



Ricerca di Sistema elettrico

Sviluppo e caratterizzazione di supporti ceramici per l'upgrading del syngas. Report intermedio

C. Amelio, S. Fassina, E. Ghisolfi, L. Mannarino, V. Naticchioni, G. Porotto, M. Timo

SVILUPPO E CARATTERIZZAZIONE DI SUPPORTI CERAMICI PER L'UPGRADING DEL SYNGAS.
PRIMO REPORT INTERMEDIO

Amelio C., Fassina S., Ghisolfi E., Mannarino L., Naticchioni V., Porotto G., Timo M. (FN)

Giugno 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: "Energia elettrica da biomasse: sviluppo di sistemi per la produzione di energia elettrica e l'upgrading dei biocombustibili"

Obiettivo: "Nuovi catalizzatori per l'upgrading del syngas"

Responsabile del Progetto: Vito Pignatelli, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione *“Sviluppo e caratterizzazione di supporti ceramici per l'upgrading del syngas e la riduzione di inquinanti gassosi prodotti dalla combustione di biomassa solida”*

Responsabile scientifico ENEA: Vincenzo Gerardi

Responsabile scientifico FN spa: Cristina Amelio

Si ringraziano Antonio Molino e Donatella Barisano dell'ENEA per la preziosa assistenza e per i suggerimenti sempre puntuali ed opportuni.

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	5
2.1 STUDIO SUI CATALIZZATORI COMMERCIALI E CARATTERIZZAZIONE DI QUELLI INNOVATIVI.....	5
2.2 PROGETTAZIONE DEL PROCESSO DI FABBRICAZIONE, TRAMITE FORMATURA IN PLASTICO, DEI SUPPORTI CERAMICI POROSI	13
2.3 FABBRICAZIONE DEL PRIMO LOTTO PROTOTIPALE, CARATTERIZZAZIONE E VALUTAZIONI DI CONFRONTO CON ALCUNI PRODOTTI COMMERCIALI DI RIFERIMENTO.....	16
3 CONCLUSIONI	22
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	23
APPENDICE I. CURRICULUM GRUPPO DI LAVORO	24
ALLEGATI	
ALL. 1 - Report FN su analisi SEM + EDS - LAB 057 R 392 rev.0	

Sommario

Il presente report descrive le attività di studio, progettazione e sperimentazione su scala dimostrativa pre-industriale svolte da FN per la realizzazione di un lotto di pellets, supporti ceramici porosi in allumina per applicazioni nel settore dei catalizzatori a base ceramica. I pellets fabbricati costituiscono il supporto poroso con caratteristiche geometriche, chimico fisiche e microstrutturali compatibili con la deposizione di un opportuno catalizzatore e di conseguenza assimilabili a prodotti commerciali già testati da ENEA nei propri impianti (C.R. Trisaia, upgrading del syngas via water gas shift WGS e di metanazione BIOSNG).

Lo scopo finale dell'attività è quello di verificare la fattibilità in FN della produzione di supporti per catalizzatori innovativi (individuati da UniBO) con caratteristiche migliorative rispetto a quelle dei prodotti disponibili in commercio. Sulla base di un approfondito studio bibliografico e dei risultati delle analisi di caratterizzazione condotte sia su catalizzatori commerciali forniti da ENEA sia sui catalizzatori proposti dall'Università di Bologna, Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali (di seguito UniBO), ha fabbricato il primo lotto prototipale di pellets cilindrici (dimensioni circa \varnothing 5 mm x H 5 mm) in allumina porosa che possono essere impregnati col catalizzatore proposto da UniBO (ossido misto di Ni-Mg-Al) per lo sviluppo finale di un catalizzatore innovativo. Il maggior valore aggiunto della fabbricazione del catalizzatore sarà legato sia all'applicazione di un processo originale e sostenibile, per la fabbricazione del supporto ceramico messo a punto nei laboratori della FN, sia naturalmente alla deposizione di un catalizzatore nuovo particolarmente promettente per l'applicazione specifica. Tale catalizzatore sarà caratterizzato dalla FN nei propri laboratori e successivamente testato da ENEA e/o UniBO per valutarne l'attività nei rispettivi reattori sperimentali.

Le valutazioni tecnico economiche finali permetteranno di stabilire a quale livello di competitività, in termini di rapporto qualità/prezzo, potrebbe collocarsi il prodotto finito nell'ambito del settore commerciale specifico.

1 Introduzione

Nell'ambito del Piano Annuale di Realizzazione 2012 per l'Accordo di Programma MSE-ENEA sulla Ricerca di Sistema Elettrico, in particolare per l'Accordo di Collaborazione tra ENEA e FN per un'attività di ricerca dal titolo "Sviluppo e caratterizzazione di supporti ceramici per l'upgrading del syngas e la riduzione di inquinanti gassosi prodotti dalla combustione di biomassa solida" e più precisamente per l'obiettivo b.6 "Nuovi catalizzatori per l'upgrading del syngas", nel presente report tecnico scientifico si presentano le attività svolte da FN per la progettazione, realizzazione e caratterizzazione di particolari supporti ceramici da applicare in reazioni catalitiche di upgrading di syngas da biomassa. Tali reazioni, di interesse ENEA e nello specifico del C.R. di Trisaia, dove vengono sperimentati su impianti e su scala di laboratorio processi per l'upgrading del syngas via water gas shift e processi di produzione di biometano a partire da syngas, si basano sull'attività catalitica di particolari materiali ceramici, a porosità controllata, che – nella forma di polveri o pellets – favoriscono i processi di trasformazione del syngas in prodotti di interesse energetico quali il biometano.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Studio sui catalizzatori commerciali e caratterizzazione di quelli innovativi

Scopo dello studio è l'individuazione delle famiglie di materiali e composti chimici disponibili in commercio e innovativi per applicazioni in reazioni catalitiche di produzione del metano ovvero del gas naturale sintetico (SNG) a partire da gas di gassificazione della biomassa.

Presso il Centro ENEA di Trisaia è in corso la sperimentazione, in impianti pilota e di laboratorio, dei processi catalitici per l'upgrading del syngas da biomassa e relativa produzione di biometano. In tale contesto si inserisce, per le attività oggetto del presente Accordo ENEA-FN, lo sviluppo di catalizzatori innovativi proposti da ENEA in collaborazione con UniBO alternativi a quelli attualmente utilizzati negli impianti di Trisaia.

I catalizzatori commerciali presi a riferimento sono pellets, tablets o scaglie della dimensione di qualche millimetro (tipicamente 5 x 5 mm) in materiale ceramico poroso e, più in particolare, in allumina e nichel nella proporzione % in peso Ni/Al₂O₃ = 54/20 (BASF High Performance SNG Catalyst).

Nella metanazione, il catalizzatore opera nel range di temperatura tra 230 °C e 510 °C o anche a temperature maggiori, fino a 650 °C, ma naturalmente ai materiali più performanti è richiesto di lavorare nella fascia più bassa, anche in termini di pressione (da 20 a 60 bar).

Il catalizzatore pubblicizzato da BASF resiste ai maggiori inquinanti nei gas da trattare, ovvero a composti gassosi a base di zolfo e/o cloro, motivo per cui in condizioni normali di esercizio ci si aspetta che la durata del catalizzatore si aggiri attorno ai 4 anni di vita. Più in generale lo stato dell'arte sui catalizzatori a base ceramica applicati in reazioni di purificazione, permeazione e/o filtrazione si basa sullo sviluppo di nuove soluzioni per la deposizione del catalizzatore sui supporti. Tra i supporti più utilizzati per le diverse sperimentazioni di laboratorio e attività di ricerca, quelli ceramici porosi sono ritenuti molto promettenti per la loro stabilità chimico-fisica e per il costo.

Questa famiglia di supporti spazia dall'allumina di tipo alfa [1] all'allumina gamma sui quali viene deposta la fase attiva (tipicamente un metallo nobile come il platino) [2] o anche a supporti in alfa allumina su cui viene deposto uno strato di gamma allumina [3, 4].

Per la specifica applicazione nei reattori catalitici di Trisaia, UniBO propone materiali ceramici derivati da Idrotalciti, ovvero ossidi misti di nichel-magnesio-alluminio (di seguito Ni/Mg/Al) ottenuti con la tecnica di coprecipitazione chimica in soluzione seguita da calcinazione.

Tali materiali sono nella forma di polveri fini, ad elevata area superficiale, che saranno pressate nella forma di pellets per poterle testare presso l'Università nella stazione di prova.

Le idrotalciti (figure 1 e 2) sono particolari argille anioniche con la caratteristica struttura a lamelle ed un'ampia gamma di possibili combinazioni tra i metalli (zinco, rame, manganese, cobalto, alluminio, cromo o ferro) e l'anione (cloruro o carbonato).

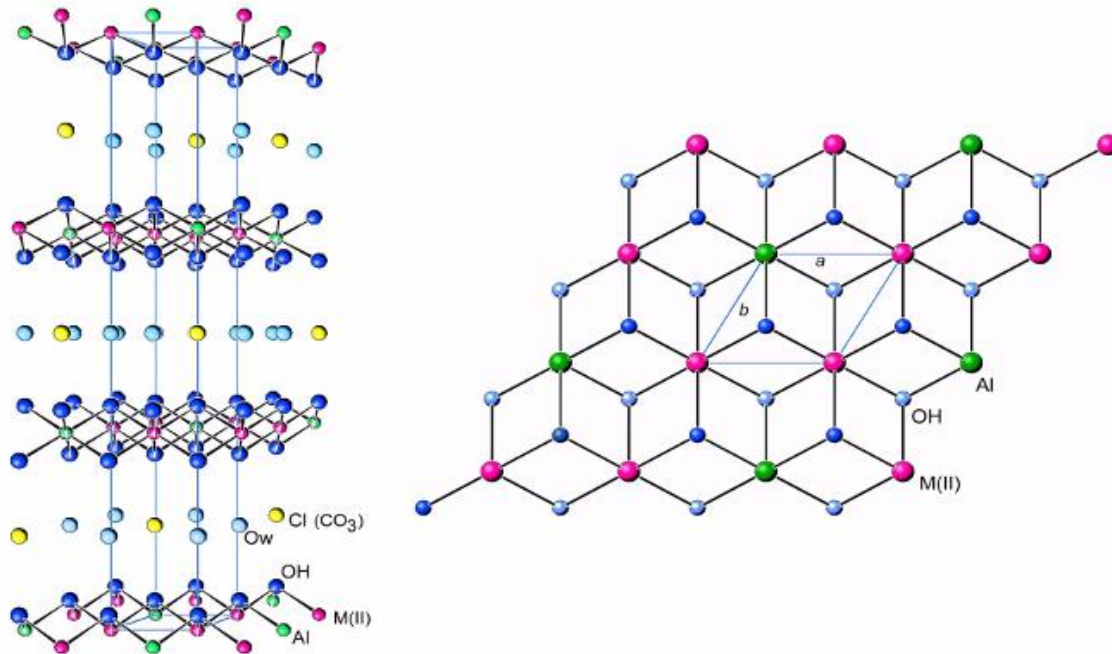


Figura 1. Struttura cristallina di una idrotalcite del tipo M(II)-Al in forma di cloruro o carbonato

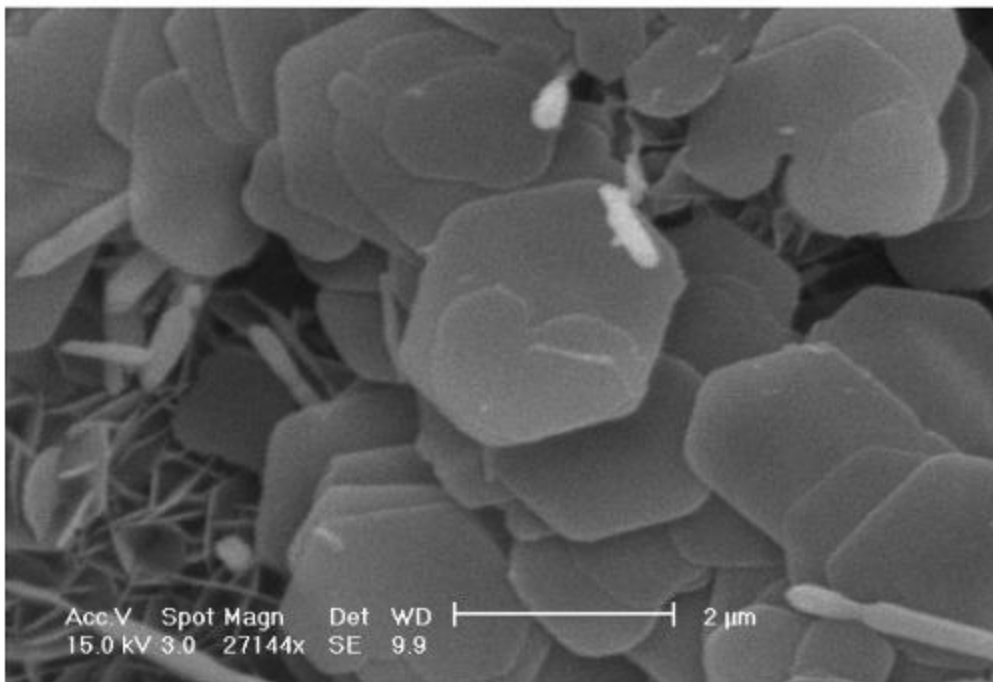


Figura 2. Immagini SEM dei cristalli di idrotalcite

Le proprietà chimico fisiche delle idrotalciti sintetiche possono essere modulate variando la natura e la composizione dei metalli e dell'anione intercalato tra gli strati metallici, la quantità d'acqua co-intercalata, la dimensione e la morfologia dei cristalli.

