



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MESSINA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA

**ENERGETIC VALORIZATION OF ALTERNATIVE
FUELS VIA THERMO-CATALYTIC PROCESSING**

Tesi di Dottorato in:
Ingegneria e Chimica dei Materiali e delle Costruzioni
XXIX Ciclo

Dottorando:

Dott. Vitaliano Chiodo

Tutor:

Prof. Antonio Galvagno, PhD

2014 - 2016

SOMMARIO

La Conferenza di Parigi dell'ONU sui cambiamenti climatici del dicembre 2015 (COP21 Conference Of Parties), ha avuto indubbiamente il merito di focalizzare l'attenzione mondiale sulla crisi climatica mettendo in risalto l'urgenza di assumere i necessari provvedimenti per contrastarla. Ciò comporta che, oltre alle misure di risparmio energetico e di miglioramento dell'efficienza da diffondere in tutti i settori delle attività umane, si debba procedere a "decarbonizzare" la produzione ed il consumo d'energia, naturalmente senza penalizzare lo sviluppo economico. Infatti, la combustione degli idrocarburi fossili è da ritenere come la principale causa delle emissioni atmosferiche di carbonio e, quindi, un forte aumento del ricorso all'energia rinnovabile (tra cui energia solare nelle sue varie forme), è proposto come indispensabile a compensare la riduzione dell'impiego dei combustibili.

In tale contesto si è sviluppata l'attività di ricerca del triennio di dottorato, che ha avuto come oggetto di studio l'ottimizzazione di processi termo-catalitici per la valorizzazione energetica di combustibili alternativi, ricavati dal trattamento di biomassa (i.e. biogas) e prodotti di scarto di attività industriali.

L'attività sperimentale di dottorato svolta presso il gruppo di ricerca: "Tecnologie di Conversione della Biomassa" - BCT - dell'Istituto di Tecnologie Avanzate per l'Energia "N. Giordano" del CNR di Messina; è stata focalizzata principalmente su:

- Ottimizzazione del processo di reforming applicato ad uno stream di biogas, prodotto dal trattamento anaerobico di acque reflue, per la produzione di gas di sintesi ricco in idrogeno.

nel corso del triennio di dottorato è stata inoltre effettuata un'indagine esplorativa sulla fattibilità di sviluppo del processo di:

- Gassificazione di idrocarburi (i.e. oli esausti), prodotti quale refluo di attività industriali della cantieristica navale.

Obiettivo principale di entrambe le ricerche è stato promuovere l'utilizzo di combustibili alternativi attraverso la conversione degli stessi in gas di sintesi ricco in idrogeno, atto all'alimentazione di sistemi quali: celle a combustibile, turbine a gas ecc... per la produzione di energia.

In riferimento alla conversione di biogas (miscela gassosa composta principalmente da metano e diossido di carbonio), l'attività è stata indirizzata verso lo studio delle prestazioni catalitiche di un catalizzatore supportato a base di Ni, nelle reazioni di reforming (in condizioni dry ed in presenza di H₂O nella miscela reagente). Attenzione, è stata rivolta verso l'ottimizzazione del processo di reforming attraverso la modulazione dei parametri operativi del processo (temperatura, rapporto di alimentazione agente ossidante/carbone, tempo di contatto gas reagenti-catalizzatore) al fine di garantire il buon funzionamento nel tempo del sistema catalitico (NiO/CaO-Al₂O₃). In una prima fase dello studio, valutazioni termodinamiche della reazione di reforming in condizioni "dry" ed in presenza di H₂O in ingresso (steam reforming) sono state condotte attraverso l'utilizzo di un simulatore di processo, al fine di definire le condizioni operative limite di formazione della specie C (carbone). Sono, quindi, state condotte misure sperimentali in diverse condizioni di GHSV (velocità spaziale), ed i risultati ottenuti hanno permesso di arrivare ad un test finale dove il catalizzatore di Ni ha mostrato stabilità nel tempo (circa 500 h), con un alto valore di conversione della

componente metano (> 95%) ed un'alta selettività a idrogeno ($H_2/CO = 2,5$ mole/mole) a $T=800^\circ C$, $S/C=2$ mole/mole.

Una seconda fase di studio del processo di steam reforming del biogas ha posto l'attenzione sull'effetto di alcuni degli inquinanti del biogas (i.e, H_2S , idrocarburi e silossani) sulle prestazioni catalitiche del $NiO/CaO-Al_2O_3$. Tali inquinanti, infatti, se pur in concentrazione ridotta, sono spesso presenti nella composizione "reale" del biogas in quanto difficili di abbattere in maniera quantitativa attraverso gli attuali metodi e processi commerciali di purificazione gas.

Sono, quindi, state individuate le concentrazioni limite per ogni singolo inquinante al fine di non compromettere la stabilità catalitica nel tempo. I risultati delle misure sperimentali hanno, inoltre, evidenziato come l'effetto combinato di due inquinanti amplifichi gli effetti nocivi, soprattutto in termini di formazione di carbone, sulla struttura del catalizzatore compromettendone così il buon funzionamento.

Il secondo argomento dell'attività di ricerca ha riguardato la valorizzazione energetica degli oli esausti prodotti quale rifiuto del settore della cantieristica navale. In particolare, tenuto conto dello stato dell'arte dei processi di trattamento, rigenerazione e riciclo di tali reflui, è stata valutata l'ipotesi di poterli convertire in gas di sintesi per mezzo di un idoneo processo termochimico, identificabile con la tecnologia della gassificazione.

E' stata quindi allestita una stazione di prova, in scala da laboratorio, costituita da un a reattore a letto fluido, tale da permettere l'esecuzione di misure sperimentali utilizzando una molecola idrocarburica "modello" ($C_{18}H_{38}$). Infatti da analisi chimico-fisiche condotte su campioni di refluo oleoso, campionati presso un sito navale generico, hanno identificato

nella frazione idrocarburica $C \geq 12$, la concentrazione di specie organiche maggiormente presenti nel refluo in esame.

I risultati sperimentali hanno dimostrato la fattibilità tecnica della gassificazione di specie idrocarburiche pesanti, mostrando inoltre come sia possibile ottenere gas di sintesi con elevate concentrazioni della specie H_2 . In tal senso, l'utilizzo di materiali con caratteristiche catalitiche (ossidi metallici), nel reattore di gassificazione è risultato determinante al fine di limitare la formazione di prodotti secondari (i.e. catrame e idrocarburi leggeri) che inevitabilmente vengono prodotti durante la fase di pirolisi del processo.

L'impiego di un catalizzatore di reforming, quale il nichel supportato su allumina, ha inoltre permesso di migliorare la selettività ai principali prodotti della reazione (idrogeno e CO) riducendo la componente % di metano (< 3 %mole) rendendo di fatto il gas prodotto interessante per applicazioni in sistemi a celle a combustibile.

INDICE

SOMMARIO	i
INDICE.....	v
PREMESSA.....	1
FINALITÀ ED ARTICOLAZIONE DEL LAVORO	1
CAPITOLO 1.FONTI DI ENERGIA SOSTENIBILE	4
1.1. IL QUADRO ENERGETICO	4
1.1.1. La situazione italiana.....	5
1.2. FONTI RINNOVABILI ED ALTERNATIVE	9
1.2.1. I biocombustibili	10
1.2.2. La filiera del biogas.....	12
1.3. PRODOTTI DI SCARTO ATTIVITÀ INDUSTRIALI.....	15
1.3.1. Trattamento olio esausto.....	17
1.4. RIFERIMENTI	19
CAPITOLO 2.GAS DI SINTESI: PROCESSI DI PRODUZIONE	20
2.1. REFORMING DI METANO	21
2.1.1. Steam reforming (SR)	21
2.1.2. Ossidazione parziale (POX)	22
2.1.3. Reforming autotermico (ATR).....	23
2.2. GASSIFICAZIONE.....	24
2.2.1. Gassificatore a flusso discendente.....	28
2.2.2. Gassificatori a letto fisso.....	29
2.2.3. Gassificatori a letto fluido	29

2.3. RIFERIMENTI.....	30
CAPITOLO 3.REFORMING DEL BIOGAS	34
3.1. REFORMING DEL BIOGAS: STATO DELL'ARTE.....	37
3.2. ANALISI TERMODINAMICA.....	41
3.3. EVIDENZE SPERIMENTALI.....	45
3.3.1. Apparato sperimentale.....	46
3.3.2. Influenza della concentrazione di CO ₂ sulla reazione di reforming del biogas.....	48
3.3.3. Steam reformig del biogas.....	50
3.4. STEAM REFORMING DEL BIOGAS: PROVE DI DURATA.....	52
3.5. CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA CATALALIZZATORI "USED" DI Ni.....	54
3.6. RIFERIMENTI.....	56
CAPITOLO 4.INFLUENZA INQUINANTI BIOGAS SU PRESTAZIONI DEL SISTEMA CATALITICO NiO/CaO-Al₂O₃.....	59
4.1. IDROGENO SOLFORATO.....	60
4.1.1. Evidenze sperimentali.....	61
4.2. MISCELA DI IDROCARBURI (C ₂ e C ₃).....	63
4.3. INQUINANTI MINORI.....	67
4.4. EFFETTO COMBINATO DEGLI INQUINANTI.....	69
4.5. RIFERIMENTI.....	72
CAPITOLO 5.GASSIFICAZIONE OLI ESAUSTI.....	74
5.1. STATO DELL'ARTE.....	75
5.2. CARATTERIZZAZIONE REFLUO INDUSTRIALE.....	79
5.3. PROVE DI GASSIFICAZIONE.....	81

5.3.1. Apparato sperimentale a letto fluido	81
5.3.2. Procedura sperimentale prove di gassificazione	83
5.4. EVIDENZE SPERIMENTALI.....	84
5.5. RIFERIMENTI.....	89
CONCLUSIONI.....	90

PREMESSA

La presente tesi descrive le attività di ricerca svolte presso l'Istituto CNR-ITAE di Messina, nel corso del triennio di dottorato. In particolare, sono riportate le attività sperimentali ed i principali risultati ottenuti nell'ambito dello studio e sperimentazione di processi termo-catalitici (reforming e gassificazione) applicati a differenti tipologie di combustibile. Gli studi effettuati si inseriscono nel quadro più ampio di attività progettuali svolte nel programma di ricerche finanziante, a livello nazionale ed europeo, e finalizzate a:

- Sviluppo del processo di reforming del biogas, prodotto dalla digestione anaerobica delle acque reflue, per la produzione di gas di sintesi ricco in idrogeno e con specifiche tecniche tali di poter alimentare un sistema a cella a combustibile ad ossido solido (bando FCH-JU).
- Valorizzazione energetica di reflui idrocarburici di natura liquida provenienti dalle attività industriali del settore navale (bando PON2-Ricerca e Competitività).

A tal fine, la presente tesi evidenzia come l'utilizzo di processi termo-chimici catalizzati rappresenti una valida opportunità per la conversione e la valorizzazione di combustibili "grezzi" in gas di sintesi ricco in idrogeno.

FINALITÀ ED ARTICOLAZIONE DEL LAVORO

Come brevemente illustrato in premessa, il dottorato di ricerca svolto ha avuto come tematica l'ottimizzazione del processo di reforming del biogas finalizzato alla produzione di idrogeno e lo studio della fattibilità tecnica di conversione di una miscela

idrocarburica in gas di sintesi attraverso il processo di gassificazione.

La ricerca si inserisce a cavallo di due settori strategici quali la produzione di energia pulita da fonti rinnovabili e la gestione dei rifiuti ampiamente disponibili e di basso pregio.

La finalità principale è stata quella di ottimizzare i processi termo-chimici in termini di conversione della miscela reagente e rese in gas di sintesi, superando le criticità emerse e connesse alla natura dei combustibili impiegati.

La prima parte del manoscritto, presenta un quadro descrittivo, relativo al panorama energetico, mondiale e nazionale, nonché l'importanza dell'utilizzo di fonti rinnovabili ed alternative per la produzione di energia (capitolo 1).

Nel capitolo successivo si riassumono gli aspetti tecnici principali dei processi di reforming e gassificazione per la conversione di combustibili organici in gas di sintesi (capitolo 2).

Il capitolo 3, riporta dati di letteratura e sezione sperimentale inerente la conversione di un flusso di biogas "pulito" ad opera del processo di reforming, in condizioni "dry" ed in presenza di H₂O come agente ossidante. Misure di attività catalitica, condotte utilizzando uno stesso catalizzatore di Ni supportato, sono descritte e commentate.

L'effetto di differenti inquinanti del biogas (H₂S, Idrocarburi e Silossani) sulle prestazioni del sistema catalitico di Ni supportato, vengono riportate e commentate nel capitolo 4. Vengono quindi definite le concentrazioni limite per ogni singola specie inquinante.

Nel capitolo 5, sono invece, riassunti i principali risultati ottenuti dalla sperimentazione del processo di gassificazione di idrocarburi pesanti, mettendo in evidenza le differenze, in

termini di resa in gas di sintesi, in presenza ed in assenza l'impiego di catalizzatori. Una descrizione dettagliata è, inoltre, fornita in merito all'impianto sperimentale a letto fluido utilizzato per i test di gassificazione.

In fine, la sezione delle conclusioni condensa i ragionamenti fatti ed evidenzia i principali risultati ottenuti, tirando le somme sui tre anni di attività.

CAPITOLO 1.

FONTI DI ENERGIA SOSTENIBILE

1.1. IL QUADRO ENERGETICO

La Conferenza di Parigi dell'ONU sui cambiamenti climatici (COP21 Conference Of Parties, Dicembre 2015), ha avuto il merito di focalizzare l'attenzione mondiale sulla crisi climatica mettendo in risalto l'urgenza di assumere i necessari provvedimenti per contrastarla. Contenere l'innalzamento della temperatura media mondiale entro 1,5 °C per il 2050 costituisce l'obiettivo degli interventi [1]. Tra questi si è indicato, come argomento principale per mitigare l'effetto serra, la riduzione dell'emissioni di CO₂ nell'atmosfera da parte del sistema energetico. Ciò comporta che, oltre alle misure di risparmio energetico e di miglioramento dell'efficienza da diffondere in tutti i settori delle attività umane, si debba procedere a "decarbonizzare" la produzione ed il consumo d'energia, naturalmente senza penalizzare lo sviluppo economico.

La combustione degli idrocarburi fossili è da ritenere come la principale causa delle emissioni atmosferiche di carbonio e, quindi, un forte aumento del ricorso all'energia rinnovabile è proposto come indispensabile a compensare la riduzione dell'impiego dei combustibili fossili [2].

Un consistente incremento della penetrazione nell'uso delle fonti rinnovabili, (tra cui energia solare nelle sue varie forme), è stato indicato tra i principali strumenti per realizzare l'obiettivo. La produzione mondiale di energia rinnovabile è aumentata significativamente negli anni recenti fino a divenire una componente, oggi apprezzabile nell'insieme dell'offerta. La Figura 1.1., mostra la situazione mondiale al 2013 secondo i dati

più recenti del rapporto 2015 dell'IEA (International Energy Agency) [3].

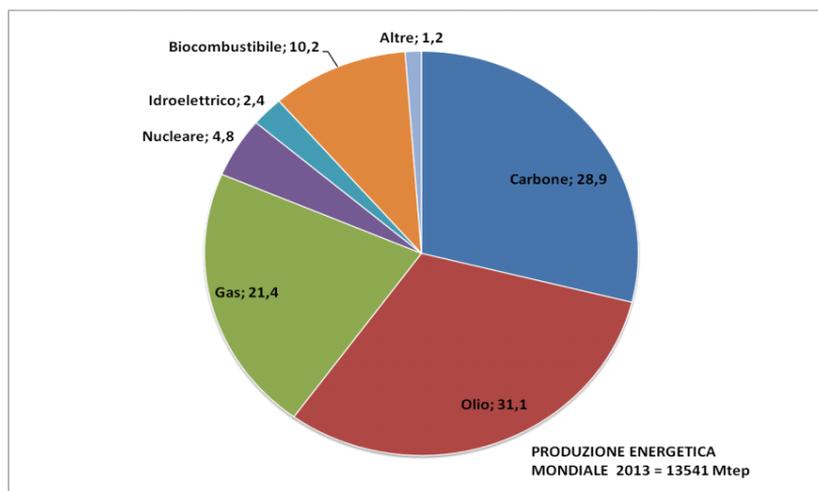


Figura 1.1. – Ripartizione per fonti della produzione mondiale d'energia nell'anno 2013 (Fonte dei dati: 2015 IEA Key World Energy Statistics)

E' possibile vedere come le fonti rinnovabili (idroelettrico, biocombustibili ed altre) incidano significativamente per il 13,8 % del totale. Il contributo delle nuove fonti solari è tutto contenuto nella fetta "altre" ed è pari all'1,2 % (l'eolico e del fotovoltaico).

1.1.1. La situazione italiana

Nel 2013, a livello nazionale, l'andamento della domanda di energia primaria ha confermato il suo trend negativo: il consumo interno lordo è, infatti, risultato pari a 172,99 Mtep, con una diminuzione dell' 1,9% rispetto al 2012 (Tabella 1.1.) [4]. Mentre, la produzione è stata pari a 43,8 Mtep, con una crescita del 16,7% determinata da un notevole incremento delle fonti

rinnovabili (+29,4%). Le fonti tradizionali hanno registrato un calo nella produzione di gas naturale del 10,1% e soprattutto dei combustibili solidi (-45%), a fronte di una leggera crescita nella produzione di petrolio di circa il 2%. In calo le importazioni (-8,6%), con l'energia elettrica in diminuzione del 2,4% e le fonti rinnovabili in crescita del 6,3%. Anche le esportazioni diminuiscono (-18,1%), con l'unica eccezione del gas naturale (+64%, ma a fronte di quantitativi marginali). Gli impieghi finali sono diminuiti dell'1%: da un consumo di 127,9 Mtep nel 2012 a 126,6 Mtep nel 2013. Il consumo finale cresce soltanto negli usi civili (+5,6%), in conseguenza principalmente del forte incremento delle fonti rinnovabili (+84,4%); anche in questo caso a fronte di ridotte quantità consumate. Di contro, tutti gli altri settori registrano consumi in calo: -6,7% per l'industria; -1,9% per i trasporti; -1,4% per l'agricoltura.

Variazione percentuale 2013/2012						
1. Produzione	-45,0%	-10,1%	1,9%	29,4%	-	16,7%
2. Importazione	-13,2%	-8,5%	-8,9%	6,3%	-2,4%	-8,6%
3. Esportazione	-26,7%	64,0%	-18,8%	-10,3%	-4,5%	18,1%
4. Variazione delle scorte	-	-	-	-	-	-
5. Consumo interno lordo (1+2-3-4)	-14,9%	-6,5%	-6,2%	27,2%	-2,2%	-1,9%
6. Consumi e perdite del settore energetico	-18,9%	-5,5%	-18,1%	85,7%	-2,6%	-4,2%
7. Trasformazioni in energia elettrica	-10,7%	-18,5%	-22,9%	19,6%	2,9%	-
8. Totali impieghi finali (5+6+7)	-27,6%	-0,1%	-4,2%	60,6%	-3,2%	-1,0%
- industria	-27,8%	-1,2%	-8,3%	30,8%	-4,4%	-6,7%
- trasporti	-	7,3%	-2,0%	-6,6%	0,1%	-1,9%
- usi civili	0,0%	0,3%	-4,4%	84,4%	-2,5%	5,6%
- agricoltura	-	0,0%	-1,0%	75,0%	-4,1%	-1,4%
- usi non energetici	-19,1%	-3,0%	-9,1%	-	-	-8,8%
- bunkeraggi	-	-	-17,9%	-	-	-17,9%

Tabella 1.1. - Bilancio energetico nazionale (fonte ministero dello sviluppo economico)

Nel 2013 tutte le fonti energetiche tradizionali hanno visto ridursi il loro contributo al soddisfacimento della domanda di energia rispetto all'anno precedente: la quota di petrolio è scesa dal 35,3% al 33,7%, quella di gas naturale dal 34,8% al 33,2%, quella dei combustibili solidi dal 9,4% al 8,2%; costante al 5,4% il

contributo dell'energia elettrica. La quota di fonti rinnovabili continua la sua crescita: da 15,1% nel 2012 al 19,6% nel 2013 (Figura 1.2.). La composizione percentuale della domanda per fonte conferma la specificità italiana, nel confronto con la media dei 28 paesi dell'Unione Europea, relativamente al maggior ricorso al gas naturale, all'import strutturale di elettricità, al ridotto contributo dei combustibili solidi e al mancato ricorso alla fonte nucleare [4].

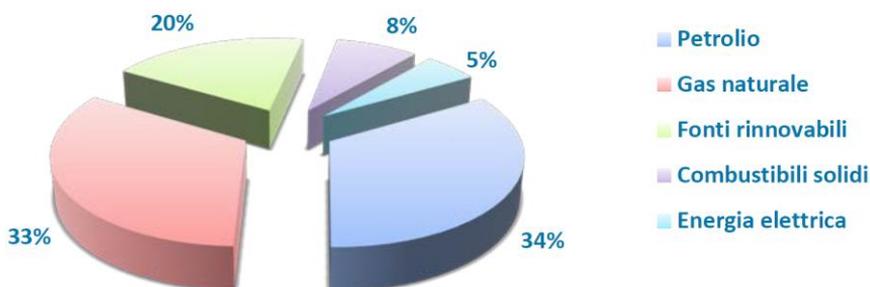


Figura 1.2. - Domanda energia primaria per fonte nell'anno 2013 (Fonte ENEA)

Le stime per il 2015 indicano che la fonte rinnovabile maggiormente utilizzata per la produzione di energia elettrica continua a essere quella idraulica (41% della generazione da FER), seguita da quella solare (21%), dalle bioenergie (biomasse solide, bioliquidi, biogas e frazione rinnovabile dei rifiuti: 18%), dalla fonte eolica (14%) e da quella geotermica (6%) (vedi tabella 1.2.) [5].

Per quanto riguarda invece il settore Termico, nel 2014 risultano consumati circa 9,9 Mtep di energia da FER per riscaldamento; in particolare, 9,0 Mtep sono stati consumati in modo diretto (attraverso caldaie, stufe, camini, pannelli solari, pompe di calore, impianti di sfruttamento del calore geotermico), mentre circa 1 Mtep di consumi è relativo al calore prodotto da attività

di trasformazione, principalmente impianti di cogenerazione e sistemi di teleriscaldamento alimentati da bioenergie (*calore derivato*) [5].

