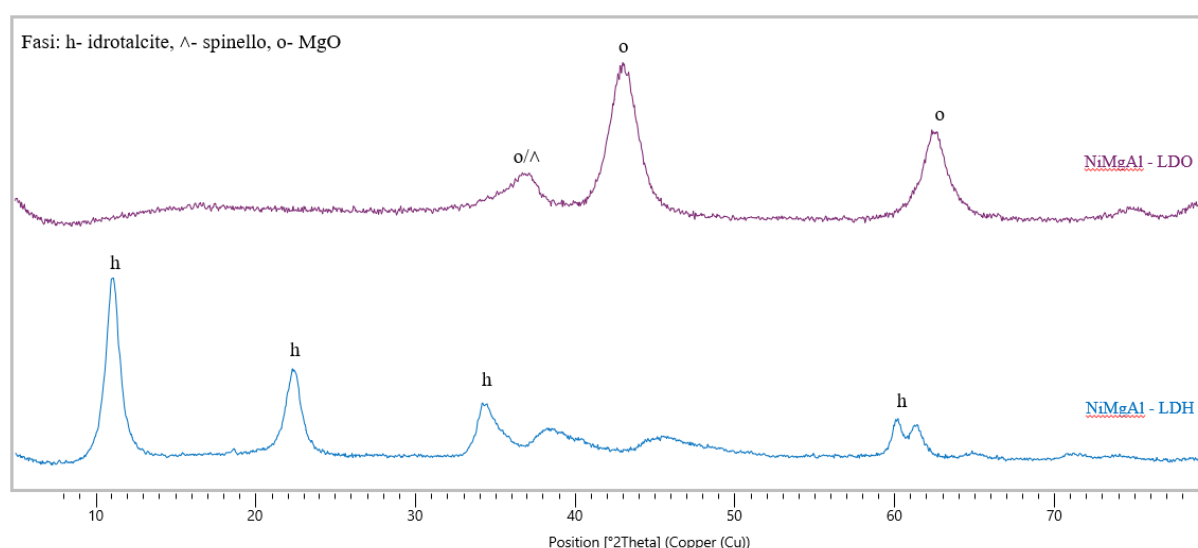


Figura 20- Analisi XRD del Sample 5 tal quale (spettro blu, NiMgAl-LDH) e dopo calcinazione (spettro viola, NiMgAl-LDO)

Tabella 6- Misure di area superficiale del Sample 5 pre e post calcinazione

	Asup. (m ² /g)	Vtot pori (cm ³ /g)	diametro medio pori (nm)
LDH	47,429	0,0207	0,8725
LDO	118,37	0,0517	0,8742

Per valutare l'interazione fra il metallo e il supporto, sono state eseguite delle prove di riducibilità. Dalla figura 21 è possibile notare che l'analisi di riduzione in programmata di temperatura (TPR) presenta un solo picco molto marcato a temperatura superiore ai 700°C.

Questo indica che l'interazione fra il nichel e l'ossido misto di Mg e Al è molto forte e che non sono presenti altre specie riducibili nel catalizzatore sintetizzato. Infine, attraverso il desorbimento dell'anidride carbonica sono state indagate le proprietà basiche dell'idrotalcite. La presenza del picco pronunciato con il massimo intorno ai 500°C (vedi figura 22), indica la presenza di siti basici di forza intermedia e tutti della stessa intensità.

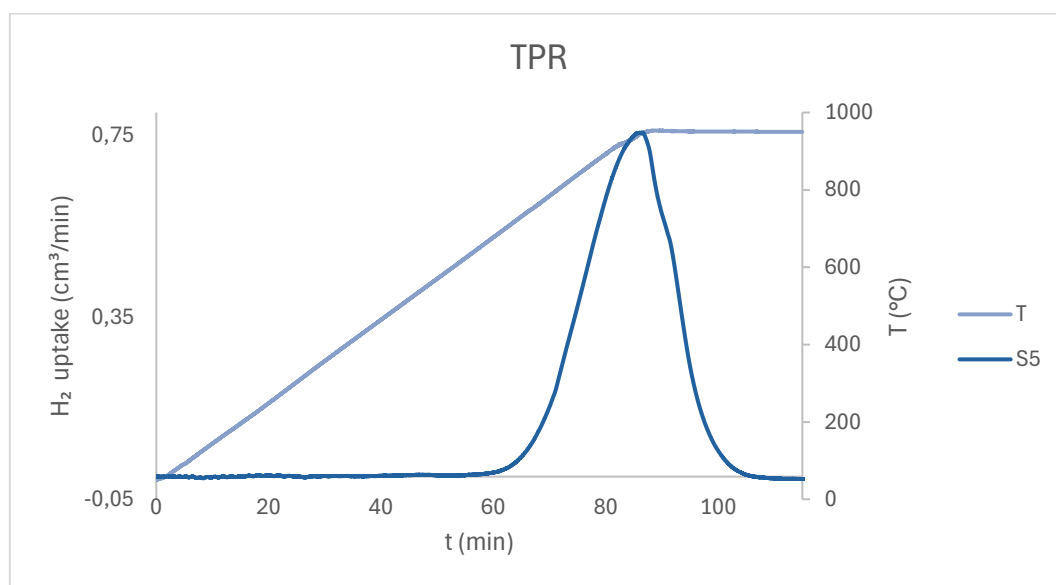


Figura 21- Analisi TPR del Sample 5

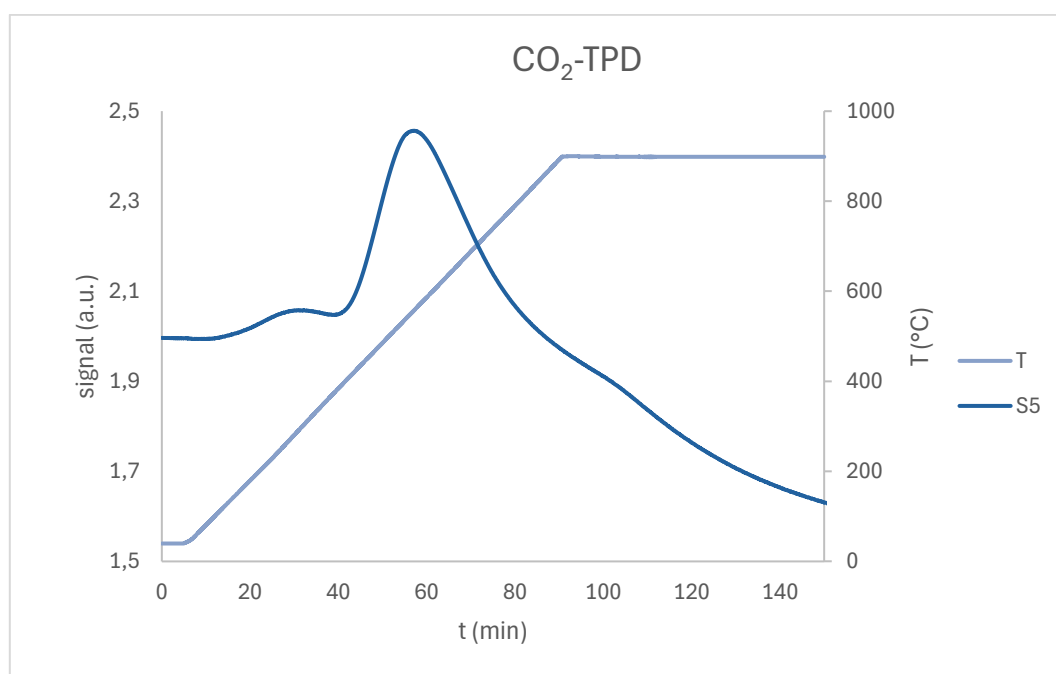


Figura 22- Analisi TPD (desorbimento di CO₂) del Sample 5

4.2. PRIMI TEST CATALITICI E PROBLEMATICHE RISCONTRATE

I primi test catalitici sono stati condotti utilizzando dei pellet di sample 5 con mesh 8-20 (2,38-0,84mm). Considerando che le schiume Alantum hanno un volume di circa 10cm³, è stato scelto di mantenere questo volume anche con i pellet, per cui sono stati utilizzati 6,72g di sample 5 con un fattore di scala di 10,50 rispetto al miniplant.

Durante questi primi test è stato possibile ottenere un profilo termico della zona del reattore che comprende il catalizzatore. Nella figura 23a è riportato il profilo termico ottenuto con una prova standard mentre nella figura 23b è stato evidenziato il catalizzatore dividendolo le zone in cui sono favorite le diverse reazioni del tri-reforming. Da letteratura è noto che la reazione di CPO è cineticamente più veloce dello steam e del dry reforming (vedi paragrafo 1.5.1.), per cui l'ossidazione parziale è la prima reazione che avviene e porta al consumo totale o quasi dell'ossigeno. Solo successivamente reagiscono nell'ordine vapor d'acqua e CO₂ rispettivamente nelle reazioni di steam e dry reforming. Questo andamento è visibile anche nel profilo termico registrato: inizialmente si ha un piccolo hot spot dovuto alla reazione esotermica di ossidazione parziale del metano, seguito poi da un netto calo di temperatura causato dalle reazioni endotermiche di reforming. Concentrandosi su quello che avviene sul catalizzatore si possono distinguere due zone diverse: una prima zona dove avviene il consumo dell'ossigeno attraverso delle reazioni di ossidazione e una seconda zona di reforming. In coda al catalizzatore si suppone che tutto l'ossigeno alimentato sia stato consumato, infatti, anche se nella prima parte della seconda zona l'O₂ presente è in difetto, ha comunque una buona affinità con il metano e continuerà a reagire fintanto che è presente.

Bisogna considerare comunque che la temperatura letta nel centro del reattore è molto diversa da quella che misura il forno. Questo è dovuto al fatto che le pareti esterne del reattore non toccano direttamente le resistenze del forno ma sono a circa 0,5cm di distanza e questo porta a un'importante dissipazione di calore e quindi a un meno efficiente sistema di riscaldamento. Inoltre, la temperatura lungo una sezione del reattore non è costante ma è più elevata verso le pareti, con la zona centrale più fredda di 15-20°C.

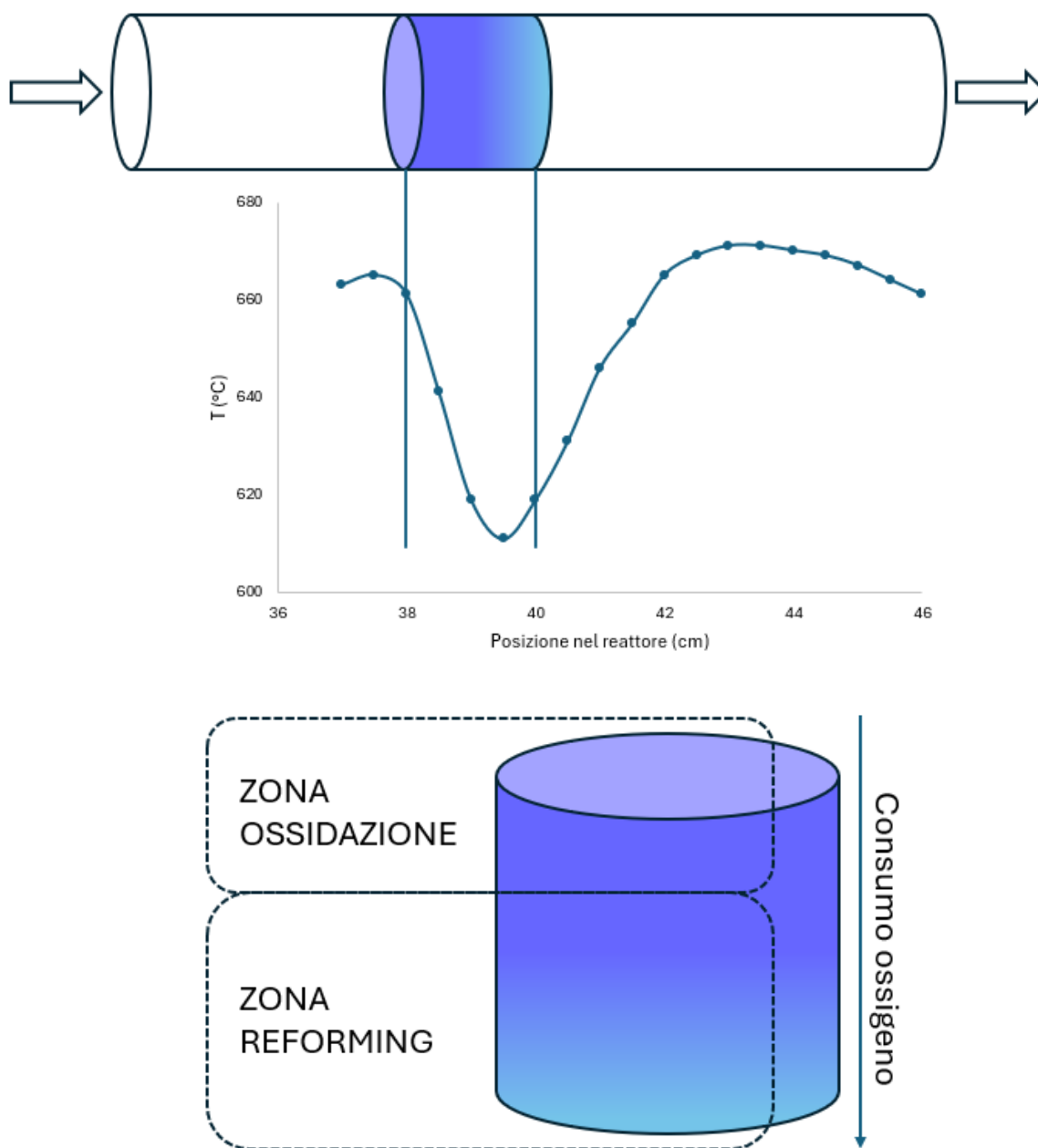


Figura 23- a.) profilo termico del letto catalitico; b.) distinzione zone eso- ed endo-termiche nel catalizzatore

Condizioni operative- $T_{\text{forno}}=925^{\circ}\text{C}$, $\text{GHSV}=14000$, flussi in ingresso (L/min): $\text{CH}_4=1.00$, $\text{CO}_2=0.66$, $\text{O}_2=0.50$, $\text{H}_2\text{O}=0.20$, fase attiva S5: 6,72g

Nella tabella 7 sono riportati i responsi ottenuti da una reazione standard condotta a 800°C . Come è possibile notare dai valori, il metano arriva a conversione completa e questo andamento è stato riscontrato anche in quasi tutti gli altri test. Questo probabilmente indica che la quantità di catalizzatore impiegata è eccessiva e solo una parte funge effettivamente da catalizzatore.

Tabella 7- Valori di conversione, resa e produzione ottenuti con reattore riempito con pellet di sample 5

Condizioni operative- T_{forno}=1065°C (770°C nel reattore), GHSV=14000, flussi in ingresso (L/min):

CH₄=1.00, CO₂=0.66, O₂=0.50, H₂O=0.20, fase attiva S5= 6,72g

conversione CH ₄	%	100,0
conversione CO ₂	%	55,0
resa H ₂	%	72,6
resa CO	%	77,4
rapporto H ₂ /CO		1,1
produzione syngas	L/min	2,8

Svuotando il reattore al termine dei test è stato notato che si era formata una quantità importante di carbone, soprattutto nella testa del reattore. Inizialmente l'impianto aveva una configurazione differente per l'ingresso dei gas e, per motivi di sicurezza, il flusso di metano entrante era separato da quello dell'ossigeno (diluuito fra l'altro con l'anidride carbonica e il vapore). Nella prima configurazione il metano entrava in testa al reattore, mentre gli altri reagenti uscivano da un tubo che entrava per 31,5cm nel reattore. Vista la temperatura elevata, in questi 31,5cm in cui il metano si trovava da solo avveniva la reazione di cracking termico con conseguente produzione di carbone. Già a seguito di questo primo problema è evidente che in questo caso i dati raccolti non sono veritieri delle performance catalitiche di tri-reforming perché non è nota la quantità esatta di metano che ha effettivamente preso parte alle reazioni di tri-reforming stesse e le conversioni elevate ottenute durante i test sono state influenzate dalla reazione di decomposizione del metano. Per ovviare a questo problema, evitando comunque un pre-miscelamento di ossigeno e metano, il tubo di alimentazione di O₂, CO₂ e H₂O è stato accorciato e nella configurazione finale entra per solo 4,0cm all'interno del reattore. La figura 24 mostra come è stata variata l'entrata dei gas reagenti dopo queste prime prove.

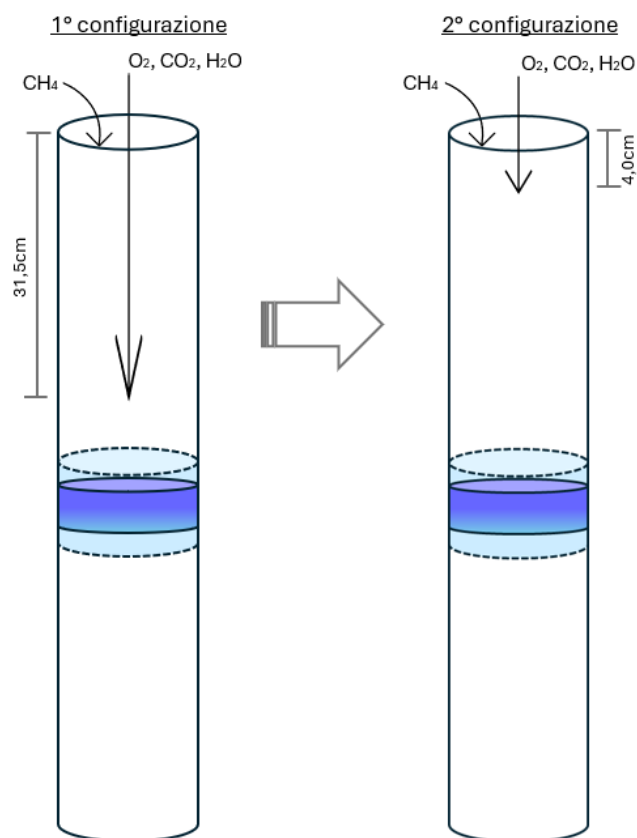


Figura 24- Variazioni apportate all'entrata dei reagenti fra la prima e la seconda configurazione utilizzata

Per verificare che non avvenissero altre reazioni parassite fuori dal letto catalitico, sono stati condotti dei test con il reattore caricato con solo graniglia di quarzo. Inaspettatamente, è stata notata dell'attività catalitica, probabilmente dovuta al fatto che, parte del nichel contenuto nella lega del reattore può fungere da catalizzatore. Quest'attività catalitica ha messo in luce un'altra problematica, ovvero, invece che consumarsi, veniva prodotta CO_2 e la quantità di idrogeno prodotta era quasi nulla. Diminuendo la quantità di ossigeno in una serie di test successivi, è stato notato che la conversione di anidride carbonica aumentava, così come la resa di idrogeno, per cui è stato concluso che stava avvenendo combustione completa del metano e non ossidazione parziale. Questo ha permesso di regolare meglio il rapporto $\text{CH}_4:\text{O}_2$ per le prove successive, fissando un rapporto ottimale 1:0,33 per evitare l'ossidazione completa. Nella tabella 8 sono riportati i risultati ottenuti in assenza di catalizzatore a 600°C usando il rapporto ottimale fra metano e ossigeno. Queste conversioni vanno considerate quando vengono analizzati i risultati catalitici ottenuti successivamente.

Tabella 8- Valori di conversione, resa e produzione ottenuti con reattore riempito con solo graniglia di quarzo

Condizioni operative- Tforno=850°C, flussi in ingresso (L/min): CH₄=1.00, CO₂=0.66, O₂=0.33, H₂O=0.20

conversione CH ₄	%	36,5
conversione CO ₂	%	3,0
resa H ₂	%	7,2
resa CO	%	11,1
rapporto H ₂ /CO		0,8
produzione syngas	L/min	0,3

4.3. PRIMI TEST CON CATALIZZATORI STRUTTURATI

Per testare i catalizzatori strutturati è stato scelto di procedere dalla schiuma con meno catalizzatore depositato a quella più carica, quindi nell'ordine la schiuma a 20ppi (0,05g di sample 5), quella a 40ppi (0,54g) e infine quella a 110ppi (0,89g). In questa prima discussione verranno trattati i risultati ottenuti con la schiuma a 40ppi e non quelli della schiuma a 20ppi. Infatti, i risultati e gli andamenti della 20ppi sono serviti per determinare meglio quali test tenere e quali implementare con i catalizzatori successivi e questo ha portato ad avere una leggera discrepanza di condizioni operative in alcuni test; questo tema verrà comunque maggiormente approfondito nel paragrafo seguente.

Inizialmente è stato condotto il test denominato standard 1 e, per mettersi in condizioni cineticamente rilevanti, la temperatura del forno è stata impostata a 850°C, per cui nella zona isoterma del reattore venivano letti circa 600°C. Questa temperatura non è ottimale, soprattutto per le reazioni di reforming che solitamente vengono condotte intorno agli 800°C, ma è utile per studiare l'attività catalitica. Considerare comunque che la temperatura misurata fa riferimento al solo punto in cui la termocoppia tocca il letto catalitico, ovvero al centro del reattore; già spostandosi di qualche millimetro verso le pareti la temperatura tende a salire e questo influisce con i risultati ottenuti. Questa variazione di temperatura nel letto catalitico non era influente nell'impianto usato inizialmente ma inizia a essere impattante in questo reattore che ha un diametro molto maggiore, questo è da tenere presente quando lo scale-up proseguirà e le dimensioni aumenteranno ulteriormente. In tabella 9 sono riportati i risultati di questo test ed è possibile notare che effettivamente, con questo catalizzatore in queste condizioni operative, le conversioni ottenute sono lontane da quelle di equilibrio. Comunque, a reazione iniziata la temperatura letta nel reattore scende da 600°C a ~560°C, indice che stanno avvenendo delle reazioni endotermiche, in questo caso delle reazioni di reforming a meno di reazioni parassite non precedentemente considerate.

Tabella 9- Valori di conversione, resa e produzione ottenuti con std1, catalizzatore sample 5 supportato su schiuma a 40ppi

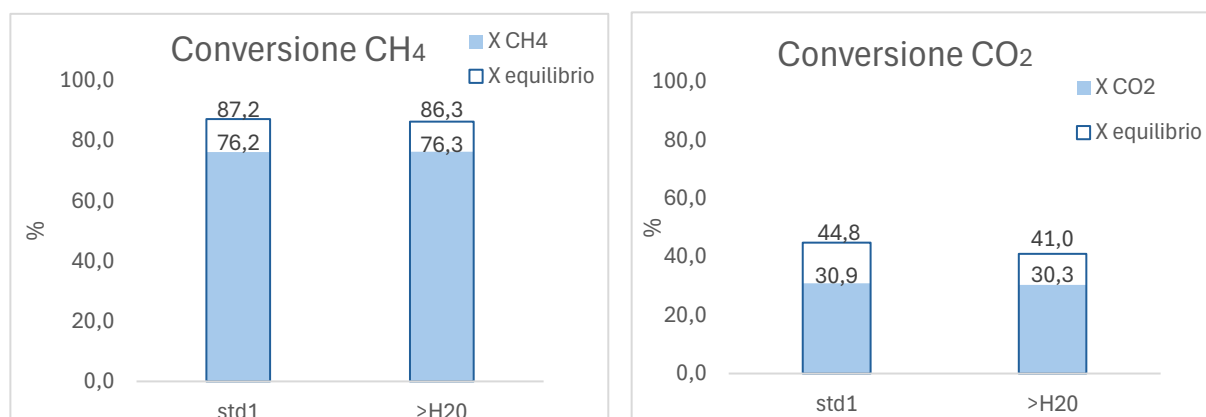
Condizioni operative- Tforno=850°C (600°C nel reattore), GHSV=13000, flussi in ingresso (L/min): CH₄=1.00, CO₂=0.66, O₂=0.33, H₂O=0.20, fase attiva S5= 0,54g

conversione CH ₄	%	76,2	Xeq= 87,2
conversione CO ₂	%	30,9	Xeq= 44,8
resa H ₂	%	53,2	
resa CO	%	59,4	
rapporto H ₂ /CO		1,1	
produzione syngas	L/min	2,1	

In queste condizioni è stato condotto uno studio sistematico dei parametri di reazione e, in particolare, è stata indagata la variazione di attività modificando il rapporto fra il metano e il vapore o l'anidride carbonica e l'influenza della temperatura.

EFFETTO DELLA VARIAZIONE DEI RAPPORTI CH₄ : H₂O

Inizialmente è stato valutato l'effetto della quantità di H₂O aumentandone il flusso da 200mL/min a 300mL/min, mantenendo costante il flusso degli altri reagenti. Aumentando il vapor d'acqua, lo steam reforming del metano è ulteriormente favorito rispetto al dry reforming. Questo dovrebbe essere visibile dalla diminuzione della conversione dell'anidride carbonica e dall'aumento del rapporto H₂/CO in quanto con lo steam reforming vengono prodotte una mole di CO e 3 di H₂ rispetto a 2 di CO e 2 di H₂ con il dry reforming. Guardando gli istogrammi in figura 25, risulta evidente che le variazioni nelle due differenti condizioni operative non sono molto marcate, soprattutto se si considerano eventuali errori e/o limiti di sensibilità della strumentazione. L'aumento della quantità di acqua non porta quindi a una variazione significativa nella reazione di steam reforming che è già dominante a flussi minori di vapore.



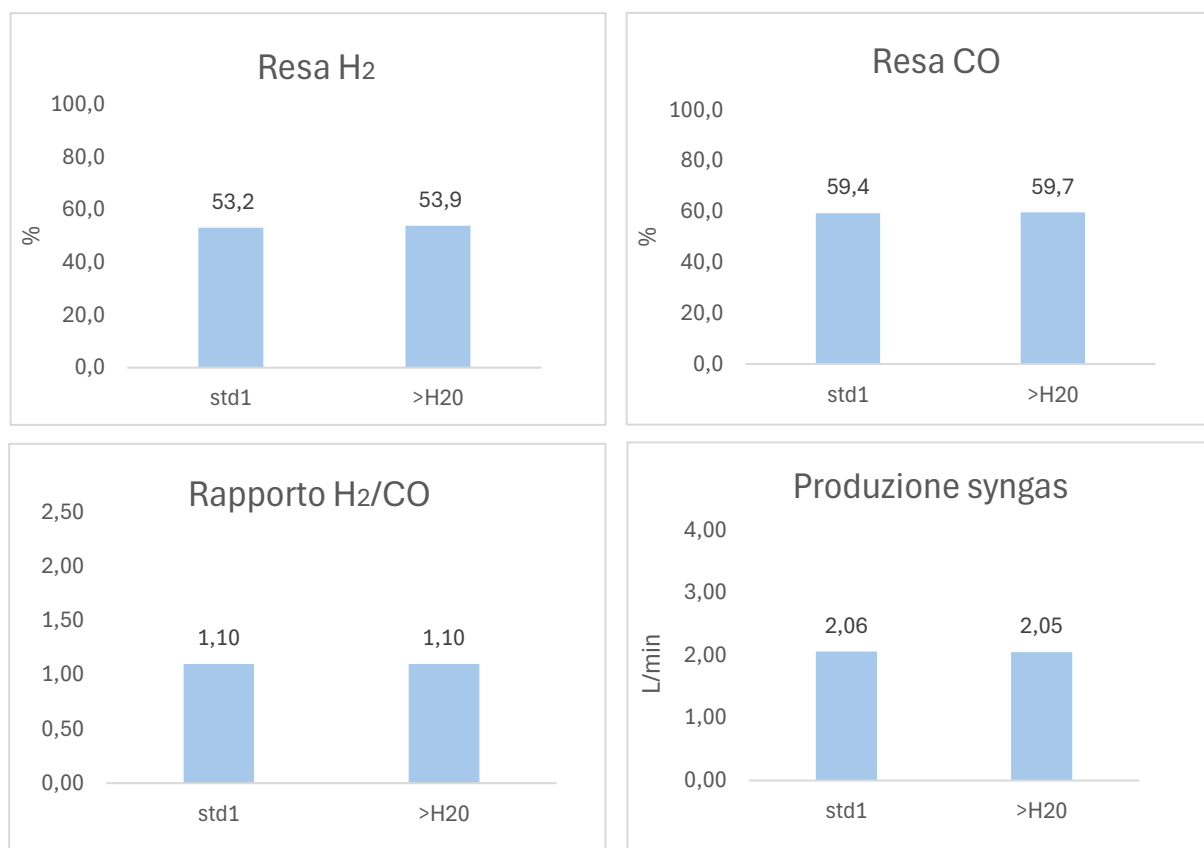


Figura 25- Confronto conversioni, rese, rapporto H₂/CO e produzione syngas a seconda del rapporto di alimentazione fra metano e vapor d'acqua

Condizioni operative- T_{forno}=850°C (600°C nel reattore), GHSV=13000, rapporti reagenti: CH₄:CO₂ = 1:0.66, CH₄:O₂ = 1:0.33, CH₄:H₂O = 1:0.20 / 1:0.3, catalizzatore S5 (0,54g) supportato su schiuma a 40ppi

EFFETTO DELLA VARIAZIONE DEL RAPPORTO CH₄ : CO₂

Aumentando l'anidride carbonica da 660mL/min a 1000mL/min viene favorito il dry reforming con conseguente aumento della conversione del metano e dell'anidride carbonica e una diminuzione del rapporto H₂/CO per il motivo visto sopra, ovvero da stechiometria con il dry reforming si produce più monossido di carbonio e meno idrogeno rispetto alla stechiometria dello steam reforming. Dagli istogrammi in figura 26 è possibile notare che la conversione di metano invece che aumentare diminuisce leggermente, così come la produzione di syngas. Gli altri andamenti invece sono coerenti con quanto atteso, infatti la conversione di anidride carbonica aumenta, mentre il rapporto H₂/CO diminuisce. Questo porta a concludere che la reazione di dry reforming viene veramente favorita aumentando la CO₂ e che il valore di conversione del metano probabilmente è legato a un errore sperimentale.