Inoltre, è possibile sintetizzare idrotalciti controllandone il grado di cristallinità, la granulometria e l'area superficiale oltre che la composizione chimica che ne accentua le qualità. Le diverse qualità di idrotalciti rendono questi materiali applicabili in molti campi: filler di compositi polimerici, catalizzatori e supporti di catalizzatori, scambiatori anionici, assorbenti, additivi, antiacidi, stabilizzanti chimici, pigmenti, coloranti alimentari.

Nelle applicazioni come catalizzatori in fase eterogenea si sfruttano le proprietà legate all'elevata area superficiale, alla basicità e alla formazione di una miscela omogenea di ossidi con dimensioni molto piccole dei cristalli che per riduzione formano piccoli clusters metallici stabili termicamente e finemente dispersi.

Le attività di UniBO, infatti, si fondano sullo sviluppo in laboratorio di un catalizzatore innovativo nel quale sono accentuate le proprietà catalitiche, grazie alla creazione di una struttura ad alta reattività, tramite la messa a punto di una sintesi che porti al miglior compromesso tra la co-precipitazione dell'idrotalcite scelta e la necessità di calcinare la polvere intorno ai 1000 K.

L'obiettivo finale è la massima dispersione del nichel, in diverse e crescenti quantità, sul supporto di ossidi misti Mg/Al, per ottenere un catalizzatore stabile nelle condizioni di reazione [5, 6].

Una volta sintetizzati, i materiali in oggetto devono essere sottoposti ad una serie di indagini chimico fisiche e microstrutturali che richiedono l'impiego di strumentazioni analitiche quali, ad esempio, la diffrazione a raggi X (XRD), la microscopia-microanalisi elettronica SEM-EDS, la porosimetria e/o la misura di area superficiale specifica (per adsorbimento di azoto, metodo BET), etc.

Proprio in quest'ottica FN ha contribuito alla caratterizzazione dei catalizzatori prodotti da UniBO, eseguendo, al momento, le analisi di morfologia e microanalisi SEM-EDS e termogravimetria TGA, prevedendo a breve le altre analisi XRD e BET. I risultati delle analisi SEM +EDS sono stati raccolti nel report LAB 057 R 392 trasmesso ad ENEA ed UNIBO e visibile in allegato 1.

Qui di seguito si mostrano i risultati della caratterizzazione sui due lotti di polvere ricevuti da UniBO, costituiti da due diverse composizioni per la miscela di ossidi di nichel, magnesio e alluminio.

La microanalisi SEM-EDS rileva la presenza degli elementi Ni, Mg, Al nei rapporti relativi % in peso Ni/Mg da 2:1 a 4:1; Mg/Al da 1:1 a 1,5:1; Ni/Al da 3:1 a 4:1.

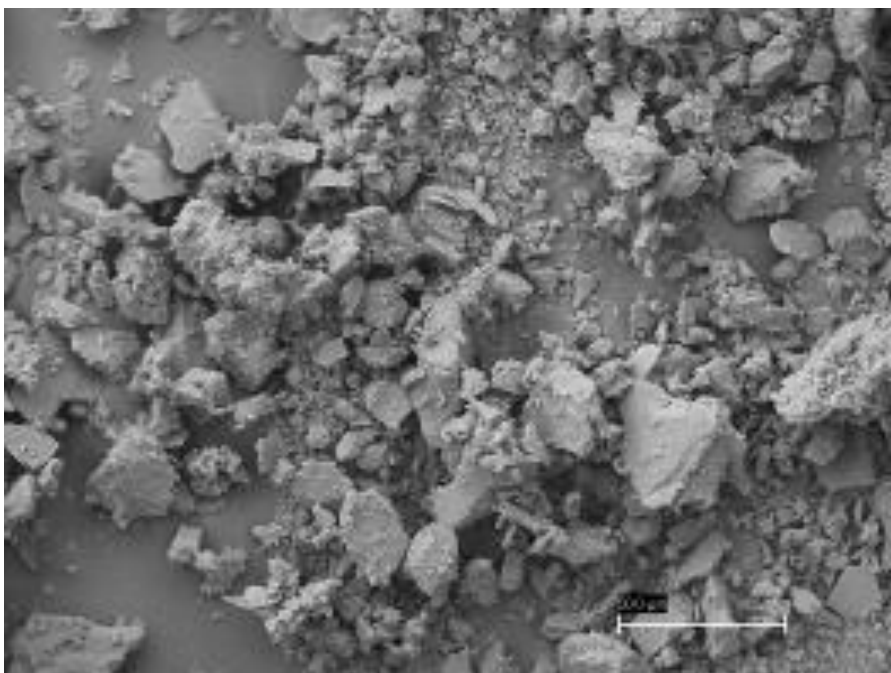


Figura 3. Immagine SEM della polvere UniBO Campione 1 Ni33.3MgAl

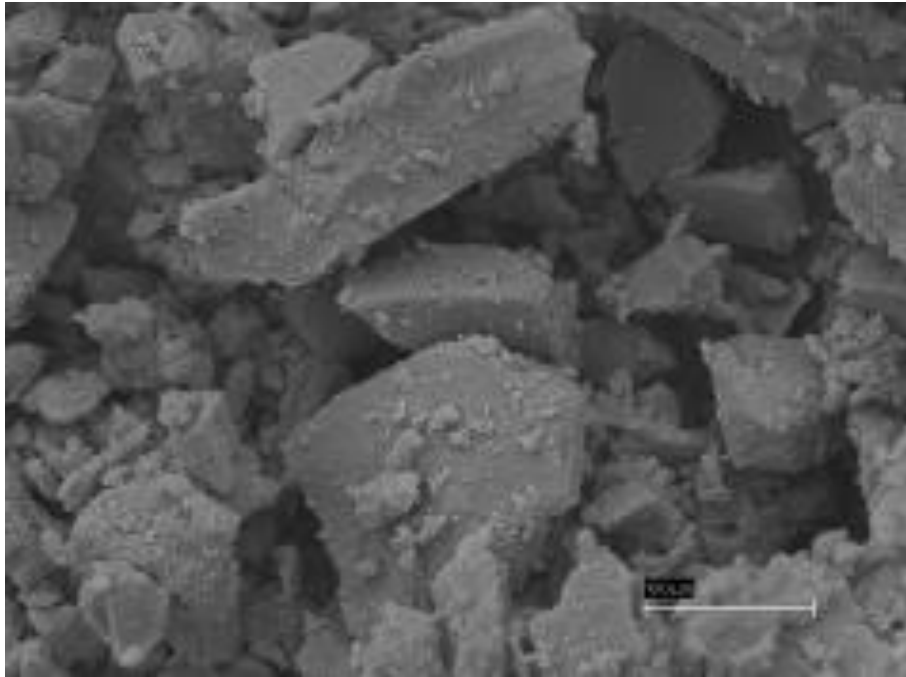
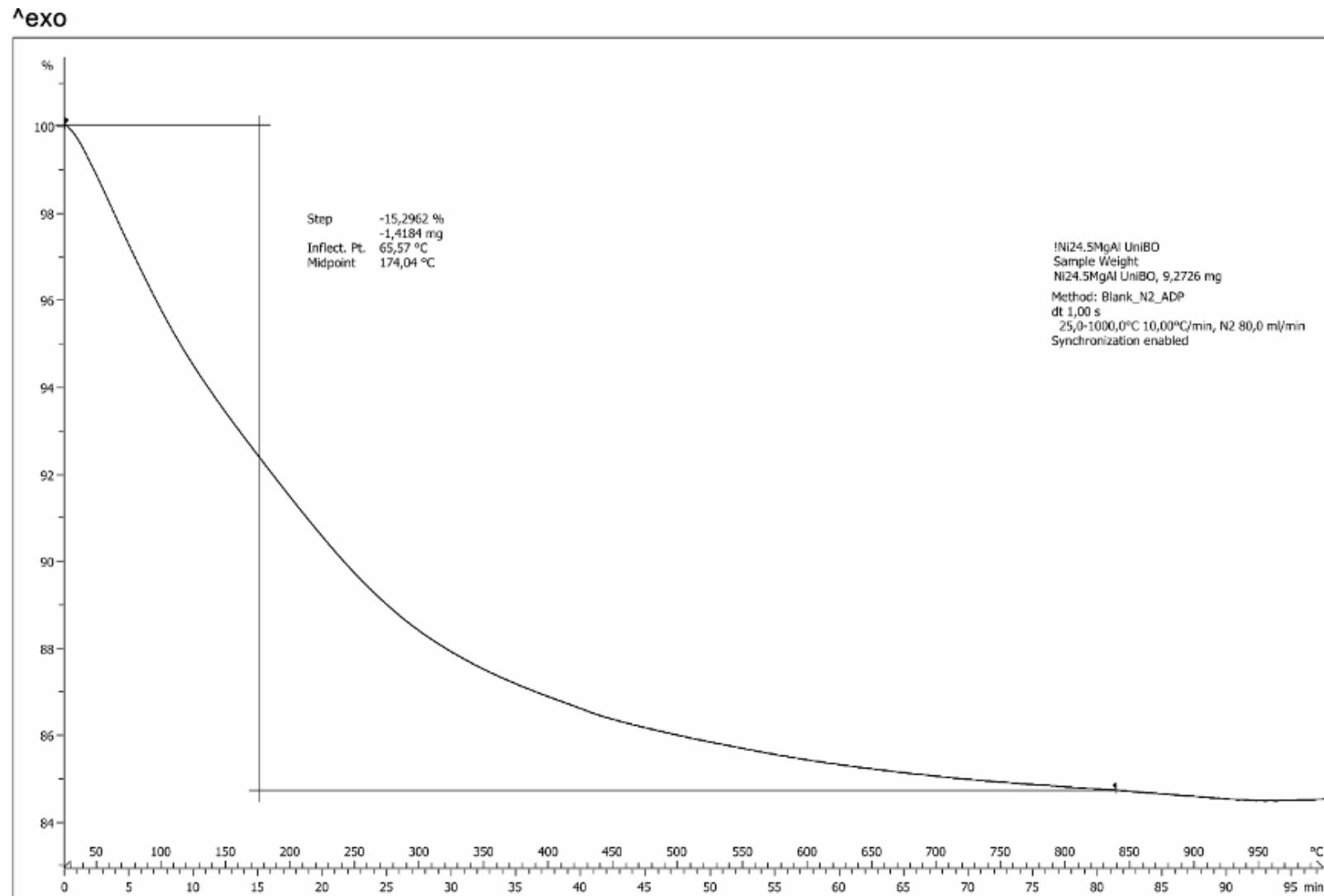


Figura 4. Immagine SEM della polvere UniBO Campione 1 Ni33.3MgAl

L'analisi termo gravimetrica è stata eseguita sia in azoto che in aria con una scansione in temperatura da 25 °C a 1000 °C con un rate di 10 °C/min. I relativi termogrammi sono riportati di seguito in figura 5, 6, 7 e 8.

Tutte le analisi sono state condotte previa misura del bianco che viene sottratto automaticamente dal software.