Fonte	2013	2014	2015 (a)
Idraulica	52,8	58,5	43,9
Eolica	14,9	15,2	14,9
Solare	21,6	22,3	22,9
Geotermica	5,7	5,9	6,2
Bioenergie (b)	17,1	18,7	18,9
Totale FER-E	112,0	120,7	106,8
CIL - Consumo Interno Lordo	330,0	321,8	325,6
FER/CIL	33,9%	37,5%	32,8%

(a) Stime preliminari basate su dati TERNA e GSE

(b) Biomasse solide, biogas, bioliquidi

Tabella 1.2. – Produzione energia elettrica da fonti rinnovabili in Italia - TWh (Fonte GSE 2015)

La fonte rinnovabile di gran lunga più importante per la produzione di energia termica è costituita dalle bioenergie (7,7 Mtep secondo le stime preliminari del 2015). È ancora piuttosto limitato, invece, lo sfruttamento della risorsa geotermica e di quella solare (complessivamente 0,1 Mtep - 0,2 Mtep), mentre è da sottolineare il contributo rilevante delle pompe di calore (2,6 Mtep sia nel 2014 che nel 2015).

Fonte	2013	2014	2015 (a)
Solare	0,2	0,2	0,2
Geotermica	0,1	0,1	0,1
Bioenergie (b)	7,8	7,0	7,7
Pompe di calore (c)	2,5	2,6	2,6
Totale FER-H	10,6	9,9	10,6

(a) Stime preliminari

(b) Biomasse solide, biogas, bioliquidi

(c) Alimentate da fonte aerotermica, geotermica o idrotermica. Si precisa che nel Bilancio Energetico Nazionale le PdC non sono considerate.

Tabella 1.3. – Energia termica da fonti rinnovabili in Italia - Mtep (Fonte GSE 2015)

1.2. FONTI RINNOVABILI ED ALTERNATIVE

Le fonti di energia rinnovabile sono identificate con quelle forme di energia generate da fonti che per loro caratteristica intrinseca si rigenerano o non sono "esauribili" nella scala dei tempi "umani" e, per estensione, il cui utilizzo non pregiudica le risorse naturali per le generazioni future. Sono dunque generalmente considerate "fonti di energia rinnovabile" il sole, il vento, il mare, il calore della Terra. Tali fonti di energia costituiscono un sottoinsieme delle energie alternative, che comprendono tutte le tipologie di produzione di energia che non utilizzano combustibili fossili (carbone, petrolio, gas naturale) [6].

Tra le energie rinnovabili, si indicano con il termine "biomassa" tutti i materiali di origine biologica, ovvero ogni sostanza che deriva direttamente o indirettamente dalla fotosintesi clorofilliana.

Associati al termine biomassa, sono ormai di utilizzo comune, nel settore delle energie rinnovabili, il termine *biocombustibile*, con il quale si intende generalmente "ogni sostanza organica diversa dal petrolio, dal gas naturale, dal carbone o dai loro derivati, utilizzabile come combustibile", e il termine *bioenergia*, che rappresenta la produzione di energia proveniente dall'uso delle biomasse [6].

Numerose sono le definizioni di "biomassa", a volte incomplete, a volte contraddittorie, per rendersi conto della complessità del settore, della sua polivalenza e del suo intreccio con numerosi altri comparti produttivi ed ambientali quali l'agricoltura, le foreste, l'aria, il territorio e così via.

Recentemente, alcune Direttive europee, recepite anche nella nostra legislazione (ad es. D.Lgs. 28/2011), definiscono le biomasse come: "la frazione biodegradabile dei prodotti, rifiuti e residui provenienti dall'agricoltura (comprendente sostanze vegetali ed

animali), dalla silvicoltura e dalle industrie connesse, comprese la pesca e l'acquacoltura, gli sfalci e le potature provenienti dal verde pubblico e privato, nonché la parte biodegradabile dei rifiuti industriali ed urbani"

Questa definizione risulta abbastanza ampia da includere le biomasse prodotte *ad hoc*, i sottoprodotti e i rifiuti che possono essere destinati ad uso energetico, ma che vanno chiaramente distinti tra loro per la specificità dei criteri di trattamento e degli eventuali incentivi da porre in essere per la loro valorizzazione. Anche la definizione esatta di rifiuto - come quella di biomassa - è stata ed è tuttora oggetto di discussione, in particolare a livello di legislazione italiana, e ancora più discussa è la rinnovabilità che, in linea di principio, non può essere associata all'intero insieme delle sostanze presenti nei rifiuti, si può parlare in questo caso di combustibili alternativi.

1.2.1. I biocombustibili

Il settore dei biocarburanti è parte integrante sia della politica energetica che di quella agricola, in quanto i biocarburanti vengono utilizzati in miscela con i carburanti fossili, di cui costituiscono i naturali sostituti, ma sono per lo più legati all'agricoltura, perché prodotti a partire da materie prime di origine vegetale e animale, o da residui e rifiuti delle produzioni vegetali o sottoprodotti di origine animale, così come da scarti e rifiuti dell'industria alimentare.

Con il termine "biocarburante" si intende un carburante liquido o gassoso per i trasporti ricavato dalla biomassa, quale frazione biodegradabile dei prodotti, dei rifiuti e dei residui di origine biologica provenienti dall'agricoltura (comprendente sostanze vegetali e animali), dalla silvicoltura e dalle industrie connesse, compresa la pesca e l'acquacoltura, nonché la parte biodegradabile dei rifiuti industriali e urbani. Questa definizione è stata introdotta a livello comunitario ed è presente

nei D.Lgs. 28/2011 e D.Lgs.55/2011. A questa definizione più generale se ne sono affiancate altre che cercano di classificare i biocarburanti in base alle materie prime e alle tecnologie impiegate per loro produzione [7-9].

Sebbene non esista una definizione puntuale di tale classificazione a livello normativo, con il termine *biocarburanti di I generazione* si intendono i biocarburanti provenienti da materie prime agricole, quali ad esempio i cereali e la canna da zucchero, che hanno anche una destinazione alimentare e presentano quindi il rischio concreto di una possibile competizione per l'uso del suolo agricolo. Rientrano in questa categoria tutti i biocarburanti tradizionali, la cui produzione e applicazioni sono ormai consolidati, quali il biodiesel, il bioetanolo e il bioETBE.

Con il termine *biocarburanti di II generazione*, invece, si intendono i biocarburanti prodotti a partire da materie prime che non sono in competizione per l'uso del terreno con il settore alimentare. Proprio per questa caratteristica, sono inclusi in questa categoria sia i biocarburanti prodotti da materie prime lignocellulosiche tramite tecnologie avanzate che quelli prodotti a partire da rifiuti o sottoprodotti (i.e. biogas).

Le biomasse residuali sono invece classificate in primarie, quando derivano direttamente dall'attività agricola o forestale, secondarie quando costituiscono il sottoprodotto dell'attività di trasformazione e terziarie quando derivano dal consumo finale, come nel caso dei rifiuti solidi urbani.

Trattandosi di residui, non esiste competizione con le produzioni agricole, eccezion fatta per quelli che sono utilizzati anche per l'alimentazione del bestiame, e, a seconda dei casi, si possono avere anche altri importanti vantaggi. Ad esempio, la raccolta dei residui forestali può contribuire a rendere più

sostenibile dal punto di vista economico ed ambientale la gestione dei boschi.

L'utilizzazione dei residui a scopo energetico non riguarda solo la produzione di biocarburanti, essendo in competizione con l'utilizzazione alternativa per la produzione di calore ed elettricità. Considerando che la bruciatura in campo dei residui delle coltivazioni è stata vietata per motivi ambientali, la loro raccolta funzionale all'utilizzazione energetica compensa parzialmente il costo della loro rimozione, anche se, soprattutto nel caso dei residui delle coltivazioni, a causa della bassa densità, il costo di raccolta e trasporto rimane comunque elevato.

Infine, il termine di *biocarburanti di III generazione* viene usato per indicare quelli derivati dallo sfruttamento di alghe unicellulari che utilizzano la luce solare per la fotosintesi [10].

1.2.2. La filiera del biogas

Il biogas è ottenuto dalla digestione anaerobica della biomassa, utilizzato nel settore rurale ed industriale dal 1958. Esso si distingue dagli altri biocombustibili sia perché la sua composizione chimica gli conferisce un potere calorifico competitivo, sia perché il suo processo di produzione possiede un ruolo importante nella gestione dei rifiuti organici e nella produzione di fertilizzanti e acqua da irrigazione. Inoltre, il biogas non presenta limitazioni geografiche, non necessita di una tecnologia sofisticata per la sua produzione e non è monopolistica. L'energia del biogas deriva dal metano costituente. Poiché il potere calorifico del metano è 37.78 MJ/m^3 e poiché il biogas è costituito mediamente per il 55vol% da metano, il potere calorifico del biogas è mediamente 21 MJ/m^3 [11,12].

Il processo di digestione anaerobica da cui si produce il biogas, avviene in fasi distinte, ma interdipendenti tra di loro, ad ognuna delle quali sono associati diversi gruppi di microrganismi. Le reazioni biologiche avvengono all'interno di appositi reattori anaerobici (digestori), dove sono ricreate le condizioni ottimali per la buona riuscita dell'intero processo. Alla fine del processo si ottiene, oltre al biogas, un residuo (digestato) ancora ricco di sostanza organica, che viene in genere riutilizzato come fertilizzante mediante spandimento sui terreni agricoli. Le matrici impiegate per la produzione di biogas (substrati) sono biomasse ricche in sostanza organica facilmente degradabile (carboidrati, grassi, proteine). Tradizionalmente, i principali substrati utilizzati per la produzione di biogas sono stati gli effluenti zootecnici, ma oggi l'impiego di altre biomasse (spesso anche in co-digestione con liquami e letame) con una maggiore densità energetica, quali colture dedicate, residui colturali e scarti agro-alimentari, consente di aumentare la produzione energetica e l'efficienza complessiva degli impianti. Le principali biomasse di provenienza agricola ed agro-industriale utilizzate negli impianti di DA sono:

- Effluenti zootecnici: sono principalmente impiegati gli effluenti di bovini (liquame/letame) e i liquami suini.
- Residui colturali: si tratta di residui provenienti dai raccolti agricoli quali foraggi, frutta e vegetali di scarsa qualità, percolati da silos e paglia che possono essere addizionati come co-substrati alle deiezioni animali.
- Colture dedicate: ovvero piante specificatamente coltivate per l'avvio alla digestione anaerobica per la produzione di biogas.
- Scarti/sottoprodotti: reflui dell'industria agro-alimentare. Alcuni esempi sono il siero di latte dell'industria casearia, i reflui liquidi dell'industria di lavorazione della frutta, gli scarti

organici di macellazione dell'industria di lavorazione delle carni, le acque di vegetazione delle olive.

La resa energetica dei diversi substrati è strettamente legata alla quantità e alla qualità della sostanza organica in essi contenuta, che determinano la resa specifica di conversione in biogas e il suo contenuto in metano.

In generale il biogas è composto da metano (55-65%), anidride carbonica (35-45%), azoto (0-3%), idrogeno (0-1%) e acido solfidrico (0-1%) (tabella 1.4).

Poiché il gas naturale è per il 90-95% costituito da metano, mentre nel biogas il metano è solo il 55-65%, è possibile definire quest'ultimo come "gas naturale di bassa qualità. Tuttavia, il contenuto di metano nel biogas è sufficiente a garantire un potere calorifico pari a 5.0-7.5 kWh/m³. Grazie al suo potere calorifico relativamente elevato, il biogas risulta essere un interessante biocombustibile. La tabella seguente riporta alcune proprietà di combustione del biogas.

Composto	Formula	%vol.
Metano	CH ₄	55-65
Anidride carbonica	CO ₂	35-45
Acido solfidrico	H ₂ S	0-1
Azoto	N ₂	0-3
Idrogeno	H ₂	0-1
Ossigeno	O ₂	0-2
Ammoniaca	NH ₄	0-1

Tabella 1.4. - Composizione tipo del biogas

Il biogas può essere prodotto in ambito decentrato, vicino ai centri di produzione delle biomasse, riducendo i costi di trasporto delle stesse e permettendo nel contempo di realizzare

in loco il riciclo del 100% dei nutrienti ed un sensibile incremento della restituzione di sostanza organica ai terreni agricoli utilizzati per le colture energetiche.

Gli impianti a biogas possono essere anche di piccole dimensioni e realizzati con investimenti alla portata dell'imprenditoria agricola italiana, senza dover dipendere necessariamente da un'industria di trasformazione, contribuendo ad un sensibile e duraturo sviluppo delle aree rurali.

Nella tabella seguente sono riportate le rese di biogas per le principali classi di biomassa utilizzate attualmente per la digestione anaerobica.

Classe	Tipo	Resa (m³ biogas/ton SV)
Reflui zootecnici	Liquami bovini	200-500
	Liquami suini	300-700
Colture energetiche	mais	450-700
	Segale	550-680

Tabella 1.5. – Resa di biogas per diverse matrici di origine agricola. La resa è espressa in volume di biogas per quantità di solidi volatili presenti nella matrice (m³/ton).

1.3. PRODOTTI DI SCARTO ATTIVITÀ INDUSTRIALI

Le politiche per la “crescita sostenibile” e l'utilizzo efficiente delle risorse rappresentano chiaramente un'opportunità per la chimica sia come scienza, sia come industria, in quanto portatrici di soluzioni ai problemi, in particolare in merito alla sicurezza dei prodotti e al contenimento dell'impatto ambientale.

In tale scenario, si inquadra la possibilità di utilizzare materiali di scarto/rifiuti delle attività industriale, quale combustibile alternativo per creare nuove opportunità per le stesse aziende. Questa possibilità si aggiunge all'ormai consolidato ruolo della chimica nella produzione dei biocarburanti.

Il recupero ed il riciclo dei rifiuti è, quindi, un'importante azione ambientale i cui effetti non si limitano alla gestione degli stessi, bensì, contribuisce in maniera sostanziale all'eco-efficienza generale del sistema produttivo di un'attività industriale, determinandone significativi risparmi in termini energetici e di emissioni. In tale scenario, accanto al recupero di rottami metallici, sono comparsi o si sono consolidati nuovi attori nel settore cartario, delle materie plastiche, del legno, degli oli, delle batterie.

La raccolta delle materie seconde, nonostante la non omogeneità dei dati disponibili, ha conosciuto un forte sviluppo. Gli incrementi più eclatanti sono legati a settori che hanno visto affermarsi l'industria del riciclo (è il caso, in particolare, della rigenerazione delle basi lubrificanti) [13].

La raccolta degli oli usati nell'ultimo decennio ha mostrato un andamento in controtendenza (Figura 1.3.) rispetto a quello del mercato dei lubrificanti, perché nonostante il calo delle quantità immesse l'organizzazione della raccolta è andata man mano migliorando consentendo così di raccogliere volumi sempre maggiori. Il livello di efficienza, nel 2012 a quota 44,9%, è molto prossimo al valore massimo, stimato pari al 46% dell'olio immesso al consumo (Figura 1.4.). Il volume raccolto nel 2012 è di 177mila t rispetto al raccoglibile di 182mila (394x0,46) e ciò attesta il livello di efficienza della raccolta. L'eccezionalità del dato relativo al 2009 è dovuta al fatto che le aziende, a seguito della crisi economica, attingevano dalle scorte e non

acquistavano il prodotto sul mercato: l'olio veniva conferito senza che le vendite seguissero lo stesso trend [14,15].

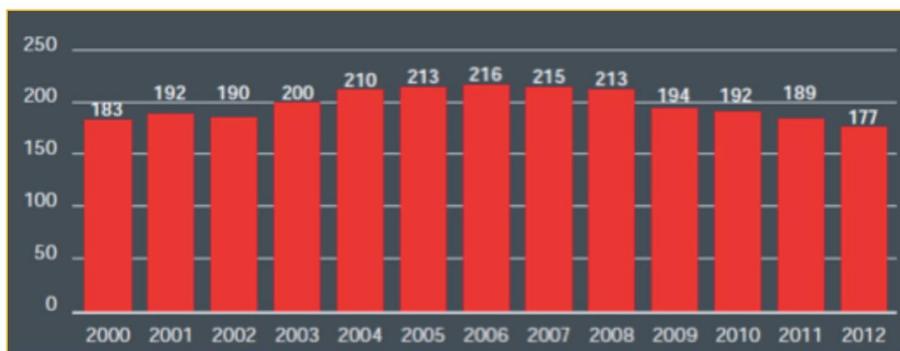


Figura 1.3. - Raccolta degli olii usati - kt - (fonte COOU)

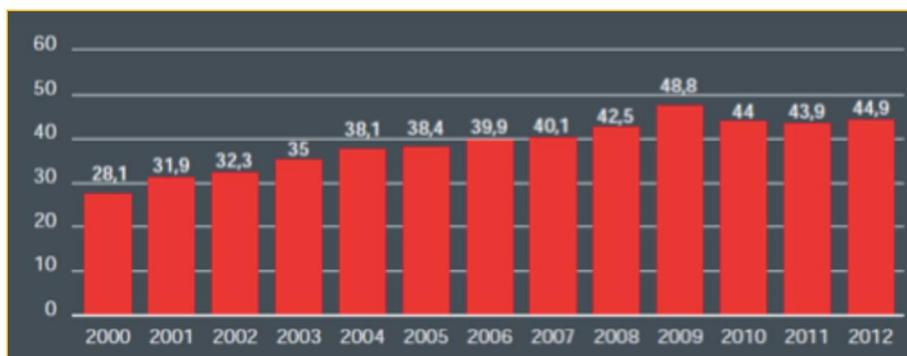


Figura 1.4. - Quota della raccolta degli olii usati in rapporto al mercato dei lubrificanti - % - (fonte CIOOU)

1.3.1. Trattamento olio esausto

La normativa europea ed italiana inserisce gli oli minerali usati nell'elenco dei rifiuti pericolosi, intendendo per tali: gli oli lubrificanti usati, le miscele oleose, i residui oleosi di cisterna, i miscugli di acqua e olio e le emulsioni.

L'olio minerale usato è il risultato dell'impiego di olio lubrificante a base minerale o sintetica. Si stima che il 47% dell'olio lubrificante venga utilizzato nell'autotrazione e in

agricoltura, il 46% nell'industria ed il restante 7% in marina ed aviazione.

Il decreto legislativo n° 22 del 1997 stabilisce che gli oli minerali usati sono rifiuti recuperabili, mentre il decreto legislativo n° 95 del 1992 ed il decreto del Ministero Industria n° 392 del 1996 fissano le modalità ed i limiti di specifica per il recupero attraverso la rigenerazione e la combustione, nonché incentivano la ricerca di nuove forme di riutilizzo a minor impatto ambientale ed a maggior recupero energetico, ossia “la migliore tecnologia disponibile”.

Dopo essere stati conferiti al Consorzio Olii Usati, gli stessi possono essere sottoposti a diversi processi, quali: i) la rigenerazione, ii) la combustione o iii) la termodistruzione [16].

Con la rigenerazione, finalizzata all'eliminazione dei residui carboniosi e degli ossidi metallici, gli oli usati diventano materia prima per la produzione di nuovi oli lubrificanti che presentano caratteristiche identiche a quelle dei lubrificanti ottenuti dalla raffinazione del greggio.

Il processo di rigenerazione consente di ottenere gasolio, combustibili, additivi per bitumi e zolfo. La rigenerazione ha un alto rendimento: da 100 kg di olio usato si possono ottenere circa 65 kg di olio base rigenerato e 20/25 kg di gasolio e bitume, consentendo così un risparmio significativo. Si stima, infatti, che circa il 25% del mercato delle basi lubrificanti in Italia è costituito da basi rigenerate.

L'olio che, sottoposto ad analisi, non sia classificato come olio rigenerabile, può essere utilizzato per produrre energia, come combustibile; in sostituzione soprattutto di carbone e coke prevalentemente attraverso processi di combustione. Nel caso in cui, invece, l'olio usato sia inquinato da concentrazioni elevate di composti difficili da abbattere, *i.e.* PCB (policlorobifenili) e cloro, deve essere definitivamente eliminato in impianti di

termodistruzione, riducendo così il possibile effetto nocivo che si potrebbe avere nei confronti dell'ambiente.

1.4. RIFERIMENTI

- [1] <http://newsroom.unfccc.int/unfccc-newsroom/finalecop21>
- [2] <http://www.comitatoscientifico.org/temi%20CG/clima/datiglobali.htm>
- [3] IEA (International Energy Agency), *Rapporto Energia* (2015)
- [4] ENEA, *Rapporto Annuale efficienza energetica* (2015)
- [5] Ministero dello sviluppo economico, *La situazione energetica nazionale* (2015)
- [6] Tavolo di Filiera per le bioenergie, *Stato dell'arte della bioenergia in Italia* (2012)
- [7] Kraxner F., Leduc S., Aoki k., Kindermann G., Obersteiner M., *First International Workshop on Biomass & Carbon Capture and Storage* (2010)
- [8] IEA, *Energy Technology Perspectives* (2010)
- [9] Bauen A., Berndes G., Junginger M., Londo M., Vuille F., *IEA Bioenergy* (2009)
- [10] US Department of Energy, *National Algal Biofuels Technology Roadmap* (2014)
- [11] M. Balat, H. Balat, "Biogas as a Renewable Energy Source a Review", *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects* **31**, 1280 (2009)
- [12]. M. Ošljaj, B. Muršec, "Biogas as a Renewable Energy Source", *Tehnicki Vjesnik* **17**, 109 (2010)
- [13] Stefania Maggi, L'eco-innovazione nelle basi lubrificanti rigenerate, *Energia, Ambiente e Innovazione* **5**, 68-72 (2013)
- [14] COOU, *Rapporto Sostenibilità* (2012)
- [15] Ecological and Energetic Assessment of Re-refining Used Oils to Base Oils, ifeu GmbH (2005)
- [16] <http://gestione-rifiuti.it/smaltimento-oli-usati>

CAPITOLO 2.

GAS DI SINTESI: PROCESSI DI PRODUZIONE

L'analisi dello scenario energetico descritto nel capitolo precedente, ha evidenziato l'importante ruolo ricoperto dalle fonti rinnovabili (i.e. biomassa e biogas), ma più in generale mette l'accento sulla necessità di diversificare l'utilizzo delle fonti energetiche.

Allo stato attuale, la trasformazione termo-chimica di composti e materiali organici avviene principalmente per combustione. In tal modo, oltre ad ottenere gas di combustione CO_2 , si ottengono anche CO e H_2 (gas di sintesi); dove la concentrazione di idrogeno aumenta se la combustione viene attuata in carenza di ossigeno. Proprio l'utilizzo dell'idrogeno negli ultimi anni ha preso piede nell'economia della produzione di energia e nei trasporti ma è ancora molto lontana dalla capillarità dell'uso di carburanti fossili che dovrebbe sostituire.

Pensare all'idrogeno come una fonte di energia in realtà non è completamente esatto, infatti, è considerato più come un vettore energetico ossia uno di quei composti in grado di veicolare l'energia da una forma all'altra; si presta pertanto ad essere un utile anello di congiunzione tra l'utilizzo di fonti "alternative" di carbonio e la produzione di energia.