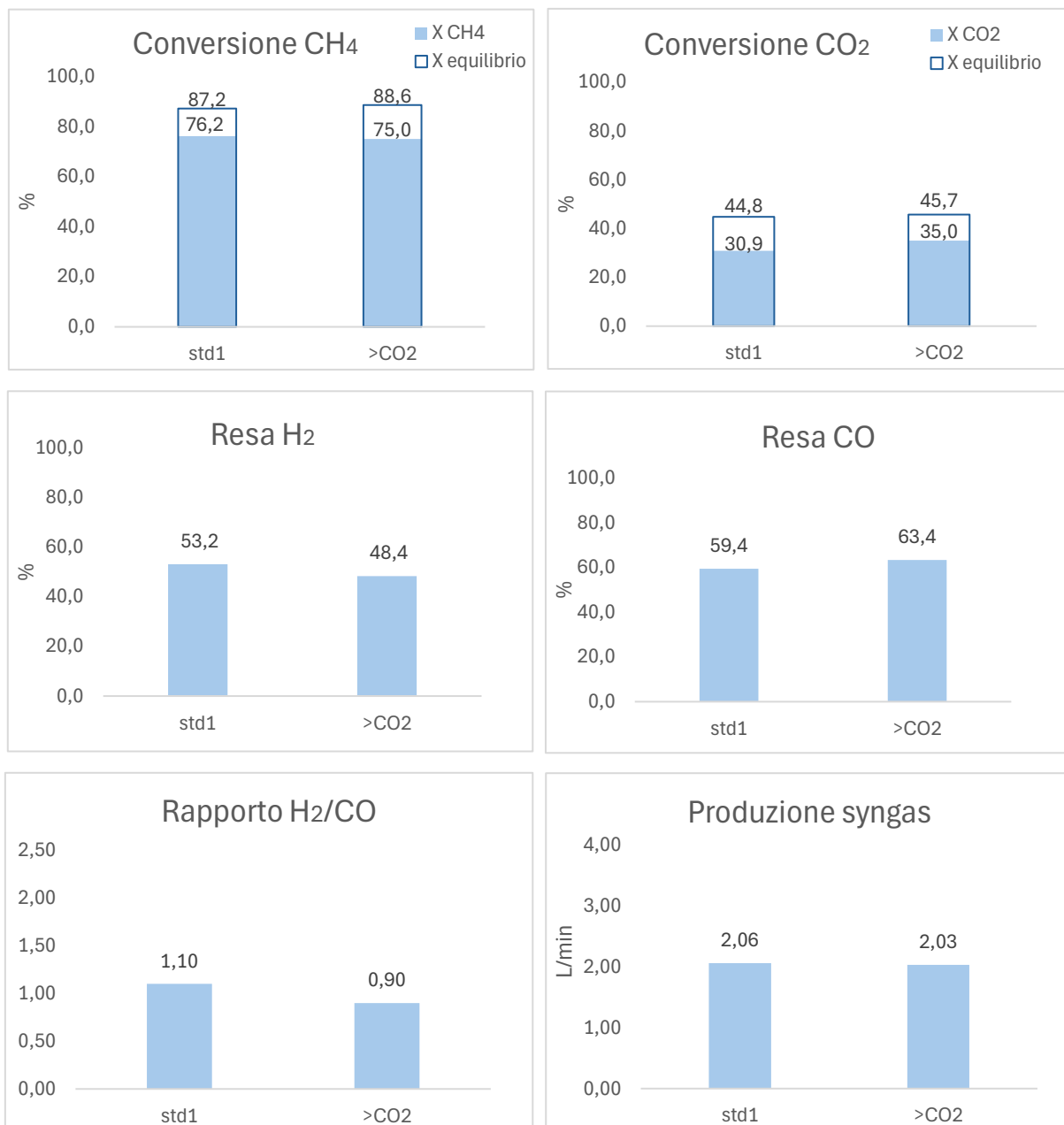


Figura 26- Confronto conversioni, rese, rapporto H₂/CO e produzione syngas a seconda del rapporto di alimentazione fra metano e anidride carbonica

Condizioni operative- T_{forno}=850°C (600°C nel reattore), GHSV=13000, rapporti reagenti: CH₄:CO₂ = 1:0.66 / 1:1, CH₄:O₂ = 1:0.33, CH₄:H₂O = 1:0.20, catalizzatore S5 (0,54g) supportato su schiuma a 40ppi

EFFETTO DELLA TEMPERATURA

Aumentare la temperatura della parte centrale del reattore da 600°C a 660°C (T forno da 850°C a 915°C) ha un primo effetto cinetico che porta le reazioni a essere più veloci, portando a una maggiore conversione dei reagenti. Inoltre, aumentando la temperatura vengono termodinamicamente favorite le reazioni endotermiche di reforming con conseguente aumento

delle conversioni di metano e anidride carbonica, e della produzione di syngas. Questi andamenti sono ben visibili negli istogrammi in figura 27; da notare che in queste condizioni, la differenza fra la conversione ottenuta e quella di equilibrio è molto meno marcata, segno che le condizioni sono più vicine a quelle ottimali per questo processo.

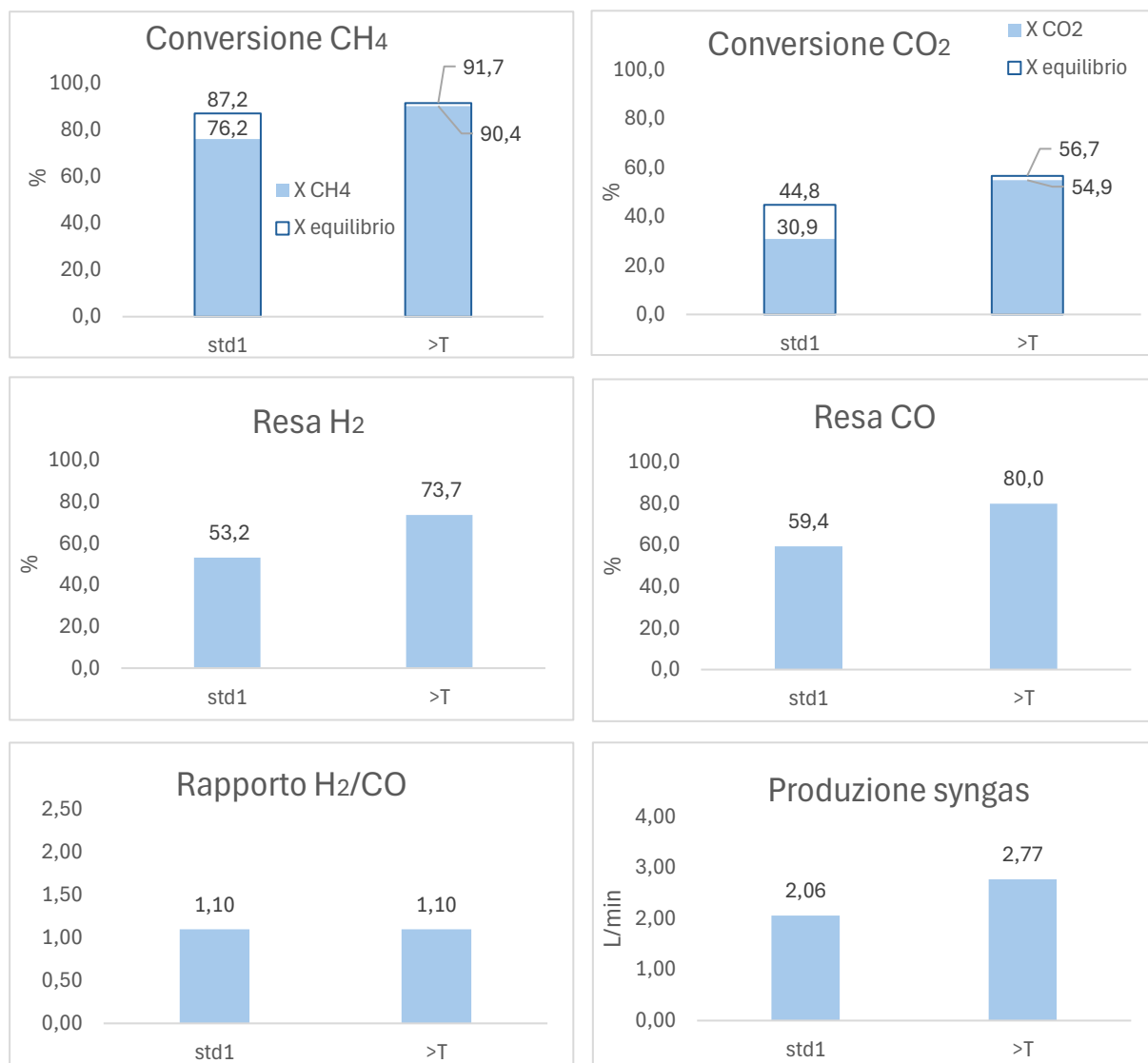


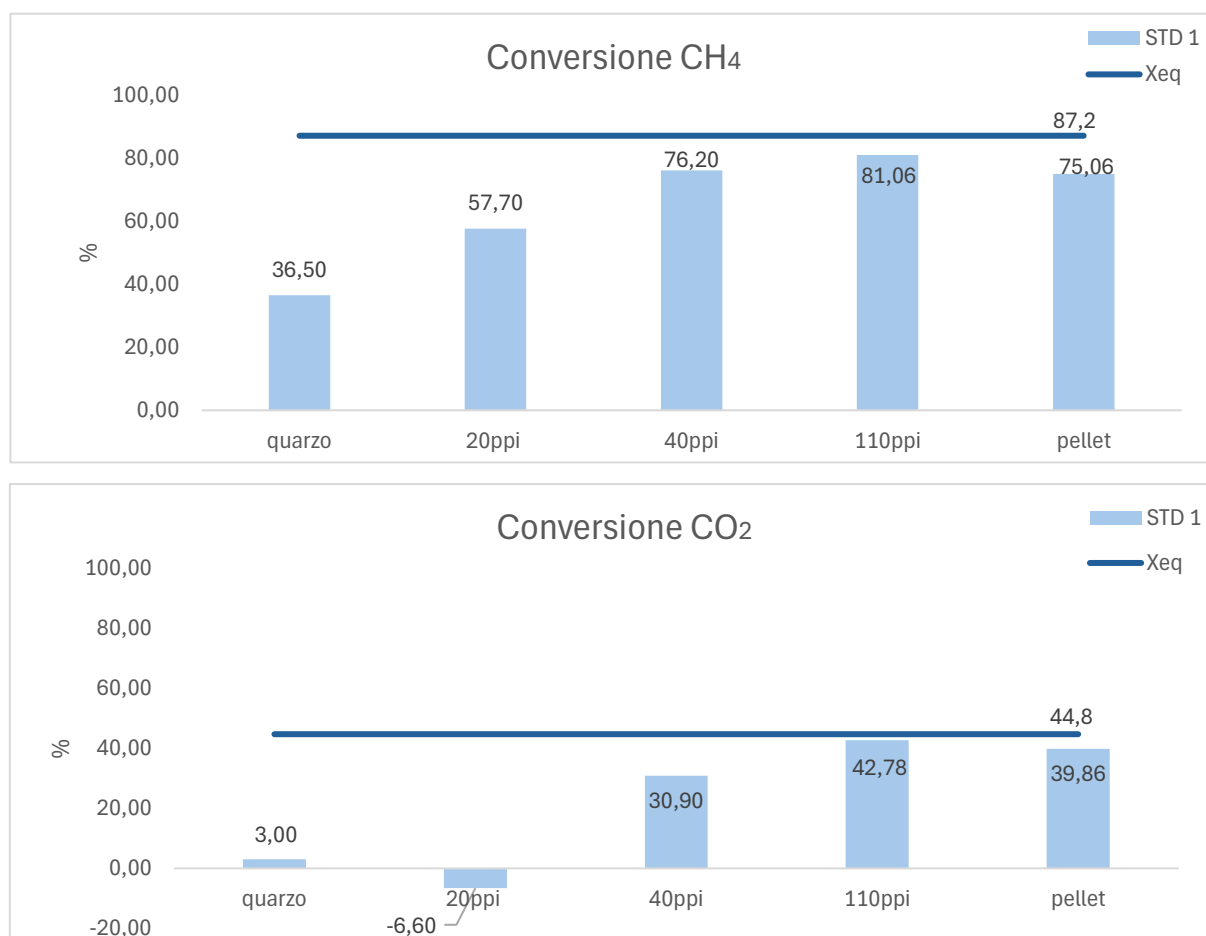
Figura 27- Confronto conversioni, rese, rapporto H₂/CO e produzione syngas a seconda della temperatura operativa

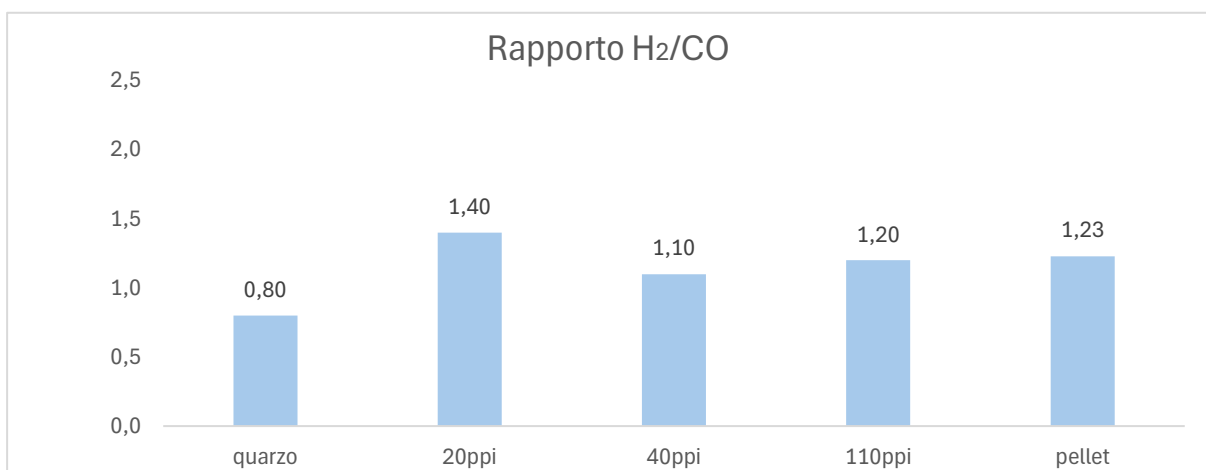
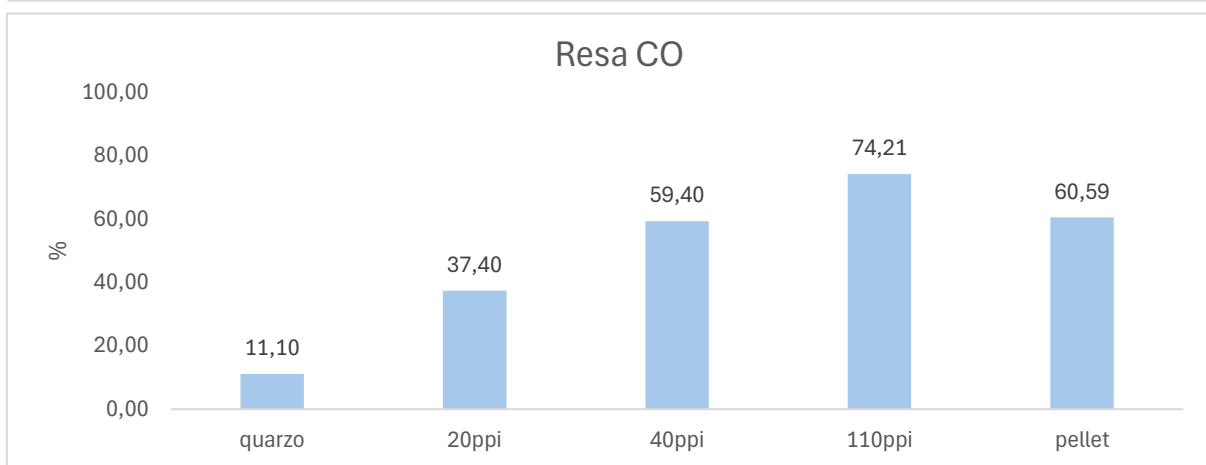
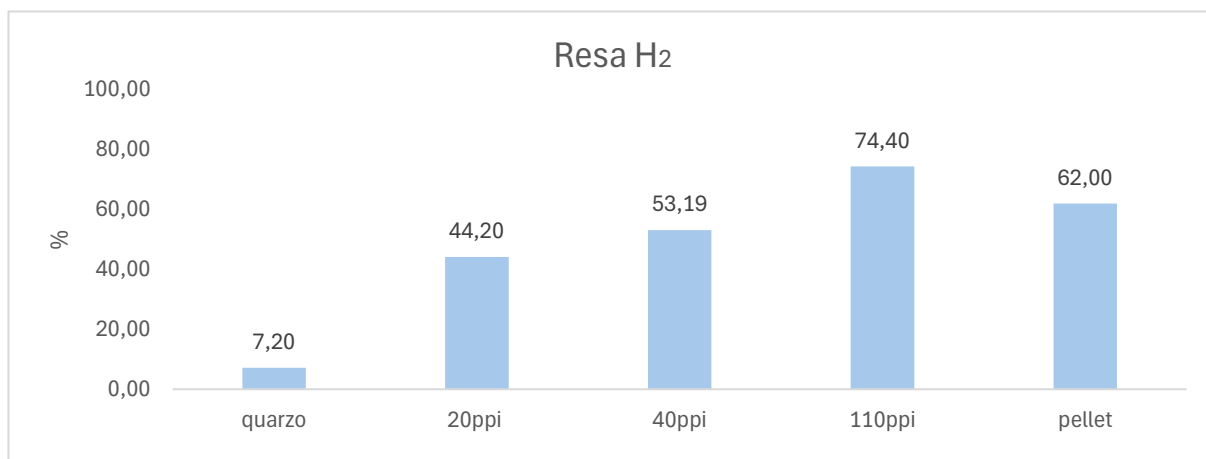
Condizioni operative- T_{forno}=850°C (600°C nel reattore) / 915°C (660°C nel reattore), GHSV=13000, rapporti reagenti: CH₄:CO₂ = 1:0.66, CH₄:O₂ = 1:0.33, CH₄:H₂O = 1:0.20, catalizzatore S5 (0,54g) supportato su schiuma a 40ppi

4.4. CONFRONTI FRA CATALIZZATORI

Al fine di poter determinare un catalizzatore di elezione con cui continuare lo scale-up, i primi confronti fra le varie formulazioni catalitiche sono stati eseguiti ponendosi in condizioni cineticamente rilevanti lavorando, almeno in un primo momento, a temperature non favorevoli, soprattutto per le reazioni di reforming. Negli istogrammi mostrati in figura 28 è possibile vedere come, aumentando la quantità di sample 5 depositata (passando dalla schiuma a 20ppi a quella a 110ppi), aumentino anche conversioni, rese e la produzione di syngas a parità di condizioni operative. Interessante notare l'andamento dei pellet rispetto a quello delle schiume. Infatti, nonostante la schiuma a 110ppi abbia quasi 8 volte in meno di fase attiva, risulta essere più attiva rispetto ai pellet. Questo può essere giustificato dalla maggiore e più omogenea distribuzione del calore grazie all'impiego di un supporto strutturato come le schiume metalliche rispetto all'impiego di un letto catalitico formato da pellet di fase attiva.

La differenza di produttività è giustificabile dalla differenza di fase attiva impiegata nei vari catalizzatori.





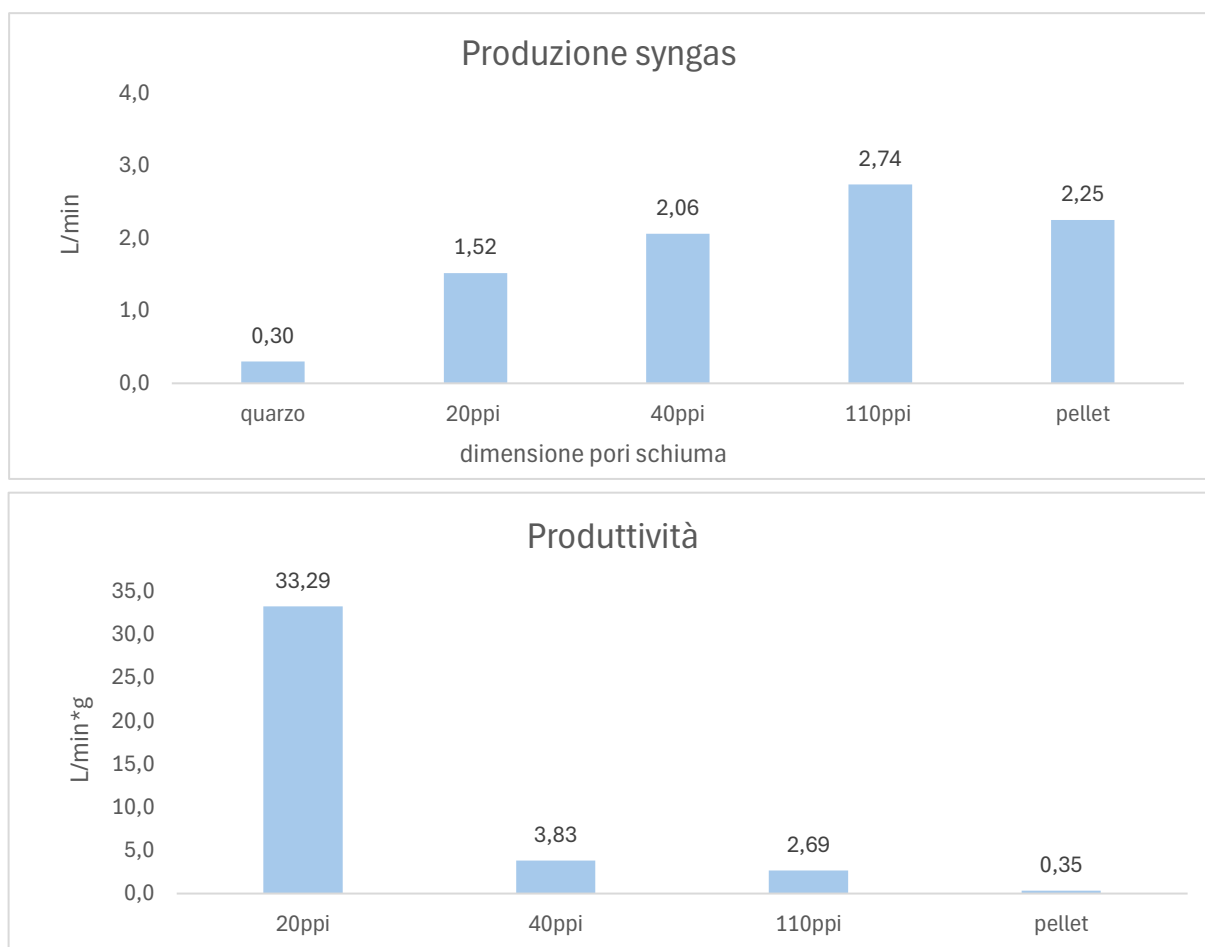


Figura 28- Confronto conversioni, rese, rapporto H_2/CO , produzione syngas e produttività a seconda del catalizzatore impiegato

Condizioni operative- $T_{forno}=850^{\circ}C$ ($600^{\circ}C$ nel reattore), $GHSV=13000$, rapporti reagenti: $CH_4:CO_2 = 1:0.66$, $CH_4:O_2 = 1:0.33$, $CH_4:H_2O = 1:0.20$, fase attiva S5 (0,05g su 20ppi, 0,54g su 40ppi, 0,89g su 110ppi, 6,72g pellet)

Come sopra descritto per la schiuma a 40ppi, anche per gli altri catalizzatori è stato condotto uno studio sistematico dei parametri di reazione e, in particolare, è stata indagata la variazione di attività modificando il rapporto fra il metano e il vapore o l'anidride carbonica e l'influenza della temperatura.

