


Commessa:

Processi innovativi di conversione di idrocarburi

Responsabile: Luciana Lisi

CNR

Motivazioni

- ▶ Miglioramento dell'efficienza e riduzione drastica delle emissioni di inquinanti di processi produttivi che coinvolgono gli alcani leggeri sia nel campo della produzione diretta di energia sia in quello della trasformazione in composti a più alto valore aggiunto condotto attraverso processi innovativi o comunque alternativi a quelli più consolidati.

CNR

Obiettivi e Strategia

▶ Obiettivi:

- Produzione di energia, di sostanze a più alto valore aggiunto o di combustibili "puliti" (olefine, syngas, idrogeno) a partire da idrocarburi in condizioni di formazione limitata di inquinanti.
- Miglioramento dell'efficienza di processi tradizionali o di parte di essi.

▶ Strategia

- Sviluppo di nuove metodologie di processo e/o ottimizzazione delle condizioni operative o dei materiali impiegati utilizzando linee di approccio alternative.

Tematiche

- **Combustione catalitica o ibrida di idrocarburi leggeri**
- **Combustione MILD di idrocarburi leggeri**
- **Ossidazione parziale catalitica di idrocarburi per la produzione di syngas o olefine**
- **Purificazione di correnti di H₂ da CO per ossidazione preferenziale catalitica**
- **Produzione di H₂ per foto-reforming**
- **Preparazione e caratterizzazione di materiali ad alta oxygen storage capacity per chemical looping**

A gran parte di queste attività è associato lo sviluppo/ingegnerizzazione di un sistema catalitico opportunamente studiato per il miglioramento dell'efficienza del processo e uno studio teorico-numerico mirato alla modellazione dei profili di velocità, temperatura e concentrazione all'interno del reattore.

- **Preparazione di catalizzatori strutturati ad alta resistenza termica ,meccanica e chimica (esercizio ad elevata pressione o resistenza a veleni) per reazioni di ossidazione parziale e totale di idrocarburi leggeri**
- **Caratterizzazione chimica e fisica delle superfici catalitiche di sistemi polverulenti e strutturati, studio del processo di invecchiamento/disattivazione di catalizzatori sottoposti a cicli termici e chimici**
- **Progettazione, messa a punto ed impiego di reattori di combustione a fluidodinamica controllata (CSTR, PFR) per la caratterizzazione di cinetiche di reazione**
- **Testing di reazioni catalitiche di ossidazione di idrocarburi, idrogeno e monossido di carbonio in sistemi in flusso e elaborazione matematica e statistica dei risultati**
- **Utilizzo di codici di calcolo commerciali per lo studio fluidodinamico e cinetico di processi di combustione**

Metodologie

- Preparazione di catalizzatori o sorbenti con speciali caratteristiche legate all'impiego in specifici processi
- Caratterizzazione delle proprietà chimiche e fisiche dei materiali e opportuna modulazione delle proprietà attraverso un'adeguata scelta della formulazione e del metodo di preparazione
- Analisi cinetica dell'ossidazione di idrocarburi (in condizioni MILD o catalitiche) con identificazione dei parametri al variare delle condizioni operative
- Sviluppo di codici di calcolo avanzato per la simulazione di profili di velocità, temperatura e concentrazione in reattori catalitici.

Organizzazione

▶ La commessa si articola in due moduli

1. **Studio e sviluppo di materiali per processi innovativi di conversione di idrocarburi**
Responsabile: Stefano Cimino
2. **Sviluppo e modellazione di processi innovativi di conversione di idrocarburi**
Responsabile: Almerinda Di Benedetto

▶ Ricercatori coinvolti

- Paola Ammendola
- Stefano Cimino
- Almerinda Di Benedetto
- Mariarosaria de Joannon Ceglia
- Valeria Di Sarli
- Ilaria Di Somma
- Gianluca Landi
- Luciana Lisi
- Giovanna Ruoppolo
- Pino sabia