Attualmente nel mondo vengono prodotti ogni anno circa 500 miliardi di Nm^3 di idrogeno. pari a 44,9 milioni di tonnellate di H_2 [1]. Il recente aumento della credibilità di un'economia all'idrogeno ha portato a dei progressi tecnologici che permettono la sua produzione in maniera controllata per esempio a partire dal metano ma, chiaramente, la meta di modalità di produzione si raggiungerà quando si sarà in grado

di produrre idrogeno a partire da fonti rinnovabili ed alternative.

Le tecnologie per la preparazione di gas di sintesi e di idrogeno vengono distinte in due grandi categorie: gassificazione e reforming. Questa terminologia non è del tutto priva di ambiguità. Il termine gassificazione è utilizzato in genere per descrivere i processi di conversione delle cariche formate da solidi o liquidi pesanti, mentre con il termine reforming si indica la conversione degli idrocarburi gassosi o liquidi leggeri [1].

2.1. REFORMING DI METANO

Esistono fondamentalmente tre processi per la produzione di syngas a partire da metano: Steam Reforming; Partial Oxidation e Autothermal Reforming. Qui di seguito sono riportate le principali caratteristiche di tali processi, nonché le principali limitazioni che inibiscono la riproducibilità di tali processi nell'ambito della produzione di idrogeno decentralizzata.

2.1.1. Steam reforming (SR)

Lo steam reforming rappresenta il principale processo di formazione di syngas a partire da metano [2-7]. Il processo prevede la formazione di idrogeno a partire da vapore e metano, secondo le reazioni di seguito riportate:



Il processo complessivamente è endotermico e avviene con un aumento del numero di moli; lo studio della termodinamica mostra, quindi, che la produzione di idrogeno è favorita alle alte temperature (T), basse pressioni (P), alti rapporti di steam/metano (S/C).

La necessità di addurre calore al reattore ad alte temperature, al fine di compensare l'endotermicità del processo, impone l'utilizzo di reattori scambiatori; il metano e il vapore vengono alimentati al fascio tubiero immerso in una camera ove sono presenti dei bruciatori posizionati in equicorrente rispetto alla corrente alimentata. Proprio per come sono realizzati i reattori, il processo di Steam Reforming non può essere condotto a temperature superiori agli 800 °C.

Per favorire la reazione 2.1 rispetto alla 2.3, si utilizza un catalizzatore al nichel; al fine di evitare il problema della sinterizzazione del metallo, favorito dalle alte temperature, che porta alla disattivazione del catalizzatore, il nichel viene distribuito su un opportuno supporto.

Lo steam reforming, consente di ottenere rese più alte in gas di sintesi rispetto agli altri processi, essendo l'adduzione di calore effettuata dall'esterno del reattore.

2.1.2. Ossidazione parziale (POX)

Il processo di ossidazione parziale è attuato facendo reagire idrocarburi pesanti con ossigeno o aria. Questo processo si svolge operando ad una temperatura più alta rispetto allo Steam Reforming (circa 1300 -1500 °C) ma l'efficienza è più bassa [8-13].



Strutturalmente il POX è molto simile ad un reformer: il calore necessario alla reazione è fornito dalla combustione del carburante in ingresso senza l'apporto di combustibile esterno o catalizzatori. L'efficienza complessiva del processo (50%) è minore di quella ottenuta dalla tecnologia SMR (65%-75%) ed è necessario ossigeno puro. L'ossigeno utilizzato nella reazione, infatti, è quello contenuto nell'atmosfera per cui mescolato con una grande quantità di azoto e con l'ossidazione parziale si

ottiene un flusso di idrogeno impuro fortemente contaminato dall'azoto.

Attualmente solo due compagnie, la Texaco e la Shell, hanno la disponibilità, a livello commerciale, di questa tecnologia di conversione. I vantaggi del POX sono legati alla maggiore flessibilità nella carica alimentabile all'impianto, che può essere costituita anche da idrocarburi di basso costo. Nonostante ciò i costi per la produzione di idrogeno tramite combustibili pesanti sono sensibilmente più alti, per stesse quantità di materia impiegata, di quelli relativi all'utilizzo di gas di cokeria. Questo è dovuto alla necessità di sostenere il trattamento e la rimozione delle impurità derivanti dal processo.

2.1.3. Reforming autotermico (ATR)

La possibile realizzazione di impianti di idrogeno decentralizzati e la maggiore efficienza "dell'internal heating" hanno indotto allo sviluppo dell'Autothermal Reforming (ATR) [56-69]. Esso rappresenta un vantaggioso processo, dato dalla combinazione dello Steam Reforming catalitico e della Partial Oxidation.

L'alimentazione è, infatti, costituita da H_2O , O_2 e CH_4 , in rapporti tali da far sì che il processo si autosostenga termicamente e non si abbia formazione di nerofumo. In questo processo, l'energia richiesta dalle reazioni di reforming viene fornita dalle reazioni di ossidazione del metano. Diversi autori hanno mostrato che l'aggiunta dell'acqua alla miscela di parziale ossidazione comporta sia un aumento della resa in idrogeno che un abbassamento delle temperature del letto catalitico [14-18]. Ciò si traduce, a parità di moli di idrogeno da produrre, in una maggiore compattezza del reattore e in una minore disattivazione termica del catalizzatore rispetto al processo di parziale ossidazione. Per questi motivi, l'aggiunta

dell'acqua alla miscela di parziale ossidazione rende il processo possibile nell'ambito della produzione di idrogeno decentralizzata.

2.2. GASSIFICAZIONE

La gassificazione è un processo chimico che permette di convertire materiale ricco in carbonio o le biomasse, in monossido di carbonio, idrogeno e altri composti gassosi, per mezzo di un'ossidazione parziale condotta sotto l'azione del calore.

Al contrario della combustione, nella quale l'ossidazione viene condotta con un eccesso di comburente rispetto al valore stechiometrico, la gassificazione viene condotta con quantitativi di agente ossidante (aria, aria arricchita con ossigeno o ossigeno puro) inferiore a quello stechiometrico (vedi figura 2.1.).

I prodotti derivati della gassificazione dei rifiuti sono costituiti essenzialmente da:

- una corrente gassosa (gas derivato o syngas), costituente il prodotto principale, che può contenere frazioni condensabili ("tar") a temperatura ambiente;
- un residuo solido costituito dagli inerti e dalla frazione organica non convertita (char) [19,20].

Rispetto allo steam reforming il processo di gassificazione risulta più complesso e i costi di realizzazione dell'idrogeno più elevati. Tuttavia, è molto usato in Cina e in Sud Africa, dove il metano scarseggia mentre c'è una notevole disponibilità di carbone.

Nel processo di gassificazione il calore necessario al processo viene fornito, totalmente o parzialmente, dalle reazioni di ossidazione parziale che riducono le esigenze di apporti di calore dall'esterno.

La temperatura e la sua distribuzione all'interno del reattore influenzano le caratteristiche del gas ottenuto e la ripartizione percentuale fra i vari prodotti ottenibili.

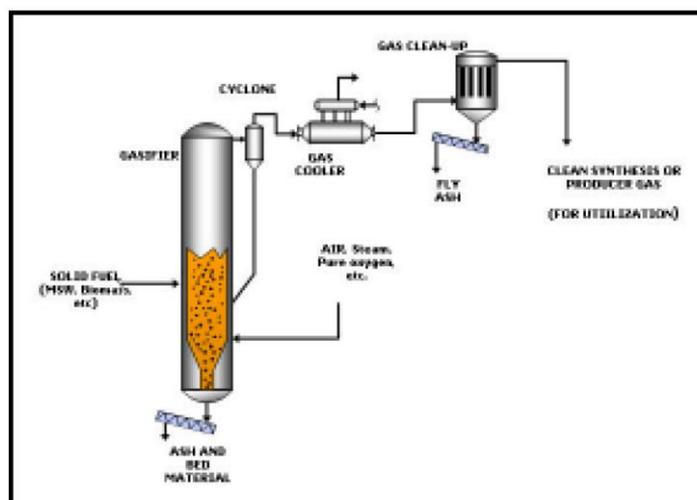


Figura 2.1. – Schema di un impianto di gassificazione

Anche se il processo può essere condotto in un ampio campo di temperature, di norma la formazione del gas ha luogo a temperature dell'ordine dei 750 °C o superiori. La temperatura operativa risulta di norma compresa fra 800 - 1100 °C nella gassificazione con aria e tra 1000 - 1400 °C in caso di impiego di ossigeno. Ci sono tre modi principali per condurre un processo di gassificazione [21]:

- in ossidazione parziale con aria;
- in ossidazione parziale con ossigeno;
- in gassificazione con vapore.

L'ossidazione parziale con aria produce un gas che è diluito dall'azoto atmosferico (fino a valori del 60 %) ed ha un potere calorifico che varia nell'intervallo 4 - 8 MJ/Nm³. L'ossidazione parziale con ossigeno produce un syngas libero da azoto e

quindi con un più alto potere calorifico (tra 8 e 14 MJ/Nm³). Se da un lato l'impiego di ossigeno puro ha come conseguenza portate inferiori di gas, con migliori poteri calorifici, minore tenore di tar (in questo caso si raggiungono temperature tali da consentire la decomposizione anche dei composti organici più resistenti, si completa così il passaggio in fase gassosa di tutta, o quasi tutta, la frazione combustibile senza elementi in fase liquido/vapore e cioè senza catrame - "tar") e produzione di ceneri vetrose, di agevole e sicuro smaltimento, dall'altro lato necessita di costi aggiuntivi per il suo approvvigionamento e può dare luogo a problematiche di digestione supplementari, legate a questioni di sicurezza dell'impianto. La gassificazione con vapore produce un gas libero da azoto che ha tipicamente un potere calorifico che varia nell'intervallo 14 - 20 MJ/Nm³. Il processo in questo caso non prevede reazioni di ossidazione esotermiche e necessita pertanto di una sorgente esterna che fornisca il calore necessario alle reazioni endotermiche di gassificazione. Nella maggior parte dei casi il gas prodotto dalla gassificazione contiene composti condensabili e particelle solide, che debbono essere rimosse prima del suo successivo impiego come vettore energetico. Il contenuto di tali composti dipende, oltre che dal rifiuto, soprattutto dalle condizioni operative di gassificazione. Il processo di gassificazione consta di una combinazione di complicate reazioni riassunte da quanto riportato in Tabella 2.1.

I parametri che influenzano le reazioni e la distribuzione dei prodotti

comprendono:

- range dimensionale delle particelle;
- contenuto di umidità;
- modalità di contatto gas-solido;
- pressione;

- velocità di riscaldamento;
- temperatura e profilo di temperatura;
- tempo di residenza.

L'attenzione verso la gassificazione è oggi dovuta ad una serie di vantaggi, sostanzialmente legati alla possibilità di combinare il tipo di rifiuto combustibile, l'agente gassificante, le condizioni di esercizio e le caratteristiche dello specifico reattore, per ottenere un gas che può essere impiegato in differenti applicazioni finali [19,22].

Chemical Reaction	Name	Thermodynamic condition
<i>Solid - Gas Reactions</i>		
$C + 2O_2 \rightarrow CO$	Partial combustion	Exothermic
$C + O_2 \rightarrow CO_2$	Combustion	Exothermic
$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	Hydrogasification	Exothermic
$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	Water - gas	Endothermic
$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	Boudouard	Endothermic
<i>Gas - Gas Reactions</i>		
$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	Shift	Exothermic
$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	Reforming	Exothermic

Tabella 2.1. – Reazioni chimiche coinvolte nel processo di gassificazione

Attualmente i migliori risultati nell'applicazione del processo di gassificazione sono stati ottenuti su rifiuti aventi caratteristiche piuttosto omogenee. In particolare la maggior parte degli impianti esistenti, a livello nazionale e internazionale, sono alimentati a biomassa, che rispetto ai RSU presentano una composizione certamente più omogenea, rendendo il processo più semplice dal punto di vista operativo.

Esistono varie tipologie di gassificazione in funzione della configurazione reattoristica utilizzata (i.e. gassificazione a flusso discendente e gassificazione a letto fisso e fluido) [19,23-25].

2.2.1. Gassificatore a flusso discendente

In tale processo il flusso opportunamente dosato di materia viene introdotto verticalmente dalla parte superiore del reattore verso il basso e qui gassificato in meno di un secondo. La temperatura di reazione di circa 1400 °C viene raggiunta con l'introduzione forzata di ossigeno puro. Questa si chiama ossidazione parziale, che corrisponde a una combustione incompleta.

La temperatura è, tra i processi di gassificazione, una delle più elevate e comporta perciò a una perdita di calore percepibile, che però può essere recuperato attraverso scambiatori di calore. In alternativa si può usare il querching chimico ossia un raffreddamento rapido. In questo processo, un'altra materia finemente tritata viene soffiata nella corrente del gas rovente. La reazione endotermica in gas di sintesi provoca un raffreddamento rispetto ai normali valori di temperatura idonei ai gassificatori. Relativamente alla biomassa si procede in un primo tempo attraverso un reattore separato (a circa 450 °C) dove viene suddivisa in gas di pirolisi e materiale solido di pirolisi. Il gas, insieme all'ossigeno, viene iniettato nel reattore. In seguito, la temperatura di fiamma pari a 1400 °C viene raffreddata soffiando dentro al reattore la materia solida di pirolisi finemente tritata.

Il vantaggio di questo procedimento è che il gas di sintesi è privo di catrame e inoltre la percentuale di metano prodotta è molto bassa.

La gassificazione a iniezione è un buon sistema per produrre idrogeno ma a causa della sua alta temperatura processuale si

tratta di un procedimento adatto solamente all'impiego di biomassa secca.

2.2.2. Gassificatori a letto fisso

Trattasi di tecnologia estremamente vecchie. Un tipo di gassificatore a letto fisso è il gassificatore a legna che mira all'utilizzo dei gas che si sprigionano nella gassificazione. Per la produzione di idrogeno, i piccoli gassificatori a letto fisso non hanno alcun futuro; ciò a causa dei problemi legati alla formazione eccessiva di catrame, la bassa efficienza, alla difficile regolabilità e alla gestione problematica dei parametri della materia prima.

2.2.3. Gassificatori a letto fluido

Rappresentano una tecnica impiegata da decenni negli impianti a carbone. Il nome deriva dal fatto che l'aria viene immessa attraverso uno stato di sabbia che viene messo in moto viscoso. Il carbone, insieme a sostanze aggiuntive che legano lo zolfo, viene introdotto nel fluido rovente. Le temperature vengono scelte in modo tale che le ceneri non si fondono e quindi possano essere facilmente separate dalla sabbia.

Questo procedimento è particolarmente idoneo per la produzione di gas di sintesi poiché porta a una distribuzione di temperatura molto omogenea all'interno del reattore consentendo dunque una più agevole gestione del processo stesso.

Le sostanze da introdurre possono essere carbone, oli pesanti, biomassa oppure immondizia. Tali impianti producono un gas di sintesi ottimizzato per la combustione in motori, turbine o per la produzione di vapore. Questa tipologia di impianti non sono ancora ottimizzati per la produzione di idrogeno ma ne hanno le capacità basilari per produrne di puro.

Le principali reazioni che avvengono in contemporanea nello steam-reactor sono:



Le prime due equazioni sono le principali della prima fase di reazione e sono considerate endotermiche (reazioni nelle quali il sistema acquista calore dall'ambiente), perciò, dall'esterno deve essere introdotto calore oppure fornita energia attraverso una ossidazione parziale. Al fine di ottimizzare la produzione di idrogeno si dovrà cercare di sostenere le reazioni da 2.4 a 2.6 e la 2.10 mentre si dovrà tentare di sopprimere le reazioni 2.9 e 2.11 il tutto basandosi sull'utilizzo dei mezzi catalitici che ne permettono la gestione.

2.3. RIFERIMENTI

- [1] A.V. Bridgwater- Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass- *Chemical engineering journal* **91** (2003)
- [2] A. Heinzl, B. Vogel, P. Hubner: Reforming of natural gas-hydrogen generation for small scale stationary fuel cell systems; *Journal of Power Sources* **105**, 202-207 (2002)
- [3] I. I. Bobrova, N. N. Bobrov, V. V. Chesnokov, and V. N. Parmon: Catalytic Steam Reforming of Methane: New Data on the Contribution of Homogeneous Radical Reactions in

- the Gas Phase: II. A Ruthenium Catalyst; *Kinetics and Catalysis*, **42**, 805–812 (2001)
- [4] Vasant R. Choudhary, Subhabrata Banerjee, Amarjeet M. Rajput: Hydrogen from stepwise steam reforming of methane over Ni/ZrO₂: factors affecting catalytic methane decomposition and gasification by steam of carbon formed on the catalyst; *Applied Catalysis A: General* **234**, 259–270 (2002)
- [5] Katsuki Kusakabe,, Ken-Ichiro Sotowa: Methane steam reforming over Ce–ZrO₂- supported noble metal catalysts at low temperature; *Fuel Processing Technology* **86**, 319– 326 (2004)
- [6] D.L. Trimm: Catalysts for the control of coking during steam reforming; *Catalysis Today* **49**, 3-10 (1999)
- [7] Yasuyuki Matsumura., Toshie Nakamori: Steam reforming of methane over nickel catalysts at low reaction temperature; *Applied Catalysis A: General* **258**, 107–114 (2004)
- [8] Bizzi M., Saracco G., Schwiedernoch R., Deutschmann O. Modeling the Partial Oxidation of Methane in a Fixed Bed with Detailed Chemistry. *AIChE Journal* **50**, 1289-1299 (2004)
- [9] L.V. Mattos , E.R. de Oliveira , P.D. Resende , F.B. Noronha , F.B. Passos: Partial oxidation of methane on Pt/Ce–ZrO₂ catalysts; *Catalysis Today* **77**, 245–256 (2002)
- [10] L.V. Mattos , E. Rodino , D.E. Resasco,, F.B. Passos , F.B. Noronha: Partial oxidation and CO₂ reforming of methane on Pt/Al₂O₃, Pt/ZrO₂, and Pt/Ce–ZrO₂ catalysts; *Fuel Processing Technology* **83**, 147– 161(2003)
- [11] M.E.S. Hegarty*, A.M. O'Connor, J.R.H. Ross: Syngas production from natural gas using ZrO₂-supported metals; *Catalysis Today* **42**, 225-232 (1998)
- [12] Satoshi Fukada., Nobuhiko Nakamura, Jungo Monden: Effects of temperature, oxygento- methane molar ratio and

- super*cial gas velocity on partial oxidation of methane for hydrogen production; *International Journal of Hydrogen Energy* **29**, 619– 625 (2004)
- [13] F.B. Noronha, A. Shamsi, C. Taylor, E.C. Fendley, S. Stagg-Williams, and D.E. Resasco: Catalytic performance of Pt-ZrO₂ and Pt-Ce-ZrO₂ catalysts on CO₂ reforming of CH₄ coupled with steam reforming or under high pressure; *Catalysis Letters*, **90**, 1-2 (2003)
- [14] Bijan F. Hagh.:Stoichiometric analysis of autothermal fuel processing; *Journal of Power Sources* **130**, 85–94 (2004)
- [15] Dias J.A.C., Assaf J.M. The advantages of air addition on the methane steam reforming over Ni/Al₂O₃. *J. Power Sources*. **137**, 264-268 (2004)
- [16] Tatsuya Takeguchi., Shin-Nosuke Furukawa, Masashi Inoue, Koichi Eguchi: “Autothermal reforming of methane over Ni catalysts supported over CaO–CeO₂–ZrO₂ solid solution”; *Applied Catalysis A: General* **240**, 223–233 (2003)
- [17] S. Ayabe , H. Omotoa, T. Utaka , R. Kikuchi , K. Sasaki , Y. Teraoka, K. Eguchi: Catalytic autothermal reforming of methane and propane over supported metal catalysts, *Applied Catalysis A: General* **241**, 261–269 (2003)
- [18] Katsuomi Takehira.,Tetsuya Shishido, Peng Wang, Tokuhisa Kosaka, and Ken Takaki: Autothermal reforming of CH₄ over supported Ni catalysts prepare from Mg–Al hydrotalcite-like anionic clay *Journal of Catalysis* **221**, 43–54 (2004)
- [19] Antonio Molino, Simeone Chianese, Dino Musmarra, Biomass conversion technology: the state of the art overview, *Journal of Energy Chemistry*, **25**, 10-25 (2016)
- [20] Babou L.P.L.M., Biomass tar recycling and destruction in a CFB gasifier, *Fuel* **84**, 577–581 (2005)

- [21] Bebar L., Stehlik P., Havlen L., Oral J., Analysis of using gasification and incineration for thermal processing of wastes, *Applied Thermal Engineering*, **25**, 1045-1055 (2005)
- [22] Belgiorno V., De Feo G., Della Rocca C., Napoli R.M.A., Energy from gasification of solid wastes, *Waste Management* **23**, 1-15 (2003)
- [23] Bridgwater A.V., The technical and economic feasibility of biomass gasification for power generation *Fuel*, **74**, 631-653 (2005)
- [24] Caputo A.C., Palumbo M., Pelagagge P.M., Scacchia F.: Economics of biomass energy utilization in combustion and gasification plants: effects of logistic variables. *Biomass and Bioenergy*, **28**, 35- 51 (2005)

CAPITOLO 3.

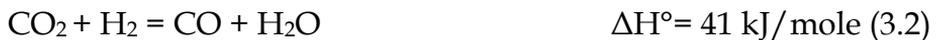
REFORMING DEL BIOGAS

Il biogas è una miscela gassosa dalla composizione piuttosto variabile in funzione delle caratteristiche chimico-fisiche della biomassa utilizzata per la sua produzione (vedi tabella 3.1) [1]. Tuttavia i principali composti possono essere identificati con le specie metano (CH₄) e anidride carbonica (CO₂), sebbene in proporzioni non sempre costanti nell'arco dell'anno, ma generalmente compresi nel range (60/40 vol% < CH₄/CO₂ < 50/50 vol%).

Negli ultimi anni molta attenzione è stata rivolta verso l'utilizzo del biogas quale combustibile in quanto attraverso la reazione catalizzata di dry reforming (3.1) è possibile ottenere gas di sintesi ricco in idrogeno.



La reazione tra CH₄ e CO₂, è fortemente endotermica attivabile anche a basse pressioni, ma a temperature >640 °C. La reazione (3.1) è accompagnata dalla reazione inversa di water gas shift (WGS), per la quale si può stimare orientativamente un limite superiore di temperatura di 817 °C.



I due aspetti più critici del processo di dry reforming del metano sono: i) la disattivazione del sistema catalitico, promossa dalla formazione di carbone ii) l'elevata richiesta energetica necessaria a far avvenire la reazione 3.1., fortemente endotermica [2,3].