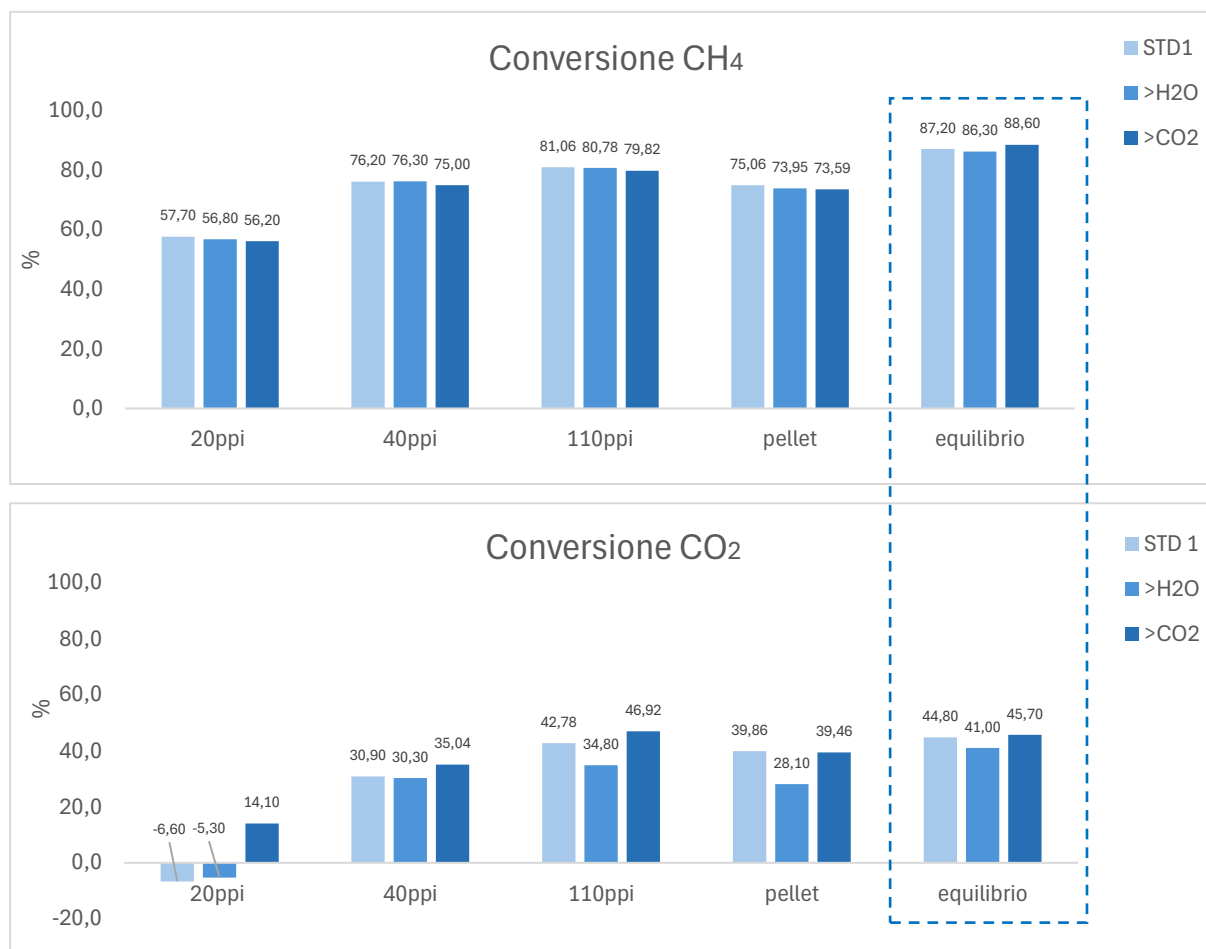
EFFETTO DELLA VARIAZIONE DEI RAPPORTI $CH_4 : H_2O$ E $CH_4 : CO_2$

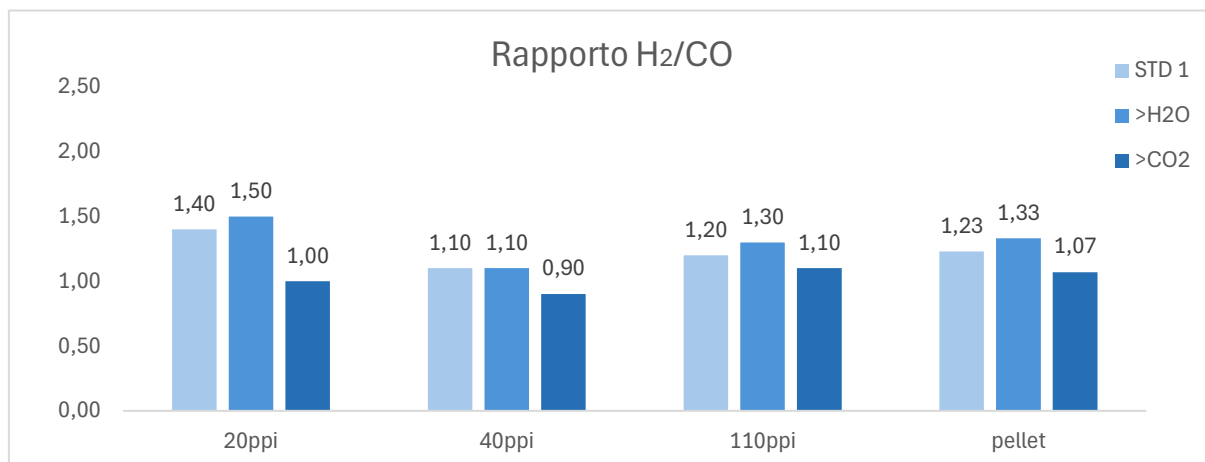
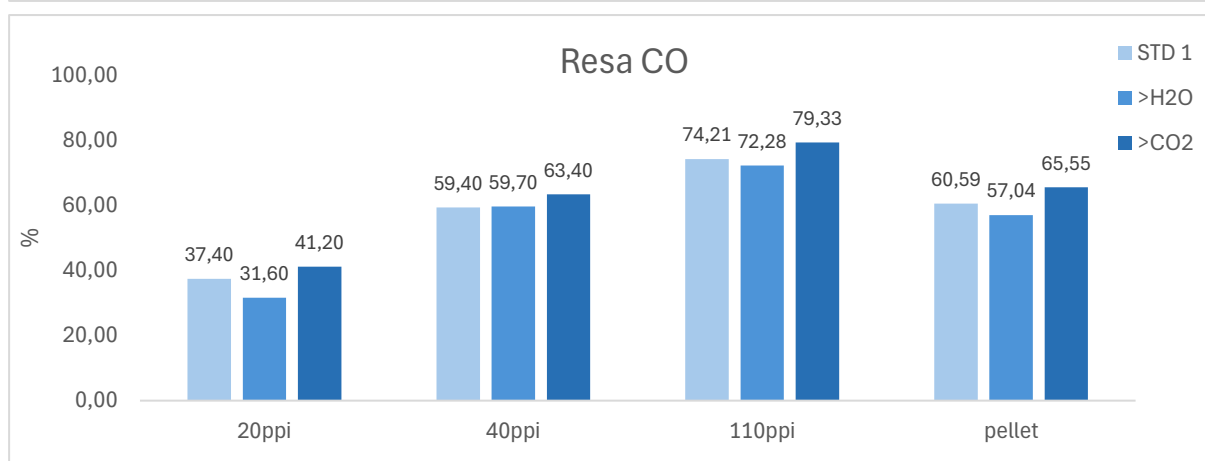
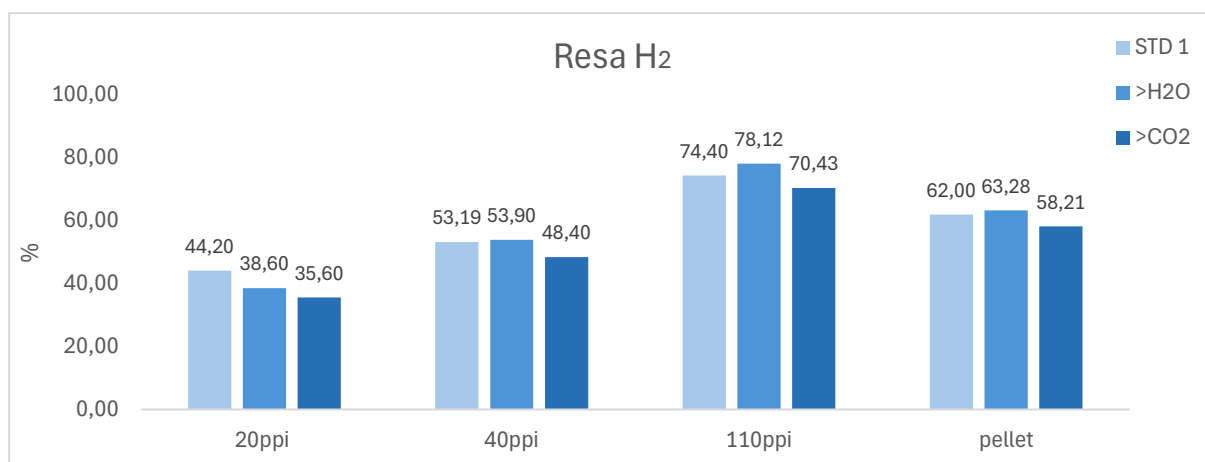
In figura 29 sono riportati gli istogrammi con i confronti con le conversioni, le rese e la produzione ottenuti con il test standard. Importante notare che, nonostante non siano stati variati eccessivamente i rapporti fra i reagenti, gli effetti non sono poi così tanto marcati ma rispecchiano quanto atteso da studi precedenti o da letteratura se non per qualche piccola eccezione che può anche essere imputata a un errore di misura vista la vicinanza fra i valori. I

valori ottenuti con i pellet seguono gli andamenti ottenuti con i catalizzatori strutturati pur essendo meno attivi cataliticamente.

Gli effetti attesi sono gli stessi di quelli con la schiuma a 40ppi, quindi una minore conversione di anidride carbonica e un maggiore rapporto H_2/CO aumentando il vapor d'acqua in ingresso e, viceversa, una maggiore conversione di CO_2 e un minore rapporto H_2/CO aumentando la quantità di anidride carbonica in ingresso rispetto al test standard.

In entrambi i casi la conversione di metano non aumenta o aumenta molto poco. Questo può essere giustificato considerando che i rapporti in ingresso non aumentano molto e la differenza in conversione potrebbe non essere rilevata correttamente dallo strumento essendo sotto sensibilità dello stesso. Inoltre, per quanto fossero le prime reazioni per ogni catalizzatore, la stabilità dei valori è un buon indice che il catalizzatore non si sta avvelenando o disattivando.





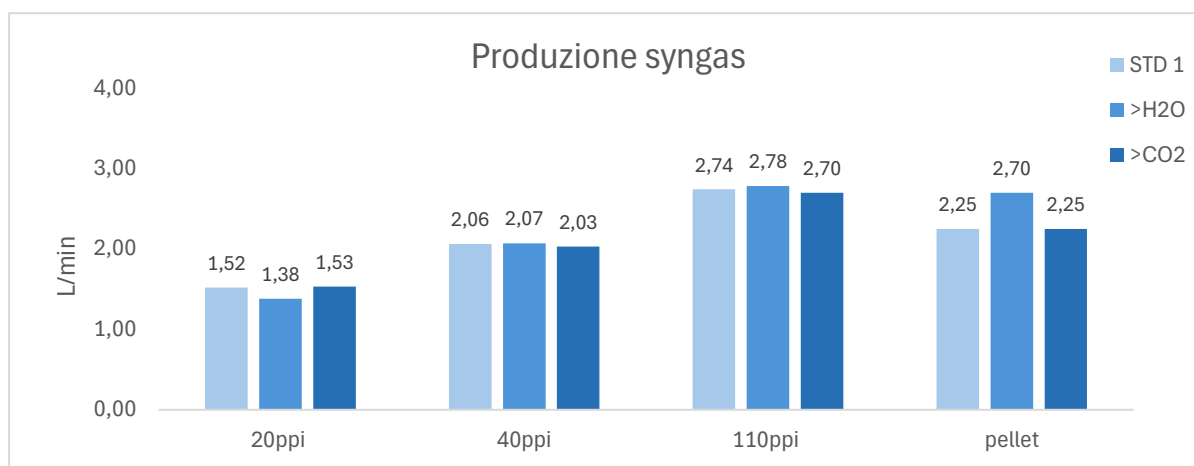


Figura 29- Confronto conversioni, rese, rapporto H₂/CO e produzione syngas a seconda del catalizzatore impiegato e del rapporto fra reagenti

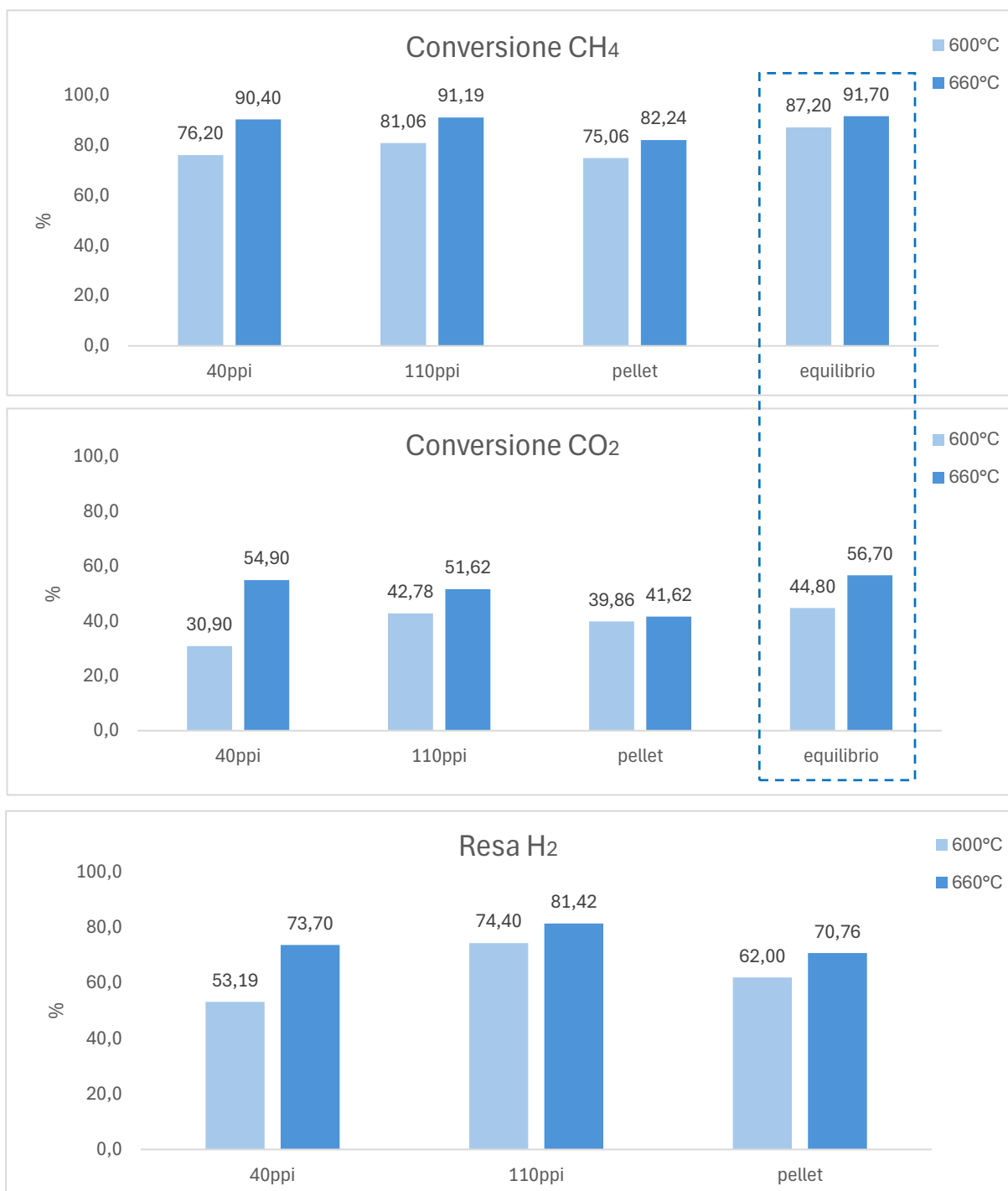
Condizioni operative- T_{forno}=850°C (600°C nel reattore), GHSV=13000, rapporti reagenti: CH₄:CO₂ = 1:0.66 / 1:1, CH₄:O₂ = 1:0.33, CH₄:H₂O = 1:0.20 / 1:0.3, fase attiva S5 (0,05g su 20ppi, 0,54g su 40ppi, 0,89g su 110ppi, 6,72g pellet)

EFFETTO DELLA VARIAZIONE DI TEMPERATURA

Aumentare la temperatura ha un primo effetto cinetico in quanto velocizza le reazioni con conseguente aumento della conversione di metano in syngas. Un secondo effetto è dovuto al fatto che vengono termodinamicamente favorite le reazioni endotermiche di reforming con conseguente diminuzione del rapporto H₂/CO, anche se poco marcata. Oltre all'aumento di conversione del metano, un buon indice che stiano aumentando entrambe le reazioni di reforming è la conversione di anidride carbonica. Infatti, anche a temperature più elevate il metano reagisce prima con il vapore e solo poi con la CO₂, per cui l'aumento della conversione di quest'ultima indica che anche il dry reforming avviene in modo più preponderante e l'aumento non è limitato allo steam reforming. In figura 30 sono riportati gli istogrammi con i confronti con le conversioni, le rese e la produzione ottenuti con il test standard. Come detto nel paragrafo precedente, i test condotti con la schiuma a 20ppi sono leggermente diversi e purtroppo non sono state condotte prove a 660°C con le condizioni standard; per questo motivo non è presente questo catalizzatore negli istogrammi.

Le conversioni di metano e anidride carbonica aumento in modo meno marcato nei pellet all'aumentare della temperatura rispetto all'aumento di conversione registrato con le schiume. Questo conferma l'effetto termico delle schiume che, attraverso una più omogenea

distribuzione del calore, favoriscono le reazioni di reforming con conseguente aumento dell'attività catalitica.



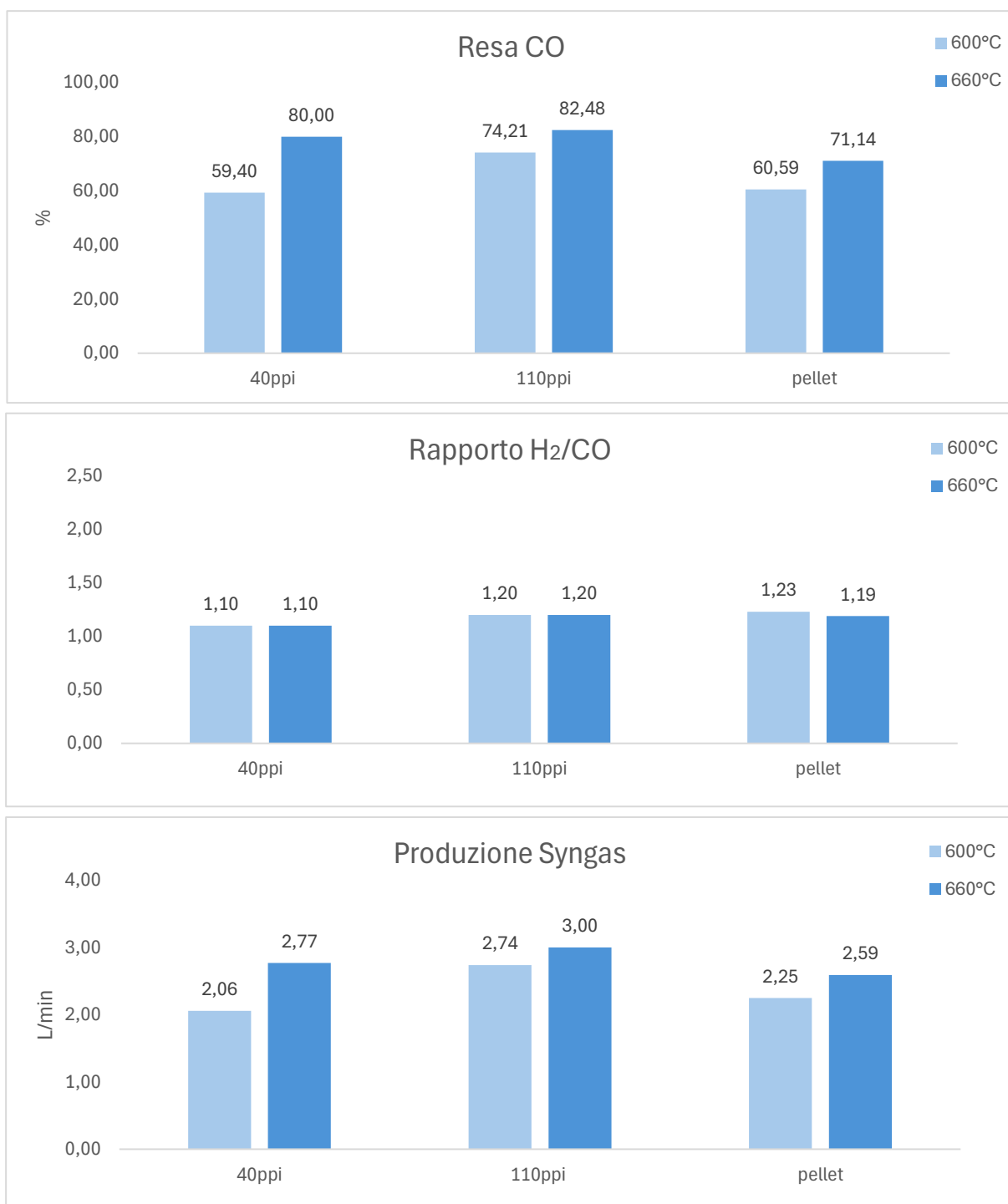


Figura 30- Confronto conversioni, rese, rapporto H₂/CO e produzione syngas a seconda del catalizzatore impiegato e della temperatura

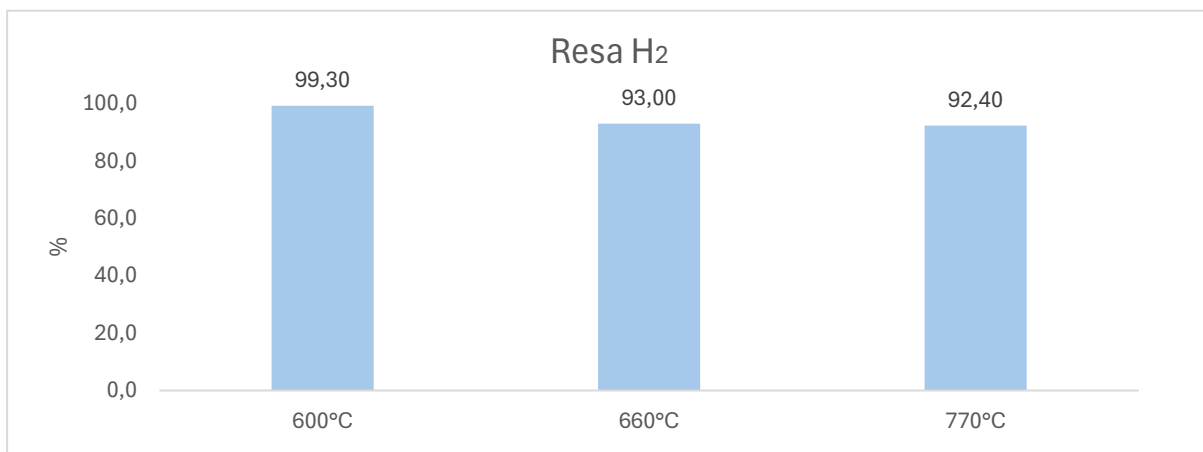
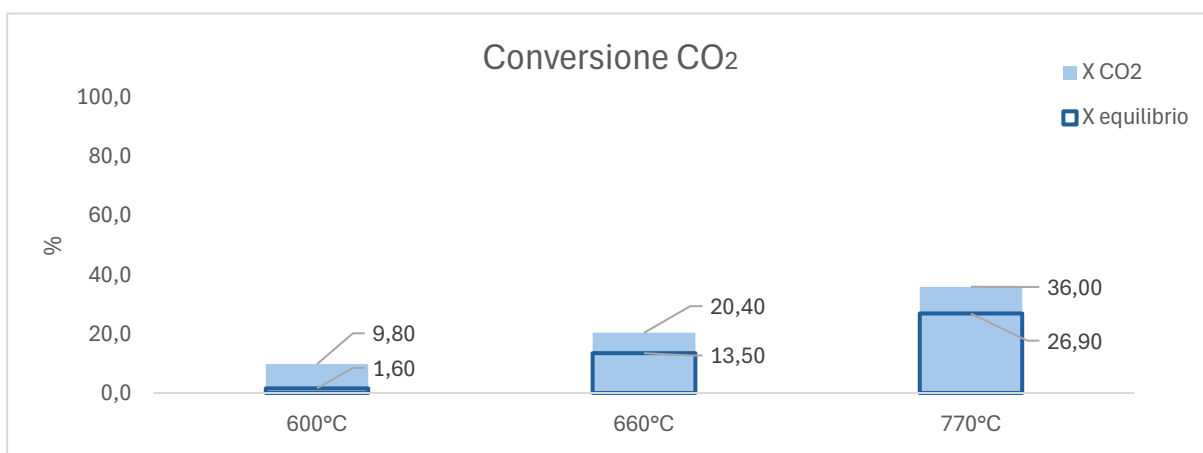
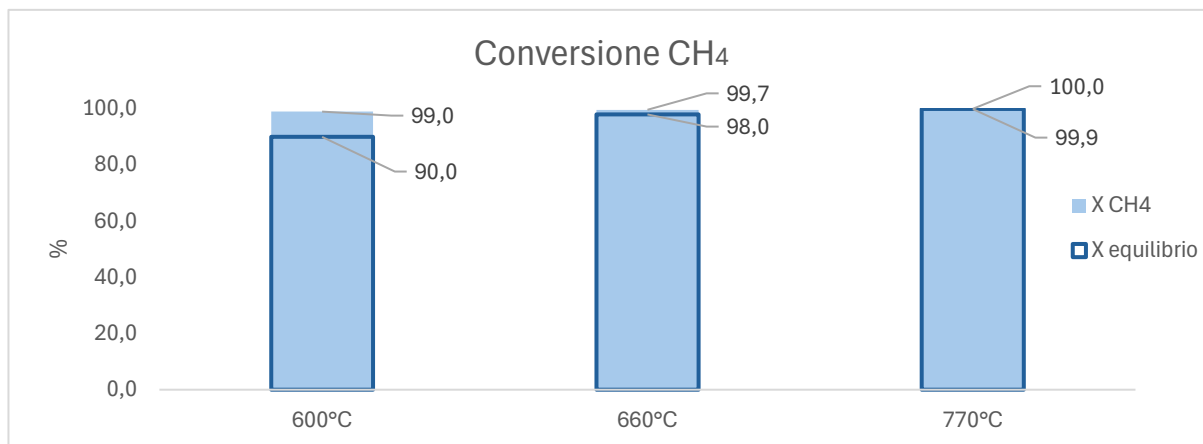
Condizioni operative- T_{forno}=850°C (600°C nel reattore) / 915°C (660°C nel reattore), GHSV=13000, rapporti reagenti: CH₄:CO₂ = 1:0.66, CH₄:O₂ = 1:0.33, CH₄:H₂O = 1:0.20, fase attiva S5 (0,54g su 40ppi, 0,89g su 110ppi, 6,72g pellet)

4.5. TEST CATALITICI IN CONDIZIONI RILEVANTI

Al fine di porsi nelle condizioni più simili possibile a quella della corrente in uscita dal gassificatore, sono state cambiate le condizioni operative e, da qui in poi, verrà preso come riferimento lo standard 2. In questo secondo standard cambiano i rapporti di alimentazione fra i reagenti ($\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}=1:1.66$, $\text{CH}_4:\text{CO}_2=1:1$, $\text{CH}_4:\text{O}_2=1:0.33$) e il 50% della miscela gassosa alimentata è azoto. Importante ricordare che, nonostante il flusso totale in entrata sia simile, il flusso di metano reagente passa da 1,00L/min a 0,30L/min e anche i flussi degli altri reagenti sono diluiti in azoto. Per questo motivo i valori di conversione, resa e produzione ottenuti con lo standard 1 non sono direttamente confrontabili con quelli ottenuti con questa seconda tipologia di test. Inoltre, a questo punto si sta valutando il catalizzatore di elezione che proseguirà lo scale-up per cui non è stato eseguito uno studio sistematico dei parametri di reazione. L'unico parametro che è stato studiato è la temperatura, principalmente per porsi prima in condizioni cinematicamente rilevanti per poter eseguire i confronti e successivamente è stata alzata per porsi in una condizione più simile a quella reale e in cui fossero meglio visibili le possibili cause di disattivazione (questo argomento verrà ampiamente approfondito nel paragrafo 4.7).