CNR

Prodotti della Ricerca 2010-2012

- M. de Joannon, G. Sorrentino, A. Cavaliere, MILD Combustion in Diffusion Controlled Regimes of Hot Diluted Fuel, accepted for publication on COMBUSTION AND FLAME DOI: 10.1016/j.combustflame.2012.01.013.
- Ammendola P.; Cammisa E.; Chirone R.; Lisi L.; Ruoppolo G. "Effect of sulphur on the performance of Rh-LaCoO₃ based catalyst for tar conversion to syngas" APPL. CATAL. B: ENVIRONMENTAL 113– 114 (2012) 11.
- Ammendola P.; Barbato P. S.; Lisi L.; Ruoppolo G.; Russo G. Alumina contribution to CO oxidation: a TPR and IR study SURFACE SCIENCE 605 (2011) 1812.
- Cimino S.; Allouis C.; Pagliara R.; Russo G Effect of catalyst formulation (Rh, Rh-Pt) on the performance of a natural gas hybrid catalytic burner CATALYSIS TODAY 171 (2011) 72.
- Cimino, S; Russo, G; Accordini, C, Toniato G. Development of a hybrid catalytic gas burner COMBUSTION SCIENCE AND TECHNOLOGY 182 (2010) 380.
- Di Benedetto, A; Di Sarli, V; Russo, G Effect of geometry on the thermal behavior of catalytic micro-combustors CATALYSIS TODAY 155 (2010) 116.
- Cimino, S; Lisi, L; Russo, G, Torbati R. Effect of partial substitution of Rh catalysts with Pt or Pd during the partial oxidation of methane in the presence of sulphur CATALYSIS TODAY 154 (2010) 283.
- Casaletto, MP; Landi, G; Lisi, L, Patrono P, Pinzari F Effect of the support on the catalytic properties of vanadyl phosphate in the oxidative dehydrogenation of propane JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS A-CHEMICAL 329 (2010) 50.
- Landi, G; Barbato, PS; Cimino, S, Lisi L Fuel-rich methane combustion over Rh-LaMnO₃ honeycomb catalysts CATALYSIS TODAY 155 (2010) 27.
- Ammendola, P; Chirone, R; Lisi, L, Piriou B, Russo G Investigation of the catalytic activity of Rh-LaCoO₃ catalyst in the conversion of tar from biomass devolatilization products APPLIED CATALYSIS A-GENERAL 385 (2010) 123.
- Cimino, S; Donsi, F; Russo, G, Sanfilippo, D. Olefins production by catalytic partial oxidation of ethane and propane over Pt/LaMnO₃ catalyst CATALYSIS TODAY 157 (2010) 310.
- P.S. Barbato, G. Landi Partial oxidation and CO₂-ATR of methane over Rh/LaMnO₃ honeycomb catalysts CATALYSIS LETTERS 137 (2010) 16.
- Di Benedetto, A; Di Sarli, V Steady-State Multiplicity in Catalytic Microcombustors INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH 49/5 (2010) 2130.
- Cavaliere, A.; de Joannon, M; Sabia, P, Sirignano M, D'Anna A A Comprehensive Kinetic Modeling of Ignition of Syngas-Air Mixtures at Low Temperatures and High Pressures COMBUSTION SCIENCE AND TECHNOLOGY 182 (2010) 692
- M. de Joannon, P. Sabia A. Cavaliere. Mild Combustion, Chapter 10 in Handbook of Combustion, Vol. 5 New Technologies, Lackner-Winter-Agarwal eds, Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010, ISBN: 978-3-527-32449-1
- S. Cimino, F. Donsi, G. Russo, M. Riffel, J. Friedrichs Gas burner for mounting in a cooking range or in a stove EP2144004 (2010)

Contratti e collaborazioni

Contratti

- MiSE-Biocombustibili (*Catalizzatori innovativi di ossidazione su schiume metalliche, Combustione catalitica ibrida*)
- MiSE-Carbone Pulito- CO₂ capture (*Ossidazione catalitica di miscele CH₄/H₂ ad alta pressione*)
- FIRB giovani bando 2010(*catalizzatori per CO-PROX*)
- ENI S.P.A. - DIVISIONE REFINING & MARKETING (*Catalizzatori innovativi per produzione di olefine in processi CPO-SCT*)
- WORGAS BRUCIATORI S.R.L. (Stabilità bruciatori per caldaie)
- ENEL PRODUZIONE S.P.A. – RICERCA (*Ossidazione di idrocarburi in condizioni MILD*)
- ENEA - C.R. CASACCIA API-UGA (Studio delle strutture reattive di fiamme semplici di metano e syngas in condizioni MILD)

Collaborazioni

- IENI/CNR
- IM/CNR
- UNIVERSITA' degli STUDI di NAPOLI“Federico II”, DIP.INGEGNERIA CHIMICA
- UNIVERSITA' degli STUDI di UDINE
- POLITECNICO TORINO - DIP.SCIENZA DEI MATERIALI E INGEGNERIA
- UNIVERSITA' degli STUDI di MESSINA – DIP. CHIMICA INDUSTRIALE ED INGEGNERIA DEI MATERIALI
- FRAUNHOFER GESELLSCHAFT