La formazione di carbone nel processo di dry reforming avviene principalmente a causa del basso rapporto molare H/C in alimentazione, che influisce in maniera determinante sugli equilibri delle reazioni 3.3) cracking del metano; 3.4) reazione di Boudouard e 3.5) riduzione del CO.



<i>Composti</i>	Digestione Fanghi trattamento acque reflue municipali	Digestione Rifiuti industriali	Digestione concime animale	Gas da discarica
CH_4	50-70%	60-80%	50-70%	45-60%
CO_2	30-45%	20-40%	30-50%	35-40%
$\text{H}_2\text{O}(v)$	1-4%	1-4%	1-4%	1-4%
H_2S	150-3000 ppmv	Up to 30000 ppmV	Up to 5000 ppmV	10-1000 ppmV
<i>Silossani.</i>	≈10 ppmV	negligible	negligible	≈10 ppmV
<i>Idrocarburi alogenati</i>	negligible	negligible	negligible	<100 ppmV
N_2	<5%	negligible	<5%	<10%
O_2	<1%	negligible	<1%	<3%

Tabella 3.1. - Composizione biogas in funzione della biomassa

In particolare, le reazioni 3.4. e 3.5 sono poco influenti alle alte temperature verso la formazione di carbone, diversamente dalla reazione 3.3., che risulta determinante, soprattutto a ridotti rapporti di H/C nello stream di reazione [4]. Il tipo e la natura del carbone, che si genera sulla superficie catalitica, dipendono dalla fase metallica del catalizzatore, in molti casi anche dal supporto utilizzato e dalle temperature di esercizio [5].

La reazione di cracking CH_4 (3.3) è endotermica e favorita dalle alte temperature e basse pressioni. Inoltre, è noto che gli equilibri di reazione della formazione di carbone coinvolti nel processo di dry reforming del metano condotta con catalizzatori a base di Nichel, sono reazioni “structure sensitive”, ovvero influenzate dal punto di vista cinetico dalla struttura cristallina del Ni. In tal senso, i catalizzatori di Ni promuovono la progressione di reazioni a catena che rapidamente depositano carbone nei siti attivi causando la disattivazione catalitica e bloccando il reattore di reforming [6].

Il carbone che si deposita sulla superficie di catalizzatori a base di nichel viene generato principalmente dalla reazione di cracking del CH_4 (3.3) e dalla reazione di Boudouard (3.4). La reazione Boudouard è esotermica, quindi favorita a basse temperature $<700\text{ }^\circ\text{C}$, e pressioni elevate. La forma di carbonio generato sulla superficie di metallo durante questa reazione dipende dalle condizioni di reazione. Carbone di tipo amorfo e filamentoso predomina nell'intervallo di temperatura inferiore di $350\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}$, mentre strutture grafitiche sono presenti a temperature $\geq 700\text{ }^\circ\text{C}$. La diffusione del carbonio dipendono anche dalla struttura della superficie metallica [6].

Alla luce di quanto riportato, azioni efficaci al fine di ridurre la formazione di carbone nel processo di reforming del biogas sono [7]:

- Aumento del rapporto H/C in alimentazione attraverso l'aggiunta di acqua.
- L'aumento del rapporto O/C in alimentazione attraverso l'aggiunta di ossigeno.
- L'utilizzo di un catalizzatore capace di minimizzare la formazione di carbone

3.1. REFORMING DEL BIOGAS: STATO DELL'ARTE

I catalizzatori selezionati per il processo di dry reforming del metano, hanno difficoltà intrinseche a seconda delle condizioni di reazione, della composizione del biogas (in termini di contenuto di metano e biossido di carbonio), ecc... Alcuni di essi mostrano: (i) scarsa stabilità a causa della deposizione del carbone; (ii) sinterizzazione della fase metallica attiva; (iii) ossidazione del fase metallica attiva; (iv) scarsa selettività verso i prodotti desiderati (H_2 e CO_2 , se la produzione di idrogeno è l'obiettivo, o H_2 e CO se l'obiettivo è il gas di sintesi); e (v) avvelenamento dovuto ai composti solforati (soprattutto quando gli idrocarburi pesanti o biogas sono alimentati) [8]. Tuttavia, tra tutte queste, la formazione di carbone, spicca come il problema principale per la disattivazione catalitica, come già riportato.

Per molti anni i catalizzatori a base di nichel hanno dimostrato di essere il catalizzatore più adatto per il reforming di idrocarburi. Quindi, catalizzatori di nichel supportato su ossidi, come Al_2O_3 , MgO , TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 , CeO_2 e La_2O_3 , sono stati studiati in relazione al processo di reforming del biogas in condizioni "dry". [9-11,3]. Tuttavia, tali catalizzatori hanno fatto registrare rapide disattivazioni nel tempo.

Diversamente dai catalizzatori di Ni, catalizzatori con fase metallica di platino, palladio, rodio e rutenio, sono risultati essere più efficaci, mostrando buone prestazione in termini di conversione del metano e selettività verso la selettività al gas di sintesi. Tuttavia, la loro disponibilità limitata ed il costo elevato ne impediscono l'uso in scala commerciale.

Formulazioni di catalizzatori con fasi metalliche miste (metallo prezioso + Ni) supportati su MgO e CeO_2 sono stati riportati in letteratura di recente, per diminuire la formazione di carbone e migliorare le prestazioni catalitiche, risultando efficaci [5]. In

generale, l'utilizzo della formulazione catalitica di alcuni ossidi (i.e. B_2O_3 o MgO), possono migliorare le prestazioni del catalizzatore agendo sull'interazione tra la fase attiva del catalizzatore e le specie chimiche della miscela reagente, come per esempio, il meccanismo di adsorbimento della specie CO_2 sui siti attivi, che è fortemente dipendente dall'acidità o basicità di tali siti [7].

Jun et al. [12], studiarono la deposizione di carbone sul catalizzatore di nichel supportato su allumina borato. I risultati ottenuti conclusero che la formazione di forti siti acidi di Lewis provocano la deposizione di carbone sui catalizzatori di nichel. Gli stessi, hanno anche determinato che la formazione gruppi O-H facilitano notevolmente la rimozione di carbone e migliorano la stabilità dei catalizzatori di nichel. Pertanto, l'aggiunta di droganti alcalini o alcalini terrosi al nichel, o l'uso di supporti con caratteristiche basiche sono metodi efficaci per minimizzare la deposizione di carbone, in quanto promotori della fase di adsorbimento della CO_2 sulla superficie catalitica [7].

Il catalizzatore più usato nel processo di reforming del metano è Ni/Al_2O_3 per il basso costo e relativamente alta attività catalitica all' H_2 . Pompeo et al. [5] preparano catalizzatori di nichel e platino supportati su $\alpha-Al_2O_3$ (A), $\alpha-Al_2O_3-ZrO_2$ (AZ) e ZrO_2 (Z) da testare nel processo di dry reforming del metano. Gli esperimenti furono eseguiti a 700 °C e pressione atmosferica, con una miscela 50/50% vol. di CH_4/CO_2 . I risultati mostrano che i sistemi Ni-AZ tendono a disattivare meno drasticamente rispetto ai catalizzatori Ni-Z, Ni-A e Pt-A (vedi Figura 3.1). Inoltre, si concluse che i catalizzatori a base di platino possiedono un'elevata attività nella reazione di dry reforming e sono meno sensibili alla deposizione di carbone rispetto ai catalizzatori a base di nichel. È stato, quindi, osservato che il supporto svolge un ruolo importante nelle prestazioni del

catalizzatore. In particolare, la presenza di ZrO_2 riduce al minimo la formazione di carbonio promuovendo il chemisorbimento dissociativo di CO_2 , consentendo così la gassificazione delle specie precursori del carbone e responsabili del meccanismo di disattivazione [3,5].

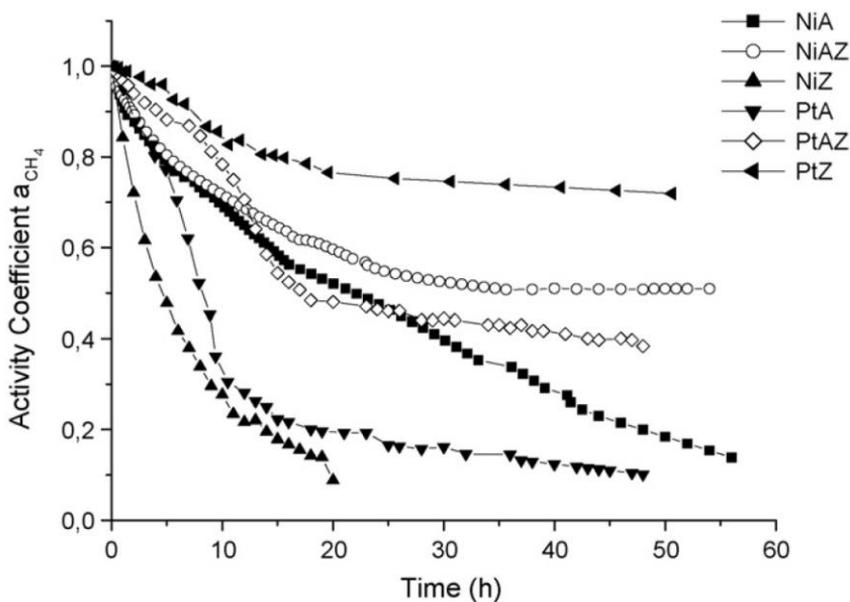


Figura 3.1. - Curve di disattivazione di catalizzatori di Pt e Ni a 700°C

Il carico ottimale di metallo (nichel) e di metallo nobile è un altro fattore importante per ottenere migliori prestazioni catalitiche. Steinhauer et al. [11] studiarono il processo di dry reforming del metano a diverse temperature con sistemi catalitici bimetallici Ni-Pd supportati su diversi supporti (TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , La_2O_3 e il 93% ZrO_2 -7% La_2O_3), con differenti carichi di metallo e rapporti di massa Ni/Pd.

I risultati della ricerca stabilirono che un rapporto di massa Ni/Pd pari a 4, con carico metallico del 7,5% in peso, risulta

ottimale rispetto ad altri rapporti, in termini di formazione di carbone e disattivazione nel tempo [11,13].

Gli effetti positivi di promotori metallici, come il Rh ed il Ru, sulla resa dell'idrogeno, sono stati illustrati in diversi studi [9]. Arbag et al. [14] eseguirono esperimenti con catalizzatori a base di nichel dopati con rodio per migliorare le prestazioni osservate nel processo di dry reforming da un classico sistema a base di Ni. I risultati, evidenziarono in primo luogo che nel complesso la sintesi di un qualsiasi catalizzatore dopato non dovesse essere effettuato tramite il metodo dell'impregnazione, ma attraverso il metodo, pena una poca stabilità del catalizzatore alla reazione di rWGS, che in regime di dry reforming porta alla formazione di carbone. Yasyerli et al. [15], eseguendo misure di attività catalitica simili a quelle di Arbag, al fine di valutare il ruolo del rutenio come dopante del nichel; evidenziarono che anche concentrazioni ridotte di dopante (1,0 wt.% Ru) comportano il miglioramento delle prestazioni catalitiche del Ni in termini di selettività alla specie H₂. Sebbene, gli effetti del Ru in termini di stabilità catalitica nel tempo, non furono attraverso opportune prove di durata. Sulla stessa scia, Izquierdo et al. [16] eseguì test di dry reforming del metano a 800 °C , composizione molare: 60% CH₄ e 40% CO₂ e pressione atmosferica; utilizzando catalizzatori a base di nichel e un bimetallico catalizzatore Rh-Ni supportati su magnesio o allumina modificata con ossidi come CeO₂ e ZrO₂. I risultati ottenuti e riassunti in Tabella 3.2, dimostrano come la massima resa di conversione del metano e idrogeno nelle condizioni adottate siano state: rispettivamente 64,5% e 94,4%, con il sistema catalitico bimetallico. Tuttavia, la massima conversione del metano è lontana dal valore di conversione totale.

	X_{CH_4} (%)	X_{CO_2} (%)	H_2 yield (%)	H_2/CO ratio mol/mol
Commercial	45.6	83.0	46.5	0.9
Ni/MgO	62.2	92.3	52.6	1.1
Ni/Ce-Al₂O₃	59.3	77.8	57.1	0.9
Ni/Zr-Al₂O₃	58.4	73.5	51.9	0.8
Ni/Ce-Zr-Al₂O₃	64.5	85.6	57.5	0.9
Rh-Ni/Ce-Al₂O₃	60.1	94.4	63.3	1.0
Equilibrium	65.5	99.1	65.2	1.0

Tabella 3.2. – Dry reforming del CH₄ a 800°C

3.2. ANALISI TERMODINAMICA

Le informazioni inerenti lo stato dell'arte dell'attività di ricerca sul processo di dry reforming del metano, evidenziano come il processo di reforming del biogas presenti delle criticità in termini di: i) conversione della miscela reagente ii) resa, in termini di produzione di idrogeno e ii) stabilità catalitica, a causa principalmente della formazione di carbone. Si è quindi ritenuto opportuno valutare in primis esclusivamente dal punto di vista termodinamico le limitazioni che il processo di dry reforming impone alla produzione di gas di sintesi da uno flusso gassoso composto da CH₄ e CO₂ soprattutto in termini di formazione di carbone.

Nello specifico è stata condotta un'analisi di sensitività del processo attraverso un software di simulazione termodinamica (Aspen Plus).

L'analisi termodinamica è stata condotta ipotizzando la presenza di un'unica fase gassosa, le cui specie chimiche sono miscelate in maniera perfettamente omogenea, trascurando i processi di evaporazione e miscelazione dei reagenti. Detta ipotesi fondamentale, consente di calcolare i prodotti di

equilibrio in funzione della composizione iniziale, della pressione e della temperatura attraverso il principio di minimizzazione dell'energia libera di Gibbs; calcolo effettuato dal simulatore Aspen attraverso una "black box" definita reattore di Gibbs (vedi Figura 3.2). Infatti, considerando che per ogni reazione chimica la condizione di equilibrio termodinamico è una condizione di equilibrio dinamico, ovvero, in un determinato intervallo di tempo, la quantità di reagenti trasformata in prodotti deve essere uguale alla quantità di prodotti trasformata in reagenti, nota la composizione dei reagenti (funzione dei rapporti CH_4/CO_2 e $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$), è possibile analizzare quantitativamente la composizione dei prodotti in funzione della pressione e della temperatura.

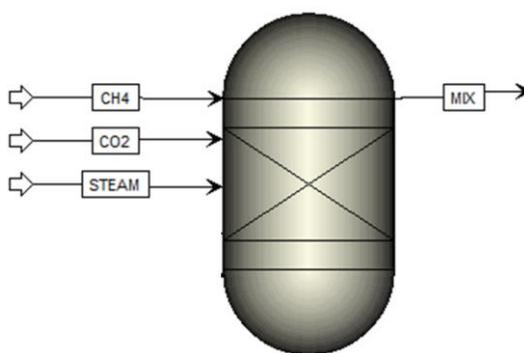


Figura 3.2. - Reattore di Gibbs (Aspen Plus software)

I dati di input per il modello sono stati: i) composizione del biogas in termini di % vol, ii) flusso della miscela reagente iii) temperatura di reazione e vi) pressione di reazione.

L'analisi termodinamica a carico del processo di reforming del biogas (dry reforming), è stata condotta variando il rapporto

CH₄/CO₂ in ingresso. Nello specifico sono state considerate le seguenti composizioni della miscela reagente:

1. CH₄/CO₂=60/40% (mole/mole)
2. CH₄/CO₂=50/50% (mole/mole)
3. CH₄/CO₂=40/60% (mole/mole).

I risultati ottenuti, in termini di concentrazione molare della specie C (carbone) hanno evidenziato che la formazione di carbone è sempre promossa per temperature $\leq 800^\circ\text{C}$ a prescindere dalle composizioni della miscela reagenti considerate (vedi Figura 3.3).

Esclusivamente per una composizione di biogas pari a CH₄/CO₂=40/60% mole/mole la formazione di carbone viene ad essere annullata per $T > 800^\circ\text{C}$. Tale risultato, indicherebbe che al fine di evitare la formazione di C, sarebbe necessario operare a temperature piuttosto elevate ed aggiungendo dall'esterno CO₂ alla miscela reagente. Infatti una concentrazione di biossido di carbonio nel biogas pari al 60%, non risulta ottenibile direttamente dalla digestione anaerobica di biomassa così come evidenziato dalla Tabella 3.1.

L'analisi termodinamica è stata, successivamente, focalizzata su una composizione del biogas "tipo" pari a CH₄/CO₂=60/40% mole; andando a valutare l'effetto dell'aggiunta di un agente ossidante (H₂O) alla miscela di reazione (steam reforming).

I risultati ottenuti e riassunti in Figura 3.4., mostrano come è possibile lavorare in una zona termodinamicamente libera dalla formazione di carbone a temperature decisamente più ridotte rispetto alle condizioni "dry". In particolare, il valore minimo di "carbon free zone" rispetto alla temperatura risulta a $T = 600^\circ\text{C}$ con un rapporto steam/metano in ingresso pari 0.5 mole/mole.

Tale risultato indicherebbe che operare in regime di steam reforming, a discapito delle condizioni "dry", garantirebbe margini di manovra in termini di scelta del più idoneo sistema catalitico.

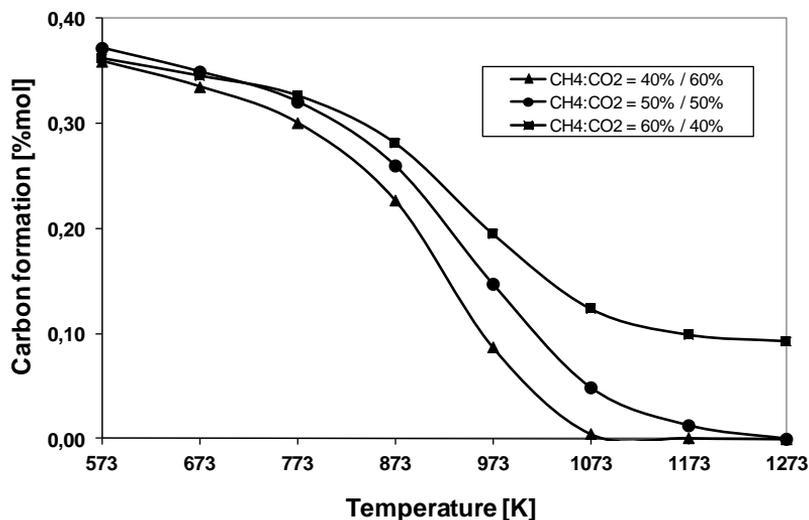


Figura 3.3. - Concentrazione di Carbone in funzione della Temperatura e della composizione di biogas

I risultati ottenuti appaiono, inoltre, essere in accordo con i dati di letteratura, dove un incremento del rapporto molare H/C in ingresso è indicato come una delle condizioni necessarie per operare in assenza di formazione di carbone.

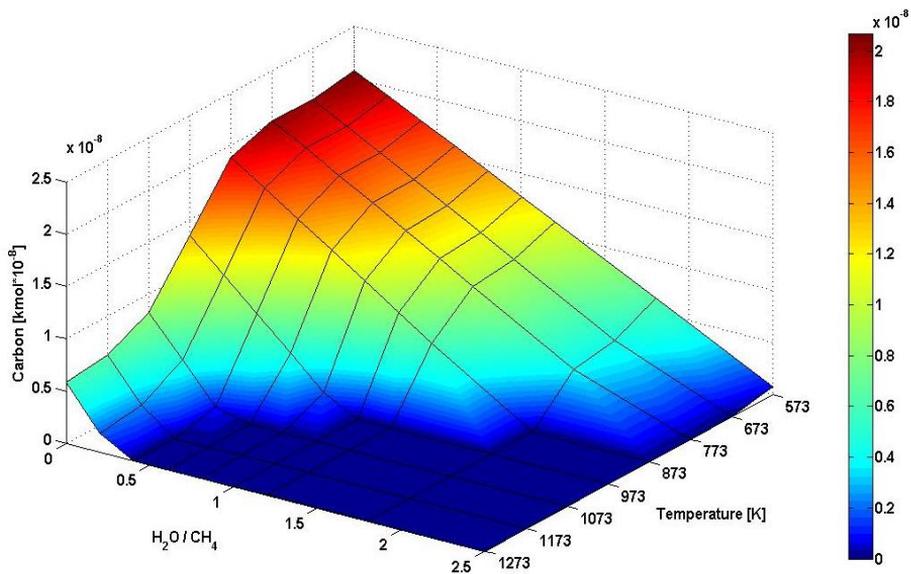


Figura 3.4. - Concentrazione di Carbone in funzione della Temperatura e del rapporto (H_2O/CH_4)_{in}; biogas: $CH_4/CO_2=60/40$ % mole

3.3. EVIDENZE SPERIMENTALI

Sulla base delle informazioni della letteratura e degli esiti dell'analisi termodinamica, sono state programmate ed eseguite misure catalitiche sperimentali di reforming, in differenti condizioni operative, in un impianto di in scala da laboratorio al fine di ottimizzare il processo di reforming del biogas in termini di parametri operativi (T, P, rapporto (H/C)_{in}) per garantire il buon funzionamento nel tempo di un opportuno sistema catalitico.

Come già riportato, la sperimentazione inerente il reforming del biogas è inquadrata nell'ambito di attività progettuali che hanno come obiettivo finale lo sviluppo e realizzazione un'unità di "fuel processor" per la conversione di biogas in gas di sintesi atto all'alimentazione di una cella a combustibile ad ossido

solido (SOFC). A tal fine, un aspetto importante come la selezione del catalizzatore è stato affrontato tenendo conto della tempistica del progetto (limitata a tre anni), che ha portato alla scelta di operare con un catalizzatore a base di Nichel commerciale.

Nello specifico, tale scelta è stata fatta alla luce delle informazioni dello stato dell'arte, quali: i) costo ridotto, ii) alta attività in termini di conversione del metano, iii) alta selettività alla specie H_2 e iii) appurata resistenza meccanica.

3.3.1. Apparato sperimentale

Tutti i test sperimentali sono stati condotti utilizzando un catalizzatore commerciale a base di nichel supportato su calcio e allumina ($NiO/CaO-Al_2O_3$). Nello specifico la composizione del catalizzatore risulta essere: 15wt% di NiO supportato su $\alpha-Al_2O_3$ (73 wt%), CaO (8 wt%) e tracce di altri composti (i.e. SiO_2 , Na) in concentrazioni $<0,1$ wt%; l'area superficiale (BET) risulta essere pari a $43,7$ m^2g^{-1} . La granulometria utilizzata è stata: 40-70 mesh.