Prendendo anche in questo caso il catalizzatore supportato sulla schiuma a 40ppi come riferimento, dagli istogrammi in figura 31 è visibile che all'aumentare della temperatura (da 600 a 770°C) aumentino la conversione di metano e di anidride carbonica. I motivi per cui questo avviene sono gli stessi già visti nel paragrafo 4.3, quindi: aumento della velocità di reazione e termodinamica più favorevole per le reazioni di reforming. L'andamento delle rese di idrogeno (calano), di monossido di carbonio (aumentano) e la diminuzione del rapporto H_2/CO indicano che, così come le altre reazioni, anche la reazione indesiderata di reverse water gas shift diventa più favorita all'aumentare della temperatura con conseguente consumo di parte dell'idrogeno prodotto. È probabile che anche altre reazioni parassite avvengano soprattutto alle temperature più elevate. Da notare che in tutti i casi la conversione di equilibrio è inferiore a quella calcolata, sia per il metano che per l'anidride carbonica. Questo potrebbe essere giustificato concludendo che la quantità di sample 5 depositata sul catalizzatore è superiore a quella effettivamente necessaria e quindi solo una parte del catalizzatore lavora e non tutto. Allo stesso tempo bisogna considerare che i valori di conversione di equilibrio sono stati calcolati alla temperatura letta nella zona isoterma e al centro del reattore, per cui avvicinandosi alle pareti e spostandosi dal letto catalitico la temperatura tende a essere più simile a quella del forno che è più elevata e quindi porta ad avere una conversione di equilibrio maggiore. Sicuramente

con questo catalizzatore si è già vicini alle condizioni di equilibrio termodinamico e potrebbe essere un buon candidato per proseguire lo scale-up del processo.



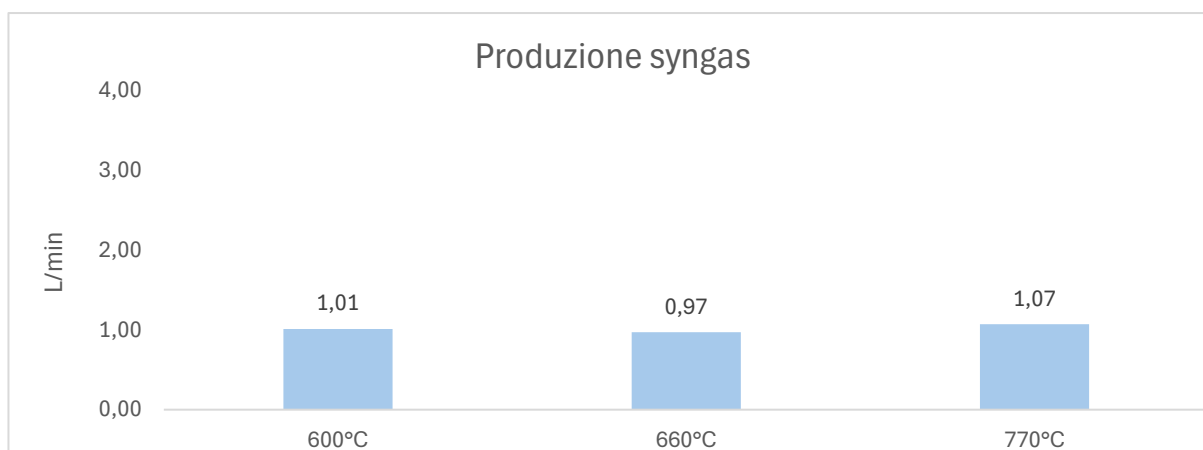
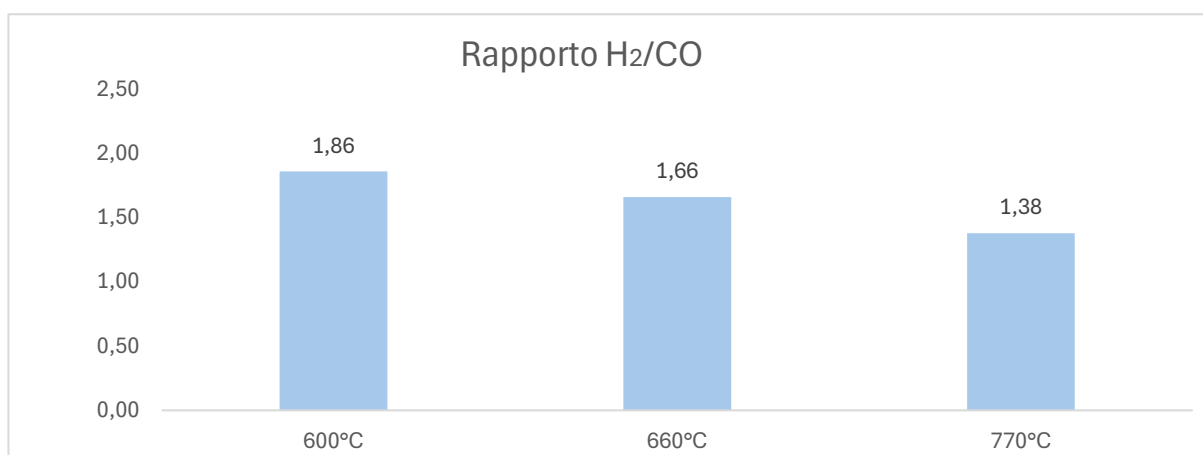
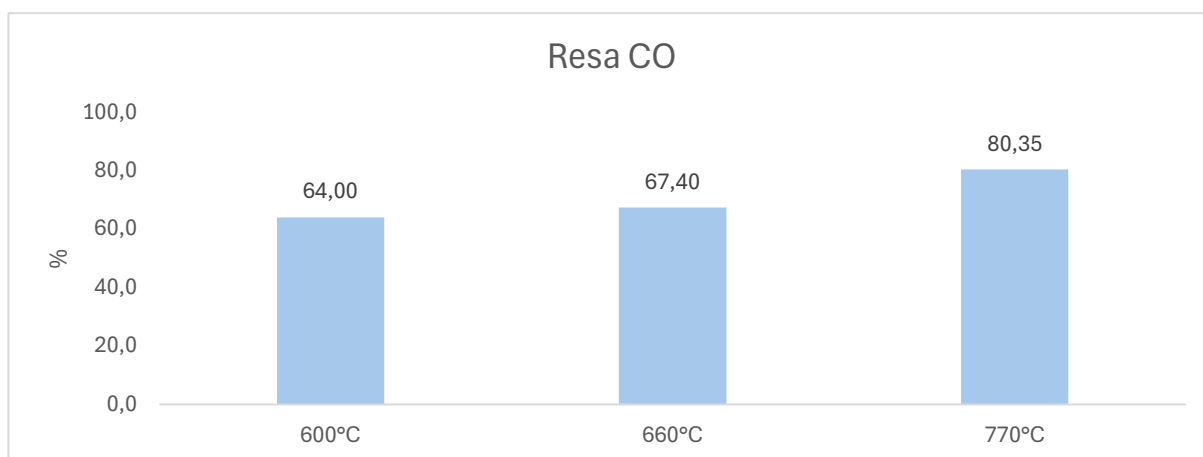


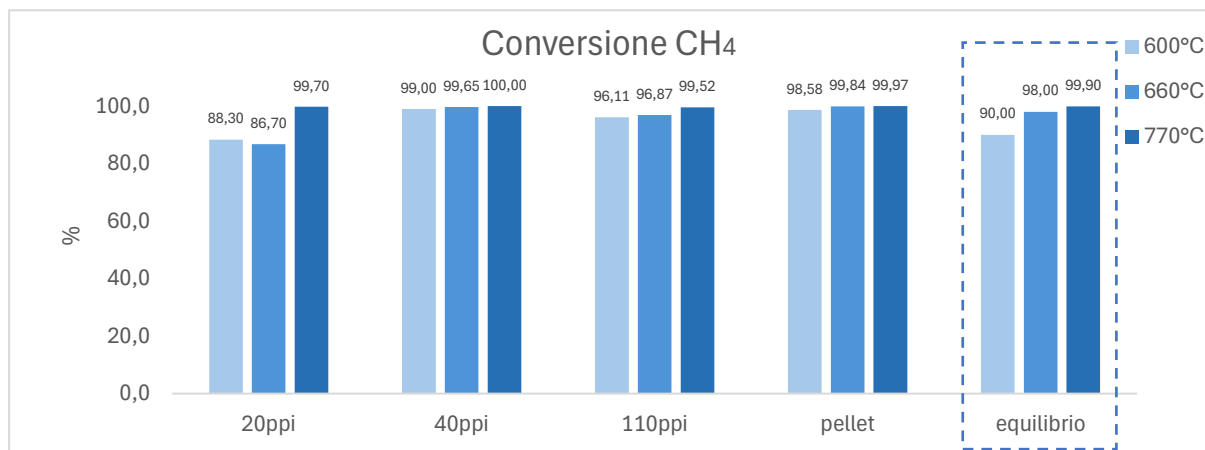
Figura 31- Confronto conversioni, rese, rapporto H₂/CO e produzione syngas al variare della temperatura

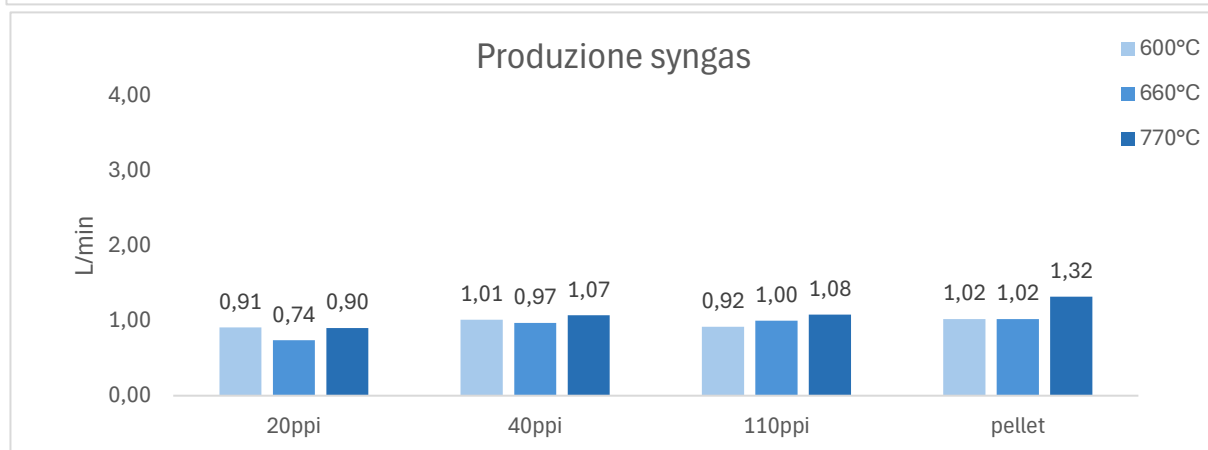
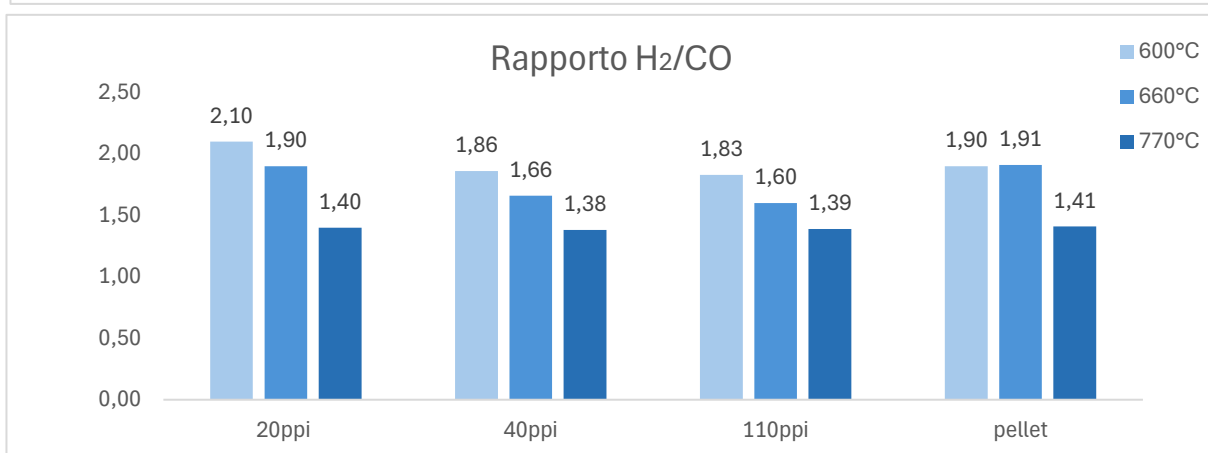
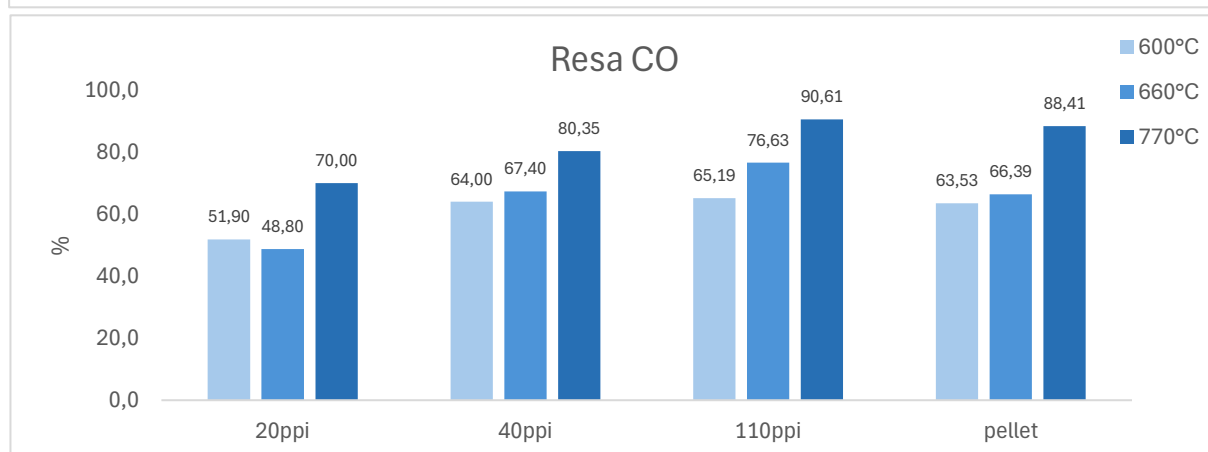
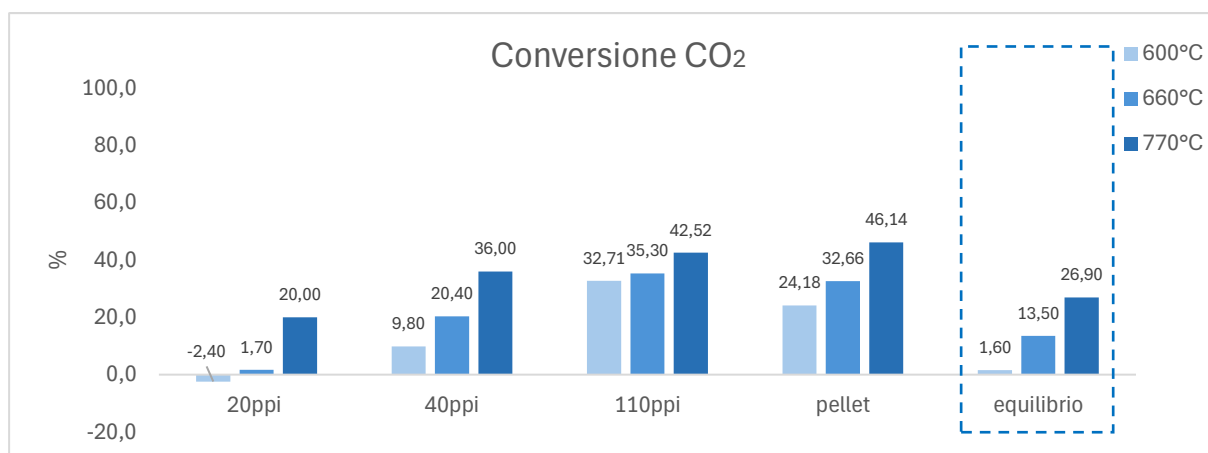
Condizioni operative- T_{forno}=850°C (600°C nel reattore) / 915°C (660°C nel reattore) / 1065°C (770°C nel reattore), GHSV=15000, rapporti reagenti: CH₄:CO₂ = 1:1, CH₄:O₂ = 1:0.33, CH₄:H₂O = 1:1.66, fase attiva S5= 0,54g

4.6. CONFRONTI FRA CATALIZZATORI IN CONDIZIONI RILEVANTI

Come per gli adamenti registrati con la serie dello standard 1, anche in questo caso ci si aspetta che conversioni e rese siano maggiori per i catalizzatori strutturati con più fase attiva depositata. Quindi il catalizzatore meno attivo è la schiuma a 20ppi, seguito da quella a 40ppi e infine dalla 110ppi. Allo stesso modo, anche l'aumento di temperatura dovrebbe portare a maggiori conversioni e rese. Come indicato anche nel paragrafo precedente, assieme alle reazioni di reforming viene anche favorita la reazione di reverse water-gas shift e questo può portare a un calo della resa in idrogeno con conseguente aumento del rapporto H_2/CO . Dagli istogrammi in figura 32 è possibile vedere che, passando da una schiuma a un'altra, l'aumento di attività non è così marcato come per lo standard 1 e che, già a bassa temperatura i valori sono prossimi o addirittura superano le conversioni di equilibrio, indice che in queste condizioni operative la quantità di catalizzatore è eccessiva e solo una parte dello stesso lavora effettivamente. Inoltre, gli andamenti ottenuti con i pellet non si discostano molto dai valori ottenuti con le schiume. Probabilmente in questa condizione più diluita anche i pellet lavorano con un profilo termico più omogeneo rendendo meno marcato l'effetto termico delle schiume.

Produzione e produttività calcolate sono inferiori che con lo standard 1 in virtù del fatto che la miscela reagente utilizzata è molto più diluita. Le differenze di produttività fra i vari catalizzatori sono da imputare anche in questo caso alla differente quantità di fase attiva presente nel catalizzatore.





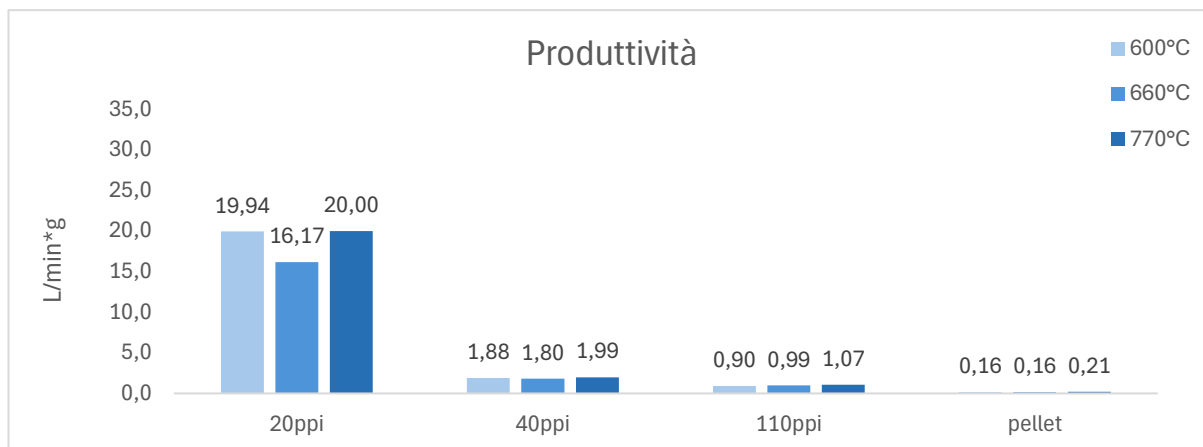


Figura 32- Confronto conversioni, rese, rapporto H_2/CO , produzione syngas e produttività a seconda del catalizzatore impiegato e della temperatura

Condizioni operative- Tforno=850°C (600°C nel reattore) / 915°C (660°C nel reattore) / 1065°C (770°C nel reattore), GHSV=15000, rapporti reagenti: $CH_4:CO_2 = 1:1$, $CH_4:O_2 = 1:0.33$, $CH_4:H_2O = 1:1.66$, fase attiva S5 (0,05g su 20ppi, 0,54g su 40ppi, 0,89g su 110ppi, 6,72g pellet)

4.7. STUDI SUL TEMPO DI VITA DEL CATALIZZATORE E SULLE PRINCIPALI CAUSE DI DISATTIVAZIONE

DISATTIVAZIONE DA TAR

All'interno di un gassificatore di biomassa la formazione di tar è inevitabile, questo però porta a ottenere un gas di sintesi di qualità inferiore in quanto impuro; inoltre, i tar possono creare incrostazioni o problemi di corrosività verso le tubature e le apparecchiature. A contatto con il catalizzatore, i tar possono subire una reazione di reforming con conseguente formazione di carbone che andrà ad avvelenare la fase attiva. Per simulare la presenza di tar, sono stati vaporizzati assieme all'acqua toluene e fenolo in quantità note.

Per studiare l'effetto dei tar sul catalizzatore, è stato analizzato l'andamento nel tempo di conversioni, rese e produzione di syngas con diverse concentrazioni di inquinanti per vedere se avvenisse una disattivazione. Dalla tabella 10 è visibile che non avviene una netta disattivazione dei catalizzatori; infatti, le lievi differenze nei valori sono probabilmente dovute alla sensibilità nella lettura del gas-cromatografo impiegato. I dati sono da intendersi come i valori calcolati sull'ultima analisi eseguita al micro-GC, ovvero alla decima analisi per ogni reazione (non sono una media delle 10 analisi come solitamente riportato), al fine di evidenziare meglio piccoli cali di conversione nel tempo.

Questi risultati, seppur promettenti, non sono conclusivi in quanto i test eseguiti simulano ma non riescono a rispecchiare la realtà. Sicuramente il gas in uscita dal gassificatore di biomassa sarà più ricco di una frazione organica che molto probabilmente conterrà tar più pesanti con diversi anelli aromatici condensati.

Tabella 10- Confronto conversioni, rese, rapporto H₂/CO e produzione syngas prima e dopo aggiunta tar a diverse concentrazioni con catalizzatore sample 5 su schiume a 40 e 110ppi

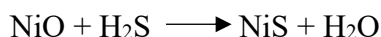
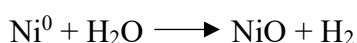
Condizioni operative- T_{forno}=915°C (660°C nel reattore), GHSV=15000, rapporti reagenti: CH₄:CO₂ = 1:1, CH₄:O₂ = 1:0.33, CH₄:H₂O = 1:1.66, fase attiva S5= 0,54g/ 0,89g. Composizione soluzione acquosa 1: 200ppm fenolo e 200ppm toluene; soluzione acquosa 2: 800ppm fenolo e 400ppm toluene.

catalizzatore	#	fenolo (ppm)	toluene (ppm)	X CH ₄ (%)	X CO ₂ (%)	Y H ₂ (%)	Y CO (%)	H ₂ /CO	produzione (L/min)
40ppi	STD 2	0	0	99,65	20,40	92,98	67,42	1,66	0,97
	soluzione 1	200	200	99,63	22,50	90,40	66,50	1,63	0,94
	soluzione 2	800	400	99,60	21,95	90,15	65,13	1,66	0,93
	ritorno	0	0	99,62	26,28	88,68	67,46	1,59	0,92
110ppi	STD 2	0	0	96,87	35,30	102,15	76,63	1,60	1,00
	soluzione 1	200	200	96,06	30,14	102,90	73,94	1,67	1,00
	soluzione 2	800	400	96,22	33,85	103,5	73,78	1,68	1,00
	ritorno	0	0	96,74	32,78	103,7	74,66	1,67	1,00

AVVELENAMENTO DA ZOLFO

Pensando che si sta sviluppando un processo che andrà a lavorare con gas ottenuti da biomassa, è fondamentale considerare che, in ambiente reale, ci saranno delle tracce di zolfo sottoforma di acido solfidrico. Lo zolfo presente si lega al nichel del catalizzatore formando nichel solfuro che non è cataliticamente attivo secondo lo schema 8. Per cui lo zolfo porta a una riduzione dei siti attivi disponibili con conseguente calo dell'attività.

Schema 8- Meccanismo di formazione del nichel-solfuro



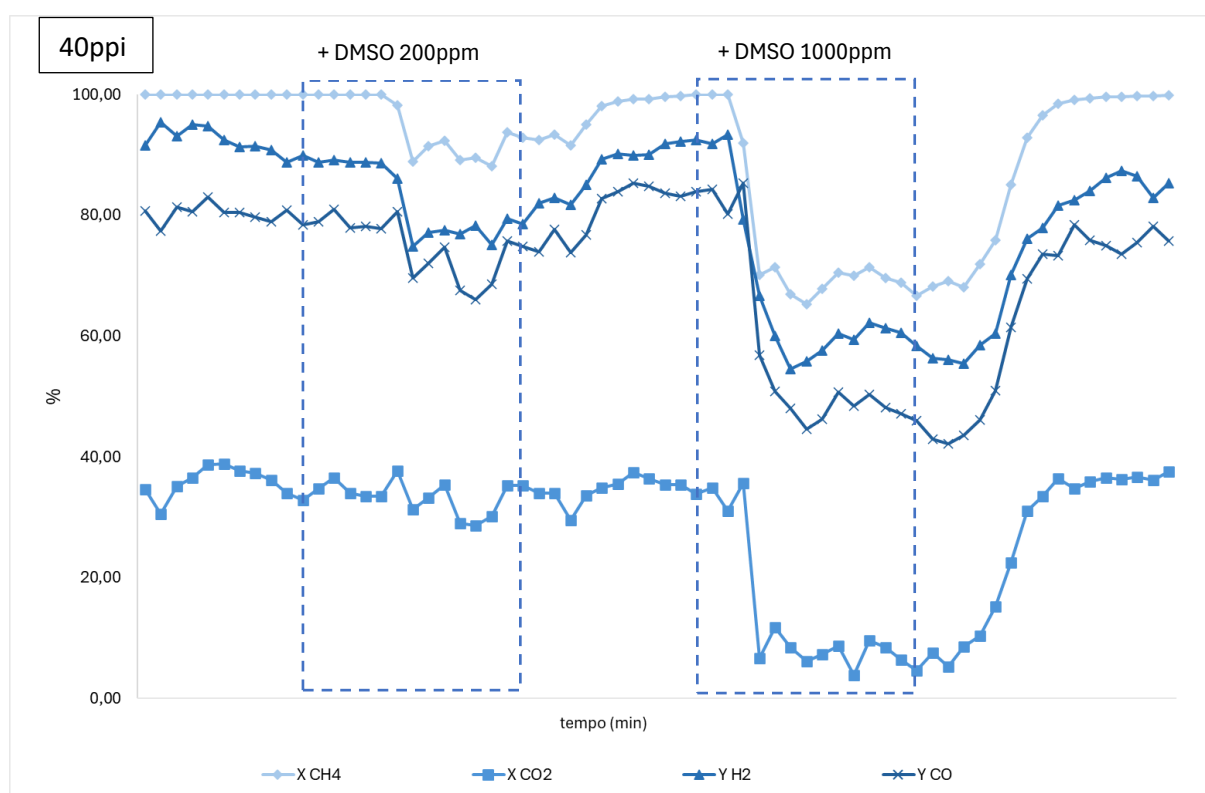
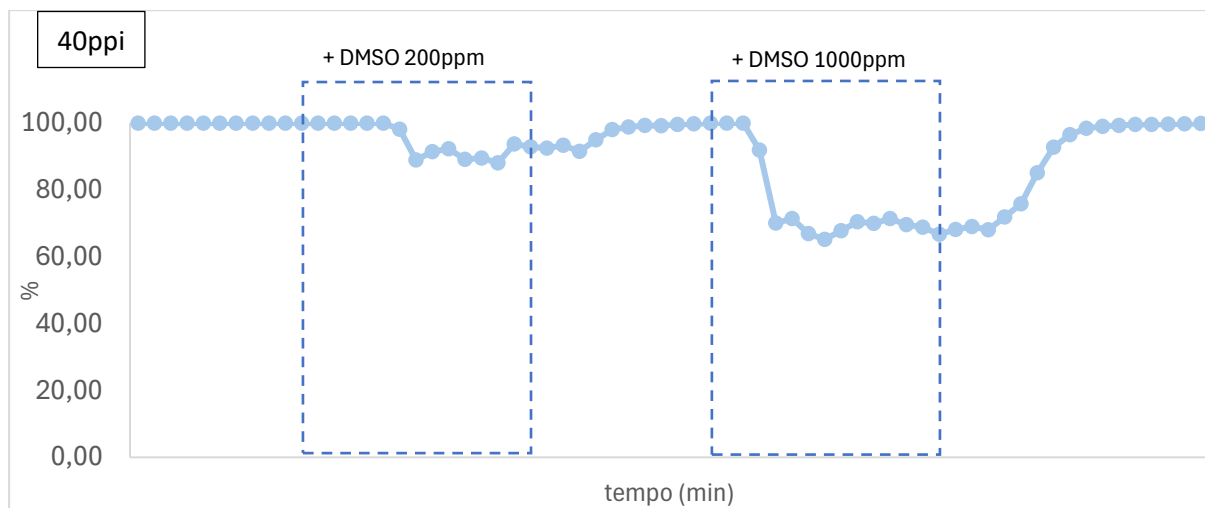
L'avvelenamento da zolfo teoricamente è reversibile in quanto il legame Ni-S tende a rompersi ad alte temperature. Per simulare questa tipologia di avvelenamento invece che acqua è stata vaporizzata una soluzione acquosa di dimetilsofossido che, alla temperatura di reazione, decompone ad acido solfidrico che attacca il nichel a formare nichel solfuro. Sono state condotte diverse prove, sia variando la temperatura di reazione che la quantità di DMSO impiegata per studiare al meglio questo tipo di avvelenamento e per valutarne la reversibilità. Nelle figure 33a e 33c è mostrato come varia la conversione del metano con l'aggiunta di due diverse soluzioni di DMSO a 770°C (1065°C forno) utilizzando rispettivamente la schiuma a

40 e a 100ppi. Nelle figure 33b e 33d è possibile notare l'andamento generale di conversioni e rese nel tempo con i due diversi catalizzatori. Sia con la soluzione più diluita che con quella più concentrata, è bene visibile il netto calo di attività a seguito dell'introduzione dello zolfo nel reattore. Da notare che l'avvelenamento non è immediato ma è necessario un certo lasso di tempo prima che avvenga. Probabilmente inizialmente si ha l'accumulo di Ni-S e in un secondo momento lo zolfo accumulato è talmente elevato che la formazione del nichel solfuro prende il sopravvento sulla rottura del legame con conseguente avvelenamento del catalizzatore che non riesce più a contrastare la disattivazione. Nel caso della schiuma a 40ppi, questo viene confermato dal fatto che sono serviti 32 minuti per iniziare a vedere un calo di attività da quando è stato iniziato a vaporizzare la soluzione a 200ppm di DMSO contro solo 14 minuti con la soluzione a 1000ppm. Inoltre, l'entità dell'avvelenamento non è la stessa, il calo di attività è molto più marcato con la soluzione concentrata in cui la conversione del metano dal 100% scende a circa il 70%, rispetto al 90% raggiunto con la soluzione più diluita. In entrambi i casi tronando a vaporizzare solo acqua le conversioni sono tornate ai valori pre-avvelenamento, segno che la disattivazione causata dallo zolfo è reversibile.