FN S.p.A.: LAB/LAM

STAR^e SW 9.20

Figura 5. TGA del campione Ni24.5MgAl in azoto

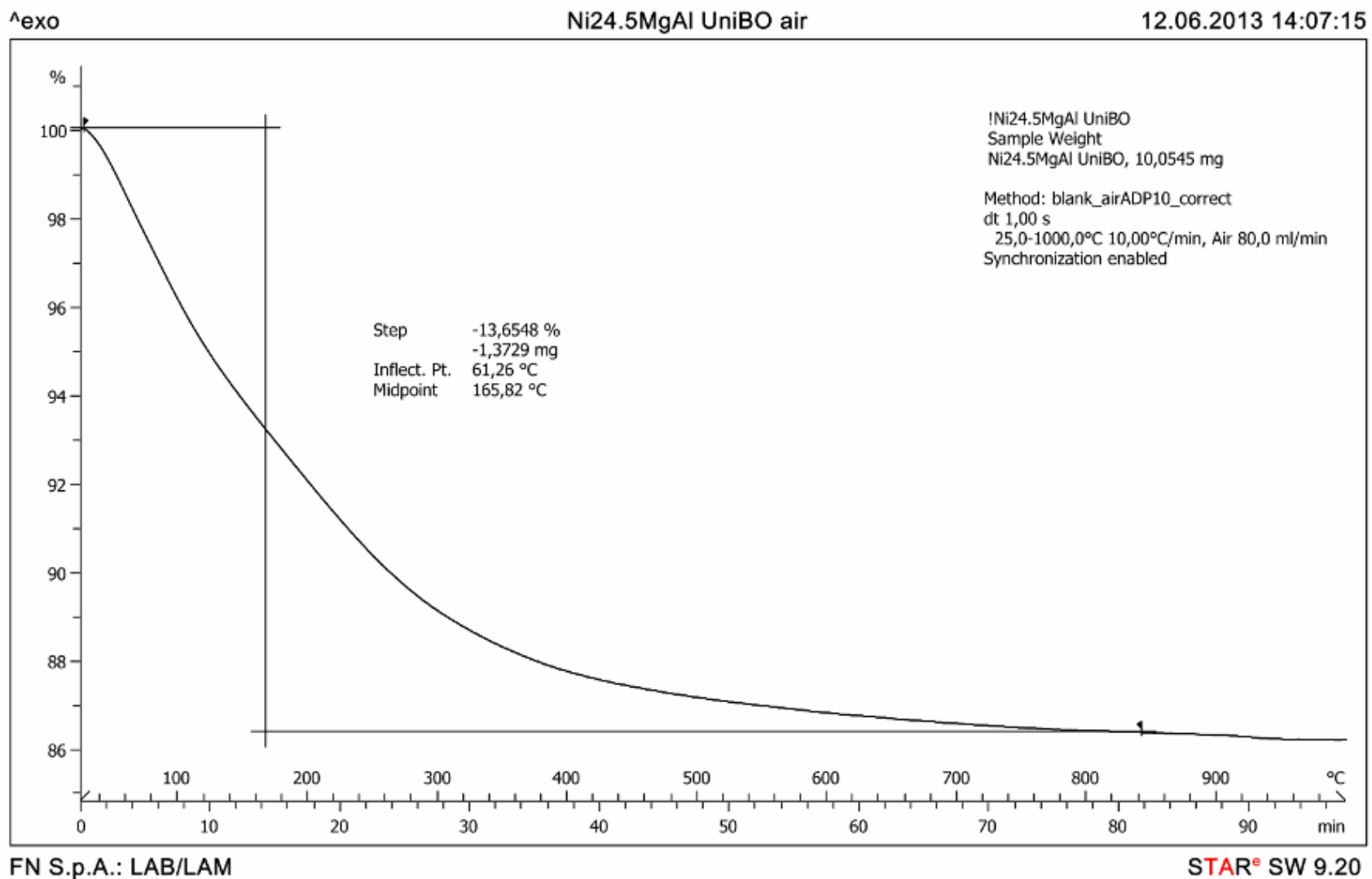


Figura 6. TGA del campione Ni24.5MgAl in aria

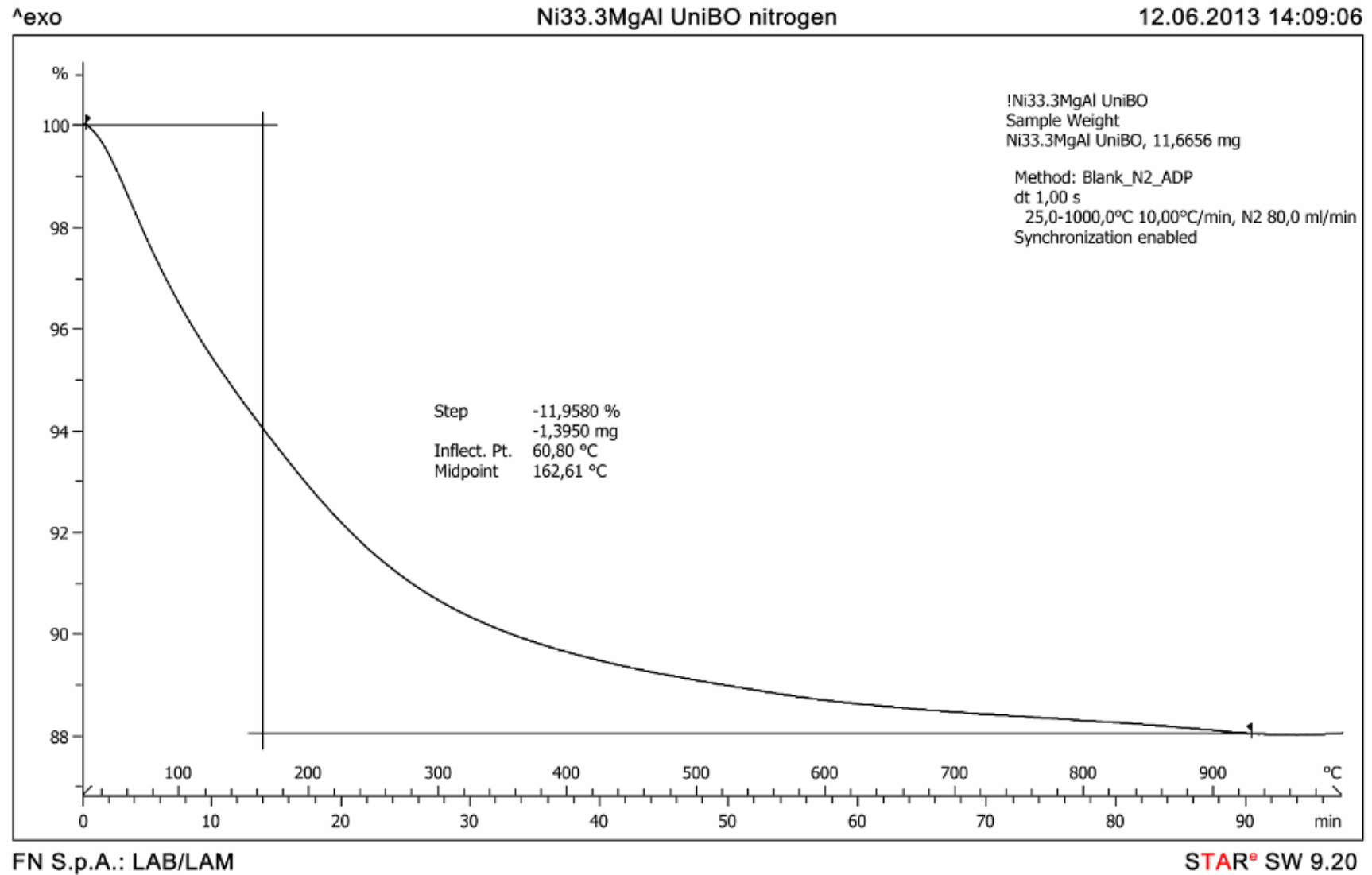


Figura 7. TGA del campione Ni33.3MgAl in azoto

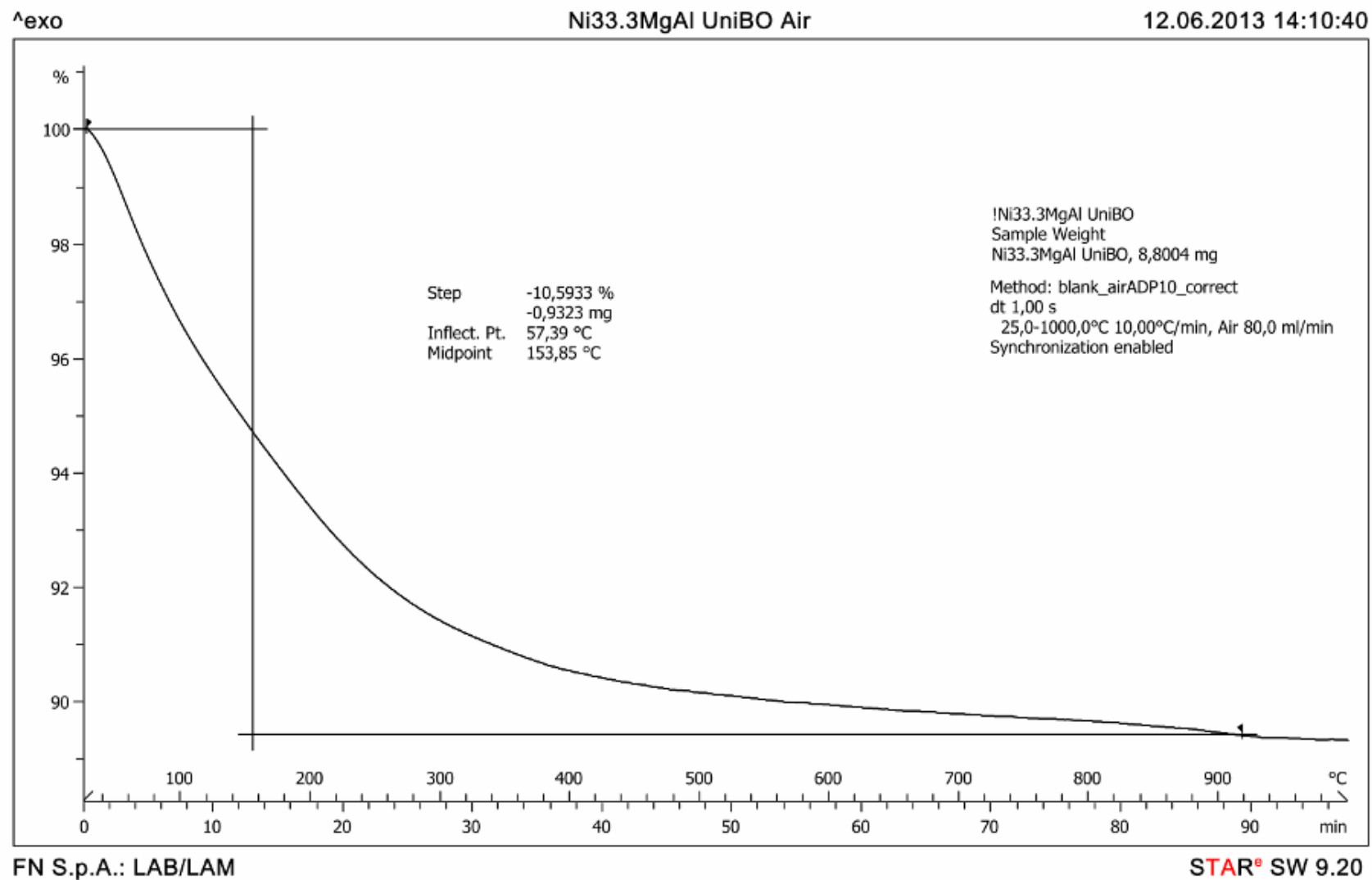


Figura 8. TGA del campione Ni33.3MgAl in aria

Il campione Ni_{24.5}MgAl presenta lo stesso profilo termo gravimetrico sia in azoto che in aria con un'unica perdita di peso percentuale graduale del tutto analoga (~15% e ~13%) per campioni di partenza di massa paragonabile. Tale comportamento indica l'assenza di fenomeni ossidativi che sono in linea con la calcinazione in aria dei campioni effettuata prima della loro consegna presso FN.

Analogamente si può affermare che il campione Ni_{33.3}MgAl non subisca effetti di ossidazione, ma solo una perdita continua pari ~11% e ~10% in azoto e aria.

2.2 Progettazione del processo di fabbricazione, tramite formatura in plastico, dei supporti ceramici porosi

Nel corso degli ultimi anni FN ha messo a punto e sviluppato un processo per la lavorazione di polveri ceramiche al fine di ottenere manufatti anche di anche forma complessa, attrezzandosi con una linea di fabbricazione su scala semindustriale costituita dalle unità di turbomiscolazione, per mescolare intimamente la polvere ceramica con il legante polimerico in granuli, di compoundazione, per ottenere il compound plasto-ceramico mediante un estrusore monovite dotato di filiera e taglierina in linea, ed infine di stampaggio tramite pressa ad iniezione.

Le prime due fasi sono state applicate al presente progetto con l'idea di estrarre pellets a base di allumina e proporli come alternativa ai prodotti commerciali di analoga forma e geometria commerciale utilizzati da ENEA C.R. Trisaia per l'upgrading del syngas.

L'Università di Bologna ha indicato la gamma allumina come componente di base per la realizzazione di supporti per catalizzatori e, sulla base di questo, FN ha condotto una ricerca ed analisi di mercato per l'approvvigionamento della suddetta tipologia di polvere. Dall'indagine, piuttosto complessa perché, data la fase cristallina specifica, il composto viene prodotto solo da ditte specializzate con tempistiche non sempre congrue con la durata del progetto, è emerso che solo un'azienda francese, la Marion Technologies, era in grado di produrre, per conto di FN, la gamma allumina con le caratteristiche indicate. Trattandosi di lotti realizzati appositamente e quindi di materiale non presente a magazzino, pur avendo FN emesso prontamente l'ordine di acquisto, i tempi di consegna non erano garantiti entro la fine di maggio 2013.

Allo scopo di settare i parametri macchina e di ciclo termico, le attività sperimentali sono iniziate con l'impiego di allumina di tipo alfa commerciale, per ottenere pellets della geometria individuata (5x5 mm) con caratteristiche di porosità vicine a quelle attese.

Riguardo alla tecnica di compoundazione sviluppata in FN, essa consiste nell'additivare il polimero commerciale con elevati contenuti di carica minerale (polvere ceramica), ben oltre i limiti tipici dell'industria delle materie plastiche, in modo da formare "al verde" il manufatto e sottoporlo poi al trattamento termico con cui il materiale acquista densità e resistenza meccanica. Nei manufatti che, come in questo caso, devono essere porosi per poterli impregnare con il catalizzatore opportuno, la distribuzione delle porosità aperte residuali dopo la sinterizzazione deve essere idonea al successivo trattamento col catalizzatore che, nel presente progetto, sarà curato da UniBO.

Sulla base della scheda tecnica del prodotto commerciale indicato da ENEA, essendo il catalizzatore in "tablets" ovvero "pezzatura" di dimensione 5 mm x 5 mm, si è stabilito che il prodotto finale doveva essere un cilindretto poroso di dimensioni vicine a quello commerciale. Il singolo cilindretto realizzato da FN (di seguito pellet) costituisce il supporto su cui UniBO indicherà come depositare il catalizzatore (ossido misto di Alluminio, Magnesio e Nichel).

Una volta definita la forma e geometria dei supporti porosi, si è proceduto con il ripristino della linea di miscolazione e compoundazione, procedendo con la pulizia e rigenerazione delle parti di macchina inquinate da altre sostanze precedentemente lavorate, prestando particolare attenzione al turbomiscolatore e facendo passare del polipropilene di pulizia nel compoundatore.

La polvere di alfa allumina ad elevata purezza (tenore min. di Al₂O₃ pari al 99,7%) individuata per l'inizio della sperimentazione è prodotta dalla ditta Nabaltec e presenta caratteristiche fisico-chimiche idonee per il processo di estrusione.