CNR

Commessa:

Processi innovativi di conversione di idrocarburi

Modulo 1

Studio e sviluppo di materiali per processi innovativi di conversione di idrocarburi

Responsabile

Ing. Stefano Cimino

CNR

Obiettivi

Sviluppo di materiali innovativi (catalizzatori, sorbenti, carrier) alla base di processi per la produzione eco-sostenibile di energia, per la conversione e la valorizzazione di idrocarburi e feedstock alternativi.

Principali settori di applicazione

Combustione ed ossidazione parziale catalitica

Produzione e purificazione di correnti di H₂

Purificazione di correnti effluenti di processi di combustione

Processi "chemical looping"

Keywords: Generazione distribuita, Emissioni zero, CO₂ capture ready, Efficienza Energetica, Sviluppo sostenibile.

Principali tematiche

Preparazione e Caratterizzazione funzionale catalizzatori strutturati (honeycomb foams gauzes piastrine) a base di metalli nobili per CPO (produzione syngas e olefine o combustione catalitica)

Avvelenamento da zolfo catalizzatori a base di metalli nobili per CPO di C1-C4; sviluppo di sistemi a maggior tolleranza (fosfuri, sistemi bimetallici). Studio meccanismi ed effetto di avvelenamento nei processi CPO per syngas o olefine.

CO-PROX di bassa temperatura: preparazione e caratterizzazione funzionale di fasi attive catalitiche a base di CuO-CeO₂. Studio dell'effetto vapore e CO₂.

Conversione/upgrading di tar provenienti da pirolisi di biomassa: Preparazione e Caratterizzazione di catalizzatori in polvere e strutturati a base di perovskiti dopate con metalli nobili per la conversione di tar da pirolisi di biomasse in syngas.

Fotoreforming: preparazione e caratterizzazione di foto-catalizzatori a base di TiO₂ dopata con metalli nobili e/o di transizione per la produzione di H₂ per

“Oxygen storage capacity” sviluppo di nuovi materiali per processi di chimica looping a base di ossidi metallici supportati e ossisolfati dei metalli delle terre rare dopati con metalli nobili

Cattura di Hg da fumi di combustione: preparazione e caratterizzazione funzionale di sorbenti inorganici strutturati

Decomposizione catalitica di NO_x: studio su Zeloiti ZSM-5 scambiate con rame

Expertise

- Sviluppo di sistemi catalitici eterogenei
 - Formulazione, preparazione e screening di fasi attive per specifiche reazioni/processi (catalizzatori/sorbenti/carriers)
 - Ingegnerizzazione di catalizzatori strutturati per l'intensificazione di processo
 - Realizzazione prototipi
- Caratterizzazione chimico-fisica e morfologica
 - Analisi elementare
 - Studio di superfici
 - Proprietà red-ox
- Studi di catalizzatori in condizioni rappresentative
 - Progettazione e sviluppo di apparecchiature e protocolli di test e analisi
 - Caratterizzazione funzionale in condizioni altamente controllate (studi fondamentali)
 - “Proof of concept” per applicazioni industriali (alte temperature, pressione, avvelenamento, disattivazione, resistenza meccanica)

Metodologie/tecniche

Preparazione di catalizzatori innovativi

Active phase: deposition of noble metals or transition metal oxides on different supports (Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , CeO_2); stabilization into active oxide matrix (i.e. perovskites); bimetal systems, promoted