La schiuma a 110ppi, che ha depositato circa il doppio di fase attiva rispetto alla schiuma a 40ppi, presenta una disattivazione molto meno marcata. Infatti, con la soluzione più diluita la conversione del metano cala di meno del 5% e, con la soluzione concentrata la conversione scende al 77%. In entrambi i casi il recupero dell'attività sembra totale, come per la schiuma a 40ppi. Anche in questo caso la disattivazione non è immediata ed è più lenta in presenza di una concentrazione bassa di DMSO.

Nel caso dei pellet, l'influenza dello zolfo è molto meno importante, e con la soluzione a 1000ppm di DMSO la conversione del metano è passata dalla quasi totalità al 97%. Questo può essere giustificato dalla maggiore quantità di fase attiva presente (6,72g contro 0,89g depositati sulla schiuma a 110ppi) che riesce a mantenere un equilibrio fra la velocità di formazione e di rottura del legame Ni-S, evitando o limitando la disattivazione del catalizzatore.

Come per lo studio sui tar, aggiungendo il DMSO è stato provato a simulare le condizioni reali del gassificatore ma sono necessari ulteriori test utilizzando la miscela gassosa prodotta da biomassa per confermare i risultati ottenuti.



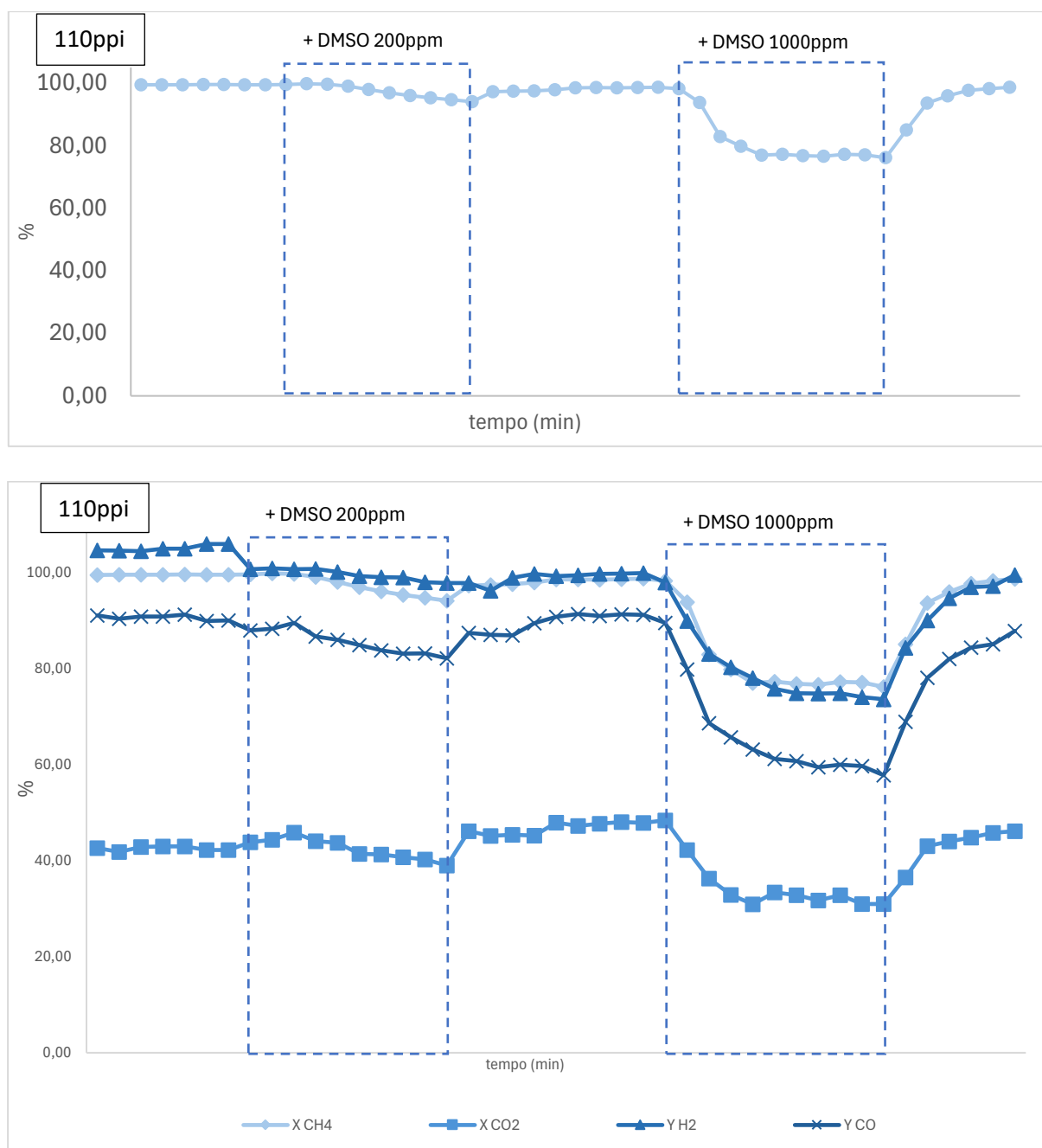


Figura 33- a.) andamento conversione metano nel tempo con aggiunta DMSO, catalizzatore sample 5 supportato su schiuma a 40ppi; b.) andamenti conversioni e rese nel tempo con aggiunta DMSO, catalizzatore sample 5 supportato su schiuma a 40ppi; c.) andamento conversione metano nel tempo con aggiunta DMSO, catalizzatore sample 5 supportato su schiuma a 110ppi; d.) andamenti conversioni e rese nel tempo con aggiunta DMSO, catalizzatore sample 5 supportato su schiuma a 110ppi

Condizioni operative- Tforno=1065°C (770°C nel reattore), GHSV=15000, rapporti reagenti: CH₄:CO₂ = 1:1, CH₄:O₂ = 1:0.33, CH₄:H₂O = 1:1.66, fase attiva S5= 0,54g/ 0,89g

Allo stesso modo si è provato a vedere come variano gli andamenti alla temperatura di 660°C (915°C forno), utilizzando il catalizzatore a 40ppi. In figura 34 sono riportati gli andamenti, anche in questo caso in figura 34a solo la conversione del metano, mentre in figura 34b conversioni e rese nel tempo. Interessante notare che in assenza di DMSO la conversione di partenza del metano è del 65,8% quando, sempre a 660°C, dopo i tar la conversione era del 99,6%. In una prima analisi è possibile pensare che sia rimasto dello zolfo in qualche punto dell'impianto ma prima di condurre questi nuovi test è stata vaporizzata solo acqua per circa un'ora e per tutta la notte precedente il reattore è stato lasciato in temperatura sotto flusso di azoto, per cui è difficile che sia rimasto così tanto zolfo da perdere più del 20% di conversione. Inoltre, quest'ipotesi non è coerente con l'andamento costante della conversione del metano durante le prime analisi al micro-GC eseguite vaporizzando solamente acqua. È possibile supporre che l'avvelenamento da zolfo non sia completamente reversibile. Questo implicherebbe che nei test precedenti era presente un eccesso di fase attiva che, prima dell'introduzione del veleno, non prendeva parte alle reazioni (questo giusticherebbe anche perché le conversioni calcolate superino quelle di equilibrio). Dopo i test a 770°C con DMSO, parte del catalizzatore non è stato rigenerato e questo giusticherebbe il calo di attività riscontrato abbassando la temperatura. Lo stesso calo di attività catalitica abbassando la temperatura è stato notato anche con la schiuma a 110ppi (conversione del metano a 660°C passa dal 97% all'85%).

In questi test è stata utilizzata sempre la soluzione a 200ppm in quanto già con questa concentrazione di DMSO il calo di conversione è importante e la produzione di syngas va a zero, come si può notare dal drastico calo nelle rese di idrogeno e monossido di carbonio. Nel dettaglio la conversione del metano scende circa del 40%, molto di più che a 770°C con la stessa soluzione di DMSO, e questo può essere giustificato dal fatto che a temperature inferiori la rottura del legame Ni-S è meno favorita rispetto alla sua formazione; infatti, se prima per vedere il calo di conversione ci sono voluti 32 minuti dall'inizio dell'ignizione, in questo caso sono stati sufficienti 24 minuti. Riprendendo la reazione in assenza di DMSO nell'acqua, anche il recupero è stato molto più lungo, nel primo step dopo circa due ore e mezza gli andamenti si sono stabilizzati sui valori di partenza. Dopo il secondo step con DMSO è stata gradualmente alzata la temperatura fino a raggiungere i 770°C per vedere se, a valori più elevati, la disattivazione fosse reversibile. La conversione del metano si è stabilizzata al 99,6%, per cui è possibile concludere che l'avvelenamento da zolfo è abbastanza reversibile ma la temperatura deve essere sufficientemente elevata per permettere la rottura del legame fra nichel e zolfo. Considerare comunque che la presenza di zolfo è deleteria per questo tipo di catalizzatore e che

il comportamento della fase attiva andrebbe ulteriormente studiato partendo da una miscela gassosa ottenuta da biomassa.

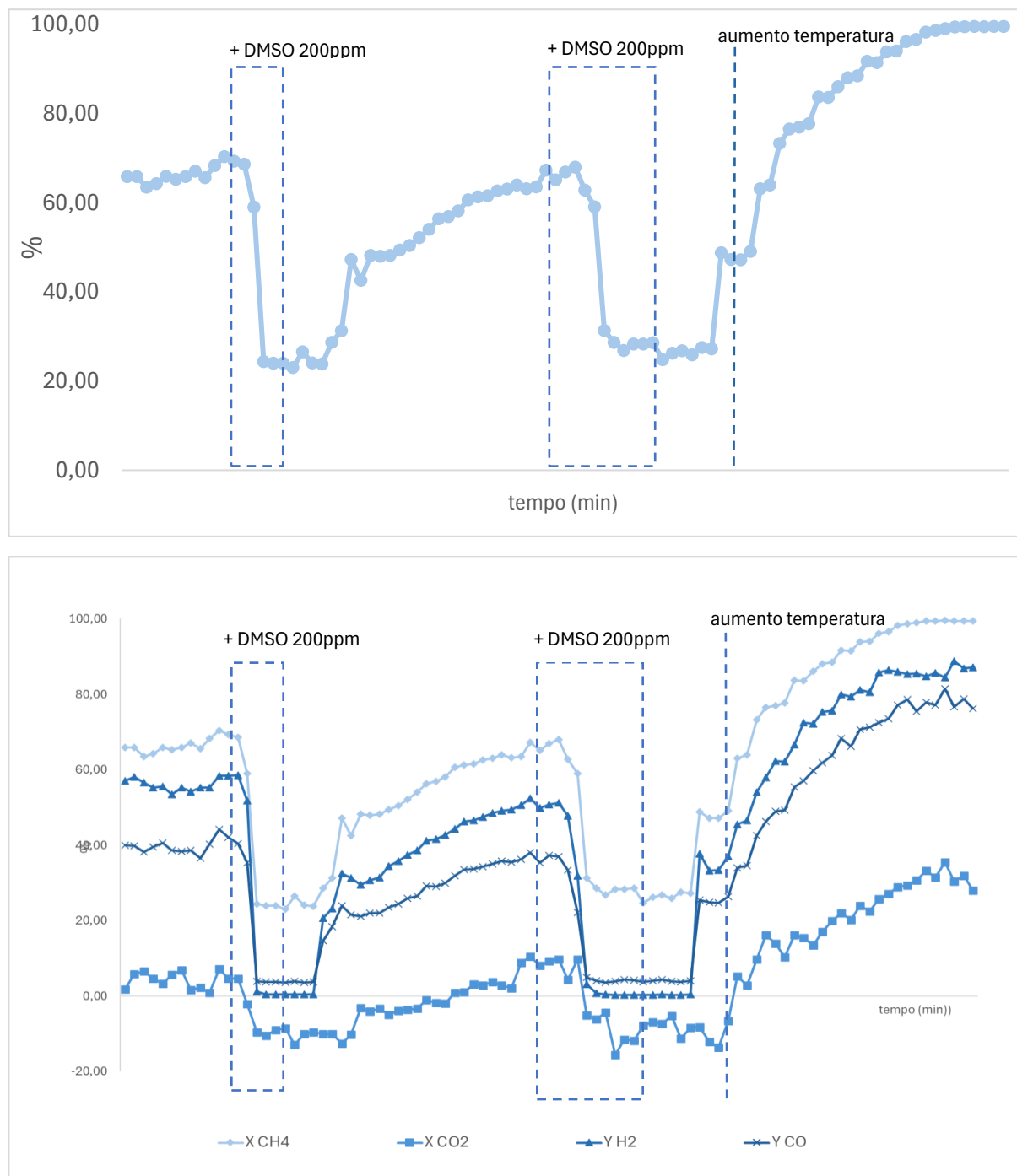


Figura 34- a.) andamento conversione metano nel tempo con aggiunta DMSO; b.) andamenti conversioni e rese nel tempo con aggiunta DMSO. Catalizzatore sample 5 supportato su schiuma a 40ppi

Condizioni operative- $T_{\text{forno}}=915^{\circ}\text{C}$ (660°C nel reattore), GHSV=15000, rapporti reagenti: $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1:1$, $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:0.33$, $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O} = 1:1.66$, fase attiva S5= 0,54g

4.8. CARATTERIZZAZIONI SCHIUME SPENT

Al fine di caratterizzare i catalizzatori al termine delle prove sono state condotte delle misure SEM e Raman. Per scegliere i punti in cui eseguire le analisi è stato considerato che a seconda dell'altezza della schiuma avvengono delle reazioni differenti (CPO in testa, reforming in coda). Per questo motivo sono stati analizzati tre fogli della schiuma differenti: il primo (top), quello centrale (middle) e l'ultimo (down). Inoltre, la temperatura fra il centro della schiuma e il bordo è differente e questo potrebbe portare a un differente funzionamento del catalizzatore. Nel dettaglio, vicino alle pareti del reattore dove la temperatura è maggiore, sia le reazioni di reforming che l'ossidazione parziale sono favorite e questo può portare a una maggiore usura della schiuma e potrebbe favorire le reazioni parassite. Per indagare l'influenza della temperatura sono stati scelti tre punti di analisi per ogni foglietto di schiuma studiato: uno centrale, uno sul bordo e uno intermedio fra i due. In figura 35 sono mostrati i punti di misura scelti sia in senso radiale che assiale.

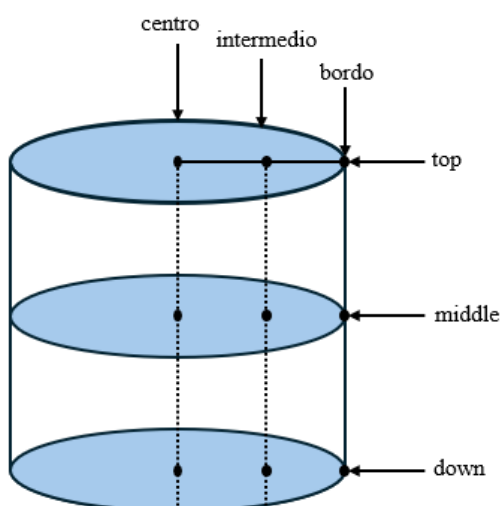


Figura 35- Schiuma spent con indicati i punti dove sono state eseguite le misure SEM e Raman con la relativa nomenclatura assegnata

In figura 36 è mostrata una serie di ingrandimenti eseguiti al SEM di una zona della schiuma spent a 40ppi (down, centro). Dalle foto riportate è possibile notare che la struttura metallica della schiuma è ricoperta da due morfologie differenti, una più filamentosa e un'altra più compatta. Dall'analisi elementare eseguita è risultato che la zona filamentosa contiene quantità irrilevanti di alluminio a discapito della percentuale in massa di magnesio e ossigeno: questo porta a concludere che queste zone filamentose sono formate da lamelle di ossido di magnesio. Differente la situazione per l'altra morfologia dove il rapporto Mg/Al è circa di $\frac{1}{2}$ con

un'elevata presenza di ossigeno, segno che la struttura principale è quella data dallo spinello MgAl_2O_4 . Per cui in generale sul catalizzatore strutturato sono presenti contemporaneamente sia l'ossido che lo spinello, come tipico per i catalizzatori derivati da LDH e trattati a elevate temperature. Inoltre, dall'ultimo ingrandimento è possibile notare che in superficie sono presenti dei puntini bianchi che indicano la presenza di particelle metalliche. In questo caso rappresentano delle particelle di nichel che hanno raggiunto la superficie della struttura. Il diametro di queste particelle varia abbastanza, infatti sono presenti sia particelle micrometriche che nanometriche con la particella più piccola misurata intorno ai 100nm (sensibilità dello strumento > 40nm). In alcuni punti è stato trovato anche del cromo metallico derivante dalla schiuma metallica usata come supporto. Importante indicare che sono state trovate solo particelle singole e non cluster che indicherebbero un'indesiderata segregazione del cromo sulla superficie attiva del catalizzatore. Concludendo, l'analisi SEM ha evidenziato che sopra alla struttura metallica di base sono presenti due differenti morfologie, quella dell'ossido di magnesio e quello dello spinello, con delle particelle di nichel metallico superficiali. Inoltre, in alcune zone, sotto alla "crosta" data da spinello e ossido, è stata trovata dell'allumina che, probabilmente, è uscita della struttura metallica del supporto. In generale non sono state riscontrate differenze particolari nelle morfologie né in senso assiale, né in senso radiale. Ciò potrebbe essere dovuto al più omogeneo trasferimento di calore all'interno della schiuma che porta a uniformare la temperatura nella struttura favorendo allo stesso modo le reazioni di tri-reforming in tutto il letto catalitico.

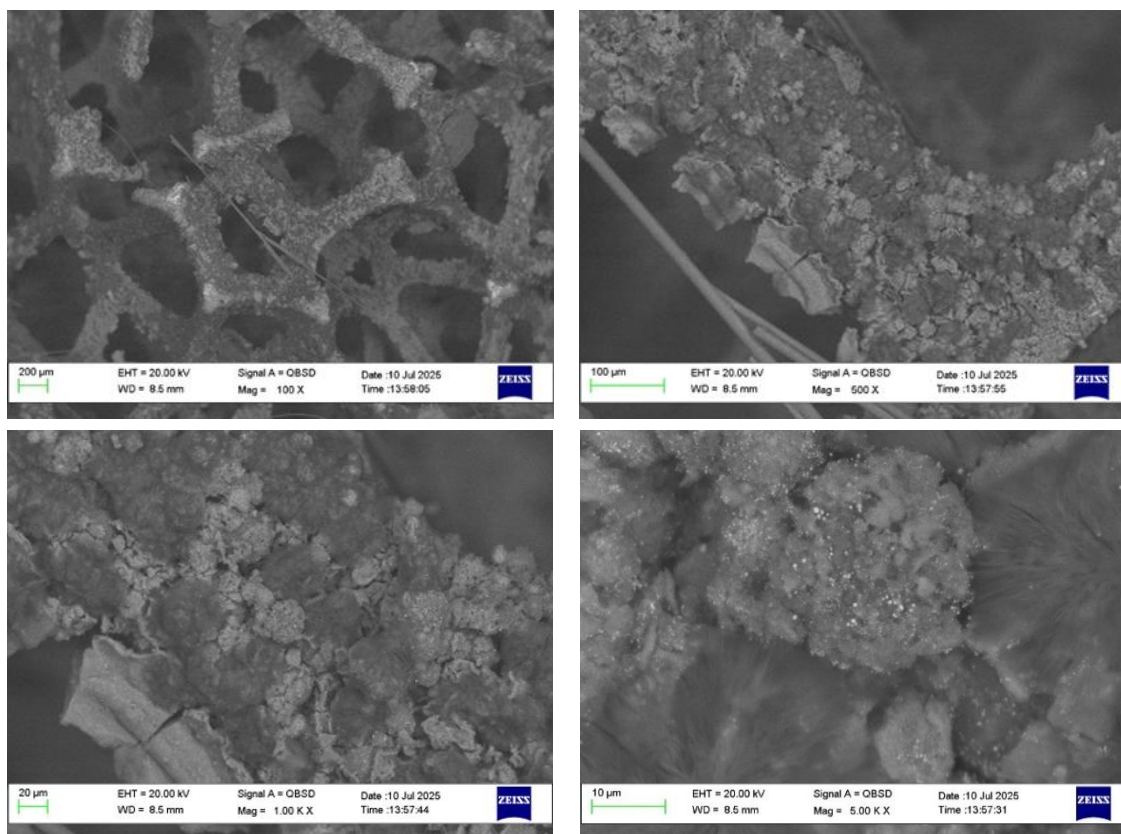


Figura 36- Immagini SEM di una porzione della schiuma spent a 40ppi (down, centro) a diversi ingrandimenti

In generale questo andamento è stato riscontrato per tutti i punti analizzati sia della schiuma spent a 40ppi sia di quella a 20ppi. La grande differenza riscontrata fra le due schiume è che quella a 20ppi, è stata degradata meccanicamente molto di più lasciando molti punti scoperti in cui era presente solo il supporto metallico e non l'ossido o lo spinello. Questo indica che il tempo di vita di questa schiuma è molto inferiore rispetto a quella a 40ppi e che l'usura meccanica del catalizzatore strutturato è un punto importante da prendere in considerazione in vista di un possibile scale-up.

Le analisi spettroscopiche condotte al Raman sono servite per individuare la presenza di carbone sul catalizzatore; infatti, la presenza di carbone porta a una disattivazione dei siti attivi, solitamente reversibile. L'impiego della spettroscopia Raman è indicata in questo caso in quanto, in presenza di carbone, sono facilmente distinguibili due picchi: a 1580cm^{-1} si vede il carbonio amorfo (banda G) mentre a 1340 cm^{-1} si trova il carbonio grafítico (banda D) ^[54]. Nonostante sia stato trovato del carbone in fase di scaricamento del reattore, analizzando i catalizzatori spent non sono stati praticamente mai stati rilevati i picchi caratteristici ricercati. Questo è un buon indice che la maggior parte del carbone non si forma direttamente sulla schiuma ma è dovuto a reazioni parassite in altre zone del reattore, esempio la reazione di cracking del metano in testa. Ciò può essere dovuto alla buona distribuzione del calore fornita

dalle schiume che sfavorisce il disproporzinamento del CO, esotermico e favorito a basse temperature, che porta alla formazione del carbone stesso.

4.9. CONFRONTO SCHIUME ALANTUM E RECEMAT

Le schiume Alantum usate finora come supporto sono molto valide ma presentano dei problemi in quanto sono moderatamente costose e sono vendute in lastre alte poche mm, per cui è necessario ricavare dei dischetti che vanno poi impilati a dare il catalizzatore cilindrico finale con il rischio che la forma geometrica non sia perfettamente simmetrica. Per ovviare a questi problemi è stato provato a impiegare un altro supporto, ovvero le schiume Recemat che vengono vendute a un prezzo nettamente inferiore e già in forma cilindrica. Per questo impianto i cilindri comprati hanno il diametro di un pollice e sono alti 1cm, quindi, per ottenere il catalizzatore finale basta impilare due schiume fra loro dopo la deposizione della fase attiva. È stata testata una schiuma a 20ppi e, come già indicato nella tabella 5, la quantità di sample 5 depositata su questa schiuma è quasi 4 volte superiore a quella contenuta nella schiuma a 20ppi Alantum (0,19g contro 0,05g). Questo è spiegabile considerando che i supporti usati sono diversi fra loro e presentano una composizione differente; infatti, una schiuma Alantum ha una composizione NiCrAl mentre in una schiuma Recemat non è presente l'alluminio nella lega. Da considerare anche che finora sono stati usati catalizzatori strutturati con un volume di 10cm³, mentre il catalizzatore su schiuma RECEMAT è alto solo 1cm e ha un volume di 5cm³. È stato scelto di lavorare mantenendo costante il GHSV per cui i test condotti con questo catalizzatore sono stati eseguiti dimezzando i flussi in ingresso; questo non porta a modifiche nei valori di conversione, resa e nel rapporto H₂/CO ma la quantità di syngas è decisamente più bassa visto che la quantità di reagente da convertire è minore. Per una maggiore similitudine fra i test eseguiti e per la quantità di sample 5 impiegata, i risultati ottenuti con questo catalizzatore sono stati confrontati con la schiuma Alantum a 40ppi; se disponibili sono riportati anche gli andamenti ottenuti con la schiuma Alantum a 20ppi (come già spiegato precedentemente per questo primo catalizzatore i test eseguiti sono leggermente differenti).

Nella tabella 11 sono riportati i valori ottenuti con il test standard 1 in condizioni cineticamente rilevanti; da notare che le conversioni ottenute sono lontane dai valori di conversione di equilibrio. Confrontando i catalizzatori la schiuma Recemat presenta valori più bassi della schiuma Alantum a 40ppi, ma questo può essere spiegato ricordando che sono presenti 0,19g di fase attiva nel primo catalizzatore contro 0,54g nel secondo. Confrontando invece la schiuma Recemat con la Alantum a 20ppi la differenza non è poi così tanto marcata nonostante la seconda abbia solo 0,05g di fase attiva contro i 0,19g della NiCr.