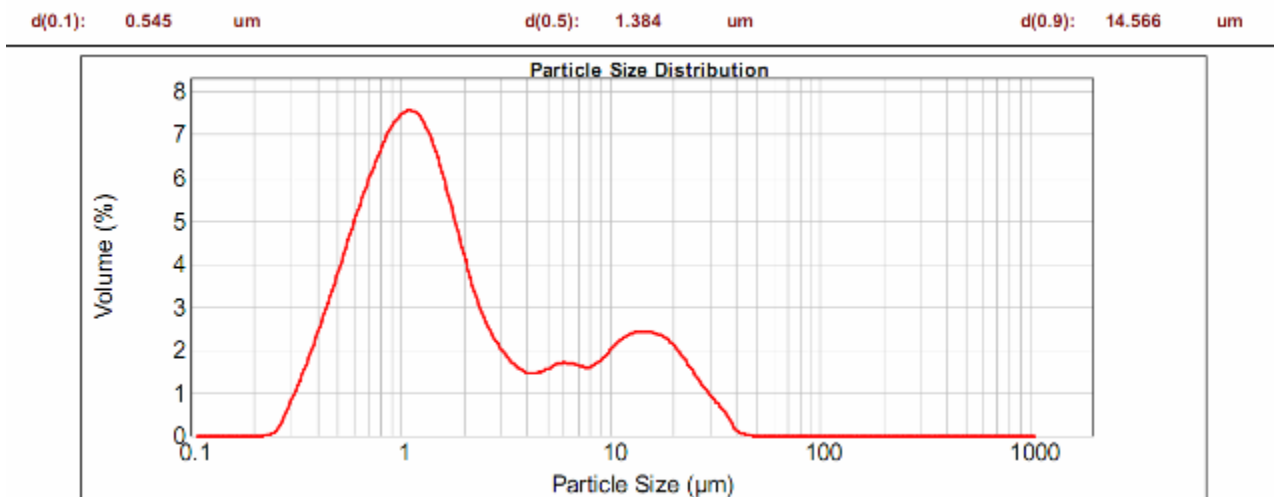


Figura 9. Analisi granulometrica allumina

Con questa polvere sono state sperimentate alcune ricette di compound plasto-ceramico, impiegando come veicolante polimerico del polipropilene trattato appositamente per renderlo compatibile con la polvere ceramica (soprattutto tenendo conto della fase di eliminazione del legante, ossia della deceratura dei compatti ottenuti). Sono stati individuati anche diversi additivi necessari per “legare” la parte ceramica a quella polimerica e per ottenere la più elevata carica minerale compatibile con la lavorazione di estrusione. Si è raggiunta una carica ceramica pari a circa l’80% in peso. Le diverse miscele sperimentate sono state effettuate impiegando le attrezzature installate presso il sito FN di Bosco Marengo (AL): un turbomiscelatore Thyssen ed un estrusore monovite OMP dotato di taglierina in linea in grado di formare dei pellet cilindrici della dimensione di circa 4 mm di diametro per 4 mm di lunghezza. Sono stati realizzati alcuni lotti di compound diversi per tipologia di additivi organici impiegati e per modalità di miscelazione. Nella figura 10 si presenta la fase di realizzazione “spaghetti” in plasto-ceramica (particolare del passaggio nella vasca di raffreddamento ad acqua).



Figura 10. Estrusore per plasto-ceramici

Nella tabella seguente sono riportate sinteticamente le differenze delle mescole sperimentate:

Tabella 1. Mescole sperimentate

	P1	P2	P3	P4	P5
% peso Al ₂ O ₃	80	80	75.4	76.4	79
% peso PP	9.5	10.5	12.3	6.1	9.5
% peso altri additivi	10.5	9.5	12.30	17.5	11.5
Promotore d'adesione 1	x	x		x	
Promotore d'adesione 2			x		x

Le prime due mescole, pur presentando la maggior carica ceramica, necessitavano due passaggi in estrusore al fine di ottenere la migliore miscelazione, mentre le altre tre sono state ottenute direttamente in un unico passaggio. In particolare, la P5 ha presentato la migliore miscelazione in estrusore ed uno "spaghetto" liscio e omogeneo.

Fra i lotti realizzati quello individuato per la fabbricazione dei pellets è stato l'ultimo, la P5 che ha mostrato migliori caratteristiche di formabilità e comportamento in deceratura.

I campioni sono stati sottoposti a diversi cicli di deceratura-sinterizzazione, posizionandoli in diversi modi (coricati in orizzontale, messi in verticale, liberi e appoggiati a supporti in refrattario), allo scopo di individuare il miglior compromesso tra i parametri di ciclo quali temperatura massima, temperatura e durata delle stasi intermedie, rampa di riscaldamento come di seguito riportato.

Ciclo 1

25- 350 °C in 10 °C/h 18 h

350 °C stasi di 1 ora

350 - 600 °C in 30 °C/h quindi in 8.3 h

600 - 1000 °C in 100 °C/h quindi in 4 h

stasi di 3 ore a 1000 °C

Ciclo 2

25- 400 °C in 20°C/h circa 21 h

400 °C stasi di 1 ora

400 - 600 °C in 50 °C/h quindi in 4 h

600 - 1200 °C in 100 °C/h quindi in 6 h

stasi di 2 ore a 1200 °C

Ciclo 3

25 - 450 °C in 20 °C/h circa 21 h

450 °C stasi di 1 ora

450 - 650 °C in 50 °C/h quindi in 4 h

650 - 1150 °C in 100 °C/h quindi in 5 h

stasi di 1 ora a 1150 °C

I trattamenti termici sono stati effettuati con il forno di calcinazione in aria Carbolite, installato nel laboratorio di Saluggia, che può raggiungere la temperatura massima nominale di 1700 °C.

Nel forno Carbolite l'atmosfera ossidante, indispensabile per sinterizzare l'allumina, permette all'organico presente nei pellets estrusi (detti anche "verdi") di poter evacuare in modo corretto senza creare difettologie o inneschi di difettologie. Sono state anche variate le modalità di posizionamento sui ripiani in

allumina al fine di verificare l'influenza di detto posizionamento sul mantenimento della geometria; il posizionamento migliore per evitare rigonfiamenti o deformazioni si è rivelato essere quello dei pellets verdi messi in verticale senza appoggi.

2.3 *Fabbricazione del primo lotto prototipale, caratterizzazione e valutazioni di confronto con alcuni prodotti commerciali di riferimento*

Dalle diverse prove sperimentali di formatura in plastico, descritte al paragrafo precedente nell'ambito della messa a punto di processo, è stato estratto un primo lotto di pellets in allumina tipo alfa, di 12 pezzi (Figura 11), sinterizzati con il Ciclo 3 da cui sono stati prelevati alcuni campioni per controllare le caratteristiche chimico-fisiche e microstrutturali.

Essendo risultati i pellets sufficientemente porosi e resistenti alla manipolazione (per poterli impregnare col catalizzatore ed inserire nel reattore), oltre che di buona qualità in termini porosimetrici, una parte di essi è stata inviata a UniBO per le prime prove di impregnazione col catalizzatore.



Figura 11. Fotografia dei pellets al termine della sinterizzazione

Di seguito si presentano i risultati delle analisi di caratterizzazione effettuate mediante:

- picnometria ad elio per la determinazione della densità reale
- porosimetria a mercurio per la determinazione di porosità e distribuzione porosimetrica
- microscopia elettronica a scansione SEM per documentare la morfologia microstrutturale

La densità ad elio, intrinseca al materiale, è risultata essere $4,4 \text{ gr/cm}^3$, lievemente superiore a quella dell'allumina da bibliografia.

In Figura 12 si riporta il tracciato porosimetrico, da cui si evince che la porosità totale si attesta attorno a valori soddisfacenti e sufficienti (55%) affinché il materiale possa essere impregnato col catalizzatore e che la distribuzione dei pori è ben centrata attorno al valore di 0,2 micron (Bulk density pari a $1,9 \text{ g/cm}^3$, porosità aperta calcolata espressa in percentuale paria al 57%).

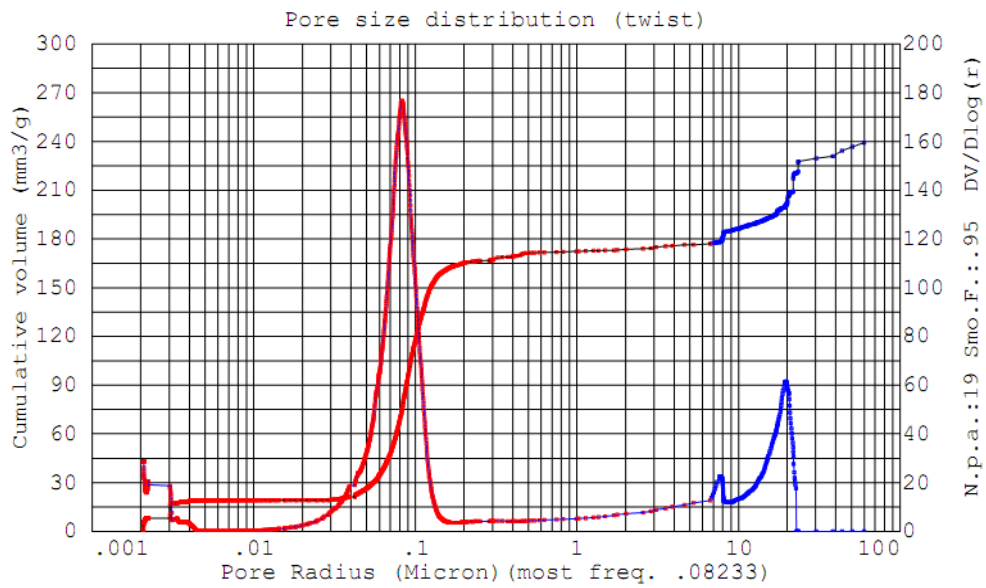


Figura 12. Porogramma

Nelle figure seguenti si presentano le immagini più significative delle analisi SEM di morfologia in superficie a basso ingrandimento, eseguite sui singoli pellets sinterizzati.