Le misure di attività catalitica sono state condotte in un impianto in scala da laboratorio utilizzando un reattore a letto fisso in quarzo (d.i. 4 mm, $l=100$ mm) inserito in un fornello e riscaldato alla temperatura di reazione attraverso un termoregolatore (Figura 3.5). Una termocoppia, passante, posta al centro del reattore ha permesso di controllare la temperatura operative; mentre altre due termocoppie, poste in ingresso e uscita al reattore, permettevano la lettura della temperatura dei gas. Tutti i test sono stati condotti a pressione atmosferica.

I flussi dei gas reagenti sono stati regolati tramite Mass Flow Controller (Bruker), mentre l'alimentazione liquida, costituita da H_2O , è stata controllata e regolata da una pompa isocratica (Agilent 1100 Series). La composizione di biogas simulato

costituita da CH_4 e CO_2 viene di volta in volta miscelata con H_2O , in funzione delle condizioni sperimentali da testare, per mezzo di un vaporizzatore tenuto alla temperatura di $230\text{ }^\circ\text{C}$.

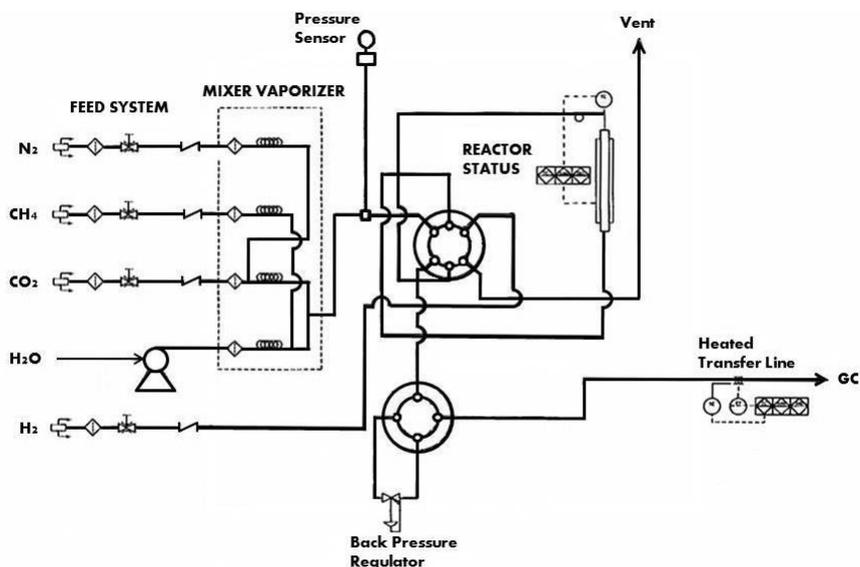


Figura 3.5. - Schema impianto sperimentale di reforming a letto fisso

I reagenti e i prodotti del processo sono stati analizzati (ad intervalli di 30 minuti) con un gas-cromatografo Agilent HP 6890N equipaggiato con 3 colonne di tipo impaccato (Molecular Sieve 5A, Porapak QS and Hysep Q), 1 colonna capillare (DB wax) e due rivelatore: FID e TCD.

Tutti i test hanno previsto una fase preliminare di attivazione *in situ* del sistema catalitico in atmosfera di H_2 (circa 100 cc/min per 1h) alla temperatura di $800\text{ }^\circ\text{C}$. Successivamente il flusso di H_2 è stato chiuso permettendo alla miscela di reazione di fluire attraverso il reattore catalitico.

Le misure di attività catalitica sono state eseguite variando il valore di velocità oraria dei gas ($\text{GHSV}_{\text{CH}_4}$ = volume del letto

catalitico/volume orario del flusso gassoso di $\text{CH}_4 = [\text{m}^3 \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}]$) al fine di “stressare” il catalizzatore di Ni ed accelerando così tutti i fenomeni di decadimento catalitico.

3.3.2. Influenza della concentrazione di CO_2 sulla reazione di reforming del biogas

Al fine di validare i dati ottenuti nel corso dello studio termodinamico del reforming del biogas, in condizioni dry, test sperimentali sono stati condotti a $800\text{ }^\circ\text{C}$, ed alti valori di GHSV (150.000 h^{-1}). Inoltre, composizioni differenti di biogas, in termini sono state alimentate. In particolare il rapporto $(\text{CH}_4/\text{CO}_2)_{\text{in}}$ è stato variato nel range 60/40 vol.% - 40/60 vol.%. I risultati ottenuti, hanno evidenziato sostanziali differenze sia in termini di conversione del CH_4 alimentato, che di composizione del gas di sintesi in uscita al reattore di reforming. Infatti, pur registrando per tutti i test un trend di disattivazione catalitica, è stato rilevato un aumento del valore di conversione di CH_4 all’aumentare della concentrazione di CO_2 nello stream di alimentazione (dal 50% al 78%); così come mostrato in Figura 3.6.

I risultati della analisi gas-cromatografiche della composizione del gas di sintesi, riportati Figura 3.7, mostrano come aumentando la concentrazione di CO_2 nella miscela reagente, sia evidente l’incremento delle specie CO e CO_2 ; diversamente dalla specie H_2 che mostra un aumento poco significativo (dal 27% al 32%).

Tale andamento indicherebbe che l’aggiunta di CO_2 in non incide significativamente sull’equilibrio della reazione di dry reforming (3.1.), ma che probabilmente aumentano i contributi degli equilibri di reazione 3.4 e/o 3.5.

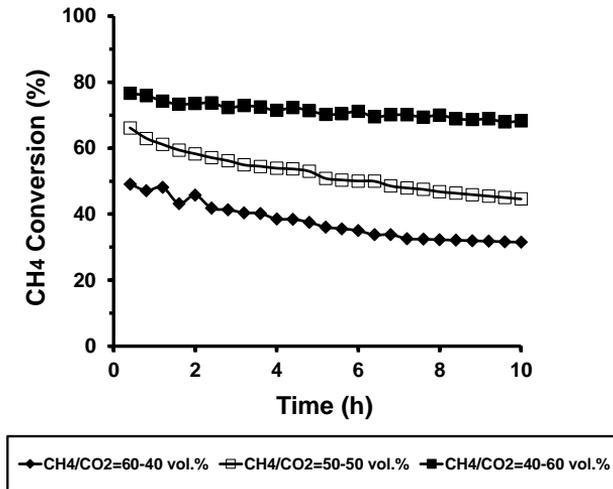


Figura 3.6. - Conversione del CH₄ in funzione del tempo e della composizione del biogas: 800°C; 1 bar; GHSV=150.000 h⁻¹

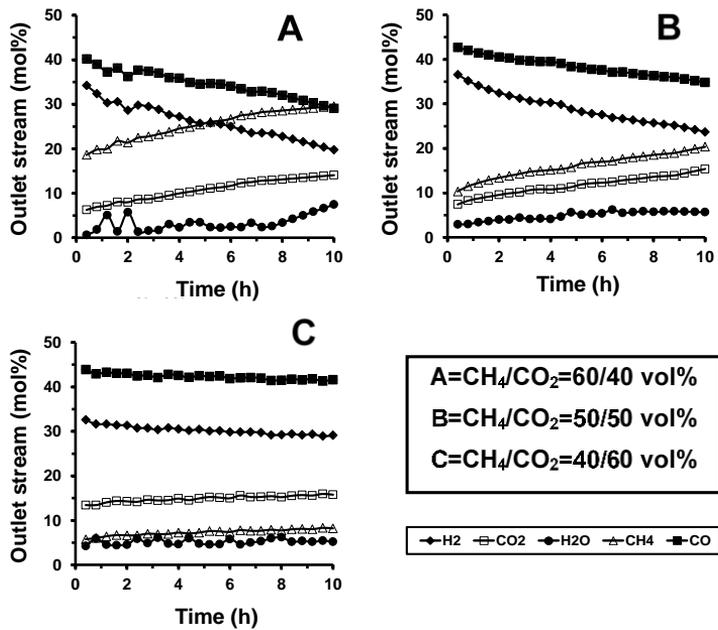


Figura 3.7. - Composizione gas di sintesi in funzione del tempo e della composizione del biogas: 800°C; 1 bar; GHSV=150.000 h⁻¹

3.3.3. Steam reforming del biogas

I risultati delle prove catalitiche condotte in condizioni di dry reforming, hanno evidenziato che un aumento della conversione del metano è promossa dall'aumento della concentrazione di CO_2 nella miscela di reazione; sebbene in termini di stabilità catalitica nel tempo, tutti test hanno registrato trend di disattivazione nelle prime 10 ore di test.

Sono, quindi, state condotte misure catalitiche in presenza di H_2O , quale agente ossidante in alimentazione al reattore di reforming. In particolare, l'effetto di diversi rapporti di $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ (mole/mole) (Steam/Carbon) in ingresso, sono stati investigati sulla reazione di steam reforming di un flusso di biogas, nella composizione "tipo" $\text{CH}_4/\text{CO}_2=60/40$ vol.%, alla temperatura di $800\text{ }^\circ\text{C}$ e $\text{GHSV}=150.000\text{ h}^{-1}$.

I risultati hanno mostrato che in presenza di steam nella miscela di reazione la conversione del CH_4 incrementa notevolmente rispetto al grado di conversione registrato in condizioni dry; nello specifico da 47% al 63%, quando è stato usato un rapporto $(\text{S}/\text{C})_{\text{in}}$ pari a 1,2 mole/mole.

Contrariamente a quanto atteso un incremento del rapporto $(\text{S}/\text{C})_{\text{in}}$ da 1,2 mole/mole a 2,5 mole/mole, non ha portato ad un ulteriore aumento della conversione del metano in maniera sensibile. Inoltre, un evidente andamento di disattivazione catalitica dopo 20 ore di test è stata osservata, così come mostrato in Figura 3.8

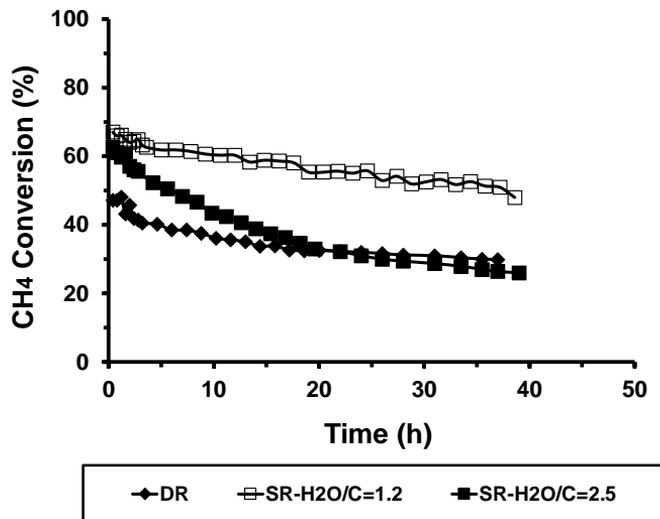


Figura 3.8. - Conversione CH₄ in funzione del tempo: CH₄/CO₂=60/40 vol.%, 800°C; 1 bar; GHSV=150.000 h⁻¹

Dal punto di vista della composizione del gas di sintesi in uscita al reattore catalitico, il rapporto molare (H₂/CO)_{out} è, invece, sensibilmente aumentato in presenza di H₂O nella miscela reagente rispetto alle condizioni dry, raggiungendo un massimo valore, pari a 4 mole/mole per il valore S/C= 2,5 mole/mole (Figura 3.9).

Nel complesso, i dati riportati nelle figure mostrano che l'aggiunta di una quantità moderata di vapore nella miscela reagente favorisce la conversione di metano; ciò suggerisce che la specie CH₄ probabilmente reagisce prima con l'agente ossidante H₂O rispetto che con la specie CO₂ (agente ossidante della reazione di dry reforming). Ciò comporta un contributo significativo dell'equilibrio della reazione di WGS, che promuoverebbe, così, sia la conversione del CH₄, che la produzione di idrogeno. Tuttavia, dai risultati è inoltre evidente

che, la presenza di un'eccessiva concentrazione di H₂O nella miscela reagente, causa una disattivazione dell'attività catalitica.

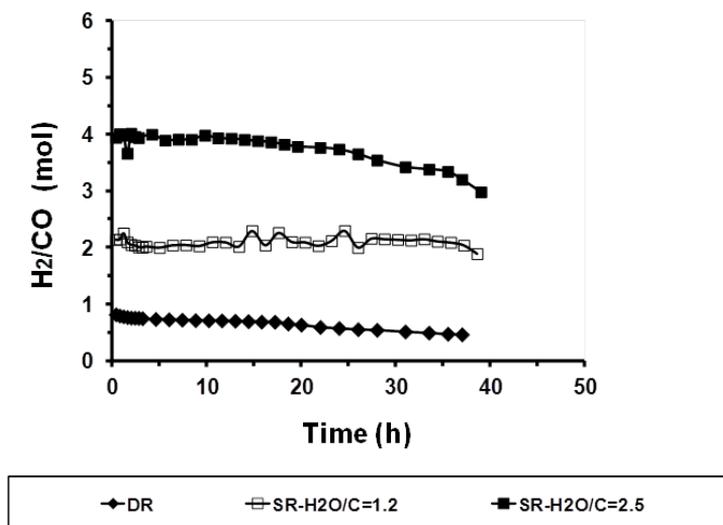


Figura 3.9. - Rapporto H₂/CO_{out} in funzione del tempo: CH₄/CO₂=60/40 vol.%, 800°C; 1 bar; GHSV=150.000 h⁻¹

3.4. STEAM REFORMING DEL BIOGAS: PROVE DI DURATA

Sulla base dei risultati sperimentali ottenuti nel corso delle misure catalitiche; è stato scelto il processo di steam reforming, quale condizioni sperimentale più idonea per la conversione del biogas in gas di sintesi. Sono quindi state condotte prove di durata al fine di validare la stabilità catalitica del Ni nel tempo. In particolare, tenuto conto della variabilità della composizione del biogas nel tempo, sono state modulate le condizioni operative del reformer al fine di ottenere un rapporto $(H_2/CO)_{out} \geq 2,5$ mole/mole.

Il primo test di durata è stato effettuato a 800 °C, 1 bar, S/C=1,2 mole/mole e 15.000 h⁻¹ di GHSV, utilizzando la composizione

“tipo” del biogas $\text{CH}_4/\text{CO}_2=60/40$ vol.%. I risultati riportati in Figura 3.10, mostrano come un valore $> 98\%$ di conversione del metano sia stata mantenuta per circa 500 ore, con un rapporto $(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{out}}$ di 2,1 mole/mole.

Successivamente è stato condotto un secondo test di durata variando la composizione del biogas in termini di rapporto CH_4/CO_2 , tenuto conto della variabilità della composizione del biogas nell’arco dell’anno. Anche in questo caso il catalizzatore di Ni è risultato stabile per oltre 90 ore di test con una conversione del CH_4 pari a circa il 96%; con un rapporto $(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{out}}$ pari a 2,5 mole/mole, principalmente a causa di concentrazione di metano inferiore nella composizione biogas, così come riportato in Figura 3.11.

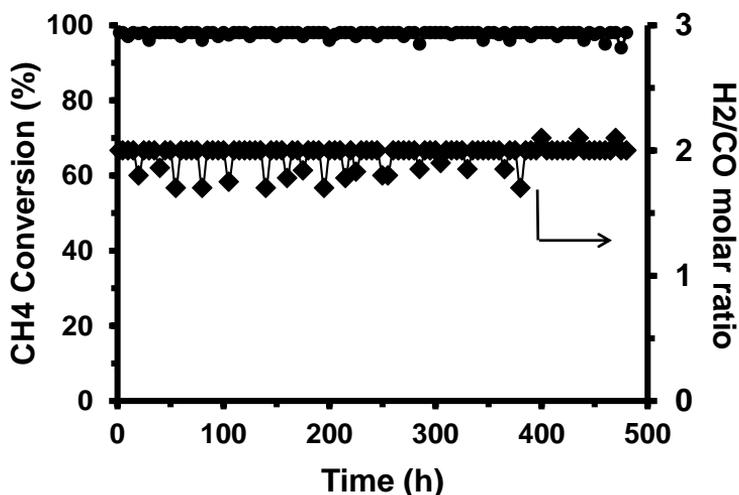


Figura 3.10. - Test di durata Steam reforming: $\text{CH}_4/\text{CO}_2=60/40$ vol.%; 800°C ; 1 bar; $\text{S}/\text{C}=1,2$ mole/mole; $\text{GHSV}=15.000 \text{ h}^{-1}$

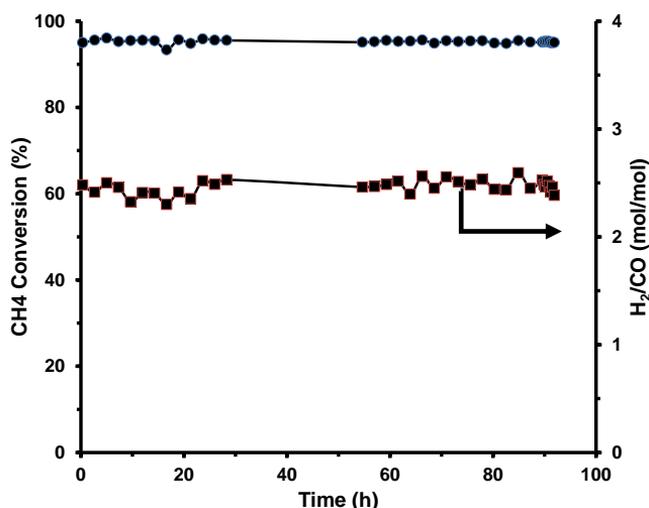


Figura 3.11. – Test di durata Steam reforming: CH₄/CO₂=55/45 vol.%; 720°C; 1 bar; S/C=2 mole/mole; GHSV=15.000 h⁻¹

3.5. CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA CATALIZZATORI “USED” DI Ni

Al fine di meglio comprendere i risultati sperimentali ottenuti nel corso delle misure catalitiche del reforming del biogas in condizioni dry ed in presenza di steam come agente ossidante, analisi di caratterizzazione chimico-fisica sono state condotte sui campioni di Ni dopo i test (used).

Fotografie al microscopio elettronica a trasmissione TEM, Philips CM12, dotato di una fotocamera ad alta risoluzione che permette l'acquisizione e la valutazione della distribuzione granulometrica delle particelle del catalizzatore, hanno evidenziato che il campione used di Ni sottoposto alla reazione di steam reforming con un rapporto (S/C)_{in} pari a 2,5 mole/mole (SR-2), ha subito un evidente sintering delle particelle metalliche con un aumento del diametro medio da 20 nm a 46 nm, così come mostrato in Figura 3.12, a confronto con il catalizzatore prima del test (Fresh).

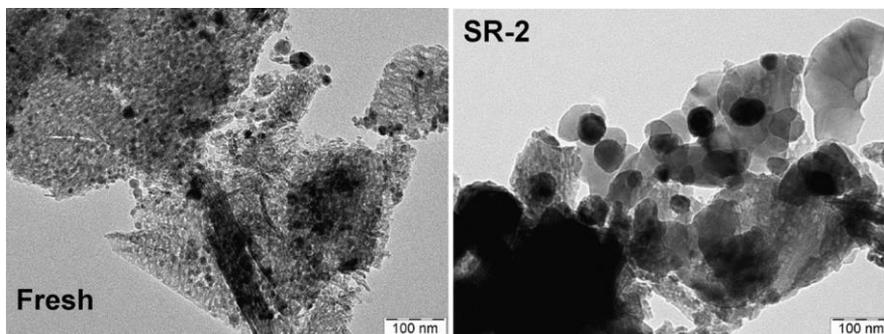


Figura 3.12. - Immagini TEM, cat. Ni fresh e used: $\text{CH}_4/\text{CO}_2=60/40$ vol.%; 800°C ; 1 bar; $\text{GHSV}=150.000 \text{ h}^{-1}$

Tale effetto non sembra essere avvenuto, invece, sul campione di Ni sottoposto allo steam reforming con $\text{S}/\text{C}=1,2$ mole/mole, dove i cristalliti di Ni risultano essere di dimensioni paragonabili con quelle del campione fresh.

E' importante evidenziare che su entrambi i campioni di catalizzatore used non sono state rilevate depositi evidenti di carbone solido. Questa osservazione ha trovato dall'analisi quantitativa del carbone rilevato per ciascun campione di Ni, mediante analisi CHNS (vedi Figura 3.14). Infatti, entrambi i campioni di Ni used sottoposti ad operare in condizioni di steam reforming hanno fatto registrare un livello di deposito di carbone piuttosto ridotto ($\leq 0,11 \text{ mgC}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$).

In particolare, i campioni di Ni utilizzati in condizioni di dry reforming, hanno evidenziato come la formazione di carbone sia piuttosto drammatica quando la composizione del biogas possiede una concentrazione ridotta di CO_2 ($\text{CH}_4/\text{CO}_2=60/40$ vol.%).

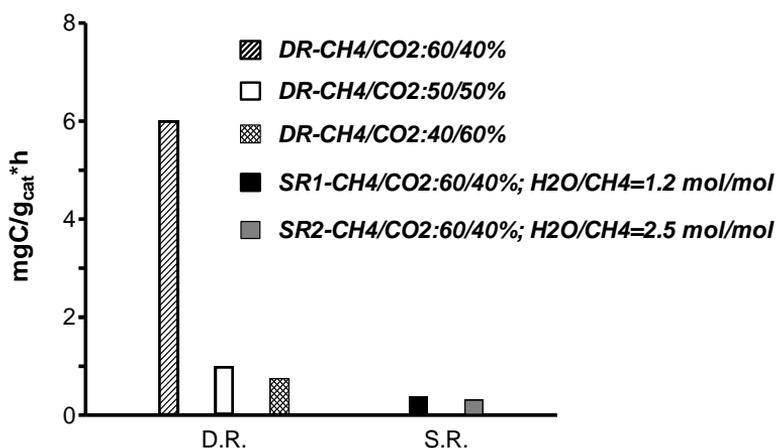


Figura 3.14. - Formazione di Carbone, cat. Ni used: 800°C; 1 bar; GHSV=150.000 h⁻¹

Sebbene l'aggiunta di biossido di carbonio nella miscela di biogas aiuti a contenere la formazione di carbone, la stessa rimane in ogni caso ad un livello sensibilmente superiore ($\geq 0,85$ mgC/g_{cat}·h) rispetto ai campioni di Ni utilizzati in condizioni di steam reforming.