Tabella 11- Valori di conversione, resa e produzione ottenuti con std1, catalizzatore sample 5 supportato su schiuma NiCr a 20ppi e su schiuma NiCrAl a 20 e 40ppi

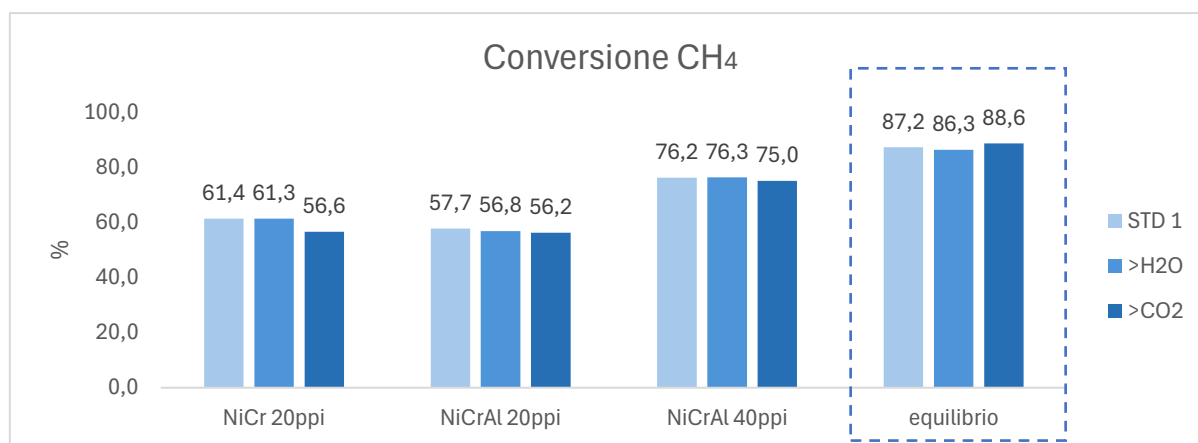
Condizioni operative- Tforno=850°C (600°C nel reattore), GHSV=13000, flussi in ingresso (L/min): CH₄=1.00, CO₂=0.66, O₂=0.33, H₂O=0.20, fase attiva S5= 0,19g/ 0,05g/ 0,54g.

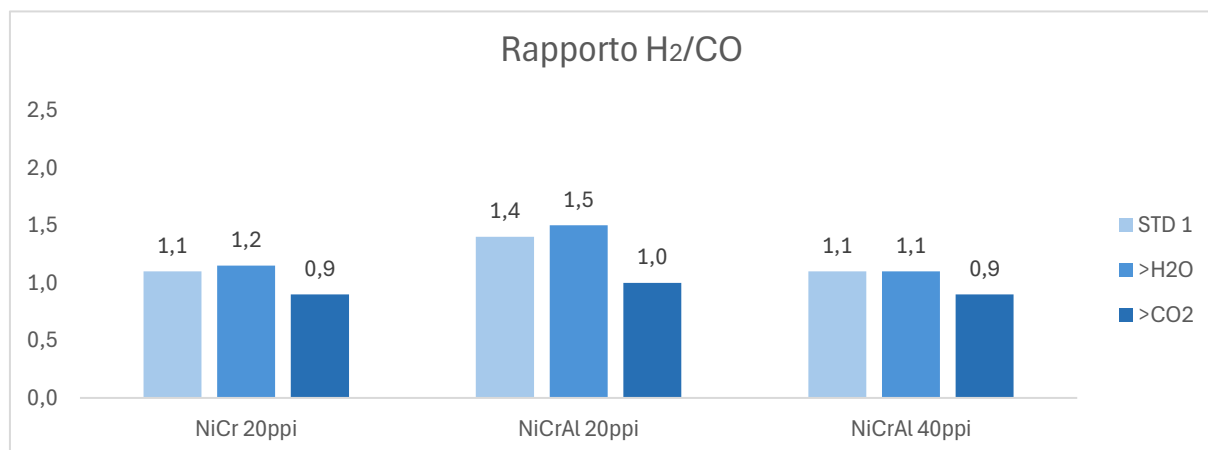
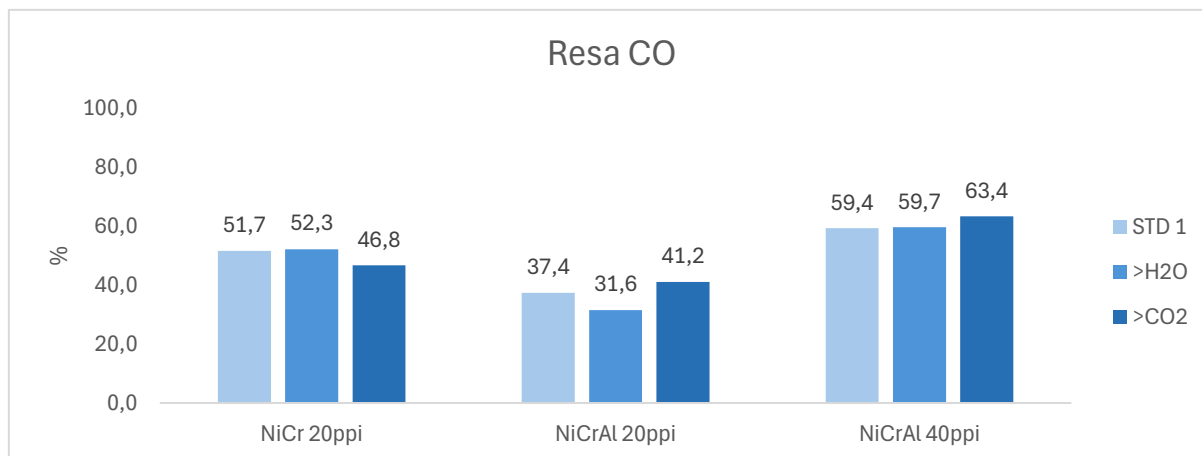
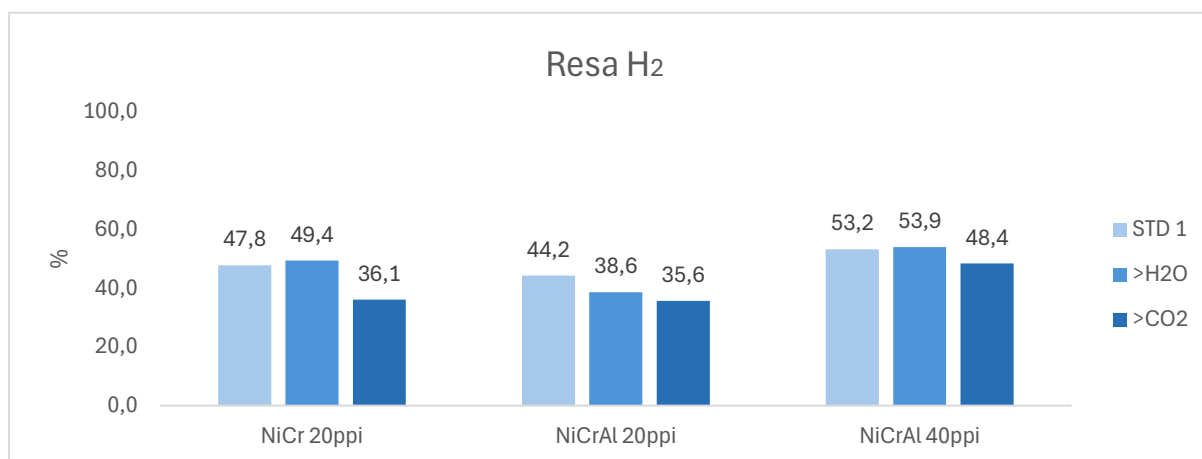
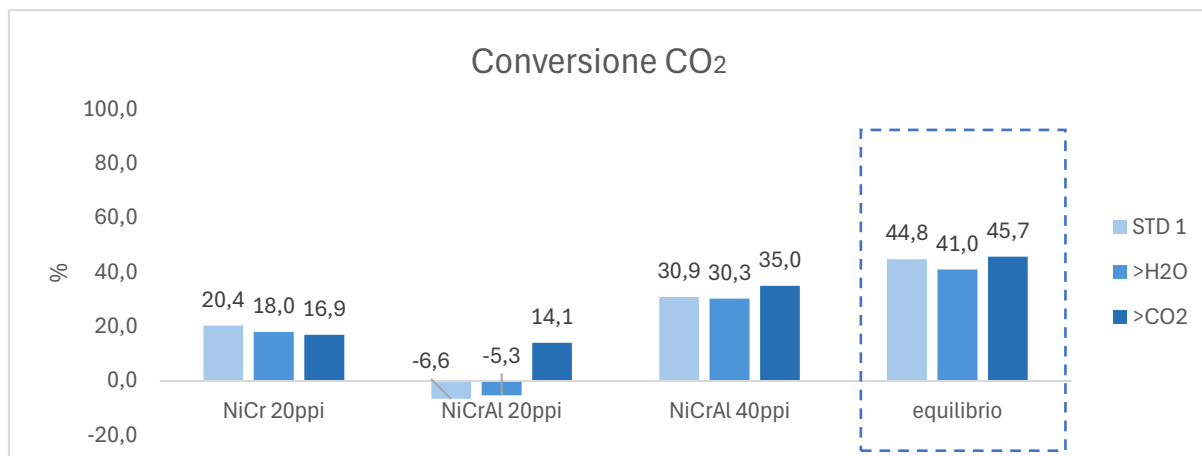
#	u.m.	NiCr 20ppi	NiCrAl 20ppi	NiCrAl 40ppi	equilibrio
conversione CH ₄	%	61,4	57,7	76,2	87,2
conversione CO ₂	%	20,4	-6,6	30,9	44,8
resa H ₂	%	47,8	44,2	53,2	
resa CO	%	51,7	37,4	59,4	
rapporto H ₂ /CO		1,1	1,4	1,1	
produzione syngas	L/min	0,9	1,5	2,1	

Anche in questo caso è stato eseguito uno studio sistematico dei parametri di reazione per valutare se anche questo catalizzatore rispettasse gli andamenti attesi.

EFFETTO DELLA VARIAZIONE DEI RAPPORTI CH₄/H₂O E CH₄/CO₂

Dagli istogrammi in figura 37 è visibile che aumentando il vapore gli andamenti per le schiume sono simili e rispecchiano quanto atteso. Invece, è anomalo il comportamento della schiuma Recemat all'aumentare dell'anidride carbonica, soprattutto considerando che la sua conversione diminuisce invece che aumentare. Questo potrebbe indicare che la schiuma sta iniziando a disattivarsi.





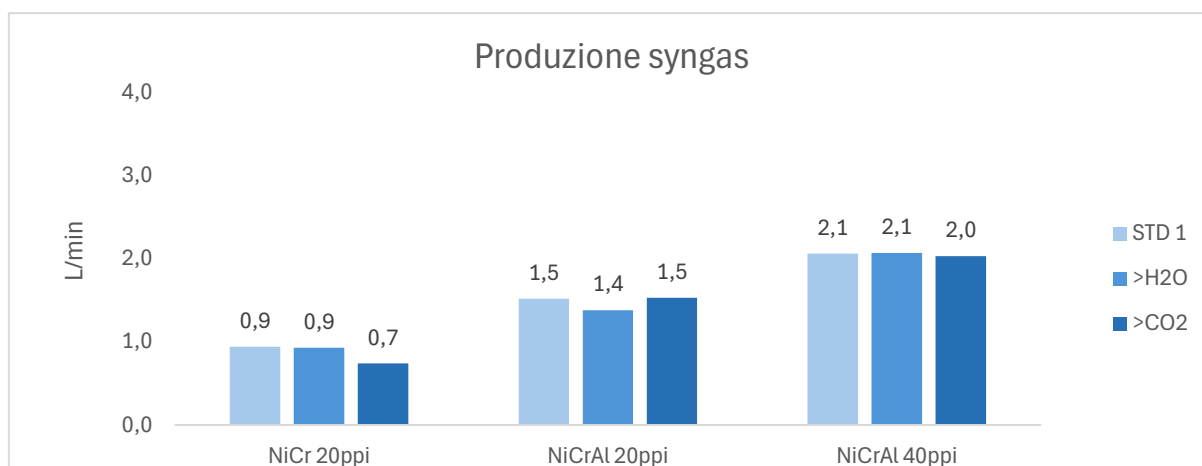
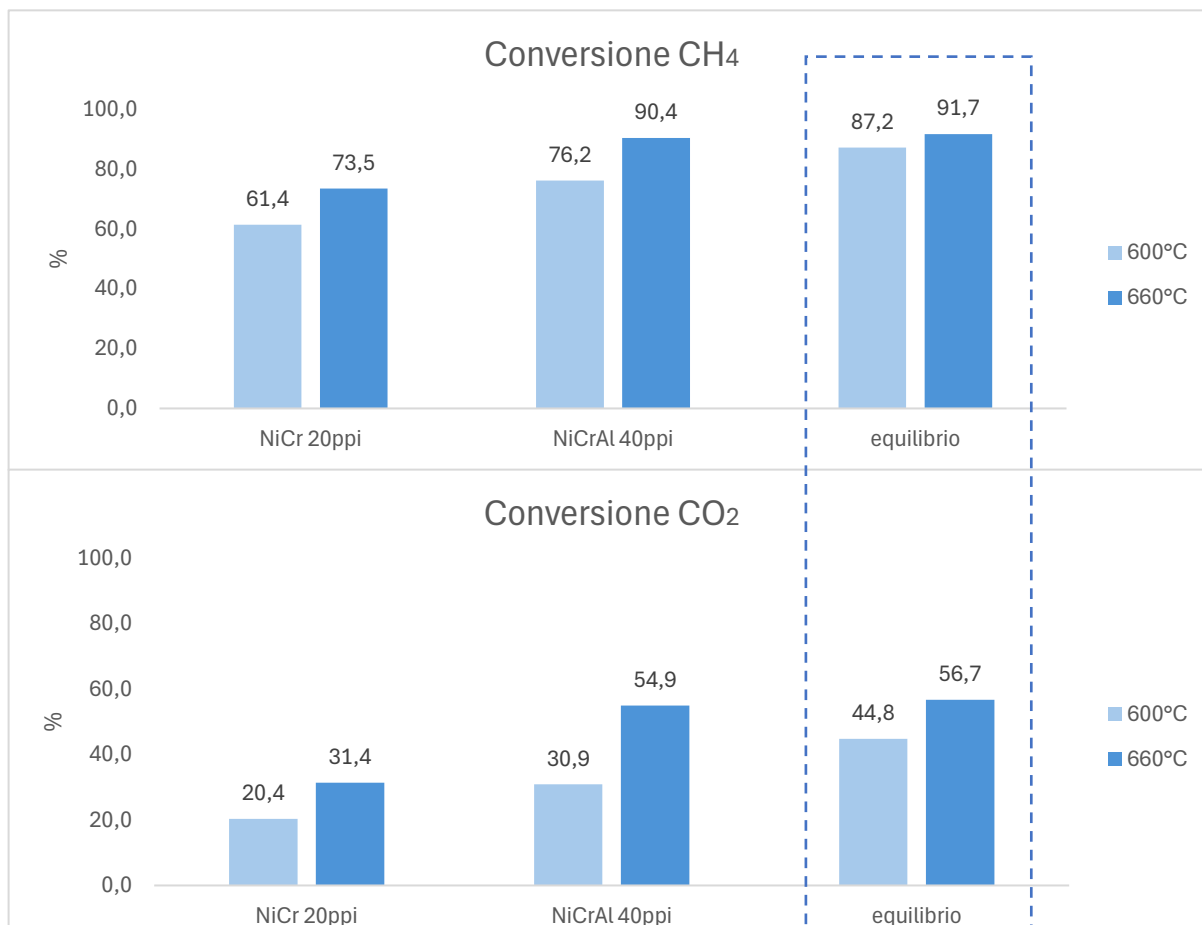


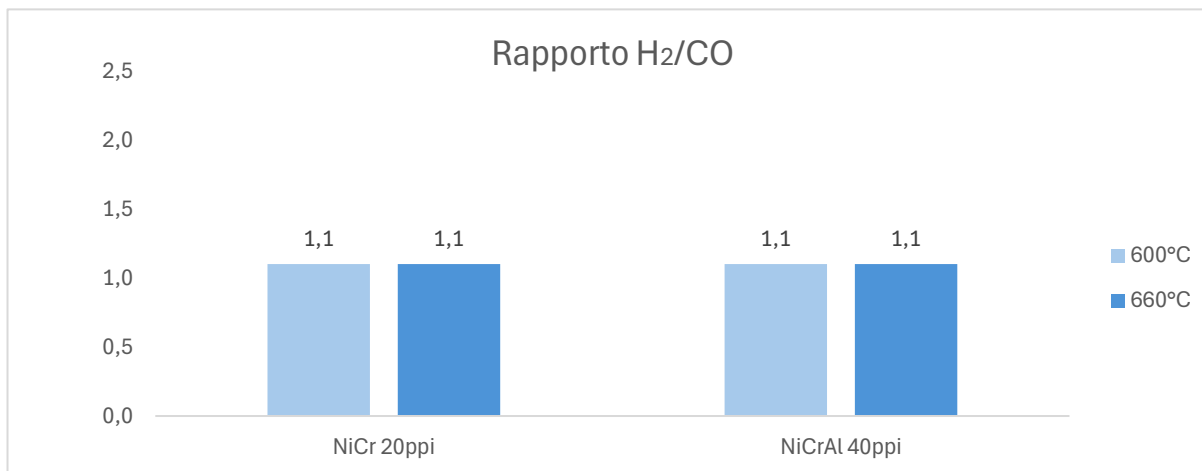
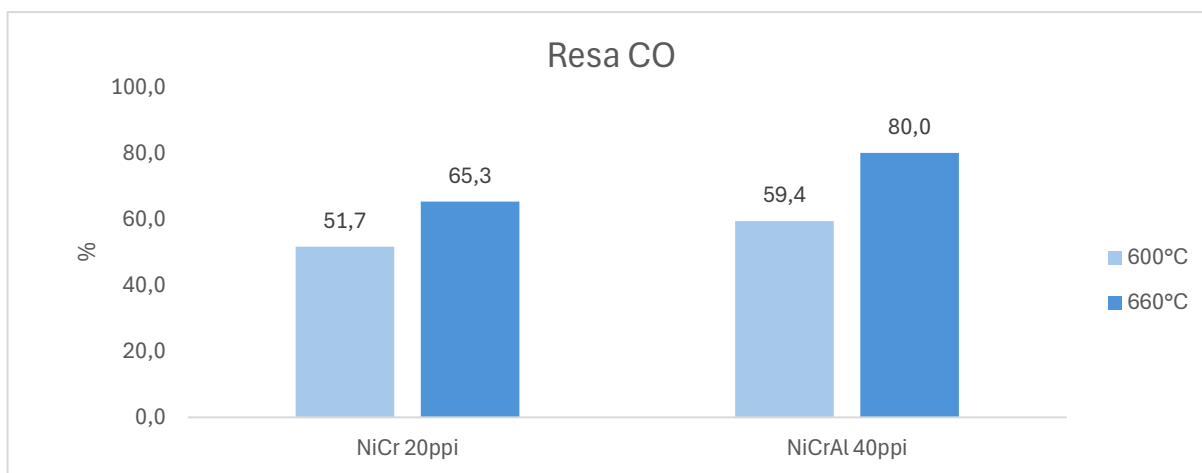
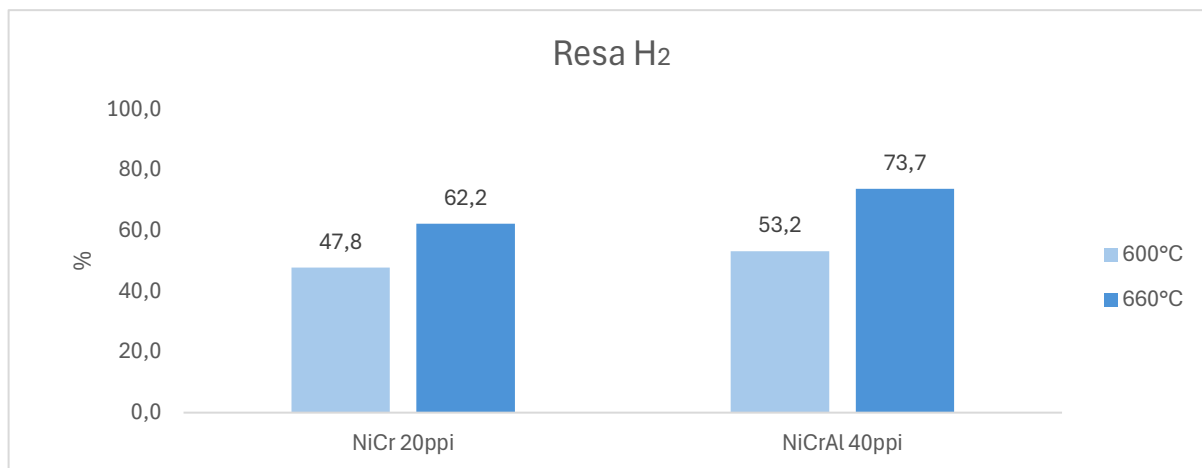
Figura 37- Confronto conversioni, rese, rapporto H₂/CO e produzione syngas a seconda del catalizzatore impiegato e del rapporto fra reagenti

Condizioni operative- T_{forno}=850°C (600°C nel reattore), GHSV=13000, rapporti reagenti: CH₄:CO₂ = 1:0.66 / 1:1, CH₄:O₂ = 1:0.33, CH₄:H₂O = 1:0.20 / 1:0.3, fase attiva S5= 0,19/ 0,05g/ 0,54g

EFFETTO DELLA VARIAZIONE DI TEMPERATURA

In questo caso gli andamenti (vedi figura 38) sono coerenti con quanto atteso; quindi, in generale si ha un aumento di conversione con conseguente aumento della produzione di syngas.





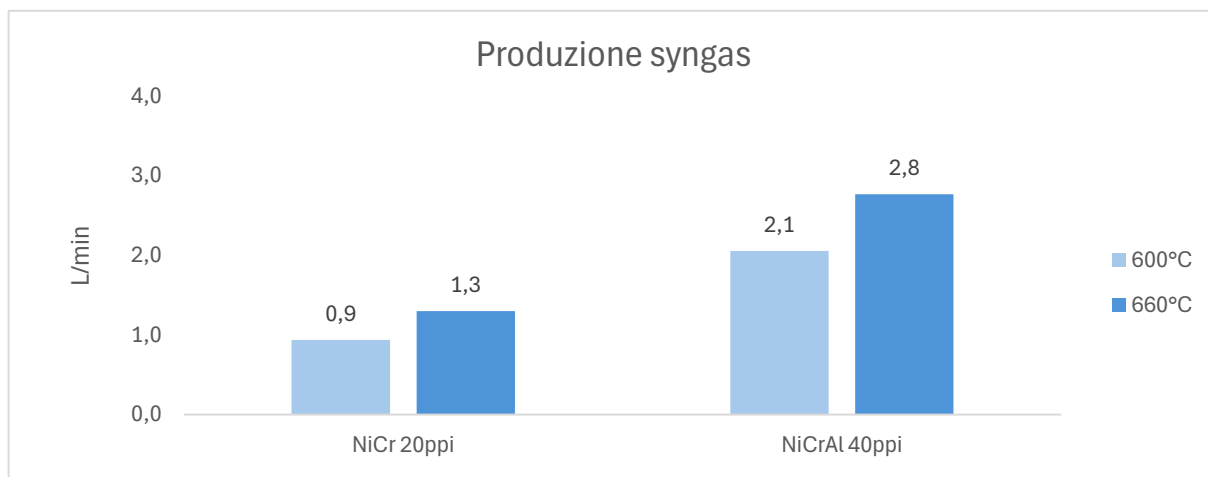
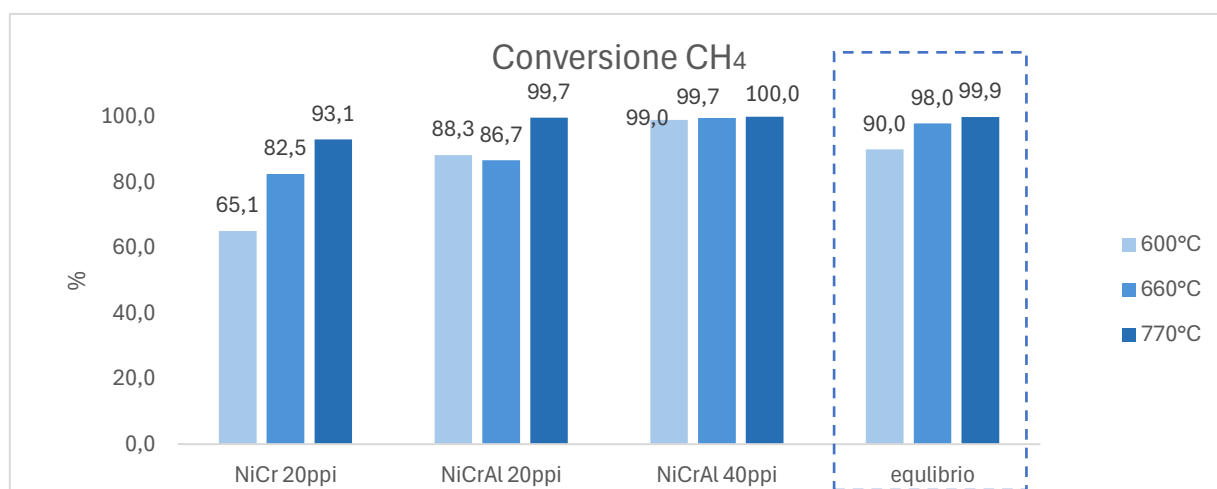


