



Ricerca di Sistema elettrico

## Purificazione del syngas mediante processi catalitici

*B. de Caprariis, P. De Filippis, A. Petruzzo, M. Scarsella, N. Verdone*



PURIFICAZIONE DEL SYNGAS MEDIANTE PROCESSI CATALITICI

B. de Caprariis, P. De Filippis, A. Petruzzo, M. Scarsella, N. Verdone (Università di Roma "La Sapienza")

Settembre 2013

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2012

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Tecnologie per la cattura della CO<sub>2</sub> in pre-combustione attraverso la produzione e il trattamento di combustibili gassosi e liquidi dal carbone

Obiettivo: Cattura e sequestro della CO<sub>2</sub> prodotta dall'utilizzo di combustibili fossili

Responsabile del Progetto: Stefano Giammartini, ENEA



Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di *collaborazione "Purificazione del syngas mediante processi catalitici"*

Responsabile scientifico ENEA: Claudia Bassano.

Responsabile scientifico Università di Roma "La Sapienza": Paolo De Filippis

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE (STILE TITOLO 1).....	5
2 CONVERSIONE CATALITICA DEL TAR: DRY REFORMING. ....	6
2.1 STUDIO TERMODINAMICO DEL PROCESSO DI DRY REFORMING.....	10
2.2 PROVE SPERIMENTALI DI DRY REFORMING DEL METANO .....	12
2.3 PROVE SPERIMENTALI DI DRY REFORMING DEL TAR .....	16
3 CONCLUSIONI.....	22
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	23

## Sommario

Le attività svolte nell'ambito di questo progetto riguardano lo sviluppo di tecnologie di gassificazione del carbone volte all'ottimizzazione della qualità del syngas prodotto, in particolare mediante riduzione della CO<sub>2</sub> e del tar in esso contenuti. La CO<sub>2</sub> generata dai processi di gassificazione, infatti, oltre a rappresentare un gas serra contribuisce a ridurre il potere calorifico del gas combustibile ottenuto. Il syngas in uscita dal reattore di gassificazione contiene inoltre un'alta percentuale di tar, prodotto durante la fase di pirolisi, che deve essere rimosso. Il tar è costituito da composti organici che hanno una temperatura di ebollizione superiore a quella del benzene e che pertanto condensano quando si trovano a temperature inferiori al loro punto di rugiada, determinando l'intasamento di apparecchiature, tubazioni, filtri, macchinari e turbine e portando quindi ad un aumento dei costi di manutenzione degli impianti che utilizzano syngas. Inoltre il tar conserva una grande parte del potere calorifico del combustibile di partenza, che può essere trasferito al syngas qualora da esso si producano composti volatili come H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e CO. In tale ambito, per la riduzione contemporanea del tar e della CO<sub>2</sub> dal syngas viene proposto il processo di dry reforming. Il dry reforming è un processo che avviene in presenza di un catalizzatore, in cui i materiali organici anche complessi, come il tar, possono reagire con la CO<sub>2</sub> producendo CO e H<sub>2</sub>.

Per valutare le potenzialità applicative di tale processo sono state inizialmente effettuate delle prove di dry reforming sul metano. Sono stati testati differenti tipologie di catalizzatori dimostratisi già attivi nel processo di steam reforming. Sono stati inoltre preparati dei catalizzatori più specifici a base di Ni e Ce supportati su allumina che hanno mostrato una interessante attività catalitica. Da diversi studi di letteratura si evince che la presenza di cerio come promotore comporta una maggiore resistenza alla deposizione di carbone sul catalizzatore e quindi una sua minore disattivazione. Questo aspetto è molto importante nel caso di dry reforming del tar, visto il suo elevato rapporto C/H e la sua tendenza a formare coke a temperature elevate. Dopo aver individuato i catalizzatori migliori per il processo di dry reforming del metano, questi sono stati testati su composti puri a più alto peso molecolare che potessero simulare il comportamento nella reazione del tar. I migliori risultati si sono ottenuti con il catalizzatore perovskitico CeZrKRuO<sub>2</sub> (conversioni del 60 %). Considerando i costi connessi all'utilizzo di catalizzatori a base di metalli del gruppo del platino, interessanti sono stati i risultati di conversione ottenuti con il catalizzatore bimetallico NiCoCe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Per quanto riguarda infine i test di dry reforming del tar, essi sono stati eseguiti in un apparato sperimentale costituito da un reattore a doppio stadio, un primo stadio di pirolisi e gassificazione ed un secondo catalitico a letto fisso. Utilizzando il catalizzatore NiCoCe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> si ottiene un'elevata efficienza di rimozione del tar con una riduzione della sua percentuale nel syngas rispetto al processo non catalitico del 87 % ed una notevole riduzione della CO<sub>2</sub>.

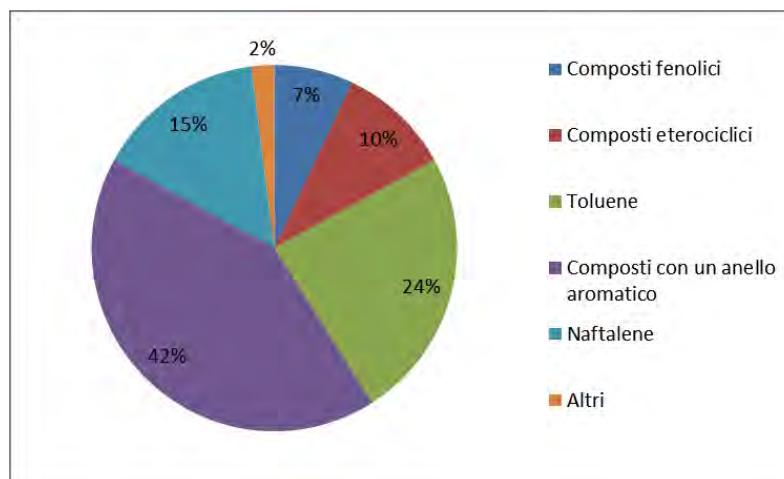
## 1 Introduzione

Uno degli aspetti più critici della gassificazione di carboni e biomasse è rappresentato dalla purificazione del syngas prodotto da tutte quelle sostanze che risultano essere dannose per le successive parti dell'impianto come ad esempio particolato, composti solforati, composti azotati, metalli volatili e tar. In Tabella 1 sono riportati i limiti richiesti per alcune delle sostanze elencate nel caso di utilizzo del syngas per la produzione di energia.

**Tabella 1: Limiti richiesti per alcune sostanze nel syngas [1].**

		Motori combustione interna	Turbina a gas
Concentrazione particolato	mg/Nm <sup>3</sup>	< 50	< 30
Dimensione particella	µm	< 10	< 5
Tar	mg/Nm <sup>3</sup>	< 100	n. i.
Metalli alcalini	mg/Nm <sup>3</sup>	n. i.	0.24

Il tar si forma durante la fase di pirolisi ed è costituito da tutti i composti organici che hanno una temperatura di ebollizione superiore a quella del benzene. In Figura 1 viene riportata una tipica composizione di tar prodotto da biomassa. I composti contenuti nel tar condensano quando si trovano a temperature inferiori al loro punto di rugiada, determinando l'intasamento di apparecchiature, tubazioni, filtri, macchinari e turbine, portando ad un aumento dei costi di manutenzione. Nel tar sono contenute anche sostanze cancerogene che devono essere rimosse allo scopo di salvaguardare la salute dell'uomo e dell'ambiente. Inoltre il tar conserva una grande parte del potere calorifico del combustibile di partenza, che può essere trasferito al syngas qualora da esso si producano composti volatili come H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e CO.



**Figura 1: Tipica composizione del tar di biomassa (% in peso) [1].**

Sono stati sviluppati diversi processi per la purificazione del syngas dal tar. Questi si dividono in due categorie, i primi prevedono una rimozione fisica, come ad esempio una filtrazione, senza il recupero dell'energia contenuta nel tar; i secondi prevedono invece una filtrazione reattiva del tar, cioè una sua trasformazione chimica nei composti volatili combustibili.

I metodi di filtrazione attiva comunemente utilizzati sono il cracking, l'ossidazione parziale ed il reforming del tar. Questi sono processi che avvengono ad alte temperature e che possono essere condotti in presenza di catalizzatori. Si distinguono dunque due tipi di processi, quelli termici e quelli catalitici.

In questo studio il Dry Reforming viene proposto per la riduzione del tar dal syngas durante la gassificazione di carbone. Tale processo permetterebbe non solo di eliminare il tar presente nel syngas ma utilizzando come reagenti per il dry reforming la CO<sub>2</sub> formatasi durante la pirolisi del carbone stesso, si effettuerebbe

anche una parziale conversione della CO<sub>2</sub> in CO, con il conseguente aumento del potere calorifico del syngas.

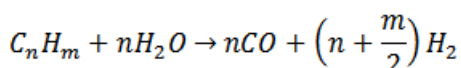
## 2 Conversione catalitica del tar: dry reforming.

La conversione catalitica del tar è un processo che permette di ottenere elevate efficienze di purificazione del syngas a temperature moderate (600-800 °C). I processi fino ad ora sviluppati sono di due tipi. Il primo prevede un processo a singolo stadio in cui la rimozione del tar avviene durante la pirolisi o la gassificazione miscelando il catalizzatore insieme alla biomassa o al carbone: si parla quindi di gassificazione catalitica. Il principale svantaggio di questo tipo di processo è rappresentata dalla elevata perdita di catalizzatore o comunque da alti costi correlati al suo recupero dalle ceneri.

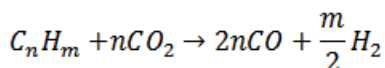
Nel secondo caso il processo avviene in due stadi; il primo stadio è costituito da un reattore di pirolisi o gassificazione in cui si producono il syngas ed il tar che attraversano un secondo reattore catalitico in cui il tar viene convertito in gas leggeri. In questo caso i gas ed il tar entrano nel secondo reattore ad una temperatura, generalmente piuttosto bassa e dipendente dal tipo di reattore di gassificazione utilizzato. E' pertanto necessario un loro riscaldamento fino alla temperatura di esercizio del secondo stadio. Ciò comporta maggiori consumi energetici rispetto ai processi ad unico stadio anche se con il vantaggio di un facile recupero del catalizzatore.