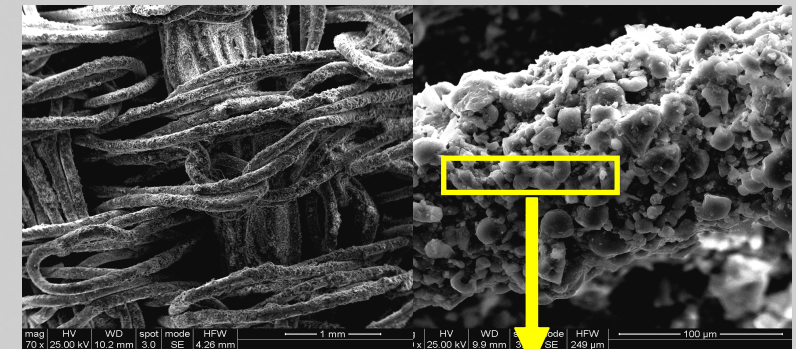
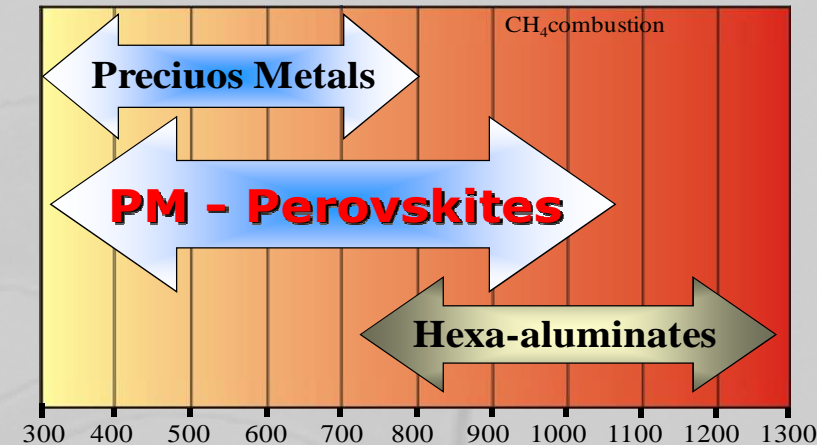
Structured catalysts: anchoring active phases on commercial substrates of different materials (cordierite, mullite, SiC, FeCrAlloy) and shapes (honeycombs, foams, slabs, spheres, fibers)

Procedure

Structured substrates cut /shaped in the desired geometry

Walls coating with a washcoat layer by dip-coating

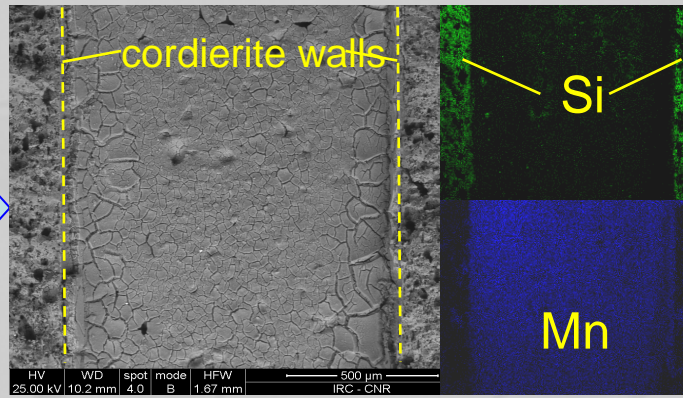
Deposition of active phase by Impregnation (wet, Incipient wetness), Deposition-Precipitation, ionic exchange,..



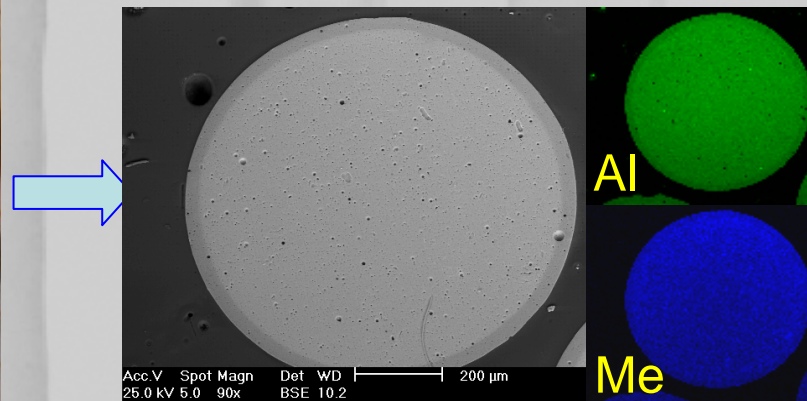
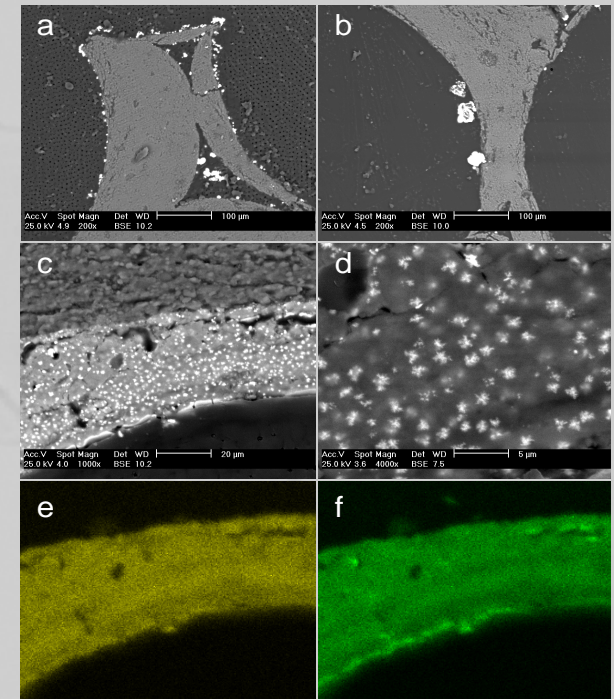
Active phase