3.6. RIFERIMENTI

- [1] D. Papurello, C. Soukoulis, L. Cappellin, S. Silvestri, M. Santarelli, F. Biasioli: Monitoring of volatile compound emission during dry anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste by PTR-ToF-MS; *BioresourceTechnology*, **126**, 254-265 (2012)
- [2] J.M. Garcia-Vargas, J.L. Valverde, A. Lucas-Consuegra, B. Gomez-Monedero, F-Dorado and P. Sanche: Methane tri-reforming over a Ni/B -SiC based catalyst Optimizing the feedstock composition, *International Journal of Hydrogen Energy* **4524-4532**, 38 (2013)

- [3] S.M. Sajadu, M. Haghighi and F. Rahmani: Dry reforming of greenhouse gases CH₄/CO₂ over MgO promoted Ni-Co/Al₂O₃-ZrO₂ nanocatalyst: effect of MgO addition via sol-gel method on catalytic proprieties and hydrogen yield, *Journal Sol-gel Science Technology* (2014)
- [4] V. Chiodo, F. Urbani, A. Galvagno, N. Mondello and S. Freni: Analysis of biogas reforming process for molten carbonate fuel cells, *Journal of Power Sources* **206**, 215-221 (2012)
- [5] F. Pompeo, N. N. Nichio, M. M. V. M. Souza, D. V. Cesar, O. A. Ferretti and M. Schmal; Study of Ni and Pt catalysts supported on α -Al₂O₃ and ZrO₂ applied in methane reforming with CO₂, *App. Cat. A: Gen.*, **316**, 175-183 (2007)
- [6] A.S. Al-Fatesh, A. A. Ibrahim, S. Haider and A. H. Fakeeha; Sustainable Production of Synthesis Gases via State of the Art Metal Supported Catalytic Systems: An Overview 2013, *J. Chin. Chem. Soc.*, **60**, 1297-1308, (2013)
- [7] F. Menegazzo, M. Signoretto, F. Pinna, P. Canton and N. Pernicone; Optimization of bimetallic dry reforming catalysts by temperature programmed reaction, *App. Cat. A: Gen.*, **439-440**, 80-87 (2012)
- [8] V. Dal Santo, A. Gallo, A. Naldoni, M. Guidotti and R. Psaro, Bimetallic heterogeneous catalysts for hydrogen production, *Cat. Today*, **197**, 190-205 (2012)
- [9] H. Arbag, S. Yasyerli, N. Yasterli, T. Dogu and G. Dogu, Coke Minimization in Dry Reforming of Methane by Ni Based Mesoporous Alumina Catalysts Synthesized Following Different Routes: Effects of W and Mg, *Top Catal*, **56**, 1695-1707 (2013)
- [10] A. Albarazi, P. Beaunier and P. Da Costa, Hydrogen and syngas production by methane dry reforming on SBA-15 supported nickel catalysts: On the effect of promotion by Ce

- $0.75 \text{ Zr } 0.25 \text{ O}_2$ mixed oxide, *Int. J. Hydrogen Energy*, **38**, 127-139 (2013)
- [11] B. Steinhauer, M. R. Kasireddy, J. Radnik and A. Martin, Development of Ni-Pd bimetallic catalysts for the utilization of carbon dioxide and methane by dry reforming *App. Cat. A: General*, **366**, 333-341 (2009)
- [12] N. Jun, C. Luwei, L. Jianyi and K. Sibudjing, Carbon deposition on borated alumina supported nano-sized Ni catalysts for dry reforming of CH_4 , *Nano Energy*, **1**, 674-686 (2012)
- [13] D. Pakhare and J. Spivey, "A review of dry (CO_2) reforming of methane over noble metal catalysts," *Chem. Soc. Rev.*, no. DOI: **10.1039/c3cs60395d** (2014)
- [14] H. Arbag, S. Yasyerli, N. Yasyerli and G. Dogu, Activity and stability enhancement of Ni-MCM-41 catalysts by Rh incorporation for hydrogen from dry reforming of methane, *Int. J. of Hydrogen Energy*, **35**, 2296-2304 (2010)
- [15] S. Yasyerli, S. Filizgok, H. Arbag, N. Yasyerli and G. Dogu, Ru incorporated NiMCM-41 mesoporous catalysts for dry reforming of methane: Effects of Mg addition, feed composition and temperature, *Int. J. of Hydrogen Energy*, **36**, 4863-4874 (2011)
- [16] U. Izquierdo, V. L. Barrio, J. Requies, J. F. Cambra, M. B. Güemez and P. L. Arias, Tri-reforming: A new biogas process for synthesis gas and hydrogen production, *Inter. J. Hyd. E.*, **38**, 7623-7631 (2013)

CAPITOLO 4.

INFLUENZA INQUINANTI BIOGAS SU PRESTAZIONI DEL SISTEMA CATALITICO NiO/CaO-Al₂O₃

Il biogas è costituito essenzialmente da metano e anidride carbonica, inoltre, sono spesso presenti altri composti (i.e. idrocarburi, H₂S e silossani), prodotti dal processo di trattamento bio-chimico (digestione anaerobica) della biomassa, che risultano essere difficili da rimuovere completamente [1].

Quasi sempre, però, le ricerche inerenti la conversione catalitica del biogas in gas di sintesi, riportate in letteratura, prendono in considerazione una composizione modello del biogas contenente esclusivamente metano e biossido di carbonio, se pur in diversi rapporti molar (0,66 < CH₄/CO₂ < 1,5 mole/mole). Tale assunzione non tiene conto, tuttavia, degli effetti che la presenza che i composti inquinanti del biogas, potrebbero promuovere sulla superficie catalitica, tra i quali:

- formazione del carbone promosso da specie idrocarburiche a più atomi di C (C_nH_m quali etilene, etano, propano, ecc...). Infatti, la formazione di carbone sulla superficie catalitica, avviene principalmente attraverso le reazioni di cracking di idrocarburi e attraverso la reazione di Boudouard, che aumenta in presenza di idrocarburi C₂ e C₃; e specialmente in presenza di specie olefiniche [2,3]. E', inoltre, noto che la formazione di carbone aumenti con il peso molecolare della specie idrocarburica alimentata al reformer, così come osservato dal confronto dello steam reforming del CH₄, C₂H₆ e C₃H₈ con catalizzatori di Ni [4].

- disattivazione catalitica totale a causa della copertura dei siti attivi ad opera di specie chimiche inorganiche (i.e. zolfo e silossani).

Sulla base di quanto riportato, in questo capitolo è riassunta l'attività di ricerca condotta in merito a misure catalitiche di steam reforming applicate ad un flusso di biogas "contaminato". Obiettivo principale della sperimentazione è stato, la definizione delle concentrazioni limite di ogni singolo inquinante (H_2S , miscela di idrocarburi e silossani) al fine di non alterare il buon funzionamento del catalizzatore: NiO/CaO- Al_2O_3 nel tempo.

4.1. IDROGENO SOLFORATO

Tra gli inquinanti del biogas, l' H_2S è sicuramente l'inquinante più studiato, a causa dell'effetto negativo che promuove nei confronti dell'attività dei catalizzatori, con particolare riferimento a quelli a base di nichel. Generalmente la disattivazione del catalizzatore di reforming è esponenziale nel tempo con tempi compresi tra 5 e 20 h [5]. Il processo di disattivazione risulta più veloce quando più alta è la concentrazione di H_2S in alimentazione, anche ad alte temperature (700-800 °C) [6].

Chattanathan et al. [7], studiarono l'effetto della temperatura (650 °C, 750 °C e 800 °C) e la concentrazione di H_2S (0,5 moli%, 1 mol% e 1,5% in moli) nel processo di reforming del biogas in condizioni "dry", adoperando un catalizzatore commerciale di Ni. I risultati mostrarono che entrambe le conversioni di CH_4 e CO_2 furono ridotte drasticamente con l'introduzione di H_2S nel flusso di alimentazione, anche in presenza di basse concentrazioni (0,5 moli%). Dalla caratterizzazione post-test del catalizzatore, fu evidenziato come la formazione di carbone sia

predominante durante il processo di dry reforming in assenza di H_2S tra i reagenti. Diversamente in presenza di H_2S il livello di deposizione del "coke" diminuiva. Tuttavia, non venivano rilevati depositi di zolfo sulla superficie catalitica. Tale comportamento, indicherebbe come la disattivazione catalitica in presenza di H_2S , sia funzione dell'avvelenamento da zolfo, predominante rispetto alla formazione di carbone. A tal proposito, Appari et al. [6] proposero un modello cinetico dettagliato in grado di simulare il reforming di biogas anche in presenza di H_2S su catalizzatore a base di Ni. Si osservò che operando ad elevate temperature (900 °C) è possibile mitigare l'assorbimento di zolfo, mentre a temperature più basse (736 °C, in questo caso) la completa disattivazione del catalizzatore viene sempre osservata.

Nel complesso, gli studi effettuati portano ad affermare che l'effetto inquinante dell' H_2S sui catalizzatori di reforming varia esponenzialmente con il tempo di reazione ed in funzione della superficie attiva del catalizzatore. In particolare, la copertura di saturazione dello zolfo dipende i) dalla temperatura di esercizio, ii) dal carico di metallo e dalla iii) pressione parziale di gas reagenti.

Infatti, è stato osservato che catalizzatori con carico metallico inferiore perdono attività ad un tasso più veloce rispetto ai catalizzatori a carico metallico superiore [5]. In altre parole, per carichi bassi della fase attiva la capacità di adsorbimento di zolfo è inferiore a causa della bassa area superficiale.

4.1.1. Evidenze sperimentali

Come già riportato, i catalizzatori a base di nichel sono sensibili all'avvelenamento da H_2S , anche in piccole concentrazioni, a causa del forte assorbimento di questa molecola sui siti attivi del catalizzatore. Diversi fattori influenzano il meccanismo di chemisorbimento dell' H_2S sul catalizzatore, rendendo difficile la

previsione del comportamento catalitico, senza alcuna evidenza sperimentale [8,10]. Per tale motivo, misure catalitiche di steam reforming sono state condotte introducendo concentrazioni differenti di H₂S (0,4-2 ppm) nel flusso reagente, al fine di indentificare la concentrazione limite di zolfo tollerata dal catalizzatore NiO/CaO-Al₂O₃.

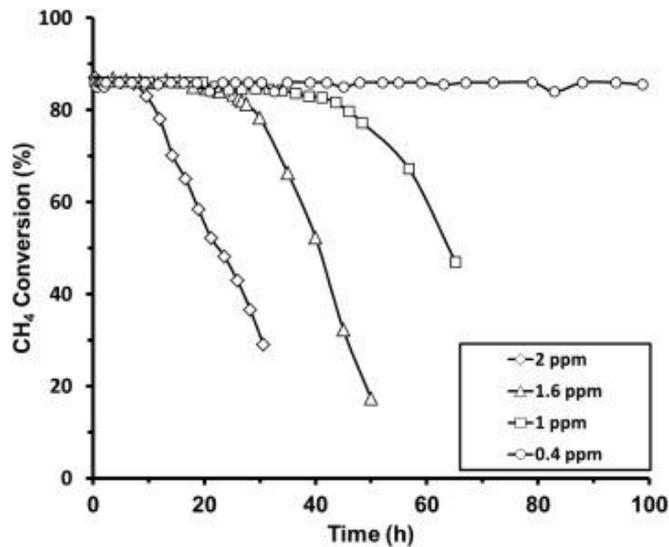


Figura 4.1. - Conversione del CH₄ Vs Tempo di reazione - H₂S: CH₄/CO₂=55/45 vol.%; H₂O/CH₄=2 mole/mole; H₂S=0.4÷2.0 ppm; GHSV=50,000 h⁻¹; T=800 °C; P=1 bar.

I risultati riportati in Figura 4.1., in termini di conversione del metano rispetto al tempo di reazione, evidenziano che esclusivamente la concentrazione di H₂S pari a 0,4 ppm non altera la stabilità del catalizzatore per circa 100 h. Diversamente, il catalizzatore è risultato completamente disattivato nel range di concentrazione H₂S 1-2 ppm; sebbene con velocità di decadimento differenti.

La completa assenza nelle prime 4 ore di test di qualsiasi andamento di disattivazione, per qualsiasi valore di H₂S

considerato; così come mostrato dalla Figura 4.1., indicherebbe che la concentrazione di zolfo nel biogas ha poco influenzato la conversione del metano nelle prime ore di prova. Tale comportamento del catalizzatore è in accordo con la letteratura [8], che imputa al livello di "avvelenamento" da zolfo (ovvero dal grado di saturazione nel tempo) piuttosto che alla concentrazione di H₂S nella miscela di gas reagente la disattivazione del sistema catalitico. Inoltre, l'analisi elementare effettuata su catalizzatori di Ni "esausti" ha rilevato un grado di formazione di carbone molto vicino al valore di deposizione di carbone ($\leq 0.1 \text{ mgC/g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$) registrato sul campione di Ni impiegato nella reazione di steam reforming di biogas "pulito"; ovvero composto esclusivamente da metano e biossido di carbonio. Tale risultato indicherebbe che il livello di deposizione di carbone non è influenzato dalla concentrazione di zolfo in ingresso, almeno, fino a che non è conclusa la fase di avvelenamento.

4.2. MISCELA DI IDROCARBURI (C₂ e C₃)

Come già riportato, la presenza nella composizione del biogas di composti idrocarburici superiori alla specie CH₄, può rappresentare un problema dal punto di vista della formazione di carbone, innescando così un graduale, ma progressivo fenomeno di disattivazione catalitica.

Generalmente, vi è una tendenza per il cracking idrocarburico all'aumentare del i) grado di insaturazione della molecola e ii) peso molecolare; quindi olefine ed aromatici sono importanti precursori del "coke" [11]. Per tale motivo, sono state condotte misure di attività catalitica addizionando al biogas in ingresso una miscela equimolare di differenti idrocarburi (vedi Tabella 4.1.).

Idrocarburo	Concentrazione [ppm(v)]
Etano	200
Etilene	200
Acetilene	200
Propilene	200

Tabella 4.1. - Composizione miscela idrocarburi

I risultati ottenuti dalle prove di steam reforming del biogas, hanno mostrato che, quando una concentrazione totale di idrocarburi, diversi dal metano, pari a 800 ppm (calcolata sulla portata di biogas in condizioni "dry") sono aggiunti alla miscela reagente, la conversione del metano è ridotto dal 87% a circa il 74% dopo 25 h di prova (Figura 4.2). Inoltre, come mostrato dalla Figura 4.3, sia il livello di conversione dell' $H_2O_{(in)}$ che l'andamento del rapporto molare $CO_2/CO_{(out)}$ risultano essere drammaticamente influenzati dalla presenza delle specie inquinanti. Questo comportamento, è certamente attribuibile alla produzione carbone promossa principalmente dall'inverso dell'eq. (4.1) e dalle equazioni (4.2) e (4.3).



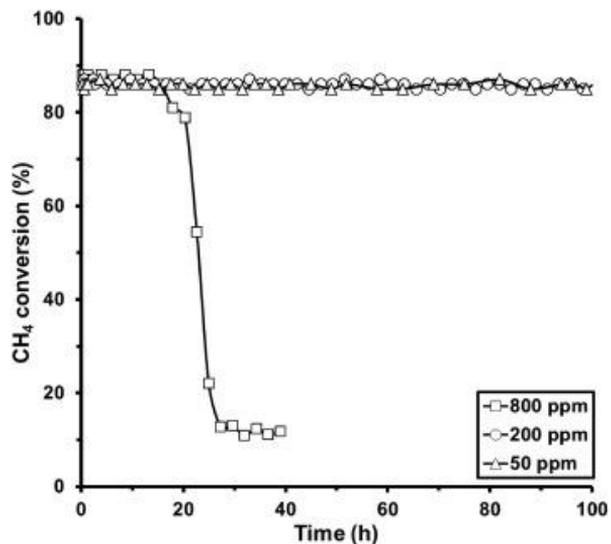


Figura 4.2. - Conversione del CH₄ Vs Tempo di reazione - Idrocarburi: CH₄/CO₂=55/45 vol.%; H₂O/CH₄=2 mole/mole; Idrocarburi=50÷800 ppm; GHSV=50,000 h⁻¹; T=800 °C; P=1 bar.

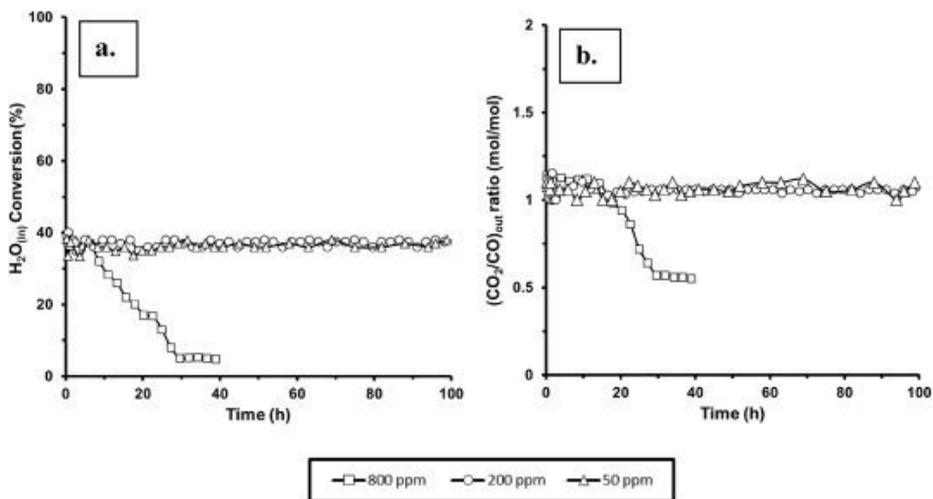


Figura 4.3. - Conversione H₂O_n (a); CO₂/CO ratio (b) - Idrocarburi: CH₄/CO₂=55/45 vol.%; H₂O/CH₄=2 mole/mole; Idrocarburi=50÷800 ppm; GHSV=50,000 h⁻¹; T=800 °C; P=1 bar.

Infatti, il contributo dell'equilibrio (4.1), aumenta con l'aumentare della presenza di molecole idrocarburiche con catene a più alto numero di carbone, che promuovono la conversione del biogas, ma incrementano anche le possibilità di deposizione di carbone. In particolare, come riportato in letteratura [12,13], quando la concentrazione di specie idrocarburiche, C_2 e C_3 , sulla superficie catalitica diventa eccessiva, il fenomeno di formazione di carbone potrebbe essere significativo già nella fase iniziale della reazione.

Invece, operando con concentrazioni minori di inquinanti (<200 ppm), differenti prestazioni catalitiche sono state ottenute. Infatti, conversioni stabili nel tempo (100 ore), sono state registrate sia in termini della specie CH_4 (in) che in quella della componente H_2O (in) del biogas (vedi Figure 4.2 e 4.3.a).

Andamento simile è stato ottenuto in termini di rapporto molare CO_2/CO (out), confermando la stabilità catalitica in termini di selettività agli ossidi di carbonio (Fig. 4.3.b), che indicherebbe il raggiungimento di un equilibrio tra le reazioni principali (eq. (3.3), (3.4) e (3.5)) del processo.

Queste ipotesi sembrerebbero confermate dall'evidente livello di formazione di carbonio (circa 0,5 mgC /g_{cat} h dopo solo 25 ore di prova) rilevato esclusivamente sul campione "esausto" di Ni sottoposto allo steam reforming del biogas inquinato con una concentrazione di idrocarburi pari a 800 ppm, così come mostrato dalla Figura. 4.4.

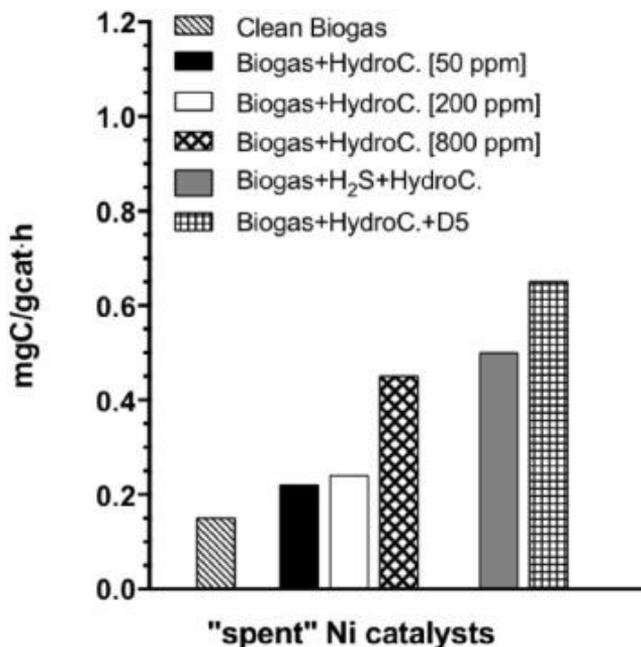


Figura 4.4. - Grado di formazione del C su campioni "spent" di Ni: CH₄/CO₂=55/45 vol.%; H₂O/CH₄=2 mole/mole; GHSV=50,000 h⁻¹; T=800 °C, P=1 bar.

4.3. INQUINANTI MINORI

L'analisi dell'effetto che gli inquinanti del biogas potrebbero promuovere su catalizzatori a base di Ni, passa necessariamente anche dalla considerazione della presenza di silossani nella miscela reagente. Pertanto, ulteriori test catalitici sono stati condotti alimentando in ingresso oltre al biogas concentrazioni note (0,5 ppm e 1 ppm) della specie D5 (decamethyl-ciclopentasilossano), utilizzata quale molecola modello di composti silossanici.

I risultati ottenuti in termini di conversione del metano (Figura 4.5.) mostrano che la concentrazione di D5 pari a 1 ppm ha promosso un decadimento della conversione del metano dal 86% al 70% dopo circa 65 ore di test, mentre una concentrazione

di 0,5 ppm, ha lasciato del tutto invariato il grado di conversione iniziale per 100 h.

Questi differenti comportamenti sono stati imputati all'interazione fisica tra la molecola D5 e la superficie catalitica del Ni. Infatti, la specie silossanica, contenente atomi di silicio, tenderebbe ad adsorbirsi sulla superficie del catalizzatore compromettendone la funzionalità e alterando di fatto il meccanismo di reazione, che come noto passa da un primo step di adsorbimento delle principali molecole reagenti (CH_4 , CO_2 e H_2O) sui siti catalitici [14].

Analisi CHNS post-test dei campioni di Ni hanno mostrato ridotti livelli di formazione di carbone ($\leq 0.1 \text{ mgC/g}_{\text{cat}} \text{ h}$), indice della poca influenza che la deposizione di carbone ha sulle prestazioni nel tempo del catalizzatore di Ni.