I principali processi catalitici per la conversione del tar sono lo steam e il dry reforming ed il cracking catalitico.

Lo steam reforming avviene in presenza di vapor d'acqua, la reazione è:



Il dry reforming avviene invece in presenza di anidride carbonica e la reazione è:

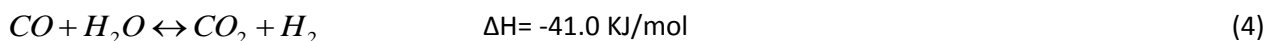
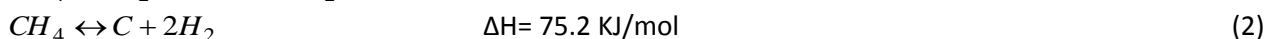
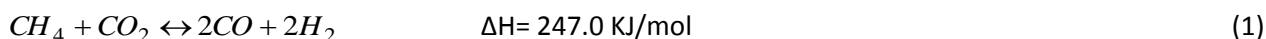


Queste due reazioni sono entrambe endotermiche.

Il dry reforming (DR) ha il vantaggio di consumare l'anidride carbonica, gas serra, e di produrre un syngas con un elevato rapporto CO/H<sub>2</sub> ideale per la produzione di combustibili liquidi, come gasolio, metanolo e dimetiletere.

Nella seguente trattazione si farà riferimento al dry reforming del metano (DRM).

Le principali reazioni che avvengono durante il processo sono:



La (1) è la principale reazione del dry reforming. Le reazioni (2) e (3) sono rispettivamente la reazioni di decomposizione del CH<sub>4</sub> e la reazione di Boudouard, responsabili della formazione di depositi carboniosi sul catalizzatore e quindi della sua disattivazione. L'ultima reazione (4) è la reazione di water gas shift (WGS) il cui equilibrio influenza la composizione del syngas mantenendo il rapporto CO/H<sub>2</sub> maggiore di 1.

In Tabella 2 sono riportate le temperature alla quale si annullano i valori di energia libera, calcolate con il metodo all'equilibrio dall'energia libera di formazione [2]. Tali temperature rappresentano i valori limite di esercizio necessari per il dry reforming.

**Tabella 2: Temperature di equilibrio delle reazioni di dry reforming.**

Reazioni		T (°C)
Dry Reforming	Limite inferiore	640
Cracking del metano		560
Reazione di Boudouard	Limite superiore	700
Reazione di WGS		820

Dai dati riportati in tabella si evince che sono necessarie temperature maggiore di 640°C per far avvenire la reazione di dry reforming e maggiori di 560°C per quella di cracking del metano. La reazione di Boudouard e la WGS sono termodinamicamente favorite per temperature inferiori a 700°C e 820°C rispettivamente. Dal punto di vista termodinamico conviene quindi lavorare a temperature superiori ai 730°C, in modo da favorire la conversione di equilibrio del metano e sfavorire il deposito di carbone sul catalizzatore che è massimo a temperature comprese tra 560 e 700 °C.

Il processo di dry reforming viene abitualmente condotto in presenza di un catalizzatore in modo da abbassare l'energia di attivazione della reazione. Il meccanismo di reazione dipende dal tipo di catalizzatore utilizzato. Per tutti lo step di reazione controllante è quello dell'adsorbimento del metano sul catalizzatore e della sua successiva dissociazione. I principali catalizzatori utilizzati per la reazione di dry reforming sono costituiti da specie metalliche come, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt e Co supportati su ossidi metallici come SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, TiO<sub>2</sub>, CaO, ZrO<sub>2</sub> e La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sia il metallo che il supporto giocano un ruolo importante nel processo. In Tabella 3è riportato uno schema di un meccanismo di reazione proposto in letteratura in cui sono evidenziati il ruolo del metallo e del supporto [2].

**Tabella 3: Componenti del catalizzatore e corrispondente meccanismo proposto [2]**

Componenti del catalizzatore	Meccanismo proposto
<b>Sito attivo del metallo (M<sub>(as)</sub>)</b>	$CH_4 + 2M_{(as)} = CH_3 - M_{(as)} + H - M_{(as)}$ $CH_3 - M_{(as)} + M_{(as)} = CH_2 - M_{(as)} + H - M_{(as)}$ $CH_2 - M_{(as)} + M_{(as)} = CH - M_{(as)} + H - M_{(as)}$ $CH - M_{(as)} + M_{(as)} = C - M_{(as)} + H - M_{(as)}$ $2H - M_{(as)} = H_{2(g)} + 2M_{(as)}$
<b>Supporto</b>	<p><b>Acido:</b></p> $CO_{2(g)} = CO_{2(metal)}$ $CO_{2(metal)} = CO_{(metal)} + O_{(metal)}$ $CO_{(metal)} = CO_{(g)}$ <p><b>Basico:</b></p> $CO_{2(g)} = CO_{2(support)}$ $CO_{2(support)} + O_{(support)}^{2-} = CO_{3(support)}^{2-}$ $2H_{(metal)} = 2H_{(support)}$ $CO_{3(support)}^{2-} + 2H_{(support)} = HCO_{2(support)}^- + OH_{(support)}^-$ $CO_{(support)} = CO_{(g)}$
<b>Promotore</b>	$CO_{2(g)} = O_{(promoter)} + CO_{(support)}$ $O_{(promoter)} + C_{(metal)} = CO_{(g)}$

Il ruolo del metallo presente nel catalizzatore riguarda quasi esclusivamente la fase di dissociazione della molecola di metano. Il metano, infatti, viene adsorbito sul sito attivo del metallo e si dissocia per produrre un atomo di idrogeno e un radicale  $\text{CH}_x$  con  $x$  che varia da 0 a 3. Il valore di  $x$  dipende dalla temperatura e dal tipo di metallo utilizzato. Bisogna evitare il valore di  $x=0$  che comporta la formazione di carbonio e la disattivazione del sito attivo del catalizzatore. L'atomo d'idrogeno rimane adsorbito sul sito del catalizzatore fino a quando non si ricombina con un altro atomo di idrogeno per formare idrogeno molecolare che viene desorbito e passa in fase gassosa.

Gli ossidi metallici che costituiscono il supporto possono essere di due tipi, ossidi acidi o ossidi basici, che presentano comportamento diverso nelle reazioni catalitiche, come è evidenziato dallo schema di Tabella 3. Essi presentano una resistenza diversa alla deposizione di residui carboniosi. I catalizzatori con supporti acidi sono più soggetti alla disattivazione. Utilizzando i supporti acidi la reazione di dry reforming avviene con un meccanismo di Langmuir-Hinshelwood. La  $\text{CO}_2$  si adsorbe e si dissocia sul metallo formando dei complessi carboniosi fortemente deidrogenati che possono grafitizzare sulla superficie dei metalli. Nel caso di catalizzatori con supporti basici invece la  $\text{CO}_2$  è adsorbita sul supporto dove si formano delle specie carbonatiche che poi vengono ridotte dal  $\text{CH}_x$  formando  $\text{CO}$ . Questo meccanismo è stato proposto da Nakamura et al.[3] per supporti basici come  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{MgO}$ .

Nel dry reforming un ruolo importante viene giocato dai promotori che possono essere presenti nel catalizzatore. I promotori possono essere di due tipi, strutturali o chimici. I promotori strutturali svolgono la loro funzione durante la fase di preparazione del catalizzatore facilitando la dispersione dei siti attivi sul supporto catalitico. La maggior parte dei promotori più comunemente utilizzati sono di natura chimica e sono generalmente metalli alcalini o ossidi metallici che vengono aggiunti al catalizzatore per migliorare l'attività catalitica. In Tabella 3 è riportato lo schema di reazione del dry reforming quando è presente un promotore nel catalizzatore.

I catalizzatori più comunemente utilizzati per il dry reforming sono riportati nella Figura 2.