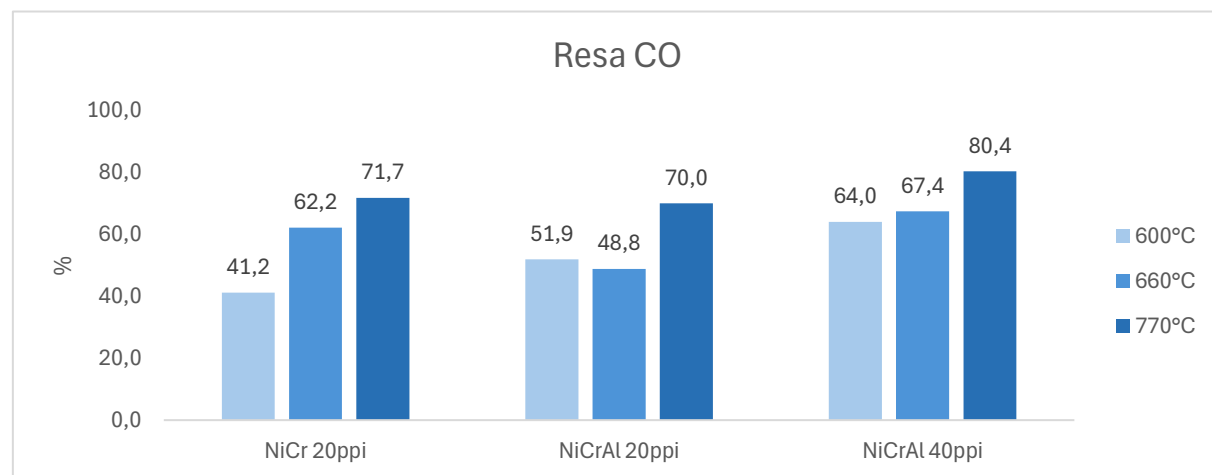
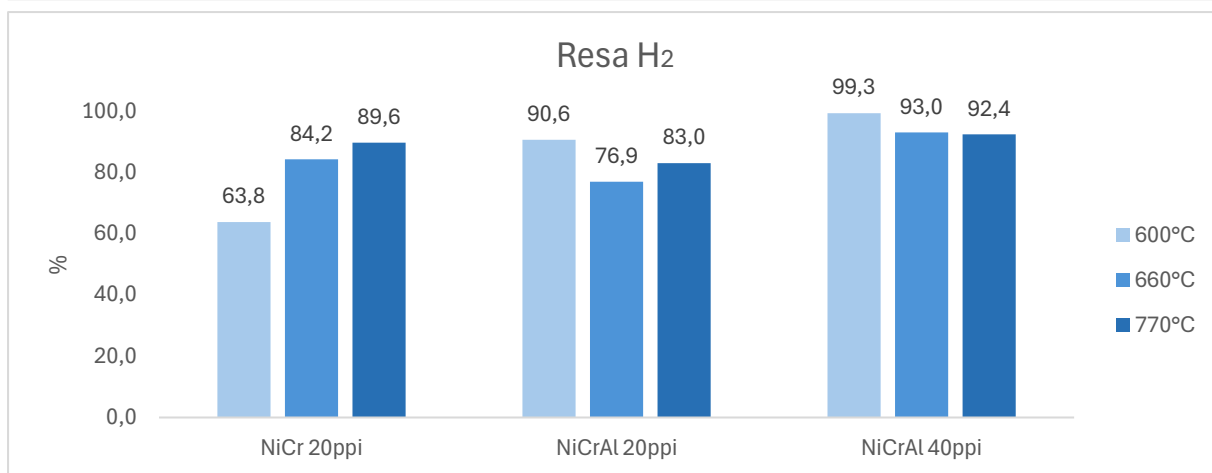
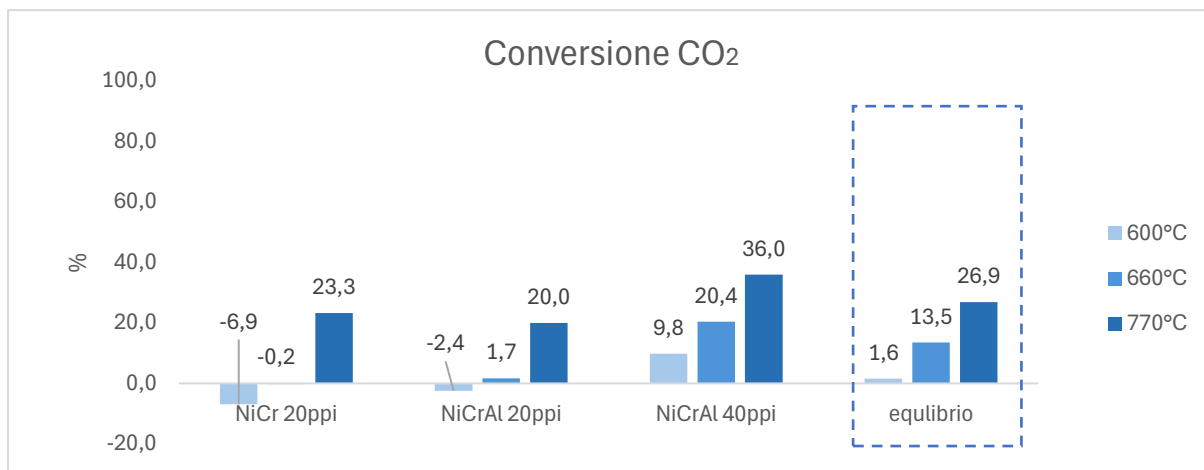
Figura 38- Confronto conversioni, rese, rapporto H_2/CO e produzione syngas a seconda del catalizzatore impiegato e della temperatura

Condizioni operative- $T_{forno}=850^{\circ}C$ ($600^{\circ}C$ nel reattore) / $915^{\circ}C$ ($660^{\circ}C$ nel reattore), $GHSV=13000$, rapporti reagenti: $CH_4:CO_2 = 1:0.66$, $CH_4:O_2 = 1:0.33$, $CH_4:H_2O = 1:0.20$, fase attiva S5= 0,19/ 0,54g

CONDIZIONI RILEVANTI

Passando allo standard 2 gli andamenti sono rimasti coerenti con quanto ottenuto con lo standard 1 e, anche in questo caso, i valori sono più bassi di quelli ottenuti con la schiuma Alantum a 40ppi e sono inferiori alle conversioni di equilibrio; simili gli andamenti rispetto alla schiuma Alantum a 20ppi. Aumentando la temperatura gli andamenti sono quelli attesi, se non per la resa in idrogeno che tende ad aumentare invece che a diminuire, segno che la reazione di reverse water-gas shift è meno favorita. I vari confronti sono mostrati nella figura 39.





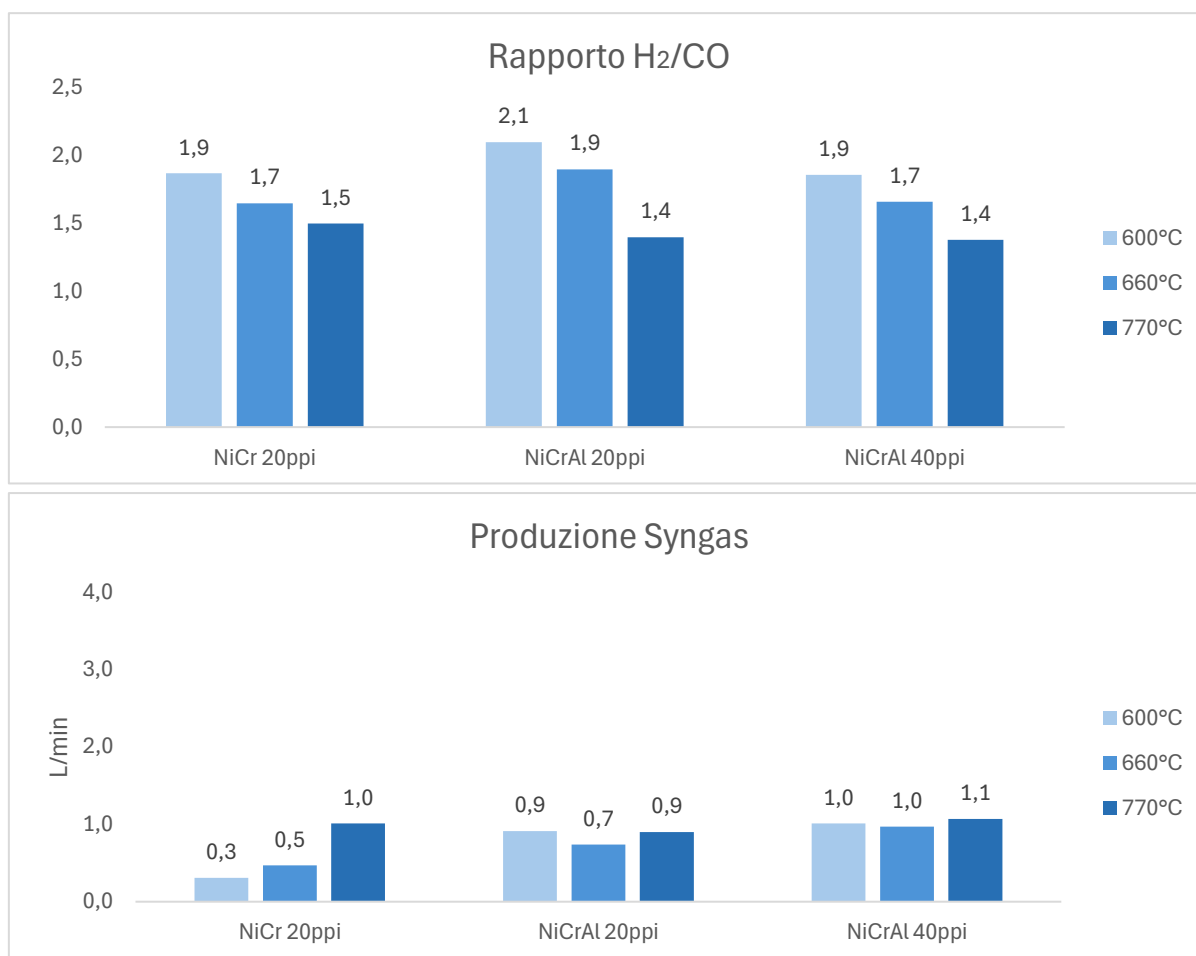


Figura 39- Confronto conversioni, rese, rapporto H₂/CO e produzione syngas a seconda del catalizzatore impiegato e della temperatura

Condizioni operative- T_{forno}=850°C (600°C nel reattore) / 915°C (660°C nel reattore) / 1065°C (770°C nel reattore), GHSV=15000, rapporti reagenti: CH₄:CO₂ = 1:1, CH₄:O₂ = 1:0.33, CH₄:H₂O = 1:1.66, fase attiva S5= 0,19/ 0,05g/ 0,54g

DISATTIVAZIONE DA TAR

In tabella 12 sono riportati i valori prima e dopo l'aggiunta di tar nell'ambiente di reazione. È possibile notare che la disattivazione è molto più marcata di quella registrata con le schiume Alantum dove era appena percettibile o assente. Questo potrebbe essere un problema importante trattando il gas in uscita dal gassificatore e potrebbe limitare l'impiego di questo tipo di supporto.

Tabella 12- Confronto conversioni, rese, rapporto H₂/CO e produzione syngas prima e dopo aggiunta tar a diverse concentrazioni con catalizzatore sample 5 su schiuma Recemat a 20ppi

Condizioni operative- T_{forno}=850°C (600°C nel reattore), GHSV=15000, rapporti reagenti: CH₄:CO₂ = 1:1, CH₄:O₂ = 1:0.33, CH₄:H₂O = 1:1.66, fase attiva S5= 0,19g. Composizione soluzione acquosa 1: 200ppm fenolo e 200ppm toluene.

#	fenolo (ppm)	toluene (ppm)	X CH ₄ (%)	X CO ₂ (%)	Y H ₂ (%)	Y CO (%)	H ₂ /CO	produzione (L/min)
STD 2	0	0	65,1	-6,9	63,8	41,2	1,9	0,3
soluzione 1	200	200	60,5	-4,2	44,5	30,4	1,8	0,2
ritorno	0	0	53,5	-12,2	53,5	32,8	2,0	0,3

DISATTIVAZIONE DA ZOLFO

Come per la schiuma Alantum a 40ppi, è stato provato ad aggiungere DMSO in due diverse concentrazioni all'ambiente di reazione lavorando a 770°C, temperatura simile a quella in uscita dal gassificatore. Come si può vedere dalla figura 40 (parte a solo conversione del metano, parte b andamenti generali), aggiungendo zolfo dalla soluzione più diluita, la conversione del metano dal 93% arriva a circa l'80% dopo 10 minuti dall'aggiunta e, anche dopo essere tornati ad usare solo vapore, la conversione non torna a quella di partenza ma si stabilizza all'88%. Con la soluzione più concentrata il calo di conversione inizia già dopo 5 minuti ed è più netto, infatti, si arriva a circa il 55%. Anche in questo secondo caso la disattivazione non è completamente reversibile in quanto la conversione finale dopo il recupero è dell'84%. È possibile concludere che, come visto con i tar, questo catalizzatore tende a disattivarsi più facilmente di quelli in cui si usa una schiuma Alantum come supporto. Questo è visibile dal fatto che con il catalizzatore a 40ppi è servita quasi mezz'ora per vedere l'inizio del calo di conversione con DMSO a 200pm mentre in questo caso solo 10 minuti, lo stesso con la soluzione più concentrata. Come nel caso della schiuma a 40ppi, invece, la conversione cala circa del 10% con DMSO a 200ppm e del 30% con DMSO a 1000ppm.

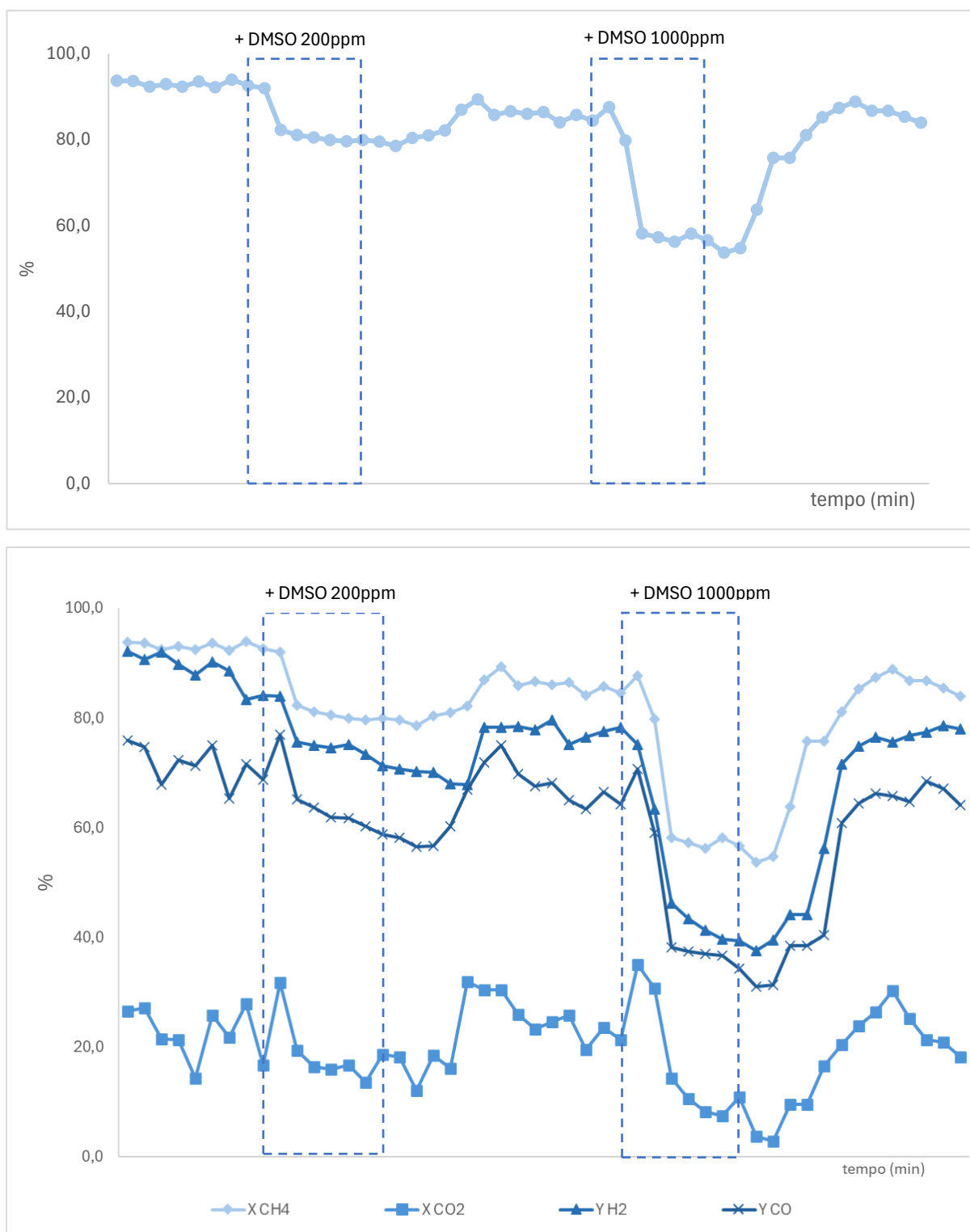


Figura 40- a.) andamento conversione metano nel tempo con aggiunta DMSO; b.) andamenti conversioni e rese nel tempo con aggiunta DMSO. Catalizzatore sample 5 supportato su schiuma Recemat a 20ppi

Condizioni operative- T_{forno}=1065°C (770°C nel reattore), GHSV=15000, rapporti reagenti: CH₄:CO₂ = 1:1, CH₄:O₂ = 1:0.33, CH₄:H₂O = 1:1.66, fase attiva S5= 0,19g

4.10. PRIMI STUDI SU EVENTUALI PROMOTORI CATALITICI

Dai risultati finora ottenuti è possibile affermare che in generale i catalizzatori strutturati testati hanno una buona resistenza alla formazione di carbone e alla presenza dei tar (soprattutto le schiume Alantum), però presentano dei problemi di stabilità in presenza di zolfo. Nonostante questo sia vero in un ambiente di laboratorio, sottovalutare la possibile disattivazione da carbone durante la gassificazione potrebbe portare a fermare prematuramente il processo di scale-up della tecnologia. Utilizzare un metallo nobile più selettivo verso le reazioni di reforming rispetto al nichel (esempio il rodio) sarebbe la soluzione ottimale per limitare la formazione di carbone; anche andando a sostituire solo una minima parte del Ni si otterrebbero buoni risultati ^[55]. Questa non è una soluzione che al momento è stata presa in considerazione in quanto economicamente avrebbe un impatto troppo elevato con un aumento del costo del prodotto finale eccessivo per poter essere competitivo. Da letteratura, un numero sempre maggiore di studi si sta concentrando sull'aggiunta di cobalto come promotore al catalizzatore a base di nichel, sia per reazioni di steam che di dry reforming. Secondo Blekkan et al., attraverso un effetto sinergico con il nichel, l'aggiunta di cobalto non porta tanto a una minore generazione di carbone quanto alla formazione principalmente di carbonio filamentoso che non incapsula le particelle di nichel metallico evitando così di bloccare i siti cataliticamente attivi. Nel caso studiato del dry reforming, hanno trovato che la rimozione del precursore del carbone superficiale a favore di filamenti carboniosi è una conseguenza della sinergia Ni-Co che favorisce l'adsorbimento della CO₂ sulla superficie ^[56, 57].

Inoltre, il cobalto può essere impiegato anche come promotore per aumentare la resistenza all'avvelenamento da zolfo del catalizzatore agendo da elemento sacrificale. Infatti, l'energia di assorbimento dell'H₂S su una superficie metallica è leggermente maggiore per il Co rispetto al Ni e, di conseguenza, il cobalto è più predisposto all'avvelenamento da zolfo. In più l'aggiunta del promotore porta alla formazione di una superficie più difettiva che porta a favorire lo stoccaggio e il trasporto di ossigeno. Questo è ulteriormente favorito dalla reazione red-ox Co²⁺/Co³⁺ nello spinello che può portare alla formazione di ulteriori vacanze in cui l'ossigeno può posizionarsi. La diffusione dell'ossigeno nei difetti della superficie metallica permette a questo punto la rimozione ossidativa dello zolfo, con conseguente migliore resistenza del catalizzatore all'avvelenamento ^[58, 59].

A seguito di queste considerazioni sono stati sintetizzati due diversi idrotalciti tipo Sample 5 (Ni₂₄ Mg₅₆ Al₂₀) in cui o il 5 o il 10% del nichel è stato sostituito dal cobalto ottenendo

rispettivamente le seguenti idrotalciti: $\text{Ni}_{22,8} \text{Co}_{1,2} \text{Mg}_{56} \text{Al}_{20}$ e $\text{Ni}_{21,6} \text{Co}_{2,4} \text{Mg}_{56} \text{Al}_{20}$. Essendo il cobalto un elemento sacrificale meno attivo rispetto al nichel per le reazioni di tri-reforming, inizialmente ci si aspetta un leggero calo di attività per questi catalizzatori rispetto a quelli a base di solo nichel. Comunque, l'aggiunta di questo promotore dovrebbe portare ad avere dei vantaggi nel tempo e a prolungare il tempo di vita del catalizzatore stesso. Per iniziare a indagare le proprietà di questi nuovi catalizzatori, sono state eseguite delle prove di riducibilità al TPR. Con catalizzatori simili, Duan et al. hanno visto che in presenza di solo Ni, l'idrotalcite presenta un solo picco a temperature superiori ai 700°C , segno che l'interazione fra il metallo e la magnesite è elevata. Aumentando la percentuale di cobalto nel composto, hanno notato che è sempre visibile un solo picco e che il massimo del picco tende ad avere uno shift verso temperature più elevate, perciò l'interazione Ni-Co/MgO diventa più forte in presenza del promotore e, di conseguenza, il catalizzatore tende a diminuire la sua riducibilità ^[60].

Dalla figura 41, è possibile notare che, la riducibilità praticamente non cambia passando dal catalizzatore in cui è stato sostituito il 5% del nichel con il cobalto a quello sostituito al 10%. Infatti, il massimo del picco non ha uno shift marcato verso temperature maggiori. Bisogna considerare che l'area sottesa alla curva, che è proporzionale alla quantità di idrogeno consumata, è superiore, a parità di quantità di campione analizzato, nel caso del catalizzatore con il 10% di cobalto. Infine, la presenza di un solo picco è un buon indice che l'interazione metallo-magnesite rimane forte anche con l'introduzione del cobalto.

Da queste prime considerazioni è possibile supporre che l'attività catalitica non varierà molto, anche in virtù della bassa quantità di promotore utilizzata. Comunque, questa prima analisi non è conclusiva e sono necessarie ulteriori caratterizzazioni e dei test catalitici per arrivare a conclusioni più concrete.

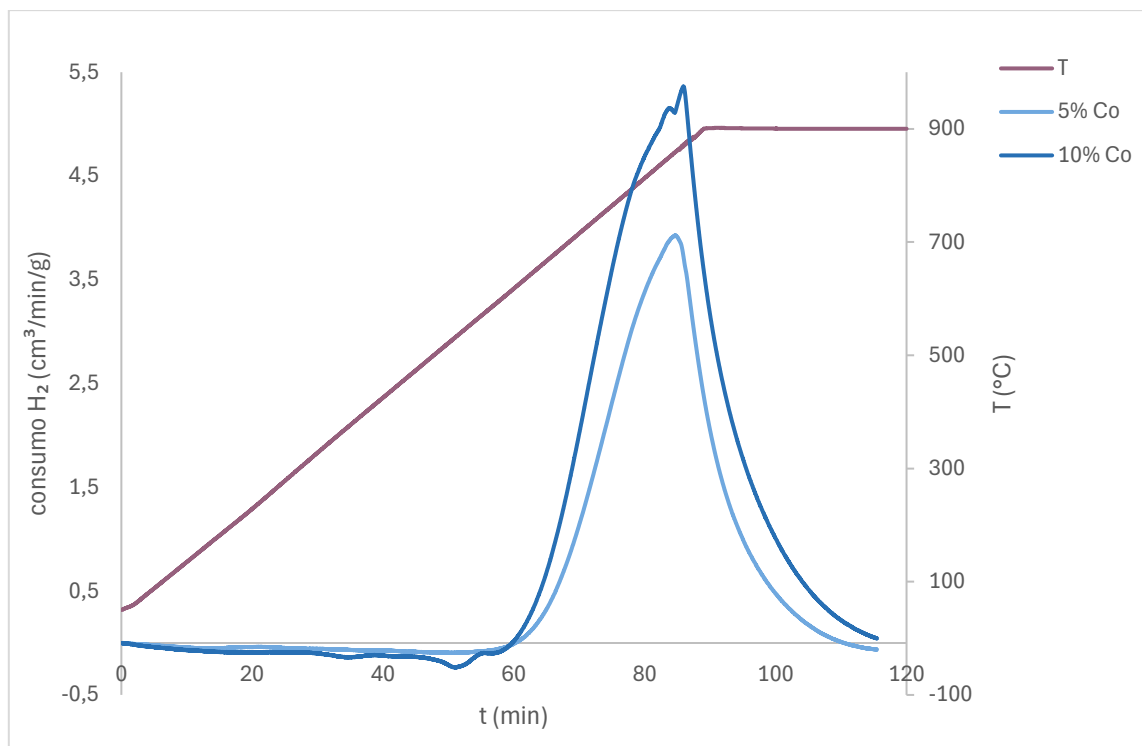


Figura 41- Confronto analisi TPR a seconda del contenuto di cobalto nel catalizzatore (95% Ni, 5% Co TPR azzurro/ 90% Ni, 10% Co TPR blu)

4.11. INTRODUZIONE DEL CATALIZZATORE NELL'IMPIANTO DI GASSIFICAZIONE: PRIME CONSIDERAZIONI

Al fine di proseguire lo scale-up catalitico è necessario testare le schiume in condizioni reali; infatti, all'interno del gassificatore, sono diverse le considerazioni aggiuntive da fare per assicurarsi che il catalizzatore non si disattivi troppo in fretta e, allo stesso tempo, difficilmente si raggiungeranno le stesse prestazioni ottenute in laboratorio. Per questa seconda parte del progetto è stato impiegato un gassificatore di biomassa preesistente a TRL6, in figura 42 è visibile una foto del sistema. L'impianto sfrutta una gassificazione updraft, quindi la biomassa viene alimentata dall'alto attraverso delle tramogge a coclea, mentre l'agente di gassificazione entra attraverso un sistema di soffianti dal basso. La biomassa scendendo incontrerà controcorrente l'agente gassificante subendo nell'ordine un essiccamento, una pirolisi, una combustione e infine una riduzione. Il biochar generato viene quindi recuperato dal fondo del reattore mentre il syngas prodotto durante i vari step verrà inviato alla caldaia per generare calore.

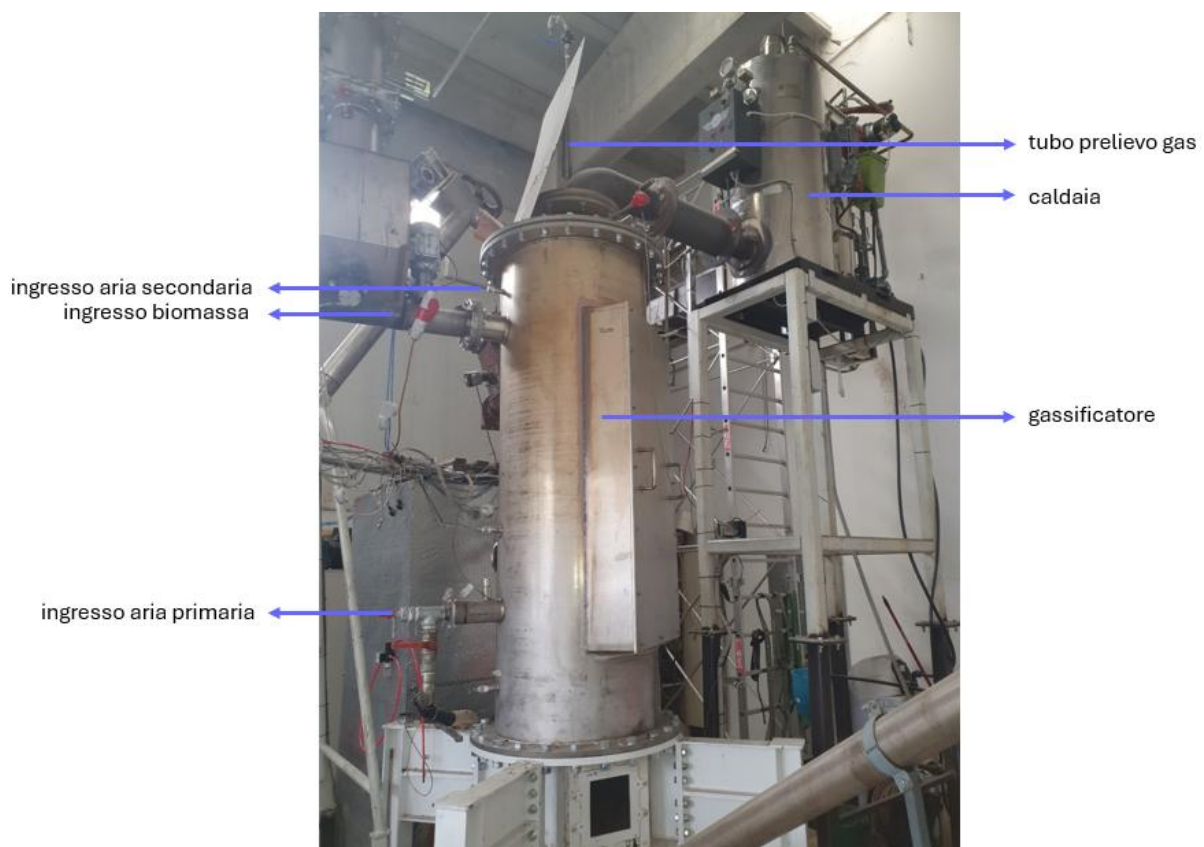


Figura 42 - Fotografia del gassificatore con indicati i componenti principali

Volendo inserire il catalizzatore strutturato all'interno del gassificatore per migliorare la qualità del gas in uscita, bisogna prendere in considerazione diversi aspetti. Innanzitutto, è necessario

valutare se il particolato e il catrame che si generano all'interno del sistema portano alla formazione di ostruzioni fisiche all'interno della maglia della schiuma catalitica. È importante anche valutare un eventuale calo di attività del catalizzatore nel tempo e, di conseguenza, stimare il tempo di vita del catalizzatore prima che venga completamente intasato dal particolato. Inoltre, vanno valutate anche possibili cause di avvelenamento del catalizzatore. Infatti, in questo ambiente reale, la presenza di zolfo derivante dalla biomassa può essere troppo importante con conseguente completa disattivazione dei siti attivi. Allo stesso modo, l'inevitabile formazione dei tar può portare a un calo di prestazioni nettamente più importante di quello simulato con piccole quantità di fenolo e toluene durante i test in laboratorio. A seguito di tutte queste considerazioni è difficile prevedere il comportamento del catalizzatore strutturato all'interno del gassificatore vero e proprio.