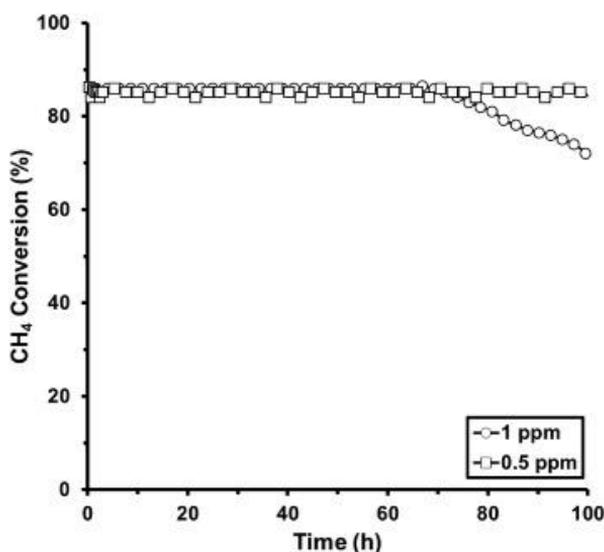


Figure 4.5. - Conversione del CH_4 Vs Tempo di reazione - D5 silossano reforming: $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 55/45 \text{ vol.}\%$; $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 2 \text{ mole/mole}$; $\text{D5} = 0.5 \div 1.0 \text{ ppm}$; $\text{GHSV} = 50,000 \text{ h}^{-1}$; $T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$; $P = 1 \text{ bar}$.

Analisi al microscopio SEM-EDX, degli stessi campioni di Ni "spent" hanno invece rilevato evidenti depositi di $\text{SiO}_2(\text{s})$ su entrambi i catalizzatori. In particolare, l'analisi quantitativa ha registrato un'elevata concentrazione di $\text{SiO}_2(\text{s})$ (4,5 wt%) sul campione di Ni sottoposto ad una corrente di D5 pari ad 1 ppm, mentre per quanto riguarda il campione esposto ad una concentrazione di D5=0,5 ppm il valore di ossido di silicio precipitato sulla superficie Ni è risultata essere pari al 2,2 wt% in peso.

4.4. EFFETTO COMBINATO DEGLI INQUINANTI

Sulla base dei risultati fin qui riportati, sono state condotte misure sperimentali sulla conversione del biogas in condizioni di steam reforming in presenza di più inquinanti con concentrazioni pari ai valori limite definiti nel corso delle sessioni sperimentali precedentemente descritte; ovvero pari a 0,4 ppm, 200 ppm e 0,5 ppm per H_2S , idrocarburi e D5, rispettivamente.

In particolare, l'attività del Ni in presenza di due diverse coppie di inquinanti (" H_2S +idrocarburi" e "idrocarburi+D5") in miscela con il biogas (CH_4/CO_2) in condizioni di steam reforming è stato osservato.

In Figura 4.6., sono riportate le prestazioni catalitiche in termini di conversione del metano in funzione del tempo. Il livello di conversione iniziale, pari a circa l'86%, è stato registrato per tutte le prove. Tuttavia, dopo 25 ore di prova, diversi profili di attività catalitica sono stati registrati. Infatti, un andamento stabile per circa 50 ore di test è stato ottenuto esclusivamente alimentando al reattore di reforming una composizione di biogas "pulito" (composto esclusivamente da $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$). Contrariamente, le prestazioni ottenute in presenza di entrambe

le coppie di inquinanti hanno mostrato un'evidente curva disattivazione, sebbene con pendenza differente.

In particolare, l'attività catalitica in presenza della coppia di inquinanti: "Idrocarburi+D5", è risultata essere pesantemente compromessa, mostrando un significativo decadimento della conversione del metano; riducendosi a circa il 40% dopo 50 ore di prova. La curva di disattivazione registrata, invece, in presenza della coppia di inquinanti: H₂S+Idrocarburi, ha mostrato un decadimento meno pronunciato arrivando ad un livello di conversione del metano pari a circa il 73%.

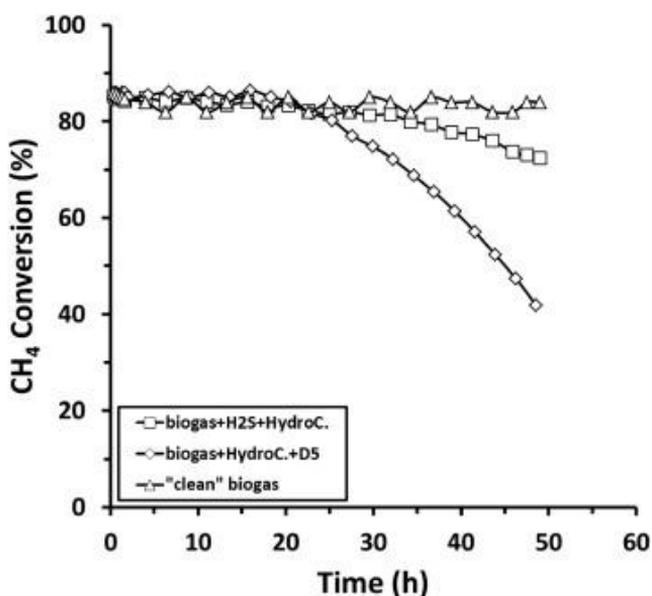
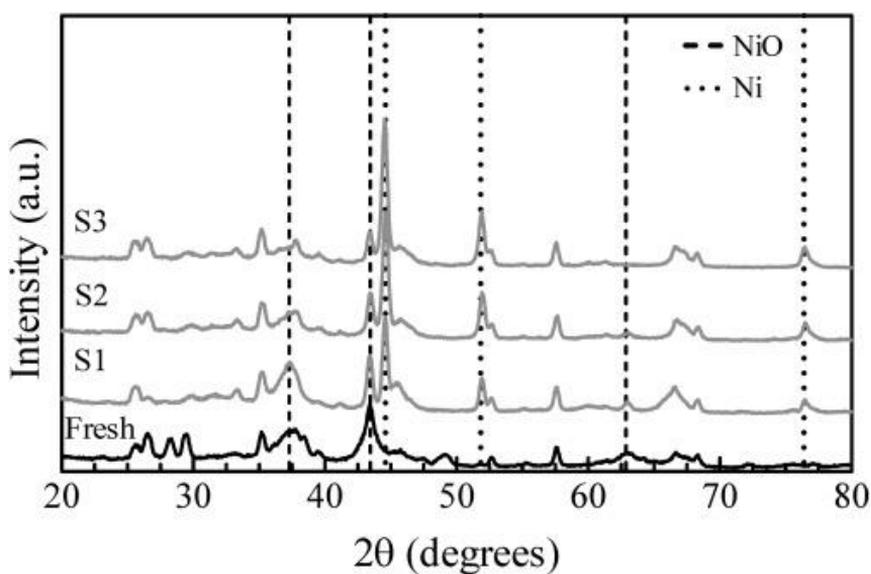


Figure 4.6. - Conversione CH₄ Vs Tempo di reazione - steam reforming: CH₄/CO₂=55/45 vol.%; H₂O/CH₄=2mole/mole; H₂S=0.4 ppm; Idrocarburi=200 ppm; D5=0.5 ppm; GHSV=50,000 h⁻¹; T=800 °C; P=1 bar.

Indagini di caratterizzazione chimico-fisica, condotte al fine di valutare le differenti performance catalitiche, hanno evidenziato che un trascurabile ingrandimento delle particelle di Ni è

avvenuto su tutti i campioni “esausti” di Ni analizzati (da 20 nm a 26 nm) tramite microscopia TEM, né tantomeno è stata rilevata ai raggi X, qualche alterazione della struttura catalitica (vedi Figura. 4.7).

Analisi CHNS hanno invece rilevato evidenti formazioni di carbone sui campioni di Ni operanti in presenza di entrambe le coppie di inquinanti. In particolare, una deposizione di carbonio grave si verifica sulla superficie del catalizzatore utilizzato lavorare in presenza di coppia Idrocarburi + D5 (circa 0,65 mg C/g_{cat} h). Tale risultato associato alle indicazioni delle analisi TEM, portano ad attribuire esclusivamente alla formazione di carbone la causa principale del decadimento catalitico.



(F) Fresh catalyst, (S1) Clean biogas,
(S2) Biogas+H₂S+HydroC., (S3) Biogas+HydroC.+D5.

Figure 4.7. - XRD patterns of fresh and spent: CH₄/CO₂=55/45 %vol.;
H₂O/CH₄=2mol/mol; H₂S=0.4 ppm; Hydrocarbons=200 ppm;
D5=0.5 ppm; GHSV=50,000 h⁻¹; T=800 °C; P=1bar

Tale comportamento potrebbe essere attribuito all'adsorbimento e/o deposizione di specie contaminanti (H₂S o D5) sui siti attivi della superficie catalitica, che alterando il normale meccanismo di reazione, promuoverebbero le reazioni di deposizione del carbone [15-16] a discapito degli equilibri di reforming.

4.5. RIFERIMENTI

- [1] D. Papurello, C. Soukoulis, L. Cappellin, S. Silvestri, M. Santarelli, F. Biasioli: Monitoring of volatile compound emission during dry anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste by PTR-ToF-MS; *BioresourceTechnology*, **126**, 254-265 (2012)
- [2] Trimm, D. L. Catalyst design for reduced coking (review). *Appl. Catal.* **5**, 263-290 (1983)
- [3] Sidjabat, O. & Trimm, D. L. Nickel-magnesia catalysts for the steam reforming of light hydrocarbons. *Top. Catal.* **11-12**, 279-282 (2000)
- [4] Angeli, S. D., Pilitsis, F. G. & Lemonidou, A. A. Methane steam reforming at low temperature: Effect of light alkanes' presence on coke formation. *Catal. Today* 119-128 (2015)
- [5] Ashrafi, M., Proll, T., Pfeifer, C. & Hofbauer, H. Experimental Study of Model Biogas Catalytic Steam Reforming: 1. Thermodynamic Optimization. *Energy & Fuels* **22**, 4182-4189 (2008)
- [6] Appari, S., Janardhanan, V. M., Bauri, R. & Jayanti, S. Deactivation and regeneration of Ni catalyst during steam reforming of model biogas: An experimental investigation. *Int. J. Hydrogen Energy* **39**, 297-304 (2014)
- [7] Chattanathan, S. A., Adhikari, S., McVey, M. & Fasina, O. Hydrogen production from biogas reforming and the effect of H₂S on CH₄ conversion. *Int. J. Hydrogen Energy* **39**, 19905-

19911 (2014).

- [8] C.H. Bartholomew, D.G. Weatherbee, G.A. Jarvi Sulfur poisoning of nickel methanation catalysts: I. in situ deactivation by H₂S of nickel and nickel bimetals J Catal, **60**, 257-269(1979)
- [9] M. Ashrafi, C. Pfeifer, T. Pro, H. Hofbauer Experimental study of model biogas catalytic steam reforming: 2. Impact of sulfur on the deactivation and regeneration of Ni-based catalysts *Energy Fuels*, **22**, 4190-4195 (2008)
- [10] F. Abild-Pedersen, O. Lytken, J. Engbaek, G. Nielsen, I. Chorkendorff, J.K. Norskov Methane activation on Ni (111): effects of poisons and step defects Surf Sci, **590**, 127-137 (2005)
- [11] Sperle, T., Chen, D., Lødeng, R. & Holmen, A. Pre-reforming of natural gas on a Ni catalyst: Criteria for carbon free operation. *Appl. Catal. A Gen.* **282**, 195-204 (2005)
- [12] N.N. Bobrov, I.I. Bobrova, V.A. Sobyenin, Kinetic peculiarities of steam methane conversion on nickel catalysts *Kinet Katal*, **34** (1993), 686-690
- [13] I.I. Bobrova, V.V. Chesnokov, N.N. Bobrov, New data on gas-phase radical reactions in the steam reforming of methane in the presence of catalysts:I. Nickel catalysts *Kinet Katal*, **41**, 25-30 (2000)
- [14] K. Haga, S. Adachi, Y. Shiratori, K. Itoh, K. Sasaki Poisoning of SOFC anodes by various fuel impurities *Solid State Ionics*, **179**, 1427-1431 (2008)
- [15] J. Rostrup Nielsen Coking on nickel catalysts for steam reforming of hydrocarbons *J Catal*, **33**, 184-201 (1974)
- [16] E.J. Erekson, C.H. Bartholomew, Sulfur poisoning of nickel methanation catalysts: II. Effects of H₂S concentration, CO and H₂O partial pressures and temperature on reactivation rates *Appl Catal*, **5**, 323-336 (1983)

CAPITOLO 5.

GASSIFICAZIONE OLI ESAUSTI

L'olio usato è classificato dalla normativa come rifiuto speciale, prevedendone il recupero, il riciclaggio e il riutilizzo delle varie componenti. Appare quindi evidente, come un suo riciclo, soprattutto in termini di valorizzazione energetica diventi particolarmente strategico per quelle aziende che possiedono tale "refluo" tra i loro sottoprodotti del proprio ciclo industriale. Parlando di olio è necessario distinguere tra l'olio vegetale, come quello da cucina e quello minerale, come l'olio motore.

L'olio vegetale è un ricavato principalmente da noci e semi oleosi o da altre parti di una pianta, come sommità fiorite, fiori foglie, frutti, radici e rizomi. Con il termine olio minerale si indicano, invece, quelle miscele di olio costituite per la maggior parte da alcani a catena lunga (contenenti circa 15-40 atomi di carbonio).

Proprio la classe degli oli minerali hanno rappresentato la seconda tematica di studio dell'attività di dottorato.

L'olio usato rappresenta una risorsa strategica, in parte già utilizzata dai tradizionali processi di rigenerazione e combustione. Tuttavia, gli attuali processi di riconversione, non possono prescindere da alcune fasi di pre-trattamento/cleaning dell'olio che richiedono un notevole dispendio energetico [1]. In tale scenario, lo sviluppo di processi termo-chimici capaci di utilizzare il "fuel" tal quale e convertirlo in gas combustibile, rappresenterebbe allo stesso tempo un mezzo di smaltimento di questi reflui, nonché l'opportunità di una loro rivalorizzazione. A tal fine, tra i processi termo-chimici per la conversione di materiale organico (sia di natura solida che liquida), la

gassificazione, nelle sue diverse configurazioni (classica, catalitica e in reattori di reforming) risulta essere una tecnologia idonea per la conversione di oli esausto in gas di sintesi.

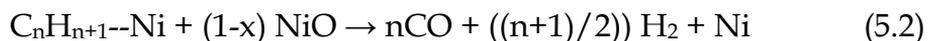
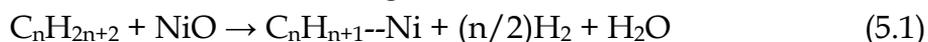
Tuttavia, a dispetto delle notevoli indagini condotte sulla gassificazione di combustibili solidi [2,3], solo un numero limitato di studi sulla gassificazione di combustibili liquidi sono disponibili in letteratura, con particolare riferimento agli oli usati.

5.1. STATO DELL'ARTE

Ashizawa et al. [4], studiarono la gassificazione di un refluo liquido industriale "OrimulsionTM" (marchio registrato di BITOR Ltd.), costituito da un emulsione di bitume in acqua (70-30 % vol.), avente un contenuto di zolfo pari al 2,8 wt% e un potere calorifico di 30 MJ/kg. L'impianto pilota studiato è stato un gassificatore pressurizzato (ID=300 mm) alimentato con una portata pari a 100 kg/h di "combustibile grezzo", per mezzo di una pompa pescante da un serbatoio della capacità di 15 m³. Le prove sperimentali sono state condotte a temperatura di circa 1300 °C e pressione di 1,9 MPa, utilizzando come agente gassificante una miscela arricchita di ossigeno/aria. Il gas di sintesi ottenuto presenta una concentrazione di H₂ e CO piuttosto simile (39,4% e 38,7% rispettivamente) oltre ad una ridotta presenza di CH₄ (0,08%) e zolfo totale (9100 ppm). Campionamenti effettuati a diverse altezze del reattore di gassificazione, hanno rilevato un aumento di porosità delle particelle di carbone al diminuire della distanza tra il punto di prelievo e la parte inferiore del reattore. Tale fenomeno è stato attribuito alla fase di pirolisi che subisce l'olio usato nel percorrere il gassificatore; infatti, è proprio la fase di pirolisi che determina la formazione delle specie: i) carbone e ii) ceneri. Più

in generale, è stato osservato che scendendo lungo il gradiente termico del reattore (dall'alto verso il basso) la decomposizione del metano aumenta in concomitanza l'aumenta della resa in H₂. Diversamente da Ashizawa et al., altri studi hanno valutato la fattibilità del processo di conversione di un olio motore esausto (C=81,7 wt%, H=13,28 wt%, S=0,56 wt%) in gas di sintesi in presenza di un catalizzatore. Nello specifico, K.S. Lin et al. [5], hanno testato un catalizzatore a base di nichel (10-15 wt% NiO/Al₂O₃) operante in condizioni di reforming autotermico (ovvero utilizzando un agente gassificante composto da una miscela di steam e O₂) in un range di temperatura 1033-1173 °C e 1 atm di pressione, una portata di "fuel" in ingresso pari a 50 mL/h e utilizzando un reattore a letto fisso (ID=2,5 cm e h=60 cm). E' stato, quindi, individuato l'intervallo ottimale in termini di rapporto molare tra agente ossidante e "fuel" (O/C) da utilizzare al fine di produrre un gas di sintesi con caratteristiche idonee alle specifiche di alimentazione dell'unità PSA per la purificazione di idrogeno (fino al 99,99 %), al fine di poter alimentare una cella a combustibile PEM.

Analisi di caratterizzazione effettuate sui campioni "used" di catalizzatori, hanno evidenziato il passaggio della specie Ni(II) alla specie Ni(0) attribuibile alla reazione di ossidazione dell'olio combustibile secondo il seguente schema di reazione:



K.K. Ramasamy and A. T-Raissi [6], hanno confrontato le performance di due processi termo-catalitici (la gassificazione in acqua supercritica e lo steam reforming) applicati a due differenti tipologie di olio lubrificante esausto, ottenuti da industrie statunitensi. Entrambi i reflui presentavano una

composizione elementare piuttosto simili; un contenuto in carbonio pari a circa 84 wt%, di idrogeno del 13 wt% e di zolfo uguale allo 0,24 wt%.

I test di conversione dell'olio usato nell'impianto di gassificazione supercritica (450 °C e 22,1 MPa), sono stati effettuati in assenza e in presenza di catalizzatori a base di nichel, carbone e ossidi alcalini. I risultati hanno mostrato come in assenza di elemento catalizzante la resa in gas di sintesi sia sempre inferiore rispetto a quando uno qualsiasi dei catalizzatori, sopra riportati, sono stati introdotti nel reattore. Tuttavia, il catalizzatore a base di nichel ha registrato una disattivazione totalmente dopo poche ore di test (5 h) mostrando nel complesso una funzionalità limitata a circa 1 h. Performance stabili sono state invece osservate, quando, è stato utilizzato un catalizzatore alcalino (KOH); il quale ha anche esibito un aumento nella produzione di gas di sintesi (15-55% maggiore rispetto ai test con catalizzatore di Ni). Tali risultati sono risultati essere in accordo con la letteratura su test di conversione di composti aromatici [7,8].

I risultati ottenuti, invece, nel corso delle prove sperimentali condotte in condizioni di steam reforming (715 °C; 1 bar; rapporto steam/olio=2 mol/mol) utilizzando esclusivamente catalizzatori alcalini, hanno registrato una resa in idrogeno maggiore rispetto ai test condotti in condizioni supercritica (65% rispetto al 5%). Più in dettaglio, è stato anche verificato come un aumento della temperatura di esercizio (da 715°C a 800°C) comporti un incremento della resa in gas di circa l'11%. In generale, Dal punto di vista della composizione del gas di sintesi prodotto dal processo di cracking termico diretto e dallo steam reforming, sono risultate essere le stesse e principalmente costituito da: 17-30% H₂, 40-45% CH₄ e 15-25% C₂H₄.

Più recentemente, alcuni studi hanno mirato allo sviluppo di un opportuno sistema catalitico capace di garantire allo stesso tempo: i) la conversione in gas di sintesi di l'olio minerale esausto, che presenta una matrice organica piuttosto complessa (C₁₅-C₅₀), e ii) stabilità nel tempo. A tal fine, sono stati testati in condizioni di steam e reforming autotermico catalizzatori con fase metallica di Ni e Rh, entrambi supportati su ossidi di Al₂O₃ e Ce-ZrO₂ [14], utilizzando un reattore a letto fisso impaccato (i.d. 8 mm, h 400 mm) orientato in senso verticale. Le condizioni operative, in regime di steam reforming, sono state mantenute costanti in termini di temperatura di esercizio (850 °C), pressione (1 bar) e rapporto steam/carbon (3 mole/mole). I risultati hanno mostrato una maggiore stabilità dei catalizzatori a base di Rh, dovuta principalmente alla loro minore tendenza alla formazione del carbone. In particolare, il sistema Rh/Ce-ZrO₂ è risultato essere il catalizzatore più resistente, contrariamente al Ni/Al₂O₃ che ha registrato una maggiore formazione di carbone (5,4 e 7,5 mmol C/gcat). In termini di distribuzione dei prodotti di reazione, i catalizzatori a base di Ni hanno mostrato una maggiore tendenza alla formazione di composti idrocarburici rispetto ai catalizzatori di Rh, che invece hanno garantito una maggiore resa in H₂. In ultima analisi è stato osservato che aumentando la temperatura da 850 °C a 950 °C la selettività del processo ai composti carboniosi (CH₄, C₂H₄, C₂H₆ e C₃H₆) decresce mediamente tra il 3-7% per tutte le specie idrocarburiche.

I risultati ottenuti dalle misure di attività catalitica in condizioni di reforming autotermico, condotte variando il rapporto O/C da 0 a 3 mole/mole, hanno evidenziato come in presenza di O₂ nella miscela di alimentazione è possibile ottenere la riduzione del grado di deposizione di carbonio rispetto ai valori ottenuti in condizioni di steam reforming. La riduzione del grado di

formazione del carbone è strettamente connessa con il risultato osservato in termini di riduzione della concentrazione di specie idrocarburiche ed un aumento della concentrazione di CO e H₂. E' stato altresì constatato che però una concentrazione di O₂ troppo elevata nella miscela di alimentazione, promuove l'ossidazione del catalizzatore riducendo la resa in idrogeno.

Sulla base di alcuni dati sperimentali di letteratura [3] studi teorici sono stati improntati al fine di studiare l'influenza dei parametri di processo della gassificazione applicata a combustibili grezzi come gli olii esausti. M. Vaezi et al. [10] hanno sviluppato un modello matematico utilizzando un simulatore di processo operante sul principio della minimizzazione dell'energia libera di Gibbs degli equilibri delle reazioni per ottenere la composizione delle specie chimiche all'equilibrio. L'analisi condotta ha confermato la fattibilità del processo di conversione dell'olio esausto ORIMULSION in un gas di sintesi con un rilevante potere calorifico (15 MJ/m³) attraverso la gassificazione effettuata alle seguenti condizioni operative: T=1000°C, P=10 bar, e rapporto ossigeno/aria= 0,4.