Catalyst	GHSV	CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> ratio	T [K]	Conv. CH <sub>4</sub> [%]	Conv. CO <sub>2</sub> [%]	H <sub>2</sub> /CO ratio	Coke formation [wt.%] <sup>90</sup>	Remarks
NiO/CaO	50000 mLg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	8	1123	95	NA	1-2	NA	<ul style="list-style-type: none"> <li>● 100% and &gt;90% selectivities for CO and H<sub>2</sub> respectively.</li> </ul>
NiO/CaO	20000 mLg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	-1	873-1123	-100	NA	1.5-2.5	NA	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Combined reforming (oxy-CO<sub>2</sub> reforming).</li> <li>● Almost 100% conversion of CH<sub>4</sub>.</li> <li>● Combined reforming (steam-CO<sub>2</sub> reforming).</li> <li>● 100% selectivity for both main products.</li> <li>● &gt;95% selectivity for CO and H<sub>2</sub>.</li> <li>● No significant deactivation effects.</li> </ul>
NiO/CoO/ MgO	45000 mLg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	2-8	1073	>80	NA	1-2	NA	<ul style="list-style-type: none"> <li>● 100% selectivity for CO and H<sub>2</sub>.</li> <li>● No significant deactivation effects.</li> </ul>
NiO/MgO/ SA-5205	30000 mLg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	-1	1073	-90	-88	1-2	NA	<ul style="list-style-type: none"> <li>● 100% selectivity for CO and H<sub>2</sub>.</li> <li>● Solid solution catalyst.</li> </ul>
Mo <sub>2</sub> C WC	2870 h <sup>-1</sup>	1	1120	92.4 92	92.5 93.1	0.93 0.94	NA	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Combined reforming (steam-CO<sub>2</sub> reforming).</li> <li>● High surface-area catalyst.</li> <li>● Activity comparable to noble metal catalysts (Iridium/ruthenium).</li> <li>● Carbide catalysts were stable at elevated pressure that is preferable for industrial operation.</li> </ul>
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00125 gscm <sup>-3</sup>	1	973	66	71	NA	250 μmolg <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● High surface-area Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aerogel catalyst had higher activity than Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst.</li> <li>● No significant sintering effects besides coke formation.</li> </ul>
Ru/SiO <sub>2</sub>	0.0093 gh <sup>-1</sup>	1	1023	20	23	NA	16.4	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Significant sintering effect of TiO<sub>2</sub>, but no deactivation resulted from coke formation.</li> </ul>
Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				35	39	NA	19.5	
Ru/MgO				39	44	NA	1.2	
Ru/TiO <sub>2</sub>				28	30	NA	NA	
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.8 h <sup>-1</sup>	1	973	82.3	79	NA	178.2 g <sub>c</sub> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● The addition of Mo decreased the detrimental effect of coke formation.</li> <li>● Ca improved the dispersion of Ni as well as retarding the sintering effect.</li> </ul>
Ni/Mo-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3000 h <sup>-1</sup>	1	1073	81.4	76.7	0.93	0.5 g <sub>c</sub> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3000 h <sup>-1</sup>	1	1073	67	73.7	0.93	26 g <sub>c</sub> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	
Ni/0.2% Ca-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3000 h <sup>-1</sup>	1	1073	79.5	82.6	0.96	192 g <sub>c</sub> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	
Ni/2% Ca-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3000 h <sup>-1</sup>	1	1073	69.2	76.1	0.92	70 g <sub>c</sub> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500 mLg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	1	1023	31.8	29.2	0.88	42.5	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Continuous catalyst deactivation was found for Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalysts.</li> <li>● Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> was very effective in CO<sub>2</sub> reforming with stable performance for 55 h on stream without deactivation.</li> </ul>
Ni/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>				85.3	96.2	0.91	38.7	
Co/SiO <sub>2</sub>	22 mLmin <sup>-1</sup>	1	873	41	64.5	NA	0.41	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Gave better results than Ni catalysts in terms of coke formation and methanation.</li> </ul>
Co/ 5% MgO- SiO <sub>2</sub>				42	65.3	NA	0.29	
Co/ 35% MgO- SiO <sub>2</sub>				42.7	55.6	NA	trace	
NdCoO <sub>3</sub>	20000 mLg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	1	1123	-90	NA	-0.9	NA	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Perovskite-type catalyst gave &gt;90% selectivity for CO and H<sub>2</sub>.</li> </ul>
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1120 mLg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	1	1073	82.9	91.9	NA	0.0007 g <sub>c</sub> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● High cost for noble metal catalysts.</li> <li>● Addition of ZrO<sub>2</sub> was crucial to minimize coke formation.</li> </ul>
Ni/ZrO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				77.9	89.9	NA	0.00078 g <sub>c</sub> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	
La <sub>1-x</sub> Ce <sub>x</sub> NiO <sub>3</sub>	120 mLmin <sup>-1</sup>	1	1023	50	60	0.43	NA	<ul style="list-style-type: none"> <li>● La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub> was the most active catalyst.</li> <li>● Incorporation of Ce was responsible for enhancement of catalytic performance and inhibition of coke formation.</li> </ul>
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	130 mLmin <sup>-1</sup>	1	823	NA	NA	NA	7	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Ni slightly more active than Pt.</li> <li>● Activated adsorption of CO<sub>2</sub> by added ZrO<sub>2</sub> promotes higher activity for the DRM reaction and the gasification of intermediate precursors in coke formation.</li> </ul>
Ni/ZrO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				0.9				
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				0.6				
Pt/ZrO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				0.1				
Ni-Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	91.7 mLmin <sup>-1</sup>	1	1023	15	NA	0.96	0.002	<ul style="list-style-type: none"> <li>● High cost for noble metal catalysts.</li> <li>● Reduced Ni-Co catalyst eliminated carbon deposition.</li> </ul>
Ni-Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				55	1.00	0.023		
Ni-Mn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				85	0.94	0.006		
Ni-Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				90	0.95	0.001		

Figura 2: Catalizzatori utilizzati per il dry reforming [2]

## 2.1 Studio termodinamico del processo di dry reforming

Il Dry Reforming viene proposto per l'abbattimento del tar dal syngas durante la gassificazione di carbone. In questo modo non solo si elimina il tar presente nel syngas ma utilizzando come reagenti per il dry reforming del tar la CO<sub>2</sub> formatesi durante la pirolisi del carbone stesso si effettua anche una parziale conversione della CO<sub>2</sub> prodotta.

Per studiare il processo ed individuare i catalizzatori migliori, sono state eseguiti dei test preliminari di dry reforming del metano.

Per prima cosa è stato eseguito uno studio termodinamico per valutare l'influenza delle variabili operative sul processo. Al fine di studiare l'equilibrio termodinamico del dry reforming del metano, è stato considerato il metodo di minimizzazione dell'energia libera di Gibbs. Un sistema è termodinamicamente favorito quando l'energia libera di Gibbs è minima, quindi:

$$(dG^t)_{T,P} = 0$$

L'energia libera di Gibbs è data dalla sommatoria dei potenziali chimici di tutti i componenti della reazione:

$$G^t = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i$$

Dove:  $\mu_i = \Delta G_{fi}^\circ + RT \ln \frac{f_i}{f_i^\circ}$

Il pedice i indica tutte le specie gassose coinvolte nel DRM che sono: CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, CO e H<sub>2</sub>.

L'analisi relativa all'equilibrio termodinamico è stata condotta mediante l'ausilio del simulatore di processo ASPEN Plus 2006.5. È stato scelto, per la simulazione, il reattore di equilibrio RGibbs, mentre come equazione di stato è stata scelta l'equazione di Peng e Robinson, per il suo ampio intervallo di applicabilità, in termini di pressione e temperature, e in quanto adeguata per sistemi contenenti idrocarburi, acqua, aria e gas di combustione [4].

Le reazioni che sono state considerate per l'analisi termodinamica sono quelle di dry reforming, Boudourd, craking e WGS. Ai fini dell'analisi si considera che il carbonio abbia le proprietà della grafite.

E' stato analizzato il comportamento del processo al variare della temperatura e del rapporto CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> dell'alimentazione. L'intervallo di temperatura è stato variato da 773 K a 1173K e il rapporto CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> dell'alimentazione tra 1 e 1.5.

In Figura 3 e in Figura 4 si può vedere come la conversione e quindi la resa in prodotti aumenta all'aumentare della temperature, per temperature di 1173 K si ottengono conversioni prossime al 100%.

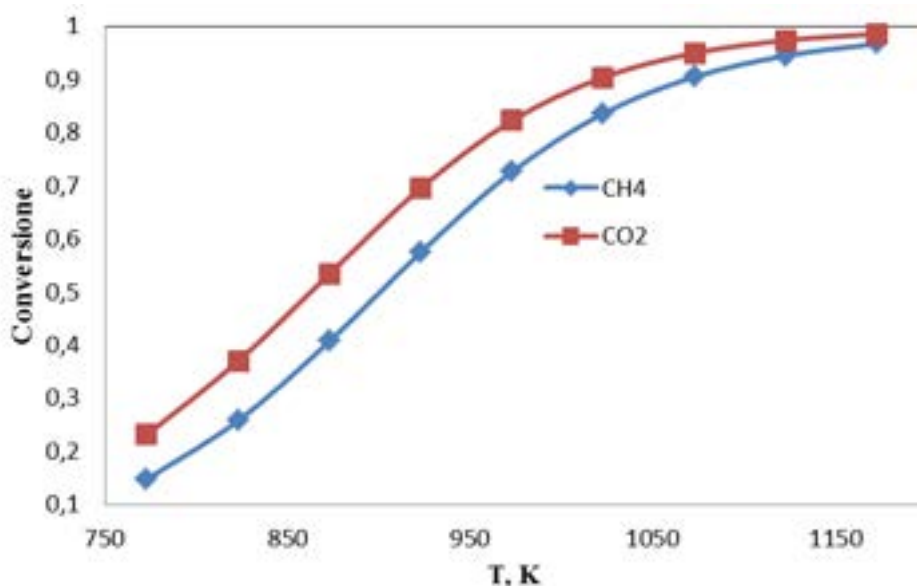


Figura 3: Conversione di CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> in funzione della temperatura

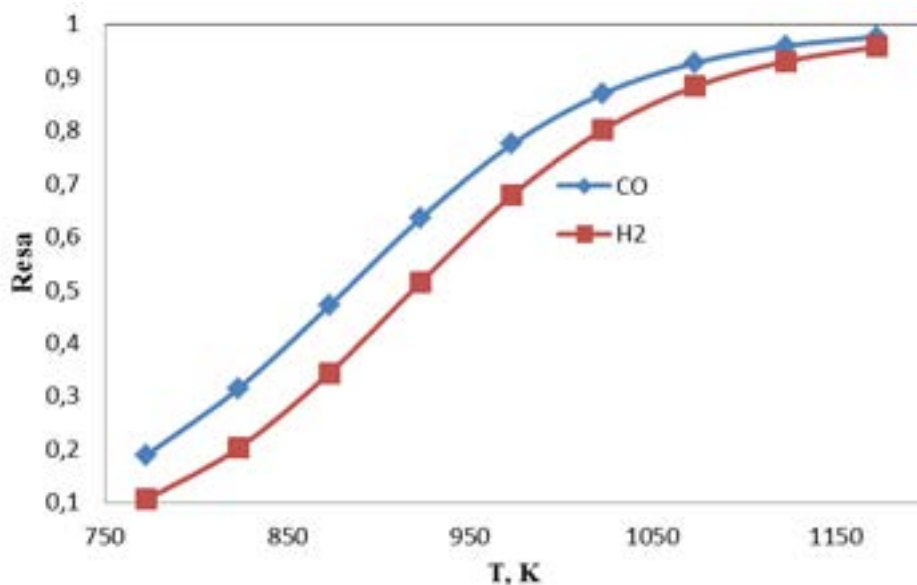


Figura 4: Resa di CO e H<sub>2</sub> in funzione della temperatura

Aumentando il rapporto CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> diminuisce la quantità di idrogeno prodotta a causa della reazione di WGS inversa, che consuma idrogeno in favore del monossido di carbonio (Figura 5). In Figura 6 si può notare infatti come il rapporto H<sub>2</sub>/CO diminuisca di più del 20% passando da un rapporto CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> pari a 1 ad uno pari a 1.5.