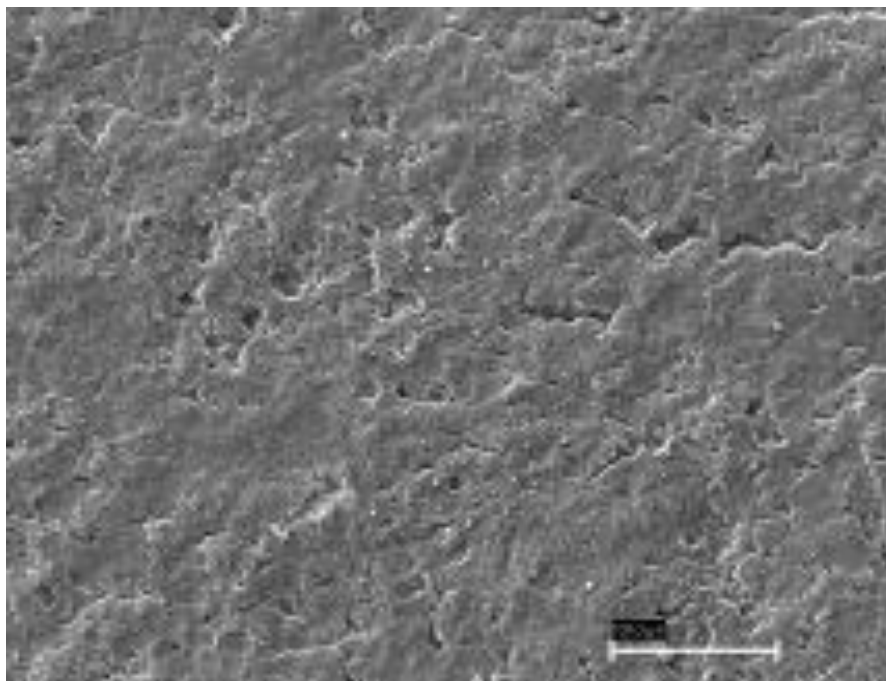


Figura 13. Immagine SEM superficie pellets allumina lotto ciclo 3

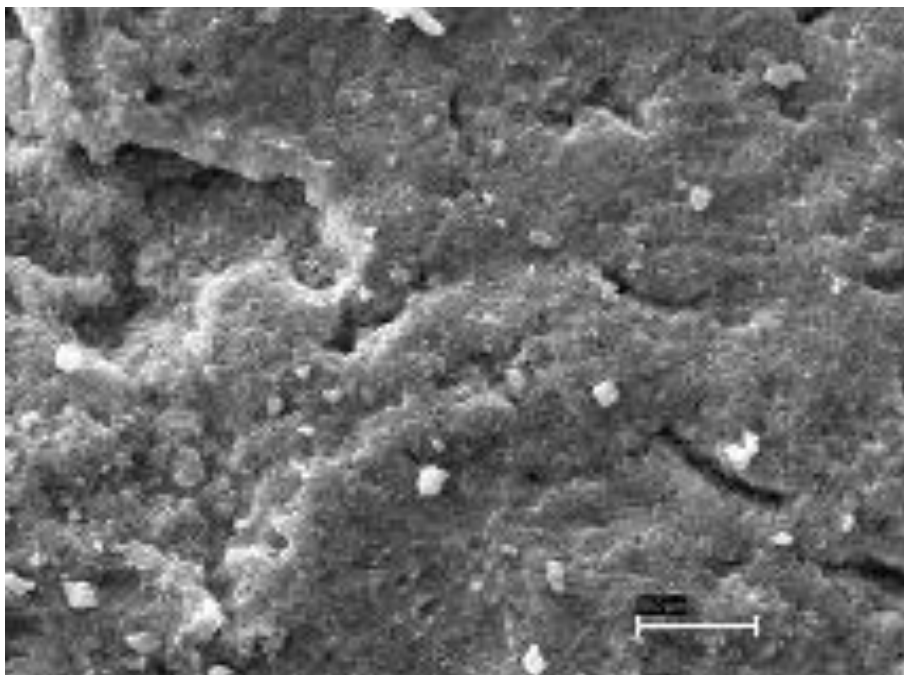


Figura 14. Immagine SEM superficie pellets allumina lotto ciclo 3

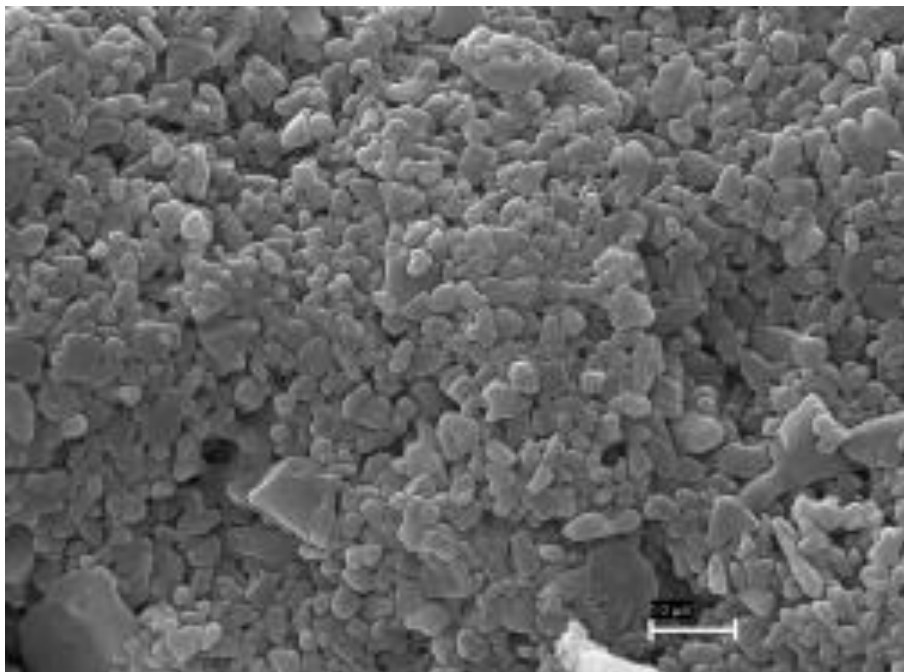


Figura 15. Immagine SEM superficie pellets allumina lotto ciclo 3

La tipologia Gamma indicata da UniBO sembrerebbe meglio predisposta a funzionare da supporto per il catalizzatore e quindi, proprio in questa ottica, mentre si attendeva la consegna (in ritardo) della polvere dalla Francia, sono state condotte anche prove di sinterizzazione su tablets di Gamma Allumina litiata. Le tavolette, ottenute per stampaggio di un apposito compound realizzato in FN, sono state sottoposte ad un ciclo di deceratura e sinterizzazione con parametri identici a quelli utilizzati per i pellets di Alfa Allumina (Ciclo 3).

Attualmente sono in corso le analisi di porosità, mentre un esempio di quelle sulla morfologia SEM è qui di seguito presentato.

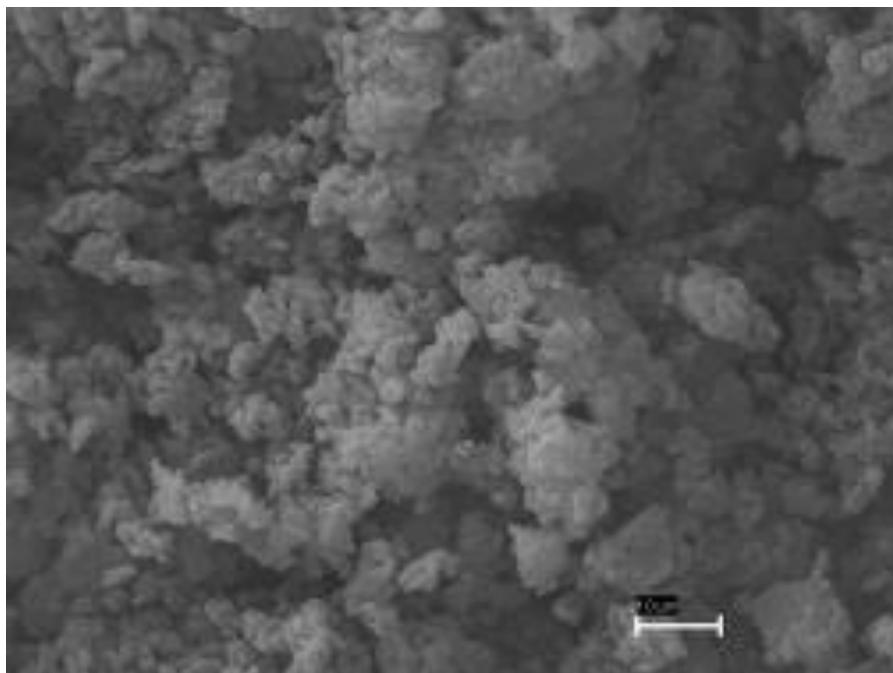


Figura 16. Immagine SEM tablets allumina litiata ciclo 3

Per il prosieguo delle attività non si esclude di proporre tale polvere, che sinterizzata sembra risultare porosa e a grano fine, come alternativa al pellet in Gamma Allumina qualora questo non fosse formabile in plastico e/o sinterizzabile al grado di porosità atteso.

La polvere francese è giunta nel mese di giugno e, previa caratterizzazione in ingresso, sono iniziate le prove di compoundazione sulla base della messa a punto effettuata con la tipologia alfa e con l'allumina litiata. La descrizione delle caratteristiche di questa polvere e delle prove effettuate sarà ampiamente illustrata nel report finale.

Il confronto tra le caratteristiche dei pellets sinterizzati in FN e quelli commerciali, poiché il prodotto FN è un supporto non catalizzato, non può essere diretto; tuttavia, utilizzando per le valutazioni i risultati della caratterizzazione sui catalizzatori commerciali forniti da ENEA, è possibile dedurre che l'allumina porosa fabbricata nei laboratori FN può essere rivestita con un coating di catalizzatore, con la tecnica dell'impregnazione in fase liquida.

Nelle figure seguenti si riportano alcune immagini significative dell'analisi morfologica SEM effettuata sui pellets BASF WGS1-SP01. Sono in corso ulteriori analisi sulle altre due pezzature di catalizzatori ricevuti da ENEA Trisaia, i cui risultati verranno ampiamente descritti nel report finale.

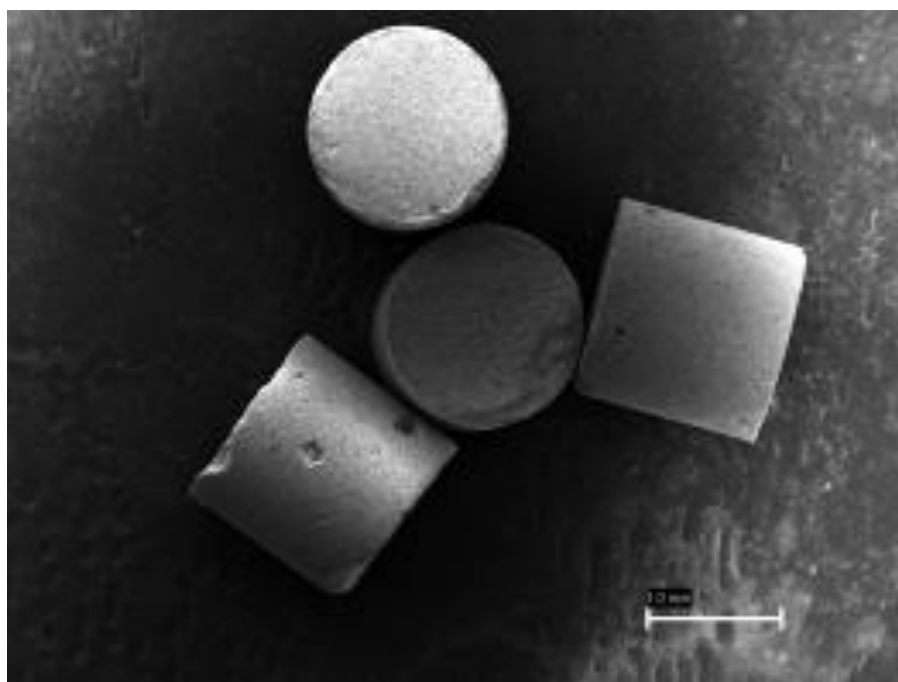


Figura 17. Immagine SEM basso ingrandimento pellets BASF WGS1-SP01

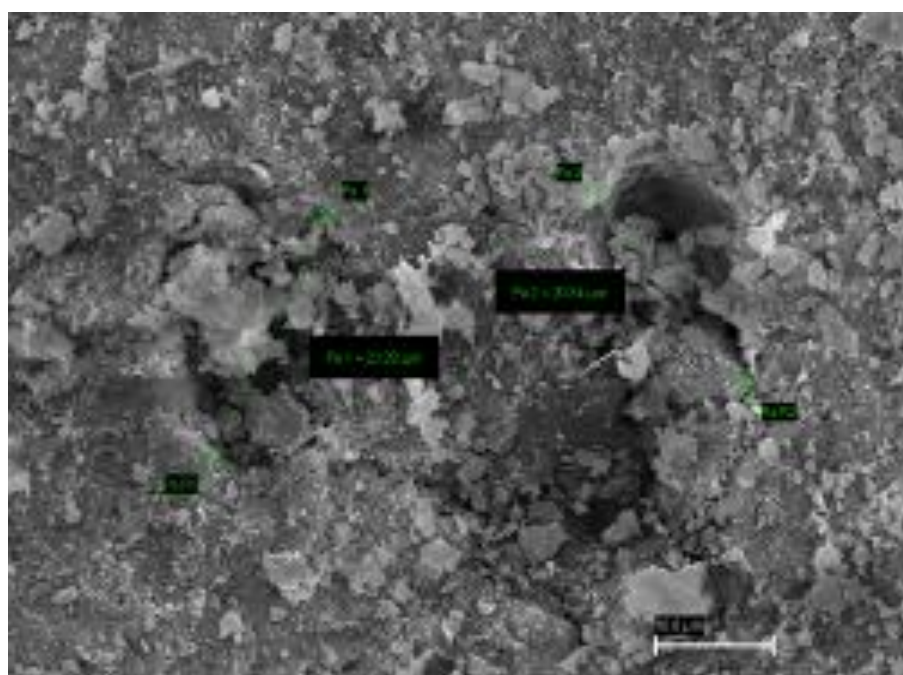


Figura 18. Immagine SEM pellets BASF WGS1-SP01

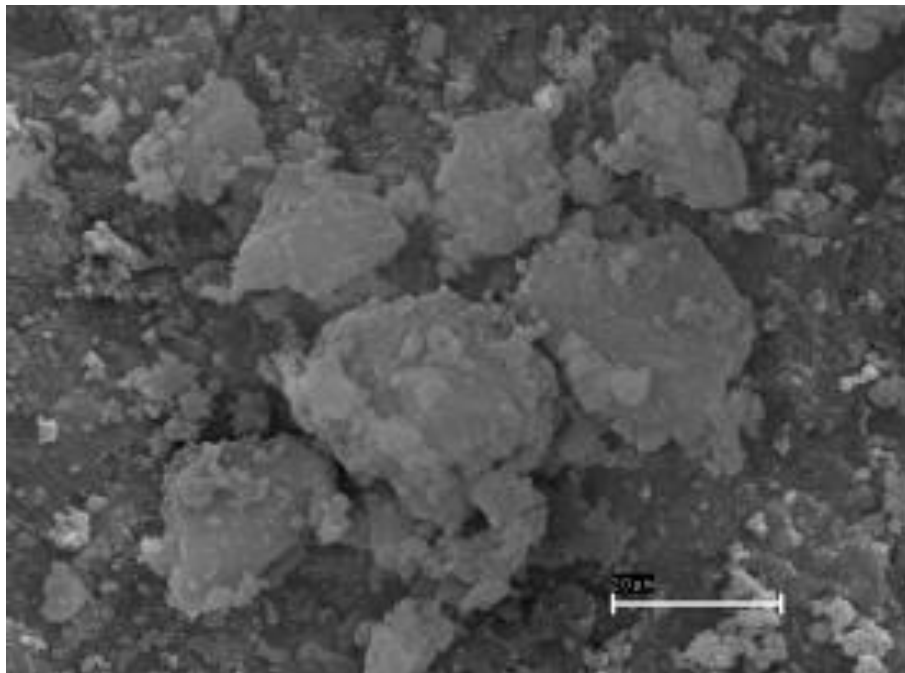


Figura 19. Immagine SEM pellets BASF WGS1-SP01

Dall'analisi SEM sui pellets FN in alfa allumina consegnati a UniBO, appare evidente che la struttura microporosa sinterizzata, messa a confronto con quella del prodotto commerciale, è ben predisposta alla deposizione di un layer catalitico.

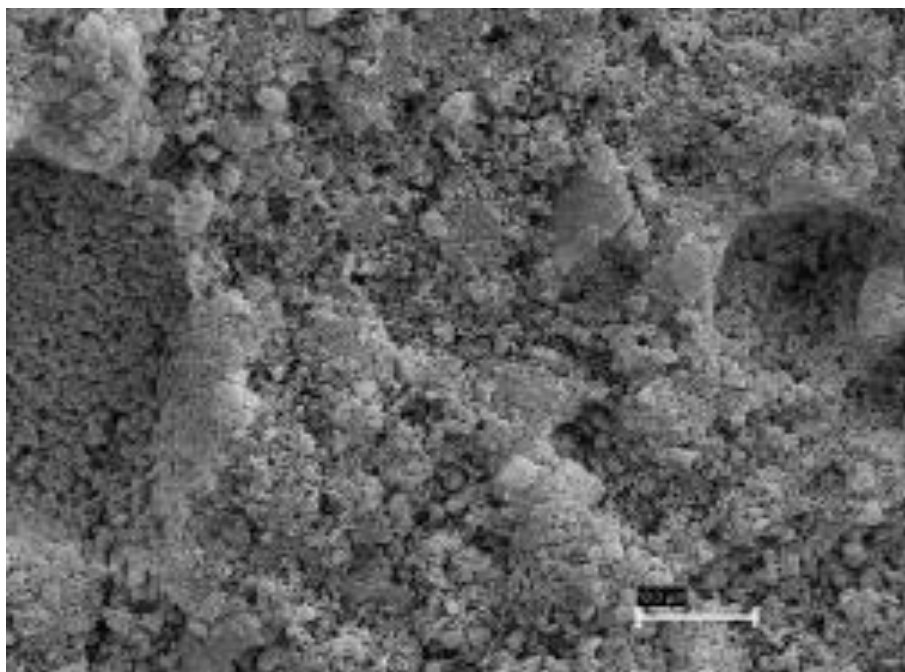


Figura 20. Immagine SEM superficie pellets allumina lotto ciclo 3

3 Conclusioni

Nel periodo ottobre 2012-maggio 2013 FN ha studiato le caratteristiche dei prodotti commerciali e di quelli innovativi proposti dall'Università di Bologna Dip. Chimica Ind. e dei Materiali (UniBO), relativamente a supporti ceramici porosi e catalizzatori di upgrading a biometano del syngas da biomassa.