Washcoat

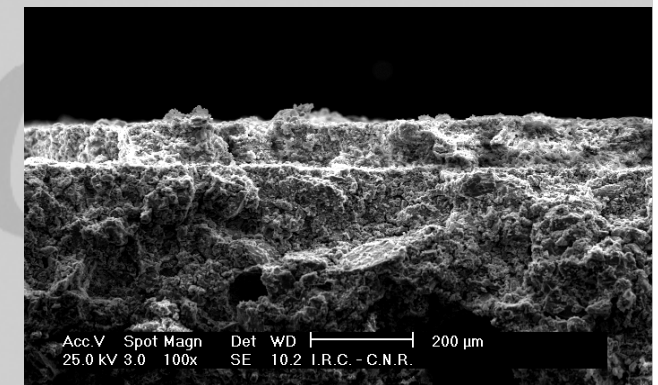
Structured catalysts: process intensification



Honeycombs and foam catalysts



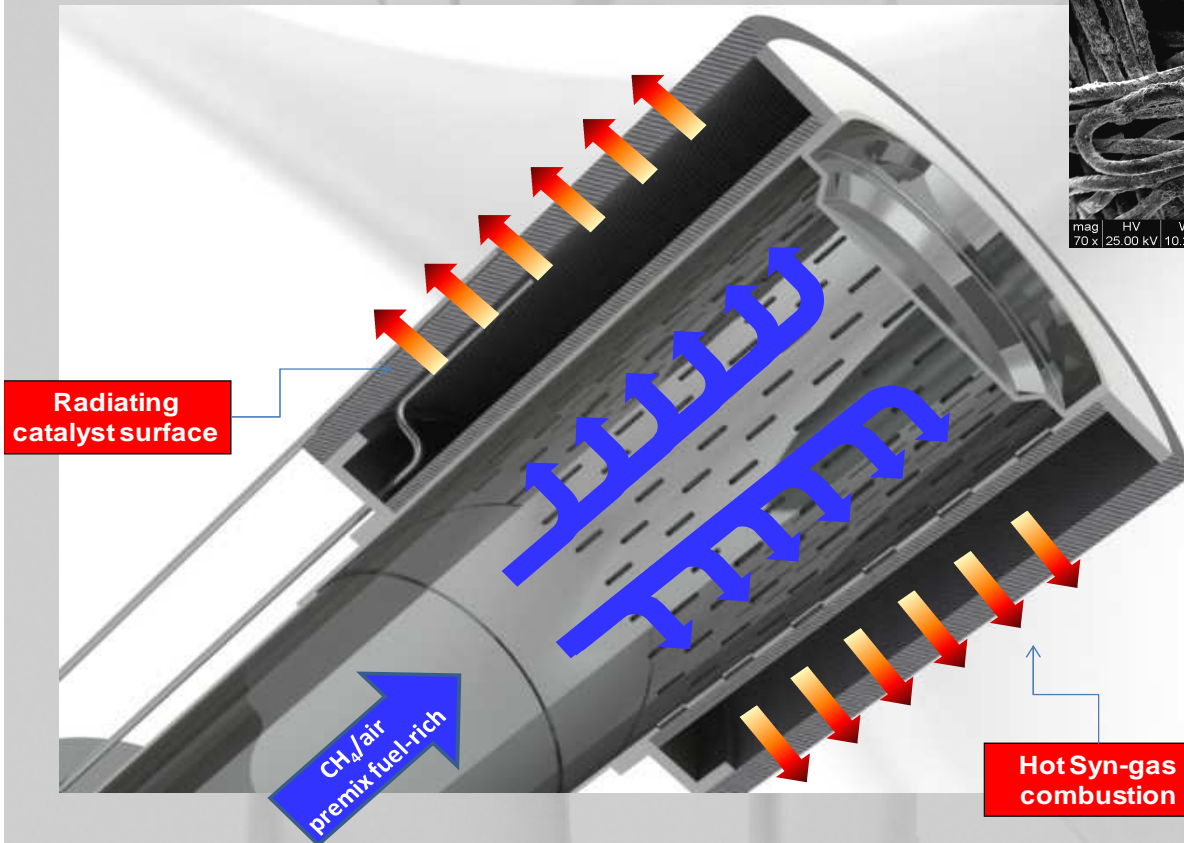
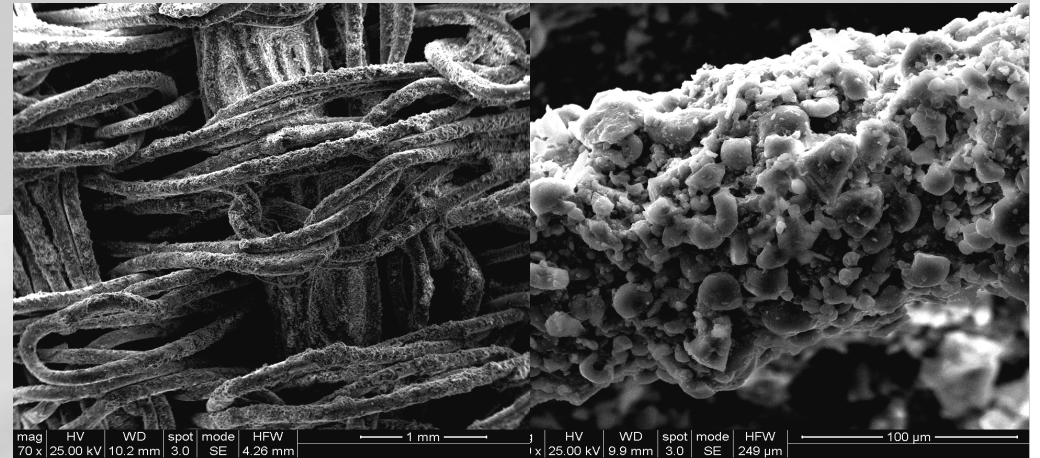
γ -Al₂O₃ spheres for FB catalyst/ Hg sorbents