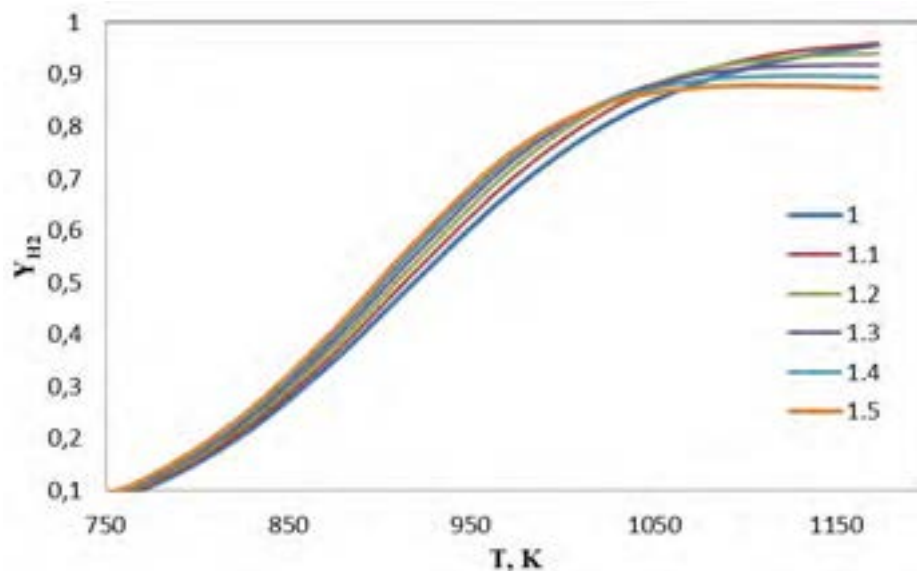


Figura 5: Effetto del rapporto di alimentazione CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> sulla resa a idrogeno

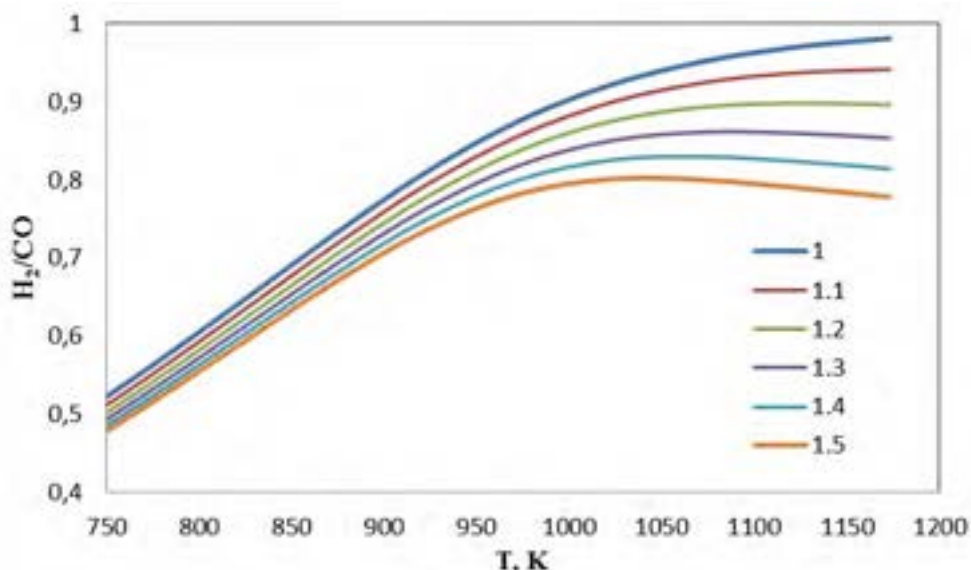


Figura 6: Effetto del rapporto di alimentazione CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> sul rapporto H<sub>2</sub>/CO

## 2.2 Prove sperimentali di dry reforming del metano

Per le prove sperimentali di dry reforming del metano è stato utilizzato un reattore tubolare di quarzo di 8 mm di diametro e 500 mm di lunghezza. Il reattore è diviso in due zone da un setto poroso, è alimentato dal basso ed i prodotti escono dall'alto e vengono inviati ad un analizzatore di gas in continuo. Il reattore è riscaldato tramite una resistenza elettrica esterna. La resistenza ha il compito di preriscaldare i gas che entrano e fornire il calore necessario alle reazioni endotermiche di dry reforming. Il letto catalitico è alto 25 mm ed è costituito dal catalizzatore (10 mg) diluito in 2 g di SiO<sub>2</sub>. La diluizione viene effettuata per minimizzare i gradienti termici all'interno del letto catalitico. Nel letto catalitico sono state inserite tre termocoppie per valutare il profilo termico che si instaura all'interno del reattore. Il reattore viene alimentato con un rapporto CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> pari a 1 diluito in azoto al 50%. Si inviano quindi 0.15 NI/min di CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> e 0.3 NI/min di N<sub>2</sub>.

Sono state effettuate prove con diversi tipi di catalizzatori, sono stati inizialmente utilizzati catalizzatori già testati per lo steam reforming del metano. Tali catalizzatori hanno struttura perovskitica BaZr<sub>(1-x)</sub>Me<sub>x</sub>O<sub>3</sub> e sono stati preparati secondo il metodo dei citrati modificato. Le specie attive metalliche analizzate sono il platino, il rodio e il rutenio.

Di seguito si riportano i risultati in termini di conversione di metano e anidride carbonica e di rese di CO e H<sub>2</sub> in funzione della temperatura per questi tre catalizzatori. In Figura 7 e in Figura 8 sono riportate la conversione del CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> per i diversi catalizzatori che è stata calcolata come:

$$X_i = \frac{V_i^{in} - V_i^{out}}{V_i^{in}}$$

dove  $X_i$  rappresenta l'indice della specie CO<sub>2</sub> o CH<sub>4</sub> e  $V_i$  è la portata volumetrica in entrata ed in uscita.

Si nota che la reazione si attiva per temperature superiori agli 800 K con conversioni dell'ordine tra il 10 e il 30 %. Con il catalizzatore contenente rodio aumentando la temperatura si arriva a conversioni dell'ordine dell'80 % a temperature di 730°C. Dalla Figura 9 si nota che la conversione della CO<sub>2</sub> rispetto a quella del metano, ottenuta con i diversi campioni testati, risulta essere maggiore, ciò suggerisce che in aggiunta alla reazione di dry reforming del metano nel sistema avvenga anche la reazione secondaria di water gas shift inversa.

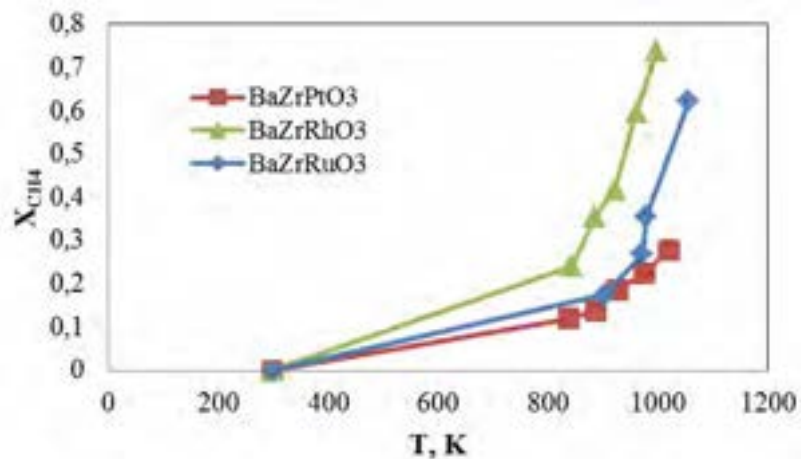


Figura 7: Conversione di CH<sub>4</sub> in funzione della T per i diversi catalizzatori BaZrMeO<sub>3</sub>

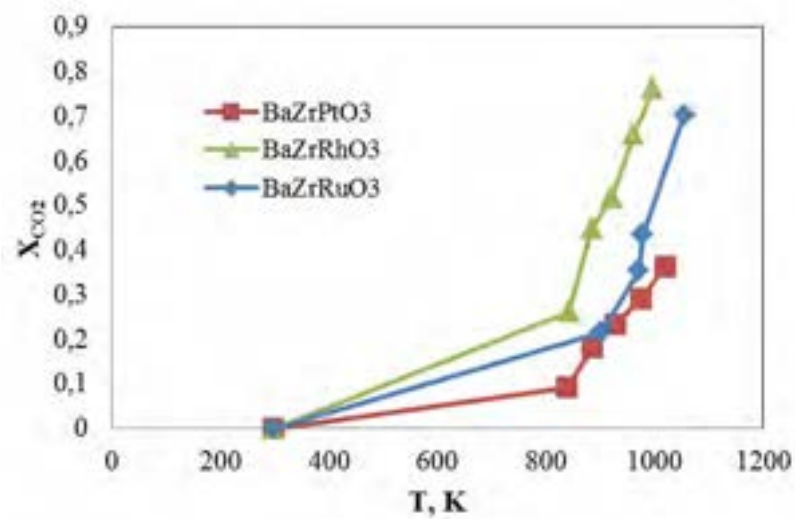


Figura 8: Conversione di CO<sub>2</sub> in funzione della T per i diversi catalizzatori BaZrMeO<sub>3</sub>

In Figura 9 e in Figura 10 sono riportate le rese in CO e H<sub>2</sub> che sono calcolate come:

$$Y_{H_2} = \frac{(H_2)_{out}}{2(CH_4)_{in}}$$

$$Y_{CO} = \frac{(CO)_{out}}{(CH_4)_{in} + (CO_2)_{in}}$$

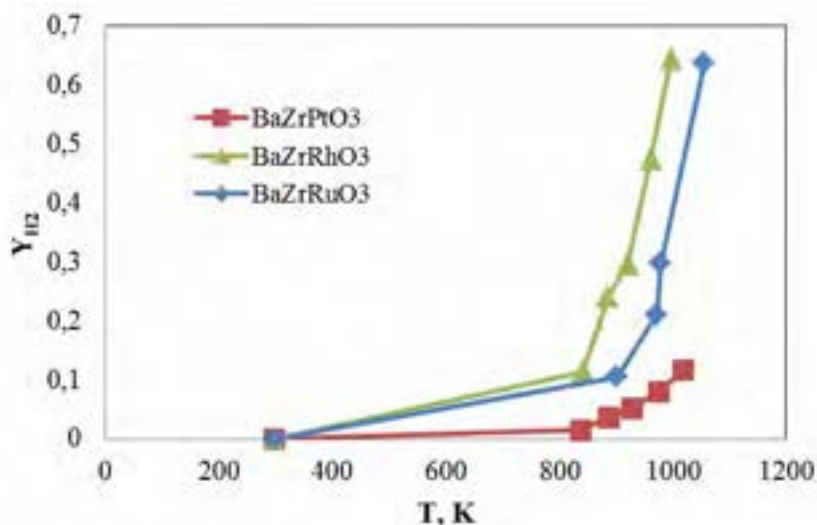


Figura 9: Resa ad H<sub>2</sub> in funzione della T per i diversi catalizzatori BaZrMeO<sub>3</sub>