Sulla base dello studio, effettuato in collaborazione con UniBO per gli aspetti di natura più strettamente chimico-fisica e con ENEA CR Trisaia per gli aspetti legati alla sperimentazione dei processi catalitici, si è proceduto con lo sviluppo del processo dedicato alla formatura in plastico di pellets in allumina idonei ad essere implementati con il catalizzatore a base di ossidi misti Ni-Mg-Al proposto da UniBO.

I primi pellets ceramici porosi sono stati forniti ad ENEA e UniBO (con geometria molto simile a quella dei commerciali BASF presi a riferimento), completi della relativa caratterizzazione chimico-fisica, microstrutturale e porosimetrica.

Seguiranno a breve le attività per valutare la ripetibilità su scala semindustriale a partire da polvere di gamma allumina del processo di fabbricazione, basato sull'estrusione della polvere ceramica seguita da sinterizzazione. Allo scopo sono utilizzate le attrezzature installate presso i laboratori FN e adibite a miscelazione, compoundazione/estrusione e trattamento termico.

Infine, i pellets ceramici realizzati da FN saranno impregnati da UniBO con il catalizzatore proposto, tramite un processo chimico ad umido da precursori, e successivamente testati nel reattore sperimentale di upgrading per confrontarne le prestazioni con catalizzatori commerciali pellettizzati presi a riferimento (BASF).

4 Riferimenti bibliografici

1. R.A. Terpstra, B.C. Bonekamp and H.J. Veringa, "Preparation, characterization and some properties of tubular alpha alumina ceramic membranes for microfiltration and as a support for ultrafiltration and gas separation membranes", *Desalination*, 70, (1988), 395-40
2. D. Uzio, J. Pereux, A. Giror-Fendler, M. Torres, J. Ramsay, J.-A. Dalmon, "Platinum/ γ Al₂O₃ catalytic membrane: Preparation, morphological and catalytic characterizations", *Applied Catalysis A: General*, 96, (1993), 83-97
3. C.L. Lin, D.L. Flowers, P.K.T. Liu, "Characterization of ceramic membranes II. Modified commercial membranes with pore size under 40Å", *Journal of Membrane Science*, 92, (1994), 45-58
4. P. Cirri, S.R. Blaha, M.P. Harold, K. Venkataraman, "Preparation and characterization of modified tubular ceramic membranes for use as catalyst support", *Journal of Membrane Science*, 55, (1991), 199-225
5. M. Gazzano, W. Kagunya, D. Matteuzzi, A. Vaccari, "Neutron Diffraction Studies of Polycrystalline Ni/Mg/Al Mixed Oxides Obtained from Hydrotalcite-like Precursors", *J. Phys. Chem. B*, 101, (1997), 4514-4519
6. G. Fornasari, M. Gazzano, D. Matteuzzi, F. Trifir, A. Vaccari, "Structure and reactivity of high-surface-area Ni/Mg/Al mixed oxides", *Applied Clay Science*, 10, (1995), 69-82

Appendice I. Curriculum gruppo di lavoro

Amelio Cristina

La Dottoressa Amelio ha conseguito la Laurea in Chimica Industriale presso l'Università degli Studi di Genova ed è assunta presso la FN spa dal 1996. Ricopre attualmente le posizioni di Ricercatore Senior in qualità di Coordinatore di progetto, Responsabile del Laboratorio Chimico Fisico Microstrutturale, Responsabile del Servizio prevenzione e protezione.

All'interno dello specifico Contratto ENEA-FN ha svolto le attività di coordinamento tecnico come responsabile di Contratto.

Balustro Maurizio

Il Signor Balustro ha conseguito il titolo di studio di Perito in elettronica industriale e lavora presso FN spa dal 2001 in qualità di tecnico specializzato di impianti ed elettricista PES.

All'interno dello specifico Contratto ENEA-FN ha svolto le attività di supporto operativo allo sviluppo processi e manutenzioni elettriche.

Cuccuru Gian Luca

Il Signor Cuccuru ha conseguito il titolo di studio di Perito elettromeccanico ad indirizzo navale ed è assunto presso FN spa dal 2002 nell'ambito dell'officina per lavorazioni meccaniche con utensili specifici. .

All'interno dello specifico Contratto ENEA-FN ha svolto le attività di supporto operativo allo sviluppo processi e manutenzioni meccaniche.

Fassina Sara

La Dottoressa Fassina si è laureata in Scienze Naturali presso l'Università degli Studi di Torino ed è dipendente di FN spa dal 2011 in qualità di Ricercatore-Tecnologo nell'ambito biomasse e analisi chimico-fisiche di caratterizzazione dei materiali.

All'interno dello specifico Contratto ENEA-FN ha svolto le attività di ricerca e sviluppo, analisi di laboratorio.

Ghisolfi Enrica

La Dottoressa Ghisolfi ha conseguito la Laurea in Fisica presso l'Università degli Studi di Pavia e lavora per la FN spa dal 1994. Attualmente ricopre la posizione di Ricercatore Senior in qualità di Responsabile del Laboratorio Metrologico e dell'Assicurazione della Qualità svolgendo attività di ricerca su materiali innovativi.

All'interno dello specifico Contratto ENEA-FN ha svolto le attività di responsabile ricerca, attività sperimentali e controlli.

Mannarino Loredana

La Dottoressa Mannarino è laureata in Fisica e lavora presso la FN spa dal 2006 occupandosi di attività di studio e ricerca per la produzione di ceramici mediante tape casting e delle analisi di caratterizzazione chimico-fisiche.

All'interno dello specifico Contratto ENEA-FN ha svolto le attività di ricerca e attività sperimentali, analisi di laboratorio.

Mirabelli Fabrizio

Il Signor Mirabelli ha conseguito il Diploma di Maturità di Tecnico Commerciale e lavora presso la FN spa dal 2001 occupandosi di attività in qualità di Tecnico di Processo e Addetto ai controlli del Laboratorio Metrologico.

All'interno dello specifico Contratto ENEA-FN ha svolto le attività di supporto operativo allo sviluppo processi, controlli.

Naticchioni Valentina

La Dottoressa Naticchioni è laureata in Chimica ed ha conseguito il titolo di Dottore di Ricerca in Processi Chimici Industriali presso l'Università degli Studi di Roma La Sapienza. Assunta dalla FN spa dal 2012 come Ricercatore si occupa di analisi di caratterizzazione ed attività di ricerca su materiali per applicazioni energetiche e compositi.

All'interno dello specifico Contratto ENEA-FN ha svolto le attività di ricerca e sviluppo ed analisi di laboratorio.

Pappadà Antonio

Il Signor Pappadà è assunto presso la FN spa dal 2007 in qualità di Tecnico di Processo e Addetto ai trattamenti termici.

All'interno dello specifico Contratto ENEA-FN ha svolto le attività di supporto operativo allo sviluppo processi.

Pin Francesca Romana

La Dottoressa Pin è laureata in Chimica presso l'Università degli Studi di Genova e possiede un Master in Gestione di Impresa, assunta presso FN spa dal 2002 occupa oggi la posizione di Ricercatore Senior e Responsabile delle Attività Progettuali oltre ad essere un Tecnico di laboratorio chimico-fisico.

All'interno dello specifico Contratto ENEA-FN ha svolto le attività di indagine commerciale su prodotti tecnici per la ricerca.

Porotto Germano

Il Signor Porotto ha conseguito il titolo di Attrezzista Meccanico presso l'Istituto Professionale INAPLI di Novi Ligure (AL) ed è dipendente della FN spa dal 1978 come Operatore di Produzione nel campo nucleare. Attualmente ricopre il ruolo di Responsabile del Settore Sviluppo Processi e Manutenzione.

All'interno dello specifico Contratto ENEA-FN ha svolto le attività di responsabile sviluppo processi e manutenzioni.


Timo Maurizio

Il Signor Timo ha conseguito il Diploma di Maturità di Liceo Artistico ed è assunto presso FN spa dal 2006 come Tecnico addetto al supporto della ricerca e alle lavorazioni meccaniche e idrauliche.

All'interno dello specifico Contratto ENEA-FN ha svolto le attività di supporto operativo allo sviluppo processi e manutenzioni meccaniche.

Allegati


ALL. 1 - Report FN su analisi SEM + EDS - LAB 057 R 392 rev.0

 FN S.p.A. NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI		UNITÀ ORGANIZZATIVA	SOTTOCOMMESSA / CENTRO	TIPO	N° PROGRESSIVO		
		LAB	057	R	392		
CLASSE DI PROGETTAZIONE	CLASSE DI RISERVATEZZA	CAT. DI ARCHIVIAZIONE	UNITÀ DI PREPARAZIONE	PAG.:	1		
RC	II	CII	LAB	DI:	13		
<u>Accordo di programma MSE- ENEA- FN</u> Piano Annuale di Realizzazione 2012 “Sviluppo e caratterizzazione di supporti ceramici per l’upgrading del syngas e la riduzione di inquinanti gassosi prodotti dalla combustione di biomassa solida”							
TITOLO :		“Rapporto analisi SEM- EDS campioni analizzati in Maggio 2013”					
<u>LISTA DI DISTRIBUZIONE INTERNA</u> LAB Dr.ssa C. Amelio LAB Dr.ssa L. Mannarino LAB Dr.ssa S. Fassina LAB Dr.ssa V. Naticchioni			<u>LISTA DI DISTRIBUZIONE ESTERNA</u> UNIVERSITA' degli STUDI di BOLOGNA Dipartimento Ingegneria Industriale Prof. F. Basile ENEA Ing. Molino ENEA Dr.ssa Barisano				
	DESCRIZIONE	REDAZIONE		APPROVAZIONE		AUTORIZZAZIONE	
<input type="checkbox"/>							
<input type="checkbox"/>							
<input type="checkbox"/>							
<input checked="" type="checkbox"/>	EMISSIONE	22	05	13	23	05	13
		L. Mannarino <i>Lm</i>		C. Amelio <i>Amelio</i>		C. Amelio <i>Amelio</i>	
Il presente documento è RISERVATO ed è proprietà di FN S.p.A. Esso non sarà mostrato a terzi né sarà utilizzato per scopi diversi da quelli per i quali è stato trasmesso.							



INDICE

1. INTRODUZIONE.....	3
2. DESCRIZIONE DEI CAMPIONI.....	4
3. ANALISI	5
4. CONCLUSIONI.....	

 FN S.p.A. NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	SIGLA DI IDENTIFICAZIONE LAB 057 R 392	Rev. 0 Pag. : 3 di : 13
--	---	--

1. INTRODUZIONE

Con il presente documento si riassumono i risultati delle analisi SEM-EDAX eseguite su campioni analizzati nell'ambito dell'accordo di collaborazione tra ENEA ed FN. L'accordo ha come obiettivo lo studio, la valutazione e il confronto di differenti dispositivi ad azione catalitica per la riduzione delle emissioni inquinanti prodotte dalla combustione di biomassa solida lignocellulosica, con particolare riferimento al monossido di carbonio (CO) e al particolato fine (< 10 micron) e , per il suo svolgimento, l'ENEA si avvale della collaborazione congiunta del Dipartimento di Chimica dell' Università di Bologna e di FN S.p.A.

Nell'ambito dell'accordo di cui sopra, FN S.p.A. è incaricata di svolgere attività di:

- sviluppo, realizzazione e caratterizzazione di pellets ceramici porosi in γ allumina, tramite estrusione e sinterizzazione, su cui UniBO depositerà un catalizzatore a base di Nichel appositamente prodotto;
- analisi di caratterizzazione chimico fisica di tutte le tipologie di supporto e di catalizzatore individuate nel corso dell'attività.


Nel presente rapporto si riassumono i risultati delle analisi SEM –EDAX eseguite in FN, attraverso l'utilizzo del microscopio elettronico a scansione ZEISS EVO 40 e della microanalisi a dispersione di energia Oxford INCA Energy, su due campioni (preparati e inviati da UniBO) giunti in FN il 29 Aprile 2013

2. DESCRIZIONE DEI CAMPIONI

In data 29 Aprile 2013 presso i laboratori FN di Saluggia sono giunti due barattoli contenenti circa 2.5 mg di campione in polvere, di colore verde ed etichettati come di seguito:

Ni133

Ni144

 FN S.p.A. NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	SIGLA DI IDENTIFICAZIONE LAB 057 R 392	Rev. 0 Pag. : 4 di : 13
--	---	--

Trattasi di ossidi misti nichel-magnesio-alluminio con funzione di catalizzatore di cui UniBo ha dato indicazione relativamente all'area specifica superficiale, circa 130-160 m²/g.

I campioni sono stati denominati rispettivamente 1 e 2.