Catalytic slabs for micro-combustors

Design e realizzazione prototipi

30 kW Hybrid Catalytic Radiant Burner



Catalysts characterization under ex-situ and in-situ conditions

□ Basic chemical and structural characterization

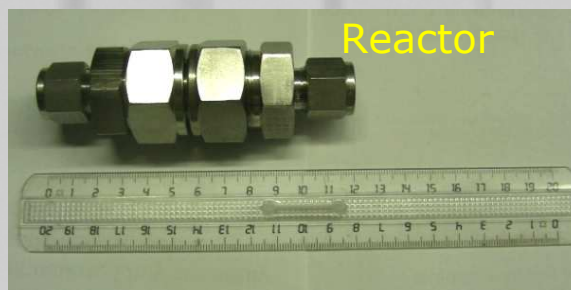
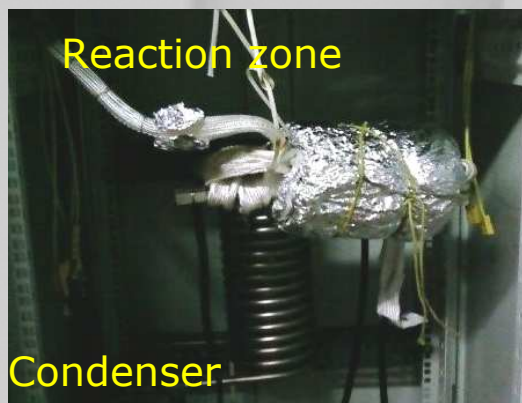
- Elemental analysis ICP/MS, CHNS
- XRD
- SEM/EDAX
- Surface area and porosity (physisorption)
- Laser granulometry