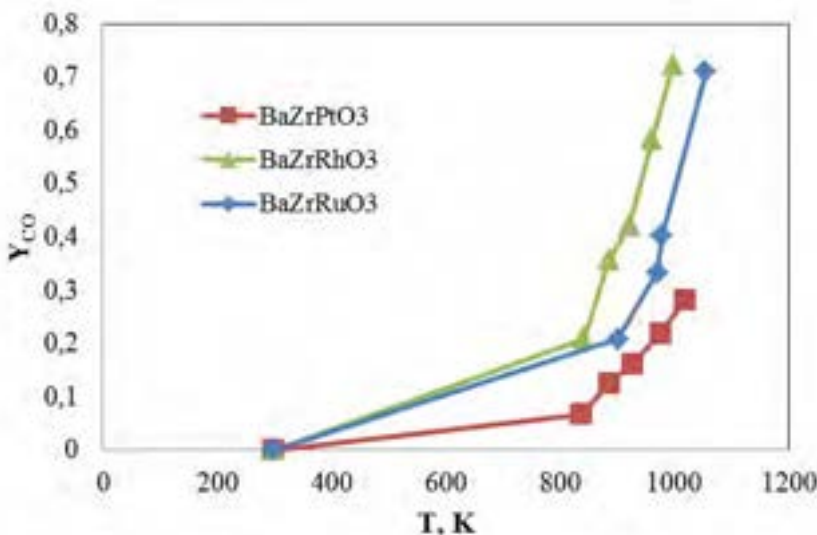


Figura 10: Resa a CO in funzione della T per i diversi catalizzatori BaZrMeO<sub>3</sub>

Per il dry reforming del metano sono stati valutati anche dei catalizzatori contenenti del cerio nella matrice, anch'essi già utilizzati nello steam reforming. Da diversi studi di letteratura si evince che la presenza di cerio nel catalizzatore porta ad una maggiore resistenza alla deposizione di carbone e quindi ad una minore disattivazione del catalizzatore stesso [5]. Nel caso del reforming del tar è molto importante avere un catalizzatore che presenti un'alta resistenza alla deposizione del carbone visto l'elevato rapporto C/H del tar e la tendenza alla formazione di coke ad alte temperature.

Nella Tabella 4 sono riportate le rese ottenute per il dry reforming del metano con questi catalizzatori. I catalizzatori al cerio risultano meno attivi delle perovskiti precedentemente riportate (Figure 7-10). Solo il catalizzatore CeZrKRuO<sub>2</sub> presenta un'attività simile alle perovskiti contenenti rodio e rutenio.



**Tabella 4: Risultati delle prove di dry reforming del metano effettuate con i catalizzatori al cerio.**

Catalizzatore	T, °C	XCH <sub>4</sub> , %	X CO <sub>2</sub> , %	Resa CO, %	Resa H <sub>2</sub> , %	H <sub>2</sub> /CO
CeZrKPtO <sub>2</sub>	685	8.1	11.5	12.3	7.9	0.60
	740	10.6	10.6	13.6	10.8	0.73
	765	14.3	15.67	19.1	14.5	0.71
CeZrKRuO <sub>2</sub>	600	23.8	32.4	32.6	23.8	0.68
	630	35.5	45.4	45.9	35.4	0.71
	665	59.4	67.5	65.2	50.9	0.73
	700	75.7	79.3	80.7	73.0	0.84
CeZrKFeO <sub>2</sub>	Non si riscontra attività del catalizzatore					
CeZrKAuO <sub>2</sub>	Non si riscontra attività del catalizzatore					
CeLa	Non si riscontra attività del catalizzatore					

In ultimo sono stati testati catalizzatori a base di nickel supportato su allumina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e carbone attivo (CA). In letteratura è noto che il carbone attivo può essere utilizzato come supporto per i catalizzatori di dry reforming del metano. Fidalgo et al. hanno utilizzato un carbone attivo impregnato con nickel ottenendo conversioni del 40 % a temperature di 800°C [6]. L'allumina è invece un supporto largamente utilizzato per il dry reforming del metano vista la sua elevata area superficiale e la sua capacità di agire come supporto basico aumentando così la resistenza del catalizzatore alla deposizione di carbone. Alla luce di queste caratteristiche, tali supporti sono stati ritenuti adatti anche per il dry reforming del tar.

Per la preparazione di catalizzatori supportati sono stati utilizzati il carbone attivo Aquacarb 207EA (area superficiale 950/1100 m<sup>2</sup>/g, methylene blu number 180-230 e iodine number 900/100 mg/g) e allumina (area superficiale 232 m<sup>2</sup>/g e diametro dei pori 63.4 cm<sup>3</sup>/100 g). Nickel, cobalto e cerio sono stati depositati sui supporti mediante wet impregnation usando una soluzione acquosa contenente Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O e Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O in una quantità tale da ottenere il 3.5 % in peso di ognuno di questi metalli nel catalizzatore. Sono stati poi seccati a 105 °C in stufa per 24 h. Il carbone attivo è stato poi mantenuto a 600 °C per 4 h in flusso di azoto mentre l'allumina è stata calcinata in aria a 600 °C per 4 h. Entrambi sono stati poi ridotti in flusso d'idrogeno per 3 h a 700 °C.

I risultati delle prove effettuate con i due catalizzatori a temperatura di 750 °C sono riportati nella Tabella 4. Il carbone attivo presenta un'attività molto più bassa rispetto a quella dell'allumina.

**Tabella 5: Risultati delle prove di dry reforming del CH<sub>4</sub> con carbone attivo e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> impregnati con Ni,Co, Ce.**

	XCO <sub>2</sub> ,%	XCH <sub>4</sub> ,%	YCO, %	YH <sub>2</sub> ,%	CO/H <sub>2</sub>
Ce Ni Co/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	54.2	47.9	54.8	47.9	1.23
Ce Ni Co/ CA	10.1	10.5	13.4	10.5	1.15

Sul catalizzatore a base di Ni e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> è stata eseguita una prova di lunga durata (48 h). In Figura 11 è riportato l'andamento nel tempo delle concentrazioni dei reagenti e dei prodotti.

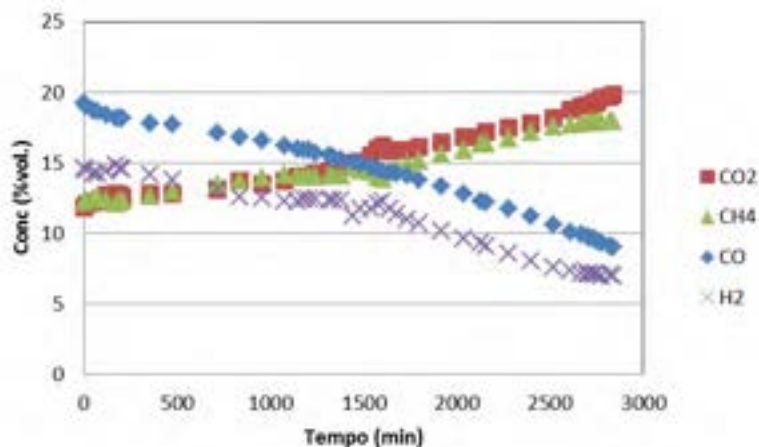


Figura 11: Andamento nel tempo delle frazioni volumetriche di CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CO e H<sub>2</sub>.

Dalla Figura 11 si riscontra una diminuzione dell’attività catalitica che in 48 ore raggiunge il 57%. La disattivazione del catalizzatore è confermata dall’aumento della temperatura media del letto catalitico nel tempo, riportato in Figura 12, per effetto di una minore velocità di reazione.

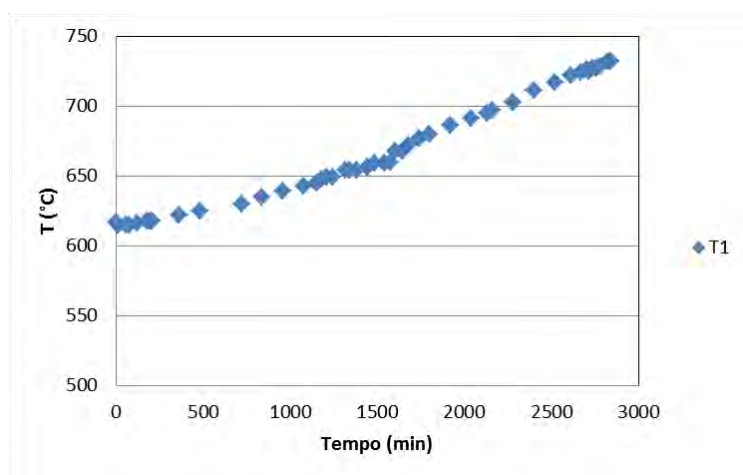
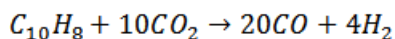
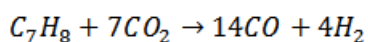
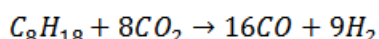


Figura 12: Andamento della temperatura media del letto catalitico nel tempo.

### 2.3 Prove sperimentali di dry reforming del tar

I catalizzatori che hanno mostrato migliore attività nel processo di dry reforming del metano sono stati utilizzati per il dry reforming del tar. In una prima fase tali catalizzatori sono stati testati con idrocarburi puri quali iso-ottano, toluene e naftalene. Toluene e naftalene sono infatti tra i maggiori composti presenti nel tar. Le reazioni di dry reforming di questi tre composti sono:



L’alimentazione è stata inviata in rapporto stechiometrico e non è stata diluita con azoto. I risultati sono riportati nella Tabella 6. Le prove sono state effettuate a temperature di 700 °C.