3. ANALISI

Ciascuno dei due campioni è stato osservato al SEM, dopo metallizzazione superficiale, con le seguenti condizioni operative :

- EHT (tensione) : 5-10KV
- WD (distanza di lavoro) : $15\text{mm} \leq x \leq 8,5 \text{ mm}$
- I (corrente) probe: $20\text{pA} \leq x \leq 100\text{pA}$

e sottoposto ad analisi EDS con le seguenti condizioni operative:

- EHT (tensione) : 20KV
- WD (distanza di lavoro) : 8,5 mm
- I (corrente) probe: $\geq 100\text{pA}$
- Live time (tempo di acquisizione): 50s

Di seguito riportiamo le immagini SEM e gli spettri di microanalisi EDS rappresentativi del lavoro svolto per ciascun campione. Le analisi SEM hanno avuto la funzione di osservare l'aspetto morfologico della polvere mentre le analisi EDS quella di verificarne la composizione



Campione 1

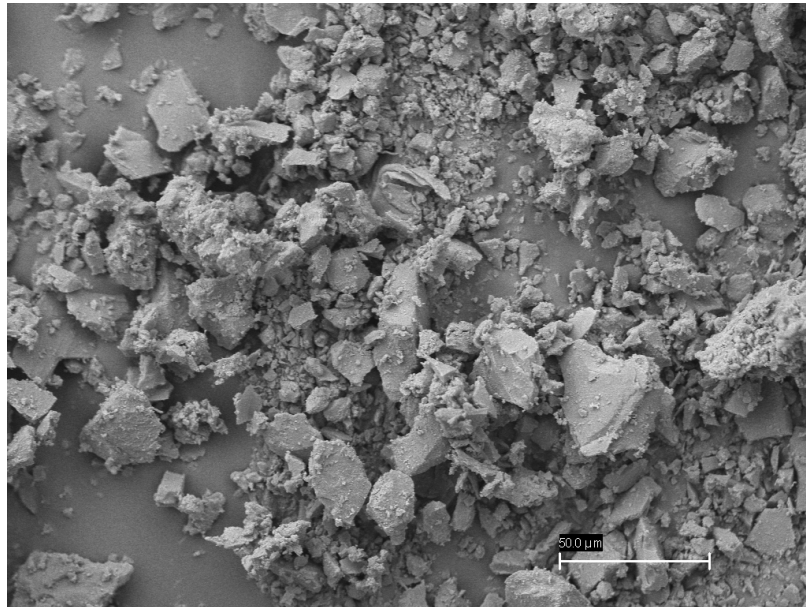


Figura 1- immagine SEM sul campione 1

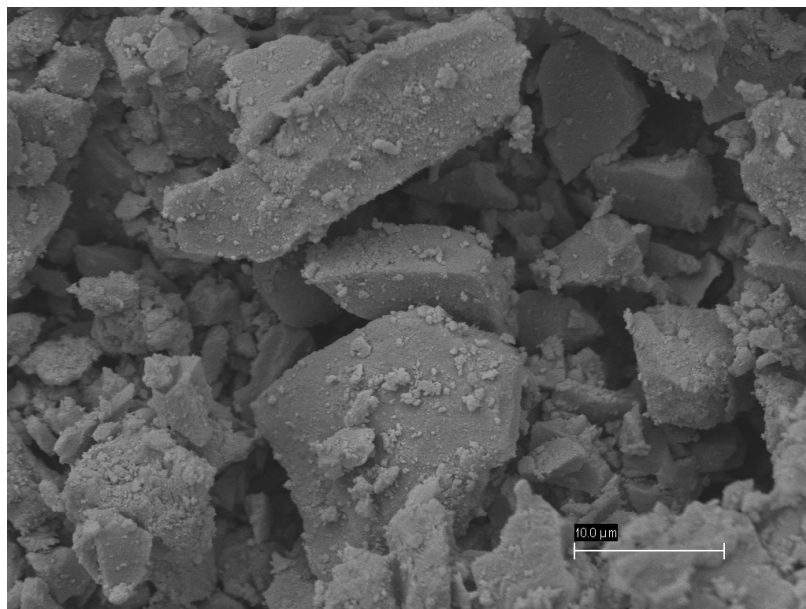


Figura 2- immagine SEM campione 1

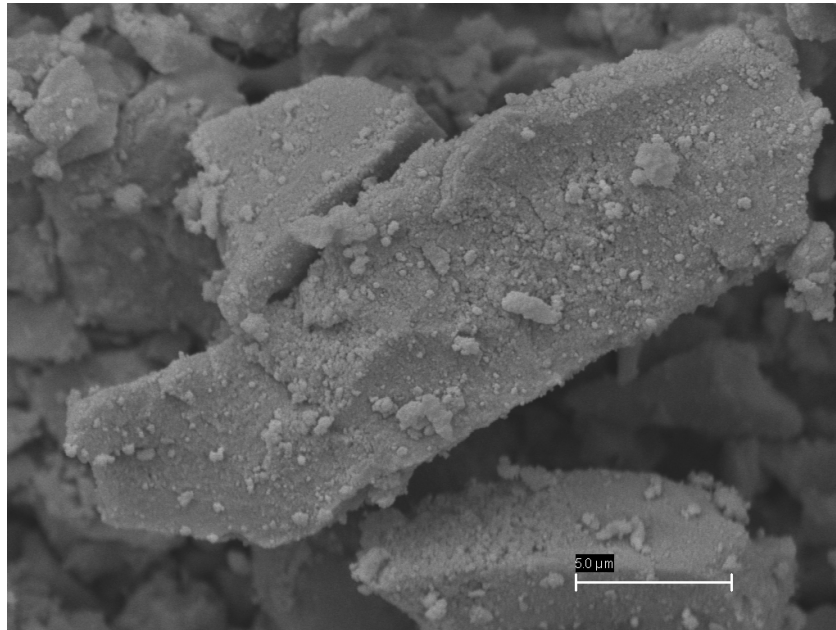


Figura 3- immagine SEM campione 1

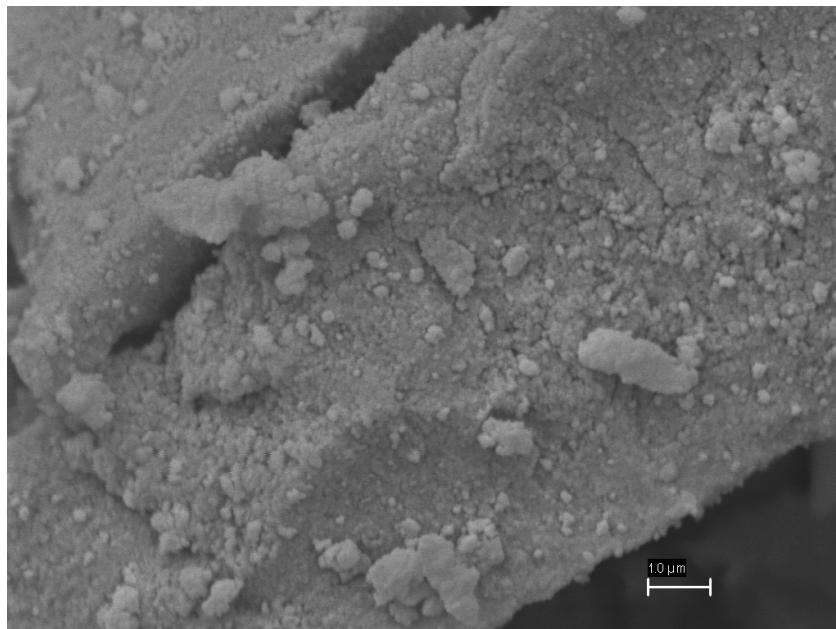


Figura 4- immagine SEM campione 1



Label : Spectrum 1
Collected : 14-May-2013 12:27 PM
Livetime (s) : 49.90
Real time (s) : 53.87
Detector : Silicon
Window : SATW

Tilt (deg) : 0.0
Elevation (deg) : 35.0
Azimuth (deg) : 0.0

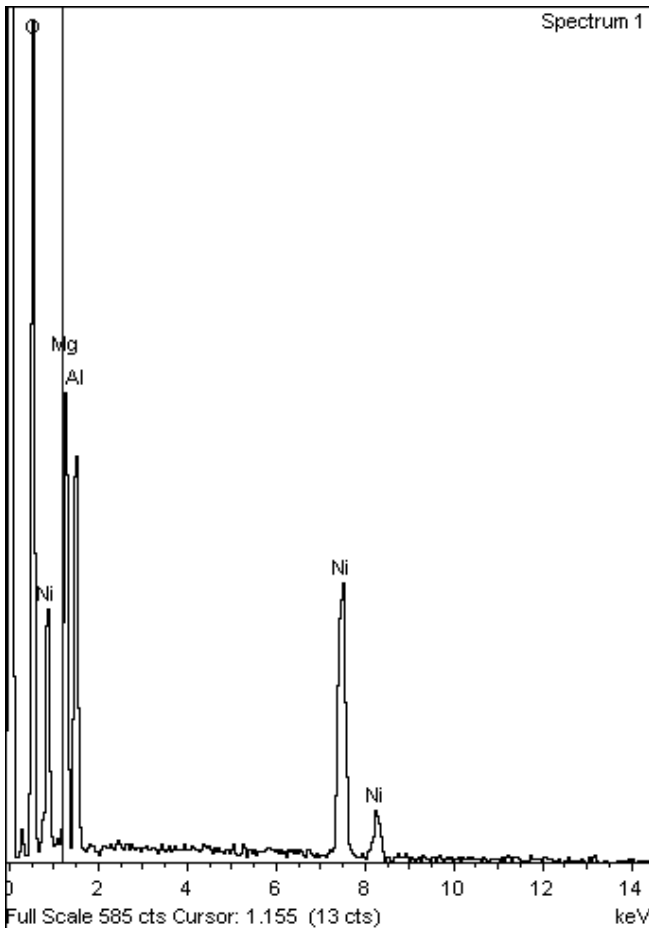
Magnification : 51 X
Accelerating voltage (kV) : 20.00
Process time : 5

Spectrum processing :
Peak possibly omitted : 0.280 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 4

Standard :
O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Mg MgO 1-Jun-1999 12:00 AM
Al Al2O3 1-Jun-1999 12:00 AM
Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
O K	47.31	67.26
Mg K	13.90	13.00
Al K	10.32	8.70
Ni K	28.48	11.03
Totals	100.00	



Quantitative results

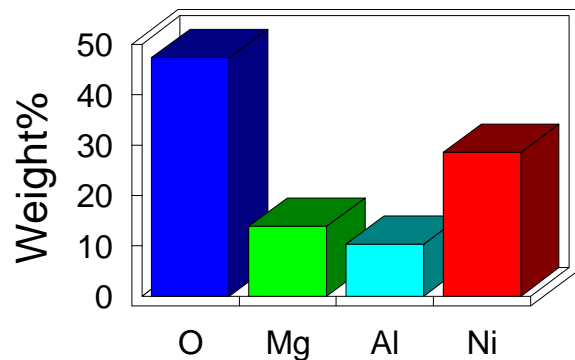


Figura 5- Spettro EDS sul campione 1



Label : Spectrum 1
Collected : 14-May-2013 12:28 PM
Livetime (s) : 49.88
Real time (s) : 53.94
Detector : Silicon
Window : SATW

Tilt (deg) : 0.0
Elevation (deg) : 35.0
Azimuth (deg) : 0.0

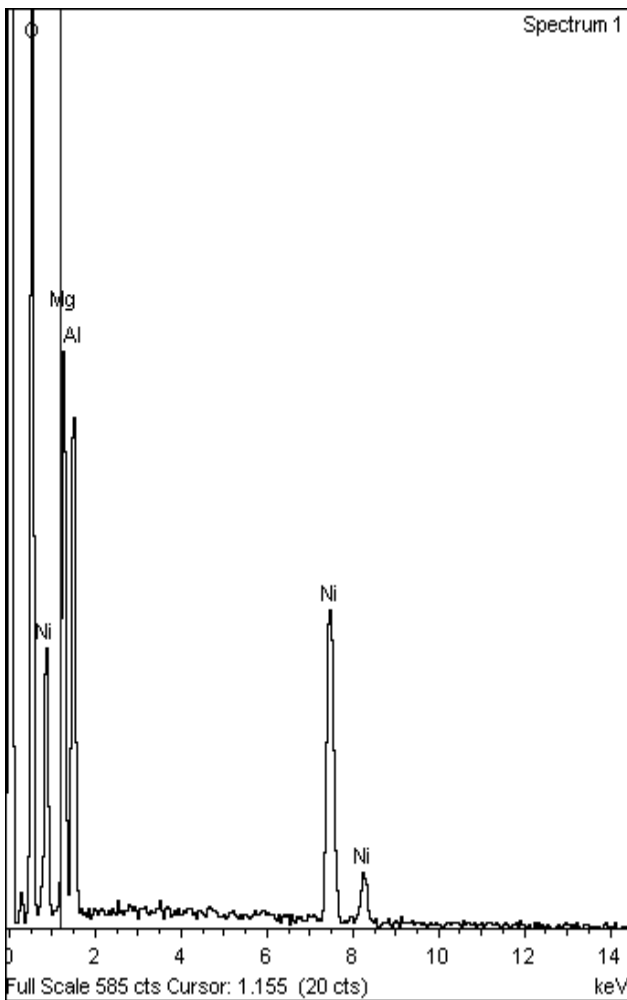
Magnification : 51 X
Accelerating voltage (kV) : 20.00
Process time : 5

Spectrum processing :
Peak possibly omitted : 0.280 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 4

Standard :
O SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM
Mg MgO 1-Jun-1999 12:00 AM
Al Al₂O₃ 1-Jun-1999 12:00 AM
Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
O K	46.34	66.17
Mg K	14.35	13.48
Al K	11.04	9.35
Ni K	28.27	11.00
Totals	100.00	



Quantitative results

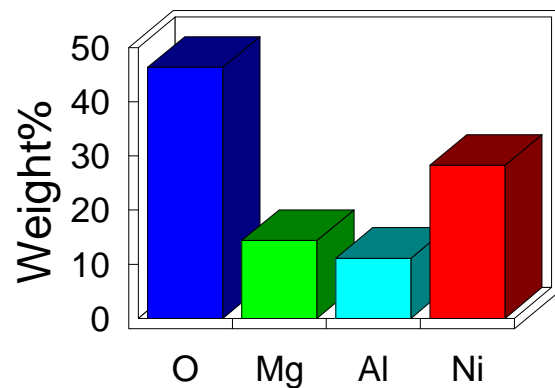



Figura 6- Spettro EDS sul campione 1

 FN S.p.A. NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	SIGLA DI IDENTIFICAZIONE LAB 057 R 392	Rev. 0 Pag. : 9 di : 13
--	---	--

Osservazioni

L'osservazione al SEM mostra una polvere molto agglomerata con grani di varie dimensioni, da qualche μm fino a $50\mu\text{m}$, coerentemente con l'alto valore di area superficiale indicato. In figura 3, per esempio, sono riportati due agglomerati di circa $10\mu\text{m}$ e $30\mu\text{m}$ e, in figura 4, un'immagine a più alto ingrandimento mostra come essi siano in realtà formati da "particelle" evidentemente più piccole, inferiori al μm .