□ Surface analysis, redox properties and thermal behaviour

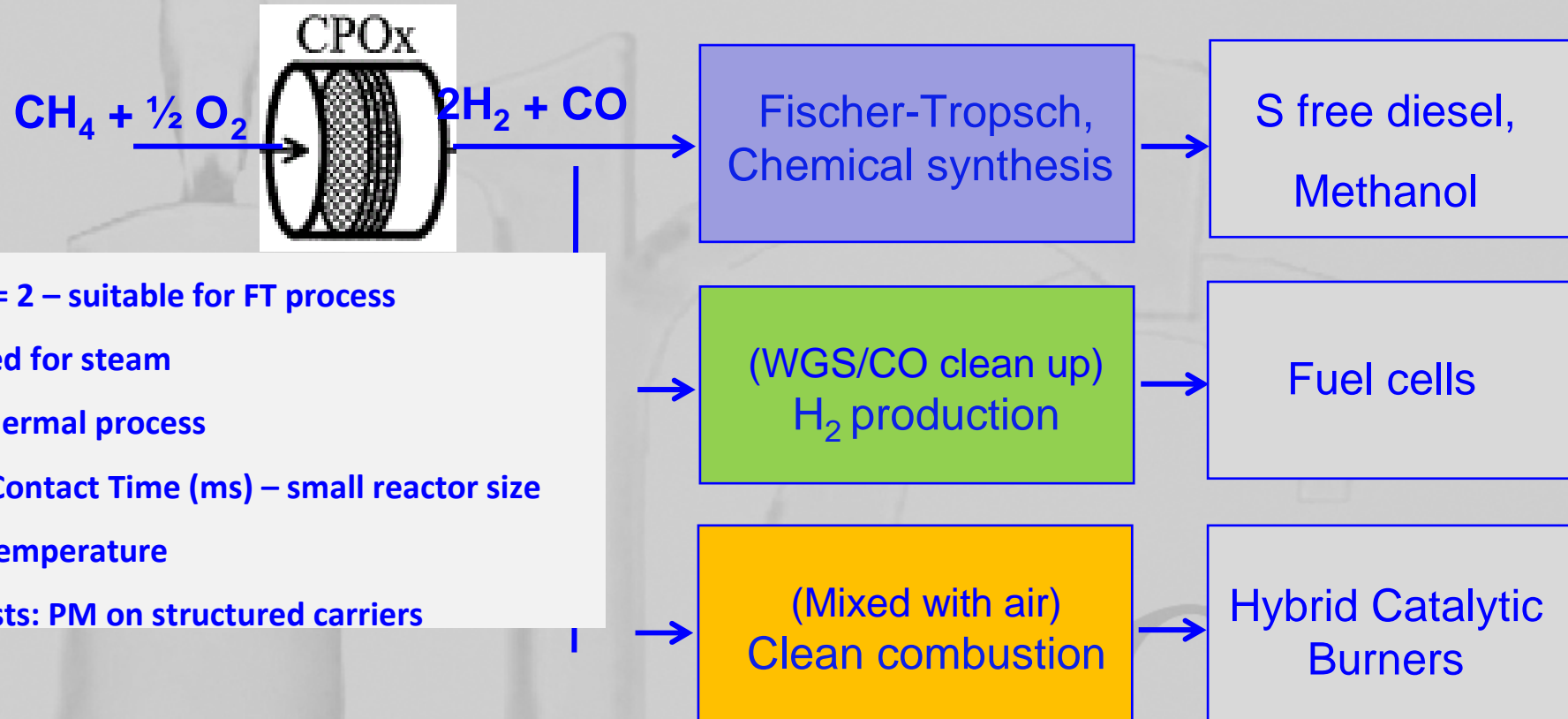
- TPR/TPO/TPD analysis
 - CO/H₂/H₂S/NH₃ chemisorption
 - FTIR/DRIFT in-situ analysis with probe molecules or under reaction conditions
 - TG analysis
-

Catalysts testing under severe conditions

Set up of lab-scale rigs for tests of total and partial oxidation of at high velocity (up to 20 m/s) and pressure (up to 15 atm)