Al fine di valutare le possibili prestazioni reali del catalizzatore strutturato ed eventualmente pensare a delle modifiche prima di procedere ulteriormente con lo scale-up, è stato pensato di introdurre uno step intermedio utilizzando un reattore esterno al gassificatore. Come mostrato dal diagramma in figura 43, parte del syngas prodotto dalla gassificazione viene prelevato attraverso un'apposita proboscide e fatto passare attraverso un reattore riscaldato contenente il catalizzatore strutturato. La miscela gassosa viene prelevata sotto alla camera di combustione e, di conseguenza, non contiene ossigeno, necessario per la reazione di tri-reforming nel reattore esterno. Per questo motivo, è stata prevista una linea che porti direttamente al reattore dell'ossigeno prelevato da una bombola. Per avere un confronto diretto il reattore esterno che verrà impiegato sarà identico a quello utilizzato durante le prove in laboratorio (1 pollice di diametro e 74cm di lunghezza). Il gas caldo in uscita dal reattore viene a questo punto portato a terra e fatto passare attraverso un sistema composto da tre gorgogliatori al fine di abbattere il particolato e condensare eventuale vapore residuo e i tar generati. Dopo aver rimosso eventuali solidi e liquidi, il gas a temperatura ambiente viene convogliato in un compressore per poi essere inviato in parte a un micro-GC per analizzare la composizione del gas (la quantità di gas inviata allo strumento dipenderà dalla portata del loop dello stesso); la restante parte del gas verrà rimandata al gassificatore. È necessario impiegare un compressore in quanto la testa del gassificatore si trova o a pressione ambiente o leggermente sottovuoto e, in assenza di un aiuto esterno, non sarebbe possibile prelevare il gas con la proboscide; questo sistema consentirà anche di regolare la portata aspirata attraverso la regolazione della curva caratteristica del compressore.

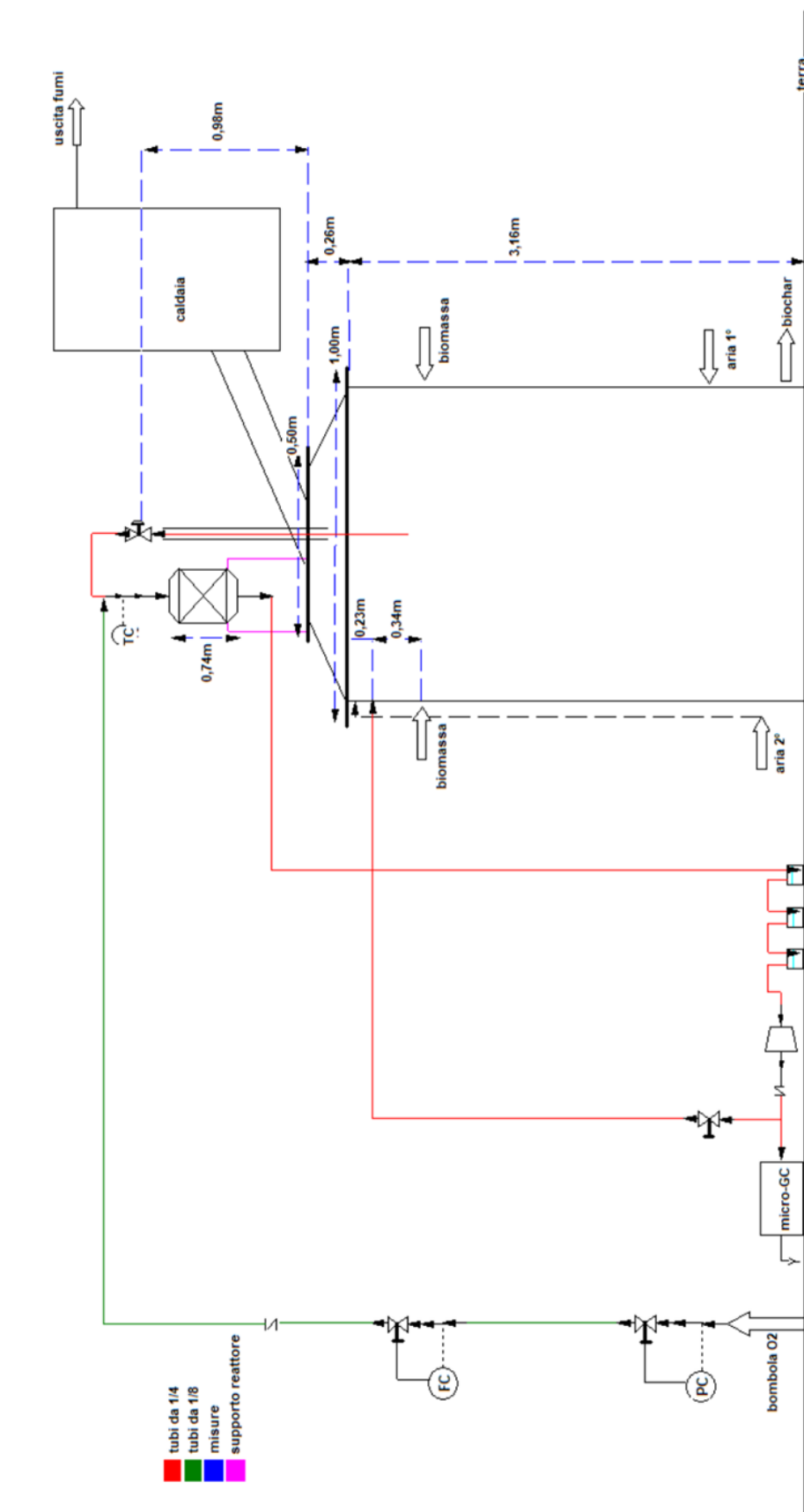


Figura 43 - Progetto per costruzione di un reattore esterno al gassificatore per testare il catalizzatore strutturato in condizioni reali

Oltre a valutare le prestazioni del catalizzatore è possibile intervenire anche sul processo stesso. Uno dei punti più critici è l'elevata presenza di particolato ed eventualmente catrame che si viene a formare durante il processo. Un'attenta scelta della biomassa da utilizzare può portare a una notevole riduzione delle polveri in movimento dentro al reattore; nel dettaglio utilizzare un cippato con dimensioni abbastanza grandi e omogenee porta a formare meno particolato. Allo stesso modo è preferibile utilizzare una sola tipologia di biomassa per volta o al massimo miscelate il cippato con i pellet, anche in modo da poter stimare con più facilità il contenuto energetico della biomassa (solitamente noto per i pellet). Considerare comunque che il contenuto energetico e le prestazioni della biomassa scelta possono variare molto a seconda del livello di umidità della stessa.

Al fine di movimentare meno particolato e avere la produzione di un syngas più energetico è anche possibile intervenire sull'agente di gassificazione. Attualmente, l'impianto lavora utilizzando aria ma, una graduale introduzione di ossigeno può portare ad avere diversi vantaggi: il syngas prodotto risulta essere meno diluito e di qualità superiore, è necessaria una quantità di agente gassificante inferiore con conseguente minore movimentazione di particolato ed è più facile che la biomassa raggiunga la fase di ossidazione invece che fermarsi allo step di pirolisi.

Per quanto i parametri da considerare siano diversi, è stato provato a trovare una correlazione per determinare, scelta una portata volumetrica dell'ossigeno puro in ingresso e la percentuale complessiva di ossigeno, la quantità di aria e di ossigeno puro da introdurre nel sistema. È stato assunto che la composizione volumetrica dell'aria secca sia 78% N₂, 21% O₂, 1% altro e che sia costante e indipendente dall'umidità dell'aria. Ai vari parametri è assegnata la seguente nomenclatura (se non è indicata l'unità di misura sono numeri puri):

- 1 = quantità totale di gas in ingresso
- f = quantità di O₂ puro / quantità totale
- $1-f$ = quantità di aria
- $\rho = 0,21$ (21% di O₂ nell'aria)
- r = % di O₂ voluta
- $\dot{V}$ = portata volumetrica (L/h)

Nota la nomenclatura si ricava:

$$r = f + (1-f)*\rho \quad [14]$$

$$r = f + \rho - f * \rho \quad [15]$$

$$r = \rho + (1-\rho)*f \quad [16]$$

Da cui è possibile ottenere la correlazione:

$$f = \frac{r - \rho}{1 - \rho} = \frac{r - 0,21}{1 - 0,21} \quad [17]$$

La correlazione trovata presenta due casi limite:

- $r = 1$ (solo ossigeno puro in ingresso) $\rightarrow f = (1 - 0,21) / (1 - 0,21) = 1$
- $r = 0,21$ (solo aria in ingresso) $\rightarrow f = (0,21 - 0,21) / (1 - 0,21) = 0$

Dalla correlazione trovata si possono calcolare le portate volumetriche in ingresso come segue:

$$\dot{V}_{\text{tot}} = \dot{V}_{\text{O}_2} / f \quad [18]$$

$$\dot{V}_{\text{aria}} = (1-f) * \dot{V}_{\text{tot}} = \dot{V}_{\text{tot}} - \dot{V}_{\text{O}_2} \quad [19]$$

5. CONCLUSIONI E PROSPETTIVE FUTURE

Dai test catalitici condotti si evince che i catalizzatori strutturati testati presentano un'elevata attività nei confronti delle reazioni di tri-reforming del bio-gas. Inoltre, le prestazioni riscontrate sono migliori di quelle ottenute con i pellet utilizzando sempre la stessa fase attiva; questo permette di concludere che la più omogenea distribuzione del calore all'interno della struttura metallica della schiuma porta anche a una maggiore efficienza del catalizzatore stesso in virtù di una quantità nettamente inferiore di fase attiva impiegata. In generale, simulando l'ambiente del gassificatore e delle possibili fonti di disattivazione, i catalizzatori strutturati hanno mostrato una buona resistenza a carbone e tar, più critica la situazione in presenza di zolfo che porta a un avvelenamento importante, seppur abbastanza reversibile, dello stesso. In vista del proseguo dello scale-up del catalizzatore, è iniziato lo studio di eventuali promotori catalitici e, da ricerca bibliografica, il cobalto sembra essere un buon candidato per mitigare sia la disattivazione da carbone che l'avvelenamento da zolfo. Sono necessarie, comunque, ulteriori analisi per valutare correttamente l'efficacia in questo tipo di catalizzatore.

Le schiume Recemat testate hanno mostrato prestazioni più scarse e una disattivazione molto più marcata rispetto alle schiume Alantum. Per cui, nonostante i vantaggi economici e ingegneristici, per il momento il loro studio è stato sospeso in favore delle schiume Alantum.

Valutando solamente le prestazioni ottenute, il catalizzatore di elezione per proseguire lo scale-up è quello supportato sulla schiuma a 110ppi che, vista la maggiore quantità di fase attiva depositata, permette di ottenere conversioni e selettività più elevate. Però, questo vuol dire scegliere la schiuma con la maglia più fitta e con i pori più piccoli. Nell'ambiente reale del gassificatore dove la quantità di particolato movimentata è elevata, la schiuma potrebbe facilmente intasarsi con conseguente disattivazione del catalizzatore, creando allo stesso tempo un blocco fisico pericoloso in testa al gassificatore. Per questo motivo potrebbe essere preferibile utilizzare la schiuma a 40ppi. Per scegliere definitivamente il catalizzatore di elezione, sono di fondamentale importanza i test che verranno eseguiti nel reattore esterno al gassificatore. In questo contesto verrà anche studiata ulteriormente la resistenza del catalizzatore in condizioni reali.

Visti i risultati promettenti e in virtù dell'effettivo upgrade del syngas ottenuto da gassificazione di biomassa, lo scale-up del catalizzatore studiato, fino al suo inserimento direttamente nel gassificatore, proseguirà nei prossimi mesi.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] P. Häussinger, R. Lohmüller, A.M. Watson, *Hydrogen*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, (2000), doi: 10.1002/14356007.a13_297
- [2] A. Campari, F. Ustolin, A. Alvaro, N. Paltrinieri, A review on hydrogen embrittlement and risk-based inspection of hydrogen technologies, *International Journal of hydrogen energy*, 48 (2023) 35316-35346, doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.05.293
- [3] J. Liu, M. Zhao, L. Rong, Overview of hydrogen-resistant alloys for high-pressure hydrogen environment: on the hydrogen energy structural materials, *Clean Energy*, 7 (2023) 1, 99–115, doi: 10.1093/ce/zkad009
- [4] Global Hydrogen Review 2024, IEA, www.iea.org (visitato il 15/05/2025)
- [5] M.K. Singla, J. Gupta, S. Beryozkina, M. Safaraliev, M. Singh, The colorful economics of hydrogen: Assessing the costs and viability of different hydrogen production methods - A review, *International Journal of Hydrogen Energy*, 61 (2024), 664–677, doi: 10.1016/j.ijhydene.2024.02.255
- [6] WORKING PAPER | HYDROGEN DEMAND AND COST DYNAMICS (2021), World Energy Council, in collaboration with EPRI and PwC, www.worldenergy.org (visitato il 15/05/2025)
- [7] WORKING PAPER REGIONAL INSIGHTS INTO LOW-CARBON HYDROGEN SCALE UP (2021), World Energy Council, in collaboration with EPRI and PwC, www.worldenergy.org (visitato il 15/05/2025)
- [8] J.O. Abe, A.P.I. Popoola, E. Ajenifuja, O.M. Popoola, Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation, *international journal of hydrogen energy*, 44 (2019) 15072-15086, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.04.068
- [9] K. Liu, C. Song, V. Subramany, *Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies*, John Wiley & Sons, (2010), ISBN: 978-0-471-71975-5
- [10] R. Detz, M. Beerse, N. Meulendijks, P. Buskens, B. Zwaan, Towards the Use of Renewable Syngas for the Decarbonization of Industry, *ChemSusChem*, 17 (2024), doi: 10.1002/cssc.202400059
- [11] N. Mahinpey, A. Farooqui, A. Abdalla, K. Asghar, Power generation from syngas, *Advances in Synthesis Gas: Methods, Technologies and Applications*, 12 (2023) 289-319, doi: 10.1016/B978-0-323-91878-7.00001-0
- [12] W. Chen, C. Chen, Water gas shift reaction for hydrogen production and carbon dioxide capture: A review, *Applied Energy*, 258 (2020) 114078, 10.1016/j.apenergy.2019.114078
- [13] DIRETTIVA 2009/28/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO E DEL CONSIGLIO del 23 aprile 2009 sulla promozione dell'uso dell'energia da fonti rinnovabili, recante modifica e successiva abrogazione delle direttive 2001/77/CE e 2003/30/CE
- [14] P. Ning, G. Yang, L. Hu, J. Sun, L. Shi, Y. Zhou, Z. Wang, J. Yang, Recent advances in the valorization of plant biomass, *Biotechnol Biofuels* (2021) 14:102 doi: 10.1186/s13068-021-01949-3

- [15] A. Tursi, A review on biomass: importance, chemistry, classification, and conversion, *Biofuel Research Journal*, 22 (2019) 962-979, doi: 10.18331/BRJ2019.6.2.3
- [16] Y. Wang, J.J. Wu, Thermochemical conversion of biomass: Potential future prospects, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 187 (2023) 113754, doi: 10.1016/j.rser.2023.113754
- [17] T. Kalak, Potential Use of Industrial Biomass Waste as a Sustainable Energy Source in the Future, *Energies*, 16 (2023) 1783, doi: 10.3390/en16041783
- [18] P.G. Levi, J.M. Cullen, Mapping Global Flows of Chemicals: From Fossil Fuel Feedstocks to Chemical Products, *Environ. Sci. Technol.*, 52 (2018) 1725–1734, doi: 10.1021/acs.est.7b04573
- [19] J. Popp, S. Kovacs, J. Ol'ah, Z. Div'eki, E. Balazs, Bioeconomy: Biomass and biomass-based energy supply and demand, *New BIOTECHNOLOGY*, 60 (2021) 76–84, doi: 10.1016/j.nbt.2020.10.004
- [20] A.R. Mankar, A. Pandey, A. Modak, K.K. Pant, Pretreatment of lignocellulosic biomass: A review on recent advances, *Bioresource Technology*, 334 (2021) 125235, doi: 10.1016/j.biortech.2021.125235
- [21] A. Arevalo-Gallegos, Z. Ahmadb, M. Asgher, R. Parra-Saldivar, H.M.N. Iqbal, Lignocellulose: A sustainable material to produce value-added products with a zero waste approach—A review, *International Journal of Biological Macromolecules*, 99 (2017) 308–318, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2017.02.097
- [22] R.W. Breault, Gasification Processes Old and New: A Basic Review of the Major Technologies, *Energie*, 3 (2010) 216-240, doi:10.3390/en3020216
- [23] A. Midilli, H. Kucuk, M.E. Topal, U. Akbulut, I. Dincer, A comprehensive review on hydrogen production from coal gasification: Challenges and Opportunities, *international journal of hydrogen energy*, 46 (2021) 25385-25412, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.05.088
- [24] A. Ramosa, E. Monteirob, A. Rouboa, Numerical approaches and comprehensive models for gasification process: A review, *Renewable and Sustainable Energy*, 110 (2019) 188–206, doi: 10.1016/j.rser.2019.04.048
- [25] C. Loha, M.K. Karmakar, S. D, P.K. Chatterjee, Gasifiers: Types, Operational Principles, and Commercial Forms, *Energy, Environment, and Sustainability*, (2018) 63-91, doi: 10.1007/978-981-10-7335-9_3
- [26] S.K. Sansaniwala, K. Pala, M.A. Rosenb, S.K. Tyagia, Recent advances in the development of biomass gasification technology: A comprehensive review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 72 (2017) 363–384, doi: 10.1016/j.rser.2017.01.038
- [27] M. Siedlecki, W. de Jong, Biomass gasification as the first hot step in clean syngas production process e gas quality optimization and primary tar reduction measures in a 100 kW thermal input steameoxygen blown CFB gasifier, *Biomass and bioenergy*, 35 (2011) 40-62, doi: 10.1016/j.biombioe.2011.05.033
- [28] I.L. Motta, N.T. Miranda, R.M. Filho, M.R. Wolf Maciel, Biomass gasification in fluidized beds: A review of biomass moisture content and operating pressure effects, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 94 (2018) 998–1023, doi: 10.1016/j.rser.2018.06.042

- [29] Parthasarathy, K.S. Narayanan, Hydrogen production from steam gasification of biomass: Influence of process parameters on hydrogen yield e A review, *Renewable Energy*, 66 (2014) 570-579, <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2013.12.025>
- [30] F. Sher, S. Hameed, N.S. Omerbegović, A. Chupin, I. Ul Hai, B. Wang, Y. Heng Teoh, M.J. Yildiz, Cutting-edge biomass gasification technologies for renewable energy generation and achieving net zero emissions, *Energy Conversion and Management*, 323 (2025) 119-213, doi: 10.1016/j.enconman.2024.119213
- [31] C.F. Palma, Modelling of tar formation and evolution for biomass gasification: A review, *Applied Energy*, 111 (2013) 129–141, doi: 10.1016/j.apenergy.2013.04.082
- [32] Y. Zhang, L. Wan, J. Guan, Q. Xiong, S. Zhang, X. Jin, A Review on Biomass Gasification: Effect of Main Parameters on Char Generation and Reaction, *Energy Fuels*, 34 (2020) 13438–13455, doi: 10.1021/acs.energyfuels.0c02900
- [33] C. Song, W. Pan, Tri-reforming of methane: a novel concept for catalytic production of industrially useful synthesis gas with desired H₂/CO ratios, *Catalysis Today*, 98 (2004) 463–484, doi: 10.1016/j.cattod.2004.09.054
- [34] D.P. Minh, T.J. Siang, D.N. Vo, T.S. Phan, C. Ridart, A. Nzihou, D. Grouset, Hydrogen Production From Biogas Reforming: An Overview of Steam Reforming, Dry Reforming, Dual Reforming, and Tri-Reforming of Methane, *Hydrogen Supply Chain*, 4 (2018), doi: 10.1016/B978-0-12-811197-0.00004-X
- [35] L.J.L. Maciel, A. de Souza, V.O. Cavalcanti-Filho, A. Knoechelmann, C.A.M. de Abreu, Kinetic evaluation of the tri-reforming process of methane for syngas production, *Reac Kinet Mech Cat*, 101 (2010) 407–416, doi: 10.1007/s11144-010-0232-9
- [36] S. Soleimani, M. Lehner, Tri-Reforming of Methane: Thermodynamics, Operating Conditions, Reactor Technology and Efficiency Evaluation—A Review, *Energies*, 15 (2022) 7159, doi: 10.3390/en15197159
- [37] D.P. Minh, X. Pham, T.J. Siang, D.N. Vo, Review on the catalytic tri-reforming of methane - Part I: Impact of operating conditions, catalyst deactivation and regeneration, *Applied Catalysis A, General*, 621 (2021) 118202, doi: 10.1016/j.apcata.2021.118202
- [38] S.A. Bhat, J. Sadhukhan, Process Intensification Aspects for Steam Methane Reforming: An Overview, *Wiley InterScience*, 55, 2 (2009) 408-422, doi: 10.1002/aic.11687
- [39] J.R. Rostrup-Nielsen, J.H. Bak Hansen, CO₂-Reforming of Methane over Transition Metals, *Journal of Catalysis*, 144 (1993) 38-49
- [40] M.A. Pena, J.P. Gomez, J.L.G. Fierro, New catalytic routes for syngas and hydrogen production, *Applied Catalysis A: General*, 144 (1996) 7-57
- [41] G. Jones, J.G. Jakobsen, S.S. Shim, J. Kleis, M.P. Andersson, J. Rossmeisl, F. Abild-Pedersen, T. Bligaard, S. Helveg, B. Hinnemann, J.R. Rostrup-Nielsen, I. Chorkendorff, J. Sehested, J.K. Nørskov, First principles calculations and experimental insight into methane steam reforming over transition metal catalysts, *Journal of Catalysis*, 259 (2008) 147–160, doi: 10.1016/j.jcat.2008.08.003

- [42] B.C. Enger, R. Lødeng, A. Holmen, A review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 346 (2008) 1–27, doi: 10.1016/j.apcata.2008.05.018
- [43] E. Meloni, M. Martino, V. Palma, A Short Review on Ni Based Catalysts and Related Engineering Issues for Methane Steam Reforming, *Catalysts*, 10 (2020) 352, doi: 10.3390/catal10030352
- [44] Y. Yu, J. Yang, K. Zhu, Z. Sui, D. Chen, Y. Zhu, X. Zhou, High-Throughput Screening of Alloy Catalysts for Dry Methane Reforming, *ACS Catal.*, 11 (2021) 8881–8894, doi: 10.1021/acscatal.0c04911
- [45] B.C. Enger, R. Lødeng, A. Holmen, A review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 346 (2008) 1–27, doi: 10.1016/j.apcata.2008.05.018
- [46] D.P. Minh, X. Pham, T.J. Siang, D.N. Vo, Review on the catalytic tri-reforming of methane - Part I: Impact of operating conditions, catalyst deactivation and regeneration, *Applied Catalysis A, General* 621 (2021) 118202, doi: 10.1016/j.apcata.2021.118202
- [47] F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, HYDROTALCITE-TYPE ANIONIC CLAYS: PREPARATION, PROPERTIES AND APPLICATIONS., *Catalysis Today*, 11 (1991) 173-301
- [48] U. Sikander, S. Sufian, M.A. Salam, A review of hydrotalcite based catalysts for hydrogen production systems, *international journal of hydrogen energy*, 42 (2017) 19851-19868, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.06.089
- [49] F. Cavani, G. Centi, M. Di Serio, I. Rossetti, A. Salvini, G. Strukul, *Fondamenti di chimica industriale*, Zanichelli, (2022), ISBN: 9788808320193
- [50] G.A. Buchner, K.J. Stepputat, A.W. Zimmermann, R. Schomacker, Specifying Technology Readiness Levels for the Chemical Industry, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 58 (2019) 6957–6969, doi: 10.1021/acs.iecr.8b05693
- [51] J.L.M. Hensen, R.C.G.M. Loonen, M. Archontiki, M. Kanellis, Using building simulation for moving innovations across the "Valley of Death", *REHVA Journal*, 52 (2015) 58-62
- [52] G. Donati, R. Paludetto, Scale up of chemical reactors, *Catalysis Today*, 34 (1997) 483-533
- [53] S.T. Sie', R. Krishna, Process Development and Scale Up: II. Catalyst Design Strategy, 14 (1998) 159-197
- [54] X. Zhao, Y. Cao, H. Li, J. Zhang, L. Shi, D. Zhang, Sc promoted and aerogel confined Ni catalysts for coking-resistant dry reforming of methane, *RSC Adv.*, 7 (2017) 4735-4745, doi: 10.1039/c6ra27266e
- [55] A. Lysne, I. Saxrud, R.L.G. Snidaro, E.A. Blekkan, Noble metal (Pt, Pd and Rh) promoted Ni-Co/Mg(Al)O catalysts for steam reforming of tar impurities from biomass gasification, *Journal of Catalysis*, 436 (2024) 115567, doi: 10.1016/j.jcat.2024.115567
- [56] A. Lysne, K.Ø. Madsen, J. Antony, K.R. Rout, E.A. Blekkan, Effects of Ni-Co Ratio on Deactivation and Coke Formation in Steam Reforming of Hydrocarbon Impurities from Biomass Gasification with Ni-Co/Mg(Al)O Catalysts, *CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS*, 92 (2022) 37-42, doi: 10.3303/CET2292007

- [57] A. Lysne, E.A. Blekkan, Continuous coke management with Ni and Ni-Co catalysts for bio-syngas tar steam reforming – The Switch-SRCG unit, *Applied Catalysis O: Open*, 190 (2024) 206943, doi: 10.1016/j.apcato.2024.206943
- [58] B. Saha, A. Khan, H. Ibrahim, R. Idem, Evaluating the performance of non-precious metal based catalysts for sulfur-tolerance during the dry reforming of biogas, *Fuel*, 120 (2014) 202–217, doi: 10.1016/j.fuel.2013.12.016
- [59] S.T. Mixture, K.M. McDevitt, K.C. Glass, D.D. Edwards, J.Y. Howe, K.D. Rector, H.Hec, S.C. Vogel, Sulfur-resistant and regenerable Ni/Co spinelbased catalysts for methane dry reforming, *Catal. Sci. Technol.*, 5 (2015) 4565–4574, doi: 10.1039/c5cy00800j
- [60] X. Duan, J. Pan, X. Yang, C. Wan, X. Lin, D. Li, L. Jiang, Nickel–cobalt bimetallic catalysts prepared from hydrotalcite-like compounds for dry reforming of methane, *International Journal of Hydrogen Energy*, 47 (2022) 24358–24373, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.05.211