**Tabella 6 Risultati delle prove di dry reforming effettuate con iso-ottano, toluene e naftalene**

Catalizzatore		Resa CO, %	Resa H <sub>2</sub> , %
CeZrKRuO <sub>2</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	63.3	22.5
	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	54.2	14.3
	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	31.8	5.4
NiCoCe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	48.1	13.2
	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	32.0	9.8
	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	27.1	2.5
NiCoCe/CA	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	5.1	3.2
	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	1.6	-
	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	-	-

I migliori risultati si sono ottenuti con il catalizzatore CeZrKRuO<sub>2</sub>. Anche con il catalizzatore a base di Ni-Co-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> si ottengono buone rese, confrontabili con i dati di letteratura. Quindi prima di valutare la possibilità di effettuare il dry reforming del tar con catalizzatori a base di metalli come il Ru, caratterizzati da un costo elevato, sono stati valutati i catalizzatori a base di Ni. Il catalizzatore con carbone attivo come supporto è quello che ha mostrato la minore attività.

Il catalizzatore Ni-Co-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> è stato utilizzato per il dry reforming di un tar prodotto dalla gassificazione di biomassa ed un tar di carbone, in particolare carbone del Sulcis. Il carbone del Sulcis è caratterizzato da un'elevata concentrazione di zolfo (circa 8%), che costituisce un veleno per la maggior parte dei catalizzatori.

Dalle prove effettuate su tar di carbone non si sono ottenuti risultati soddisfacenti, il catalizzatore si è disattivato dopo pochi minuti, mostrando una bassa resistenza allo zolfo. Pertanto le prove successive di dry reforming combinato con la gassificazione sono state condotte su di una biomassa ed infine il sistema è stato testato per la gassificazione di un carbone a basso contenuto di zolfo.

Le prove di gassificazione/pirolisi e dry reforming del tar sono state eseguite in un reattore tubolare a doppio stadio di quarzo di 40 mm di diametro e 700 mm di lunghezza. All'interno del reattore è presente un setto poroso dove poggia il letto catalitico. In tutte le prove sono stati caricati 10 g di catalizzatore. La parte del reattore contenente il catalizzatore è riscaldata da una resistenza esterna. In Figura 13 è rappresentato lo schema del reattore. Sul letto di catalizzatore è posto uno strato di lana di quarzo su cui si accumula il combustibile solido. Per fornire il calore necessario alle reazioni di pirolisi, una resistenza viene posta intorno alla parte del reattore dove si stratifica il solido. Questa resistenza viene mantenuta sempre a 550 °C. Il solido è alimentato in continuo dall'alto con una portata di 2.5 g/min per 20 min. Il quantitativo di solido trattato in ogni prova è circa 50 g. In testa al reattore viene alimentato azoto o anidride carbonica con una portata di 0.5 N l/min. I gas e il tar escono dal basso e attraversano delle trappole in cui il tar condensa. I gas incondensabili vengono analizzati in continuo.

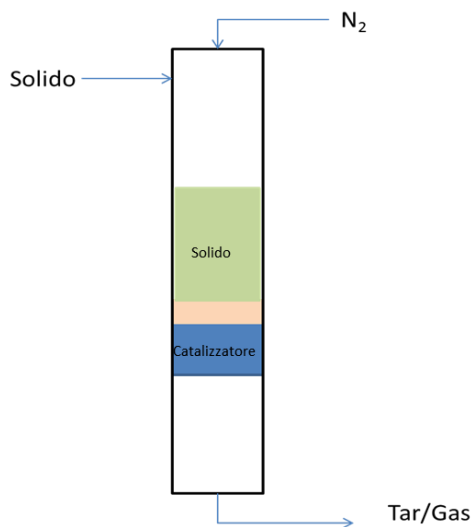


Figura 13: Schema del reattore tubolare di quarzo utilizzato per il dry reforming del tar.

Per prima cosa sono state fatte delle prove di pirolisi della biomassa in assenza di catalizzatore per valutare la quantità di tar prodotta e la composizione dei gas. In Tabella 7 sono riportati i risultati ottenuti. Per quanto riguarda i gas è possibile analizzare unicamente la quantità di CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e CO.

Tabella 7 Composizione dei gas in uscita dal reattore di pirolisi.

Tar (% g tar/g biomassa)	14 %
CO (% volume)	12 %
CO <sub>2</sub> (% volume)	21%
CH <sub>4</sub> (% volume)	9 %

In Tabella 8 sono riassunte le prove di dry reforming del tar effettuate.

Tabella 8 Prove effettuate.

	Tipo di catalizzatore	Tipo di gas alimentato
Prova 1	Carbone attivo (CA)	N <sub>2</sub>
Prova 2	Ni-Co-Ce/CA	N <sub>2</sub>
Prova 3	Carbone attivo	CO <sub>2</sub>
Prova 4	Ni-Co-Ce/CA	CO <sub>2</sub>
Prova 5	Allumina	N <sub>2</sub>
Prova 6	Ni-Co-Ce/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	N <sub>2</sub>
Prova 7	Ni-Co-Ce/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>

Le prove 1, 3 e 5 sono state condotte per valutare l'influenza del supporto catalitico sul processo. Il tar prodotto durante le prove è stato raccolto nelle trappole e poi pesato, nella Tabella 9 si riportano il quantitativo di biomassa alimentata e quelli di tar, acqua di pirolisi e char prodotti in ogni prova. Tutte le prove di seguito riportate sono state eseguite ad una temperatura costante del letto catalitico pari a 750 °C.

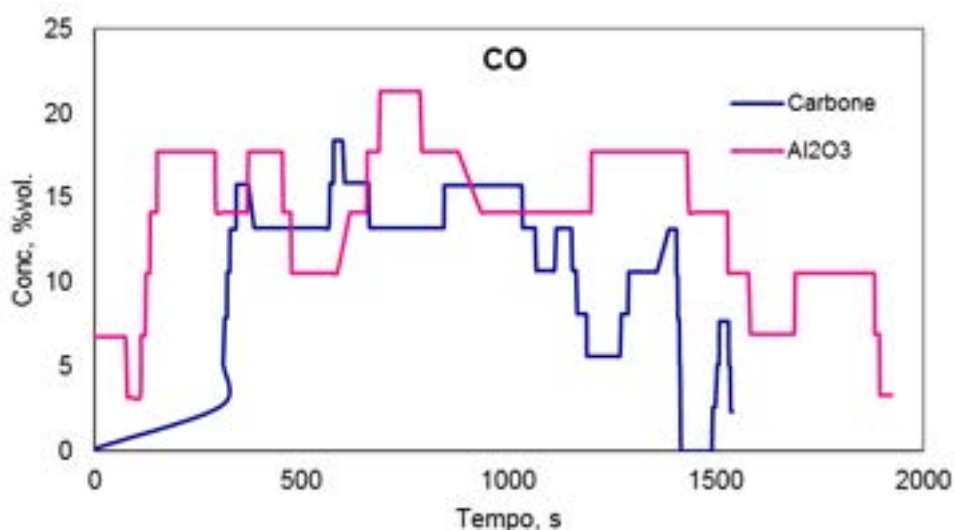
**Tabella 9 Risultati delle prove sperimentali.**

	Biomassa alimentata (g)	Tar (% g tar/g biomassa)	Tar (g)	Acqua (g)	Char (g)
Prova 1	33.9	7.8	2.64	5.26	7.6
Prova 2	54.91	4.0	2.19	5.82	13.1
Prova 3	48.3	8.2	3.99	6.0	10.6
Prova 4	55.34	3.5	1.72	5.7	12.9
Prova 5	50.89	3.0	1.52	6.6	12.2
Prova 6	59.76	1.95	1.17	6.5	13.7
Prova 7	56.94	2.82	1.61	5.64	13.2

Si può notare come il quantitativo di tar si riduca di molto in tutti i casi rispetto a quello che si ottiene nel caso di pirolisi semplice. Con il carbone attivo la riduzione è dell'ordine del 45 %, invece utilizzando allumina la riduzione è molto maggiore e pari al 79 %. Questo comportamento è da attribuire alla diversa natura del supporto catalitico. Il carbone attivo ha polarità nulla ed è quindi meno affine ai prodotti polari come quelli contenuti nel tar, quindi nonostante la maggior area superficiale la conversione del tar è minore. L'allumina presenta invece una certa polarità e di conseguenza affinità per i composti ossigenati presenti nel tar. Nel caso di assenza di specie attive sui supporti, il tipo di gas alimentato al reattore non sembra avere una grande influenza sull'efficienza del processo. La riduzione di tar nel caso del carbone attivo è simile, per le prove effettuate alimentando anidride carbonica e azoto.

Per quanto riguarda le prove condotte con i catalizzatori (prove 2, 4, 6 e 7) si nota un'ulteriore riduzione del quantitativo di tar in uscita dal reattore. Nel caso di Ni-Co-Ce/CA la percentuale di tar in uscita si riduce al 3.5-4 %  $g_{tar}/g_{solido}$  mentre per Ni-Co-Ce/ $Al_2O_3$  si ottengono percentuali molto basse di tar in uscita pari al 1.9 %  $g_{tar}/g_{solido}$ . Da questi dati si può evincere che l'allumina impregnata con nickel, cobalto e cerio ha un'attività maggiore per quanto riguarda la riduzione del tar. Questo comportamento ha confermato i dati già ottenuti con questo catalizzatore sul dry reforming del metano. Il carbone attivo impregnato con i tre metalli mostra una buona attività ma ha lo svantaggio di non poter essere rigenerato e quindi riutilizzato in prove successive. L'allumina invece può essere trattata con aria per eliminare tutti i depositi carboniosi che si formano sulla superficie attiva.

Nelle Figura 14, 15, 16 si riportano i risultati dell'analisi dei gas durante le prove condotte sui supporti tal quali. Come ci si aspettava la frazione volumetrica in uscita di CO, CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> è maggiore nel processo con allumina. In questo caso, infatti, il cracking del tar è favorito dal maggior tempo di residenza dei vapori nel secondo stadio.