Gli spettri EDS confermano la presenza degli elementi attesi Ni, Mg, Al e O in % wt rispettivamente del 28% , 14% , 10% e 47 % circa. Da segnalare la non rilevazione del C.



Campione 2

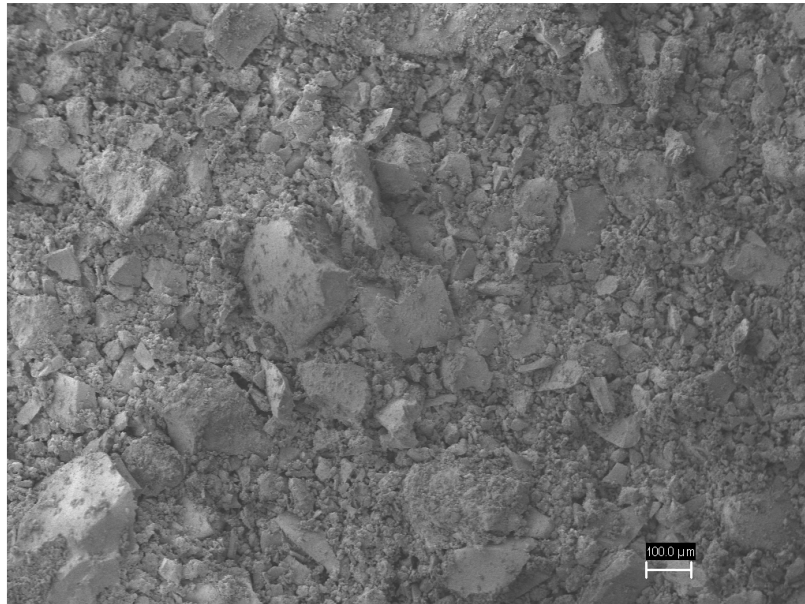


Figura 7- Immagine SEM sul campione 2

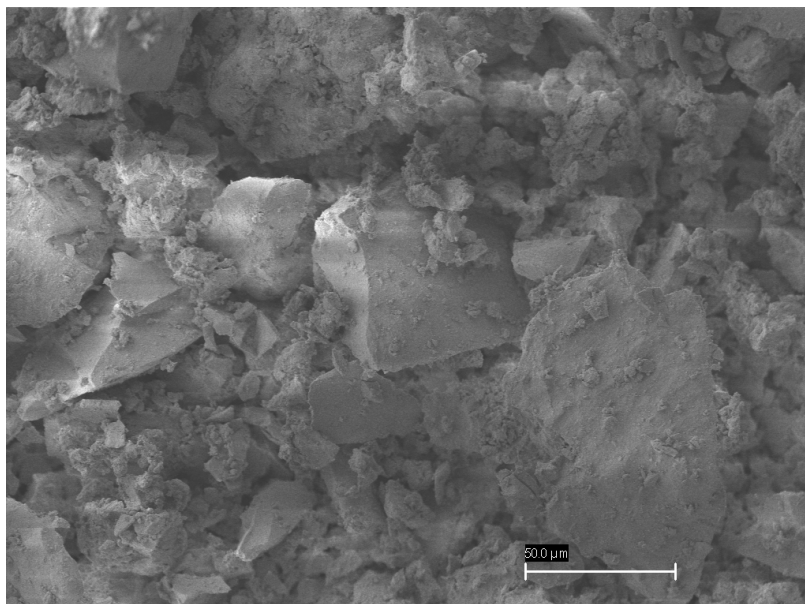


Figura 8- Immagine SEM sul campione 2



Label : Spectrum 1
 Collected : 14-May-2013 02:16 PM
 Livetime (s) : 50.15
 Real time (s) : 53.82
 Detector : Silicon
 Window : SATW

Tilt (deg) : 0.0
 Elevation (deg) : 35.0
 Azimuth (deg) : 0.0

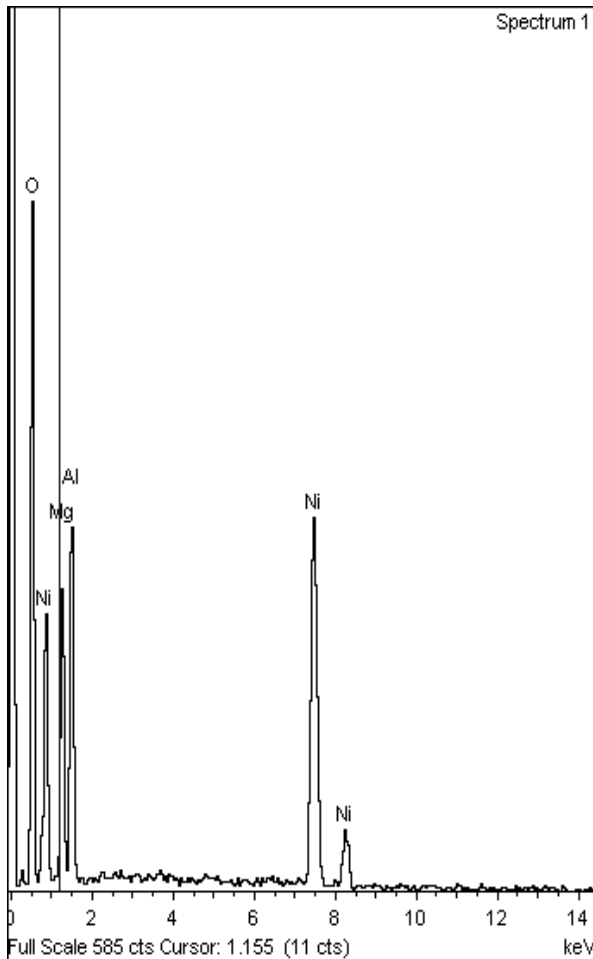
Magnification : 51 X
 Accelerating voltage (kV) : 20.00
 Process time : 5

Spectrum processing :
 No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
 Number of iterations = 3

Standard :
 O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
 Mg MgO 1-Jun-1999 12:00 AM
 Al Al2O3 1-Jun-1999 12:00 AM
 Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
O K	32.40	55.13
Mg K	11.08	12.41
Al K	11.50	11.60
Ni K	45.02	20.87
Totals	100.00	



Quantitative results

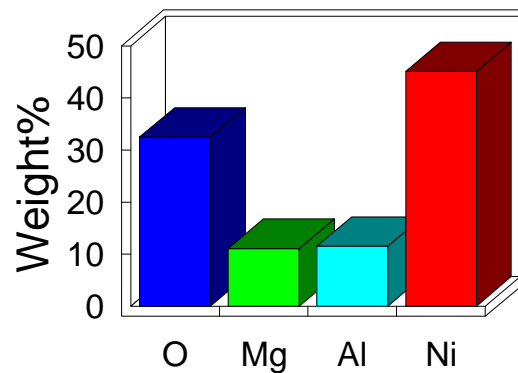


Figura 9- Spettro EDS sul campione 2



Label : Spectrum 1
Collected : 14-May-2013 02:18 PM
Livetime (s) : 50.08
Real time (s) : 53.83
Detector : Silicon
Window : SATW

Tilt (deg) : 0.0
Elevation (deg) : 35.0
Azimuth (deg) : 0.0

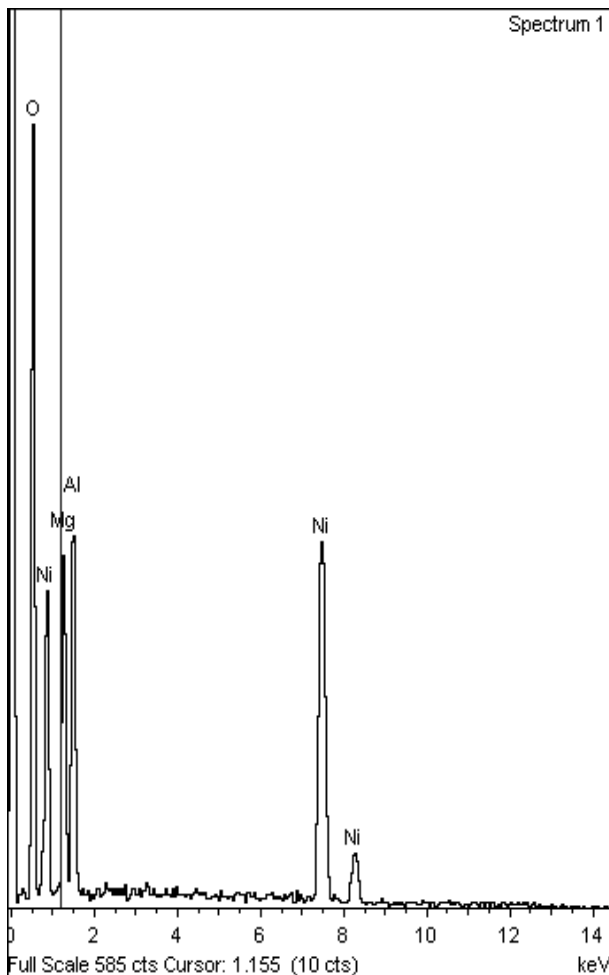
Magnification : 51 X
Accelerating voltage (kV) : 20.00
Process time : 5

Spectrum processing :
No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 3

Standard :
O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Mg MgO 1-Jun-1999 12:00 AM
Al Al2O3 1-Jun-1999 12:00 AM
Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
O K	33.43	56.04
Mg K	11.74	12.94
Al K	11.12	11.06
Ni K	43.71	19.96
Totals	100.00	



Quantitative results

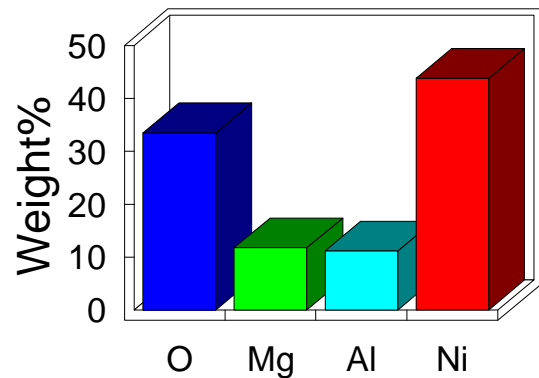



Figura 10- Spettro EDS sul campione 2

 FN S.p.A. NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	SIGLA DI IDENTIFICAZIONE LAB 057 R 392	Rev. 0 Pag. : 13 di : 13
--	---	---

Osservazioni

Analogamente al campione 1, il campione 2 è una polvere fortemente agglomerata, con grani ancora più grossi rispetto al campione precedente: nell'immagine di figura 8 è presente un agglomerato di circa 150µm, il che lascia pensare che probabilmente il campione è formato da polvere ancora più fine rispetto al precedente.

Gli spettri EDS confermano la presenza degli elementi attesi Ni, Mg, Al e O in % wt rispettivamente del 45% , 11% , 11.5% e 32% circa. Il più alto contenuto di Ni rilevato è coerente con la composizione nominale indicata da UniBo. Anche per questo campione non viene rilevato C.

4. CONCLUSIONI

Nell'ambito dell'accordo di collaborazione tra ENEA e FN relativamente all'attività: "*Sviluppo e caratterizzazione di supporti ceramici per l'abbattimento del particolato fine e la riduzione del monossido di carbonio prodotti durante i processi di combustione di biomassa solida ligno-cellulosica*"; più in particolare alla tematica di ricerca "Studi e sperimentazioni sui potenziali sviluppi delle energie rinnovabili" e, nello specifico, all'obiettivo B.6, FN ha svolto un lavoro di analisi di caratterizzazione al microscopio elettronico a scansione e alla microanalisi, su 2 campioni denominati rispettivamente Ni133 e Ni 144 (di seguito indicati con 1 e 2 rispettivamente), che sono stati realizzati presso il Dipartimento di Chimica dell'Università di Bologna ed inviati in FN a fine Aprile 2013.

A seguito delle analisi sui due campioni, si è osservato:

- per il campione 1 una polvere fortemente agglomerata, su cui l' EDS rileva gli elementi attesi Ni, Mg, Al e O in % wt rispettivamente del 28% , 14% , 10% e 47 % circa;
- per il campione 2 una polvere morfologicamente simile al campione precedente, su cui l'EDS rileva Ni, Mg, Al e O in % wt rispettivamente del 45% , 11% , 11.5% e 32% circa.

Il differente contenuto di Ni nei due campioni è coerente con le indicazioni fornite da UniBo relativamente alle rispettive composizioni nominali (Ni133 e Ni144)