5.2. CARATTERIZZAZIONE REFLUO INDUSTRIALE

La prima fase di studio della gassificazione e valorizzazione di rifiuti oleosi, ha previsto il campionamento e caratterizzazione di reflui oleosi "tal quali" prodotti da una generica attività industriale. Sono stati, quindi, condotti sopralluoghi e prelievi di oli esausti presso un'area cantieristica navale.

Successivamente, analisi di laboratorio, hanno rivelato le principali caratteristiche chimico-fisiche (vedi Tabella 5.1. e 5.2) della miscela idrocarburica campionati, quali: l'elevata presenza della frazione idrocarburica C>12; oltre ad un contenuto rilevante della componente H pari al 12,93 wt%.

	Valore	Unità di misura
C	82,42	Wt%
H	12,93	Wt%
N	0,29	Wt%
O	3,77	Wt%
S	0,59	Wt%
Densità	805	g/l
pH	6,85	
Frazione idrocarburica		
C > 12	680.000	mg/Kg
C ≤ 12	<10	mg/Kg

Tabella 5.1. - Analisi degli elementi, densità, ph e frazione idrocarburica del refluo "tal quale"

Metallo	Valore	Unità di misura
Cadmio	3,2	mg/Kg
Cromo	195	mg/Kg
Nichel	9,7	mg/Kg
Piombo	38,0	mg/Kg
Rame	8,2	mg/Kg
Zinco	33,0	mg/Kg
Vanadio	16,0	mg/Kg
Manganese	<1	mg/Kg

Tabella 5.2. - Contenuto metalli refluo "tal quale"

5.3. PROVE DI GASSIFICAZIONE

I risultati ottenuti dalla caratterizzazione chimico-fisica dei campioni di reflujo industriale hanno rivelato che gli stessi sono costituiti da una matrice organica essenzialmente con idrocarburi a catena $C > 12$; da tale indicazione è stato selezionato l'idrocarburo ($C_{18}H_{36}$) quale molecola "modello" per condurre prove di gassificazione in un impianto in scala da laboratorio.

5.3.1. Apparato sperimentale a letto fluido

L'impianto di gassificazione è costituito da un reattore in hastelloy a letto fluido (bollente) di lunghezza 400 mm e un diametro che varia da 30 mm a 50 mm nella parte superiore (freeboard). Alla freeboard è connessa la linea di uscita del gas di sintesi (Figura 5.1), che dopo aver subito un trattamento di purificazione, è analizzato da un sistema Micro GC (Vega-MpS Pollution) per la determinazione qualitativa e quantitativa delle specie gassose (H_2 , CO, CO_2 , CH_4 e idrocarburi C_2 , C_3).

Agli estremi del reattore sono presenti due flange. La flangia inferiore, collega la linea dei gas in entrata (azoto, aria, vapore e idrocarburi vaporizzati), mentre nella flangia superiore sono inserite due termocoppie che controllano il gradiente termico ad altezze differenti del reattore di gassificazione.

Al reattore sono, inoltre, collegati due sensori di pressione (PIC01, PIC02 - Pressure Indicator Control - e ΔP - Differential Pressure) utili per il controllo delle condizioni di fluidizzazione.

Una griglia formata da dischi in acciaio è posizionata a 10 cm dal fondo del reattore al fine di trattenere il materiale solido (inerte e/o catalitico) necessario per la fluidizzazione, oltre che a fungere da filtro per le particelle solide con pezzatura $< 0.1 \mu m$.



Figura 5.1. - Reattore di gassificazione a letto fluido

L'unità di purificazione gas è composto da:

- 1 sistema di separazione dei solidi dal gas (cyclone) per la rimozione delle particelle solide dallo stream gassoso, il sistema è tenuto ad una temperatura (fino a 400°C) per evitare fenomeni di condensazione del liquido presente nel gas. Le polveri possono quindi essere recuperate per una successiva fase di trattamento (Figura 5.2.a).

- 1 sistema separatore gas/liquido, costituito da un vessel in acciaio lungo 600 mm e diametro 120 mm, termostato attraverso un sistema di raffreddamento a ricircolo, con una miscela acqua-glicole etilenico, a circa 0° C. Il purificatore è collegato in alto con l'uscita dei gas proveniente dal gassificatore e in basso con una linea di scarico liquidi (tar) tenuto alla temperatura di circa 10 °C (Figura 5.2.b).

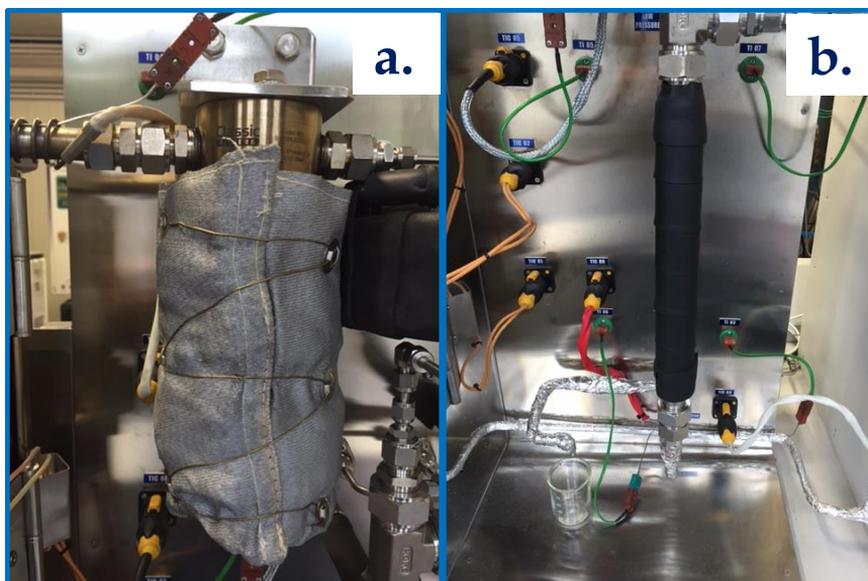


Figura 5.2. – Sistema purificazione gas di sintesi: a) ciclone, b) condensatore liquidi

L'alimentazione di liquidi al gassificatore è permessa attraverso due pompe di alimentazione (Gilson 307 HPLC Pump). Entrambe le pompe HPLC sono collegate all'ingresso del reattore ed è possibile vaporizzare i liquidi fino alla temperatura di 450°C prima dell'alimentazione nel gassificatore. Una delle due pompe HPLC è dotata di un sistema di riscaldamento supplementare che porta il liquido alla temperatura di 70-80°C utile quando si opera con oli particolarmente viscosi.

La gestione e controllo di tutto l'impianto avviene per mezzo di un apposito software programmato per l'impianto in oggetto.

5.3.2. Procedura sperimentale prove di gassificazione

Il vantaggio maggiore di un reattore a letto fluido è la possibilità di operare nelle migliori condizioni di miscelazione del materiale inserito all'interno del gassificatore (inerte e/o catalizzatore), evitando profili discontinui e gradienti termici ed

aumentando il contatto tra le fasi del sistema. Per tale motivo, il raggiungimento dello stato di fluidizzazione del letto è la condizione operativa primaria da raggiungere al fine della buona riuscita della misura sperimentale in esame.

Nel gassificatore sono stati inseriti, 75 g di materiale (inerte, ossidi metallici o una miscela meccanica inerte/catalizzatore, con rapporto 40:60 wt%) di pezzatura pari a 0,5 mm. La fluidizzazione del letto così composto, è stata raggiunta alimentando azoto o aria con una portata di 1500 cc/min. Infatti, per tale valore di portata la differenza di pressione tra la testa ed il fondo del reattore si stabilizza, dopo circa 2 ore, in un range tra 90-100 mbar, indicando il raggiungimento dello stato di equilibrio del sistema. Successivamente, possono essere alimentati al reattore il combustibile ($C_{18}H_{38}$) e l' H_2O con un rapporto steam/carbon pari a 3 mole/mole.

Tutte le prove sono state condotte alla temperatura di 800 °C e hanno avuto una durata di circa 6 ore. Alla fine di ogni test, è stata eseguita l'operazione di svuotamento e raccolta del liquido (tar) dal sistema di separazione gas/liquido al fine di effettuare una valutazione quantitativa in termini di resa.

5.4. EVIDENZE SPERIMENTALI

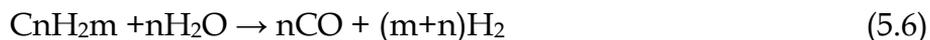
Le prime prove di gassificazione sono state condotte con l'obiettivo di valutare l'effetto dell'agente gassificante (H_2O e H_2O/O_2 simultaneamente) sulla conversione della specie $C_{18}H_{38}$, alla temperatura di 800 °C. Si è quindi, proceduto utilizzando un materiale inerte (granuli di quarzo) nel reattore termico ed utilizzando H_2O , quale unico agente gassificante.

I risultati hanno mostrato una conversione dell'octadecano in gas pari a 38,2 wt% (vedi Tabella 5.3) ed un'alta concentrazione alle specie idrocarburiche C_2 e C_3 ($C_2H_6=48.88\%$) nel gas in uscita al gassificatore (gas di gasogeno) quando esclusivamente

l' H₂O è utilizzata come ossidante. Diversamente, quando ossidi metallici sono stati utilizzati quale materiale di riempimento del reattore di gassificazione, concentrazioni <6 % sono state rilevate in termini di etano, mentre la selettività del processo alle specie H₂ e CO è stata promossa.

In presenza della miscela H₂O+O₂, quale agente ossidante, il comportamento del processo di gassificazione, in termini di composizione del gas di gasogeno, rispetto ai materiali utilizzati ricalca lo stesso andamento osservato nelle condizioni di steam gasification. In particolare, in presenza di Al₂O₃, quale materiale di riempimento, sono state ottenute le più alte concentrazioni di gas di sintesi (H₂=45,9% e CO=15,68) così come riportato in Tabella 5.3. Sebbene, l'aggiunta di O₂ alla miscela reagente, sembrerebbe avere particolare effetto sulla conversione del octadecano in gas di gasogeno (78 wt%) a discapito della formazione di carbone solido

Questo probabilmente perché, l'azione ossidante dell'ossigeno oltre ad agire in favore degli equilibri di gassificazione, favorisce anche le reazioni di reforming (5.4-5.6); così, come confermato da un cambiamento della selettività alle specie CO e CO₂ rispetto ai test condotti in presenza esclusivamente di H₂O quale agente gassificante.



Questi risultati fanno supporre che l'attività del materiale costituente il letto aiuti a rimuovere il catrame ed in parte anche gli idrocarburi liquidi (tar), incrementando la conversione della specie C₁₈ nella frazione gassosa. In particolare, nel processo di trasformazione le caratteristiche chimico-fisiche del materiale

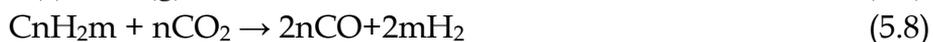
utilizzato (i.e. acidità e superficie specifica) sembrano avere un effetto determinante.

	H₂O/C=3 [mol]		
Outlet stream	Quarzo	MgO	Al₂O₃
H ₂ [%mol]	26.49	53.26	57.60
CO [%mol]	3.73	13.86	14.63
CO ₂ [%mol]	6.17	8.65	9.72
CH ₄ [%mol]	12.72	10.07	8.63
C ₂ H ₄ [%mol]	2.01	8.52	4.6
C ₂ H ₆ [%mol]	48.88	5.63	4.81
Resa			
Gas [%]	38.2	51	62
Olio [%]	20.8	20.2	18.5
Carbone [%]	41	10.8	9.5

	H₂O/C=3 [mol]; O₂/C=0,6 [mol]		
Outlet stream	Quarzo	MgO	Al₂O₃
H ₂ [%mol]	32,4	41,7	45,9
CO [%mol]	4,5	12,8	15,68
CO ₂ [%mol]	12,4	26,6	28,26
CH ₄ [%mol]	10,6	4,8	5,48
C ₂ H ₄ [%mol]	1,5	8,7	2,84
C ₂ H ₆ [%mol]	38,6	5,4	1,8
Resa			
Gas [%]	45	72	78
Olio [%]	19	18,7	18,5
Carbone [%]	36	9,3	3,5

Tabella 5.3. - Selettività ai prodotti della gassificazione (wt%) e composizione del gas di gasogeno (%mole) in funzione del materiale utilizzato e dell'agente ossidante

Infatti, l'allumina, possiede una più elevata area superficiale (120 m²) rispetto all'MgO (80 m²). In tale ottica, maggiori superfici garantiscono, al carbone e agli idrocarburi maggiori un'elevata superficie di contatto, permettendo il completarsi delle reazioni di gassificazione, in accordo con le seguenti reazioni:



Tale ipotesi, sembrerebbe confermata anche dai risultati ottenuti nel corso delle prove condotte con granuli di quarzo, praticamente non porosi, che hanno registrato le prestazioni peggiori.

Per confermare l'efficacia del materiale nel reattore di gassificazione sono state effettuate ulteriori prove utilizzando con un catalizzatore di tipo metallico supportato a base di Nichel. I risultati ottenuti, hanno mostrato come la presenza di una fase metallica (classico catalizzatore di reforming), consente, oltre a ridurre ulteriormente il catrame, ad incrementare le rese in CO e H₂, (vedi Tabella 5.4).

I risultati sperimentali confermano l'efficacia del catalizzatore sia in condizioni di steam- che di oxy/steam - gasification. In particolare, il metano mostra un trend in diminuzione mentre la selettività ad H₂ cresce in entrambe le prove effettuate, fino a un massimo valore del 62%.

Nel caso della gassificazione con steam e ossigeno è, inoltre, evidente l'incremento della formazione di CO₂, promossa essenzialmente dal flusso totale di ossigeno nell'ambiente di reazione (che include anche quello proveniente dalla molecola dell'acqua), ed è indice di una reazione di combustione anziché di gassificazione.

	H ₂ O/C=3 [mol]	H ₂ O/C=3 [mol]; O ₂ /C=0,6 [mol]
Outlet stream	Ni/Al₂O₃	
H ₂ [%mol]	62	55,4
CO [%mol]	20	10,1
CO ₂ [%mol]	7,8	29,2
CH ₄ [%mol]	5,2	2,6
C ₂ H ₄ [%mol]	2,2	1,8
C ₂ H ₆ [%mol]	2,8	0,9
Resa		
Gas [%]	67	81
Olio [%]	28.5	17,6
Carbone [%]	4.5	2,3

Tabella 5.4. - Selettività ai prodotti della gassificazione (wt%) e composizione del gas di gasogeno in funzione dell'agente ossidante

I risultati sperimentali ottenuti hanno mostrato che la gassificazione di specie idrocarburiche pesanti consente di ottenere un gas di sintesi di elevata qualità. L'uso di materiale catalitico nel reattore di gassificazione permette inoltre, di limitare il problema del catrame e degli idrocarburi pesanti che inevitabilmente si formano durante la fase di pirolisi. Nel corso della sperimentazione è stato messo in evidenza come la scelta del materiale catalitico sia importante per determinare i prodotti che si vogliono ottenere. I materiali ad elevata superficie specifica sono quelli che consentono di minimizzare la produzione di catrame e di idrocarburi liquidi. Il gas ottenuto in queste condizioni è caratterizzato da presenza di metano e quindi da elevato potere calorifico. Al contrario, l'uso di un

catalizzatore di reforming, quale il nichel supportato su allumina, consente di produrre un gas di sintesi con ridotta % di metano e con un contenuto di CO e H₂ tale da renderlo interessante come gas di sintesi per utilizzo in sistemi a celle a combustibile.

5.5. RIFERIMENTI

- [1] C.R. Altafini, P.R. Wander, R.M. Barreto; *Energy Convers. Manag.* **44**, 2763–2777 (2003)
- [2] Watanabe H., Otaka M.; *Fuel* **85**, 1935–1943 (2006)
- [3] Avdhesh K., Sharma V.; *Energy Convers. Manag.* **49**, 832–842 (2008)
- [4] Ashizawa M., Hara S., Kidoguchi H.; *Energy* **30**, 2194–2205 (2005)
- [5] K.S. Lin, S. Chowdhury, C.C. Shen, C.T. Yeh; *Catalysis Today* **136**, 281–290 (2008)
- [6] Karthikeyan K. Ramasamy, Ali T-Raissi; *Catalysis Today* **129**, 365–371 (2007)
- [7] M.Watanabe, H. Inomata, K. Aria; *Biomass Bioenergy* **22**, 405 (2002)
- [8] M. Watanabe, M. Mochiduki, S. Sawamoto, T. Adschiri, K. Arai; *Fuel* **82**, 545–552 (2003)
- [9] U. Wetwatana, P.Kim-Lohsoontorn, S. Assabumrungrat, N. Laosiripojana; *Ind. Eng. Chem Res.* **49**, 10981–10985 (2010)
- [10] M. Vaezi, M. Passandideh-Fard, M. Moghiman, M. Charmchi; *Fuel* **90**, 878–885 (2011)

CONCLUSIONI

L'attività di ricerca del dottorato ha avuto come oggetto di studio l'ottimizzazione di processi termo-catalitici per la valorizzazione energetica di combustibili alternativi, ricavati dal trattamento di biomassa (i.e. biogas) e prodotti di scarto di attività industriali.

L'attività sperimentale condotta può essere suddivisa in due macro fasi:

- Ottimizzazione del processo di reforming applicato ad uno stream di biogas, per la produzione di gas di sintesi ricco in idrogeno.
- Valutazioni teoriche-sperimentali sulla conversione di idrocarburi pesanti (oli esausti, prodotti quale refluo di attività industriali della cantieristica navale) attraverso il processo di gassificazione.

Obiettivo principale di entrambe le ricerche è stato promuovere l'utilizzo di combustibili alternativi attraverso la conversione degli stessi in gas di sintesi ricco in idrogeno.

Le principali conclusioni ottenute vengono di seguito presentate:

REFORMING DI BIOGAS:

Dallo studio della letteratura della reazione di reforming catalitico del biogas in condizioni "dry" sono stati evidenziati i due aspetti più critici di tale processo: quali: i) la disattivazione del sistema catalitico, promossa dalla formazione di carbone ii) bassi valori di conversione del metano, circa il 65% con un sistema catalitico bimetallico (Rh/Ni) e iii) alta richiesta energetica dovuta alla forte endotermicità della reazione (+247 kJ/mole).

Lo studio termodinamico del processo di dry reforming del biogas, ha confermato la forte tendenza della reazione alla formazione di carbone, evitabile esclusivamente per $T \geq 800$ °C e composizioni del biogas pari a $\text{CH}_4/\text{CO}_2=40/60\%$ mole/mole. Inoltre, i risultati sperimentali di misure catalitiche condotte a 800°C hanno rivelato che:

- pur aumentando la concentrazione di CO_2 nella composizione del biogas (da $\text{CH}_4/\text{CO}_2=60/40\%$ a $\text{CH}_4/\text{CO}_2=60/40\%$), la selettività alla specie H_2 registra un moderato incremento (dal 27% al 32% rispettivamente)
- la formazione di carbone, risulta piuttosto drammatica ($6 \text{ mgC}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$) con una composizione del biogas pari a $\text{CH}_4/\text{CO}_2=60/40\%$ e sebbene l'aggiunta di CO_2 nella miscela di reazione aiuti a contenere il deposito di carbone, lo stesso rimane a livelli importanti ($\geq 0,85 \text{ mgC}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$).

Allo stesso tempo i risultati sperimentali, hanno validato la reazione di steam reforming quale processo più idoneo per la conversione di biogas in gas di sintesi, con particolare riferimento ad una composizione di biogas "tipo" pari $\text{CH}_4/\text{CO}_2=60/40\%$.

I risultati delle misure catalitiche condotte utilizzando il sistema catalitico commerciale $\text{NiO}/\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ hanno, inoltre, evidenziato che:

- l'aggiunta di moderate quantità di H_2O incrementano notevolmente sia la conversione del metano che la selettività ad idrogeno del processo di reforming rispetto alle condizioni "dry", oltre a ridurre drasticamente la formazione di carbone ($\leq 0,1 \text{ mgC}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$)
- che un'eccessiva presenza di H_2O ($\text{S}/\text{C}=2,5$ mole/mole) a 800°C promuove la disattivazione catalitica, causando il sintering delle particelle del catalizzatore

Tuttavia, dalle indagini sperimentali sull'effetto degli inquinanti del biogas sulle prestazioni catalitiche del Ni, è emerso che concentrazioni: i) $>0,4$ ppm di H_2S , ii) >200 ppm di idrocarburi (i.e. etilene, etano ecc...) ed in fine, iii) $>0,5$ ppm di Silossani, sono sufficienti per compromettere la funzionalità del catalizzatore nelle condizioni operative esaminate ($800^{\circ}C$, $CH_4/CO_2=55/45\%$).

Inoltre, tali concentrazioni sono da considerarsi ridotte nel momento in cui più inquinanti sono simultaneamente presenti nella miscela di reazione. Infatti, l'effetto combinato di più specie contaminanti del biogas su catalizzatori di Ni promuovono la deposizione di composti (i.e. NiS o SiO_x) sui siti attivi della superficie catalitica, che alterando il normale meccanismo di reazione, portano ad accelerare le reazioni di formazione del carbone.

GASSIFICAZIONE DI IDROCARBURI PESANTI

Per quanto riguarda la fattibilità di valorizzazione energetica di reflui oleosi attraverso il processo di gassificazione; i risultati ottenuti sembrano sostenere tale ipotesi.

Prove sperimentali, hanno indicato che la gassificazione (in presenza di specie idrocarburiche pesanti ($C_{18}H_{38}$)) consente di ottenere un gas di sintesi di elevata qualità, nelle seguenti condizioni:

- presenza di steam o steam/ossigeno come agente gassificante)
- $T \geq 800^{\circ}C$
- presenza di materiale catalitico
- utilizzo di un reattore a letto fluido

Nel complesso, l'uso di materiale catalitico permette di limitare la formazione della frazione liquida (catrame) del processo e degli idrocarburi C_2 e C_3 , che inevitabilmente si formano

durante la fase di pirolisi. In particolare, materiali catalitici ad elevata superficie specifica minimizzano maggiormente la produzione di catrame e aiutano la conversione di idrocarburi C_2 e C_3 nei prodotti principali della reazione. Il gas ottenuto in queste condizioni è caratterizzato da presenza di metano e quindi da elevato potere calorifico.

In fine, l'uso di un catalizzatore di reforming, quale il nichel supportato su allumina, consente di produrre un gas di sintesi con ridotta % di metano e con un contenuto di CO e H_2 tale da renderlo interessante come gas di sintesi per utilizzo in sistemi a celle a combustibile.