**Figura 14: Confronto tra la % volumetrica di CO che si forma utilizzando carbone attivo e allumina.**

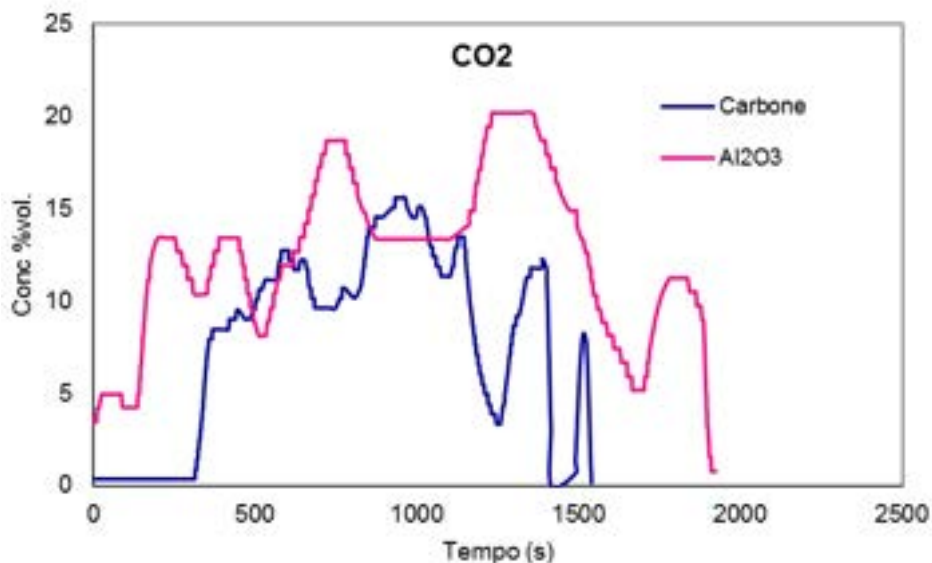


Figura 15: Confronto tra la % volumetrica di CO<sub>2</sub> che si forma utilizzando carbone attivo e allumina.

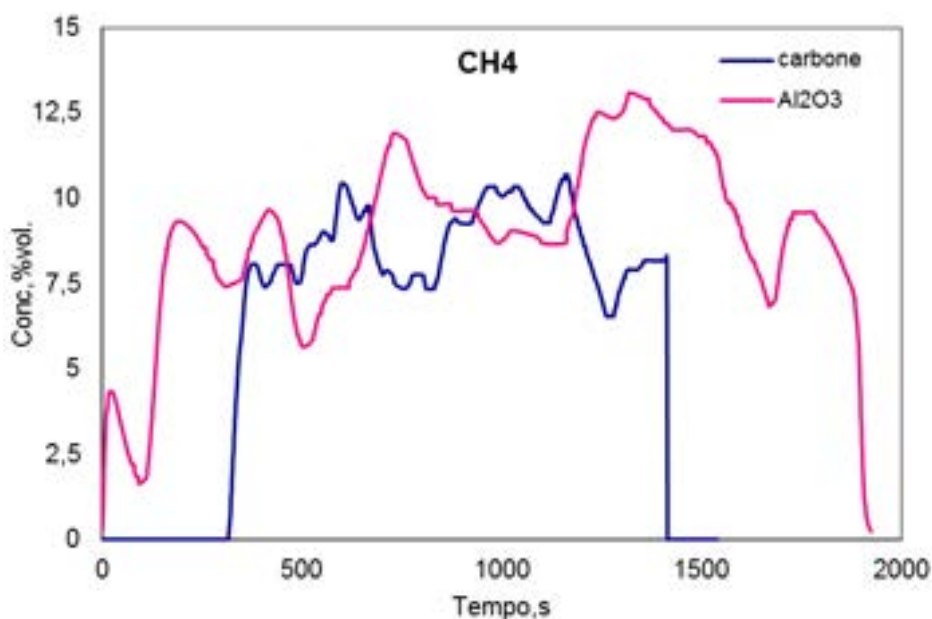


Figura 16: Confronto tra la % volumetrica di CH<sub>4</sub> che si forma utilizzando carbone attivo e allumina.

In Figura 17 si riportano le concentrazioni dei tre gas nel caso di utilizzo di Ni-Co-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> per le prove effettuate in corrente di azoto. Si nota come il quantitativo di CO rispetto a quello prodotto nel processo con allumina tal quale aumenti, passando da un massimo del 22 % nel caso di sola allumina ad un massimo del 28 % nel caso di allumina impregnata. In Figura 18 è riportato il confronto tra le percentuali di CO nel gas in uscita dal reattore nel caso di reazione con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e con Ni-Co-Ce/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Le percentuali di CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> invece diminuiscono del 35 % e del 45 % rispettivamente nel processo catalitico. Questo può essere spiegato dal fatto che in presenza dei siti metallici la reazione di dry reforming si attiva favorendo la formazione di CO e H<sub>2</sub> a scapito di quella di CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>.

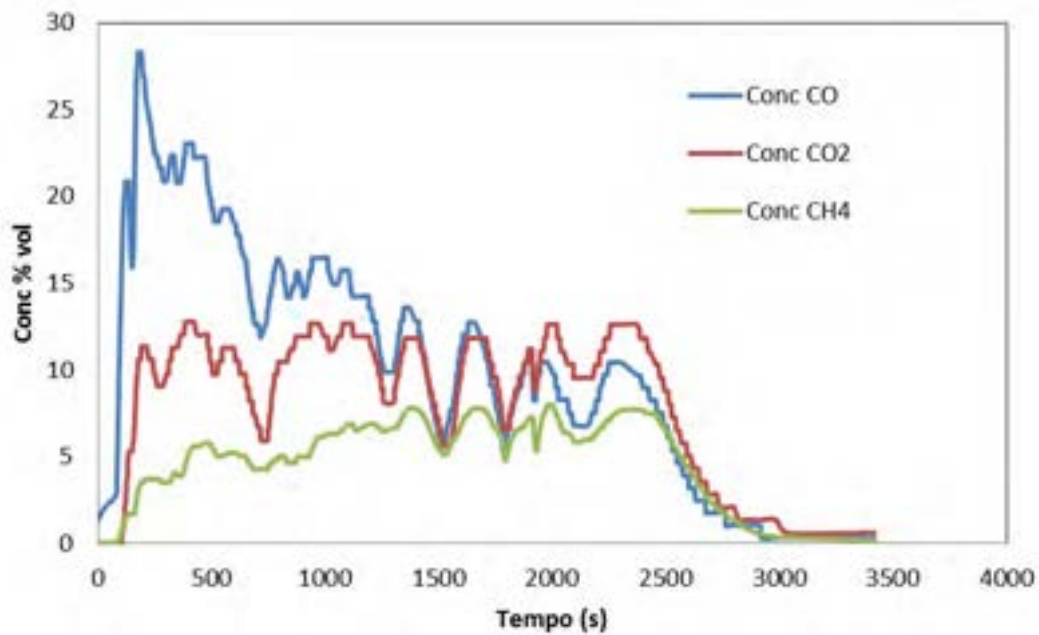


Figura 17: Concentrazione di CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> nel caso di reazione con Ni-Co-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

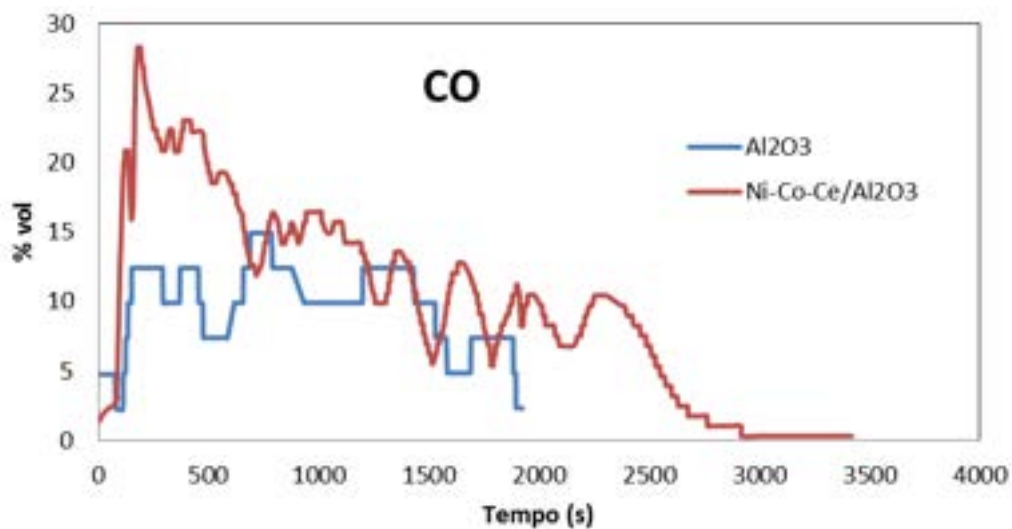


Figura 18: Confronto della concentrazione di CO nel caso di prova con solo Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ni-Co-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Sono state condotte anche delle prove a diversa temperatura per valutarne l'influenza sul processo. In Figura 19 è riportata la percentuale di CO all'uscita del secondo stadio in funzione della temperatura. Come ci si aspettava aumentando la temperatura la percentuale di CO cresce, in quanto la cinetica delle reazioni di dry reforming risulta favorita.

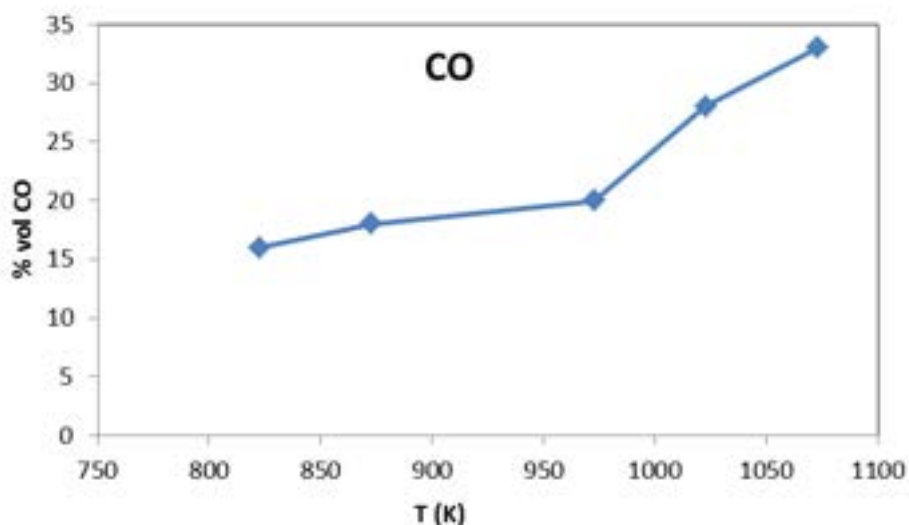


Figura 19: Concentrazione di CO in funzione della temperatura nel caso di utilizzo di Ni-Co-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

In ultimo sono state effettuate delle prove di dry reforming con il tar di un carbone sub-bituminoso proveniente dall’Alaska. Il quantitativo di zolfo di questo carbone è circa lo 0.5 %. Il tar, ottenuto in precedenti prove di pirolisii è stato alimentato in continuo. Come catalizzatore si è utilizzato Ni-Co-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in quanto quello con migliori caratteristiche di efficienza di rimozione del tar di biomassa. I risultati ottenuti sembrano essere incoraggianti (Tabella 10). L’efficienza di rimozione risulta essere di poco inferiore a quella del tar di biomassa. Non si sono riscontrati fenomeni di disattivazione del catalizzatore. Con il sistema utilizzato non è stato possibile alimentare un quantitativo di tar maggiore e quindi eseguire delle prove di disattivazione del catalizzatore.

Tabella 10 Risultati delle prove di dry reforming del tar di carbone

Tar alimentato (g)	Tar recuperato (g)	% rimozione
20	5.7	70

### 3 Conclusioni

Sono state condotte delle prove di dry reforming del metano su catalizzatori perovskitici ad elevata efficienza del tipo BaZr<sub>(1-x)</sub>Me<sub>x</sub>O<sub>3</sub> utilizzando come metalli rodio, rutenio e platino. Le conversioni maggiori, di circa 80 %, sono state ottenute con il catalizzatore contenente rodio. Le stesse prove sono state effettuate su due catalizzatori a base di nickel, cobalto e cerio supportati su allumina e carbone attivo. Il catalizzatore Ni-Co-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ha mostrato attività comparabile con quella delle perovskiti. Questo catalizzatore è stato quindi testato con idrocarburi superiori, quali iso-ottano, toluene e naftalene ottenendo buone rese. Si sono infine effettuate prove di dry reforming del tar di biomassa e di carbone.

Le prove sperimentali condotte hanno dimostrato la possibilità di rimuovere il tar e l’anidride carbonica dal syngas tramite il dry reforming. Il catalizzatore Ni-Co-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ha mostrato una maggiore efficienza per quanto riguarda la riduzione sia del tar che della CO<sub>2</sub> riducendo il loro contenuto rispettivamente fino al 90 % e 50 %. Un aspetto molto interessante soprattutto nel caso di gassificazione con ossigeno è rappresentato dall’aumento del potere calorifico del syngas correlato al ridotto contenuto di anidride carbonica in esso presente. I catalizzatori supportati su allumina presentano inoltre il vantaggio di poter essere rigenerati per combustione con aria.

## 4 Riferimenti bibliografici

1. Abu El-Rub, Z.; Bramer, E.A.; Brem, G.; Review of catalyst for tar elimination in biomass gasification processes. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 2004. Vol. 43, pp. 6911-6919.
2. Fan, M.; Abdullah, A. Z.; Bhatia, S.; Catalytic technology for carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas. *Chemcatchem*, 2009. Vol.1, pp. 192-208.
3. Nakamura, J.; Aikawa, K.; Sato, K.; Uchijima, T.; Role of the support in reforming of CH<sub>4</sub> with CO<sub>2</sub> over Rh catalyst. *Catalysis Letter*, 1994. Vvol. 25, pp. 265-270.
4. Özkara-Aydinoğlu, S.; Thermodynamic equilibrium analysis of combined carbon dioxide reforming with steam reforming of methane to synthesis gas. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010. Vol. 35 (23), pp. 12821-12828.
5. Djinovi, P.; Batista, J.; Pintar, A.; Efficient catalytic abatement of greenhouse gases: Methane reforming with CO<sub>2</sub> using a novel and thermally stable Rh-CeO<sub>2</sub> catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012. Vol. 37, pp. 2699-2707.
6. Fidalgo, B.; Zubizarreta, L.; Bermúdez, J. M.; Arenillas, A.; Menéndez, J. A.; Synthesis of carbon-supported nickel catalysts for the dry reforming of CH<sub>4</sub>. *Fuel Processing Technology*, 2010. Vol. 91 (7), pp. 765-769.

## Curricula

### **Paolo De Filippis**

Paolo de Filippis ha conseguito la Laurea con lode in Ingegneria Chimica presso l'Università di Roma "La Sapienza" nel 1988. Dal 1991 al 2000 è stato ricercatore universitario presso la Facoltà di Ingegneria dell'Università di Roma "La Sapienza" afferendo al dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente dal 2000 professore associato di Ingegneria Chimica (SSD ING-IND/27).

L'attività di ricerca, svolta in parte presso istituti di ricerca internazionali (IFP, University of Wyoming, Western Research Institute) ha riguardato lo studio dei processi per la produzione di gas di sintesi ed idrogeno attraverso gassificazione con ossigeno/aria e vapore, processi di pirolisi e reforming con vapore di carbone, biomasse e rifiuti sia urbani che di natura industriale. Altre tematiche di ricerca sviluppate hanno riguardato problematiche connesse con l'utilizzo di residui pesanti petroliferi, processi di ossidazione con acqua ossigenata.

Nell'ambito della sua attività lavorativa ha svolto numerose collaborazioni e consulenze per società petrolifere, istituti di ricerca nazionali e internazionali e società di ingegneria.

Gli aspetti più applicativi dell'attività scientifica e di ricerca, spesso sviluppati in collaborazione con istituti di ricerca e gruppi industriali nazionali e internazionali sono testimoniati dagli oltre 10 brevetti sia nazionali che internazionali la maggioranza dei quali sviluppati in collaborazione con aziende pubbliche o private.

È autore di oltre 100 pubblicazioni molte delle quali su riviste internazionali.

### **Nicola verdone**

Nicola Verdone si è laureato con lode in Ingegneria Chimica presso l'Università di Roma "La Sapienza" nel 1984. Dal 1985 al 1992 ha prestato servizio presso diverse aziende attive nel campo dell'industria della raffinazione e della produzione di energia, con responsabilità di controllo e ottimizzazione delle unità di processo di raffineria (Raffineria di Roma SpA), di definizione delle specifiche tecniche degli impianti di trattamento dei fumi di combustione (Enel) e di gestione e controllo strategico del settore energia (ENI).

Nel 1992 è entrato nel ruolo dei ricercatori universitari presso la Facoltà di Ingegneria dell'Università di Roma "La Sapienza" afferendo al dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente e dal 2006 è professore associato di Ingegneria Chimica (SSD ING-IND/25).

È autore di più di 60 pubblicazioni e brevetti nei settori della ricerca riguardanti principalmente la termovalorizzazione dei rifiuti solidi (meccanismi cinetici di formazione di diossine e furani, ottimizzazione del recupero di energia e sviluppo di processi innovativi per il trattamento degli effluenti gassosi) e, negli ultimi anni, la produzione di idrogeno e syngas mediante pirolisi, gassificazione e processi di reforming.

### **Marco Scarsella**

Ha conseguito la laurea in Chimica nel 1987 presso l'Università di Roma "La Sapienza". Sempre presso la medesima Università ha conseguito il dottorato di ricerca in Scienze Chimiche nel 1991 e la laurea in Scienze Naturali nel 2008.

Dal 1992 al 1995 ha svolto attività di ricerca presso il Dipartimento in qualità di borsista.

Dal 1995 al 1996 ha usufruito di una borsa di post dottorato presso l'INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, Division Physico-Chimie Appliquée et Analyse, Rueil Malmaison, France, svolgendo una ricerca sul tema: "Characterization of the Macrostructure of Asphaltenes in Hydrocarbon Solutions, in Crude Oil and in Its Heavy Ends by Small Angle X-ray and Neutron Scattering"

Dal Novembre 1996 è ricercatore nel settore scientifico disciplinare ING-IND/27 (Chimica Industriale e Tecnologica) e svolge la sua attività presso il Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente dell'Università di Roma "La Sapienza".

È stato docente dei corsi di Chimica Organica e Chimica Industriale Organica per il corso di laurea in Ingegneria Chimica, Catalisi Industriale per il corso di laurea specialistica in Ingegneria Chimica e Chimica dell'Ambiente Marino per il corso di laurea magistrale in Scienze del Mare.

Dal 2008, è docente del corso di Chimica Organica Industriale per il corso di laurea in Ingegneria Chimica.



L'attività scientifica è per lo più riferibile al miglioramento della qualità di prodotti petroliferi al fine di aumentarne l'ecocompatibilità, al trattamento e recupero di residui industriali, a trattamenti alternativi di desolforazione di frazioni petrolifere e alla produzione ecosostenibile di carburanti mediante l'utilizzo di biomasse. In tale ambito sono stati perseguiti obiettivi sia riguardanti la ricerca di base che applicativa, anche usufruendo di contratti di ricerca e collaborazioni con aziende private del settore.

Ha pubblicato oltre 70 tra articoli, brevetti e atti di congresso, con un *h index* complessivo (fonte: Scopus) pari a 10.

#### **Benedetta de Caprariis**

Da gennaio 2013 è titolare di un assegno di ricerca in "Sperimentazione e modellizzazione di processi di combustione e gassificazione di combustibili solidi" presso l'Università di Roma "Sapienza". A Febbraio 2013 ha conseguito il titolo di Dottore di Ricerca in Ingegneria dell'Ambiente e della Sicurezza (XXV ciclo) presso l'Università di Roma "Sapienza" con tesi dal titolo "Combustion and gasification of solid fuels". A Luglio 2009 si è laureata in Ingegneria Chimica dei Processi dell'Ambiente e della Sicurezza presso l'Università di Roma "Sapienza" con votazione 110/110, titolo della tesi: "Analisi di un processo di ossi-combustione di carbone in condizioni flameless". Svolge attività di ricerca principalmente su produzione di bio-combustibili da biomasse.

#### **Antonietta Petrullo**

E' titolare di un contratto di collaborazione presso l'Università degli studi di Salerno. A settembre 2012 si è laureata in Ingegneria Chimica presso l'Università degli studi di Salerno con votazione 107/110, titolo della tesi: "Fotocatalizzatori strutturati innovativi basati su supporti ad emissione stimolata per l'intensificazione del trasferimento fotonico in processi fotocatalitici". Svolge attività di ricerca principalmente sul dry reforming del metano e sulla produzione di combustibili gassosi da biomassa.