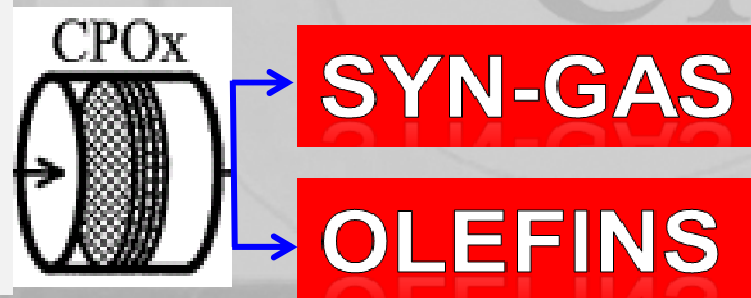


Catalytic Partial Oxidation - SCT

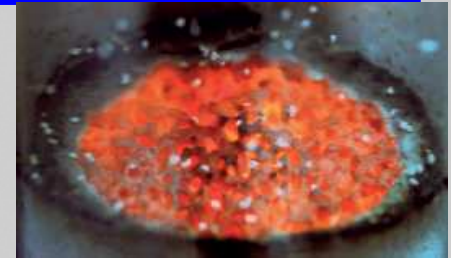


- ✓ $\text{H}_2/\text{CO}=2$ – suitable for FT process
- ✓ No need for steam
- ✓ Autothermal process
- ✓ Short Contact Time (ms) – small reactor size
- ✓ High temperature
- ✓ Catalysts: PM on structured carriers

Valorization of a Large Variety of Feedstocks:
Short or Long chain HCs,
Diesel, Glycerol, Alcohols,
Cellulose...



Catalytic Partial Oxidation - SCT



Experimental study of SCT-CPO on structured catalytic reactors at high temperature

S-poisoning during CPO of light HC Fuels (C1-C4): mechanism, impact on hetero-homogeneous reaction paths, transient operation

Catalyst development/characterization: enhanced S-tolerance, cost reduction, engineering in suited structured reactors according to specific applications

Process optimization/intensification: selectivity to syn-gas / olefins, transport limitations in structured reactors, effect of pressure

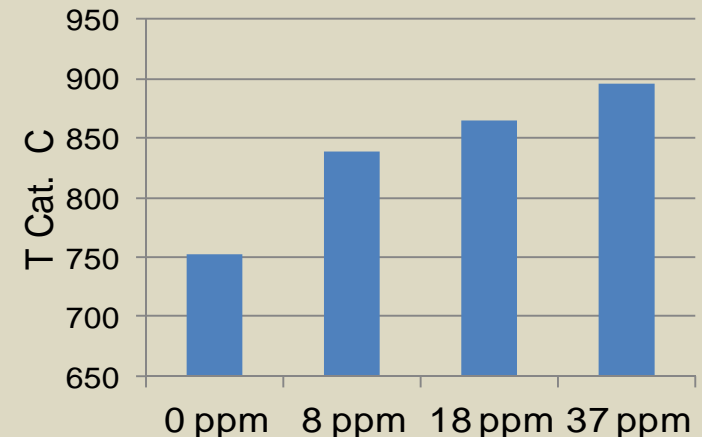
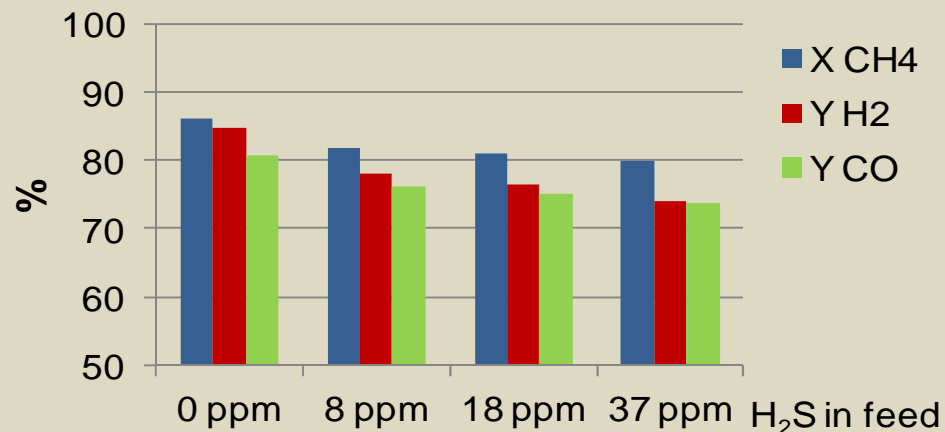
Impact of liquid **water addition** to gaseous fuels: atomization, flash heating, vaporization, thermal-management, impact on S-inhibition & C-formation

CPO catalysts based on Precious Metals

- ✓ Rh most active and selective for CO & H₂ – Pt favours olefins
- ✓ Rh more resistant to C deposition
- * Very expensive: Rh 3-5 times that of Pt / 7-10 times that of Pd

SULPHUR PROBLEM

- Sulphur compounds already present in natural gas or added as odorants for safety before NG distribution
- Few recent studies on CH₄ SCT-CPO over Rh catalysts in the presence of S: not immune from poisoning



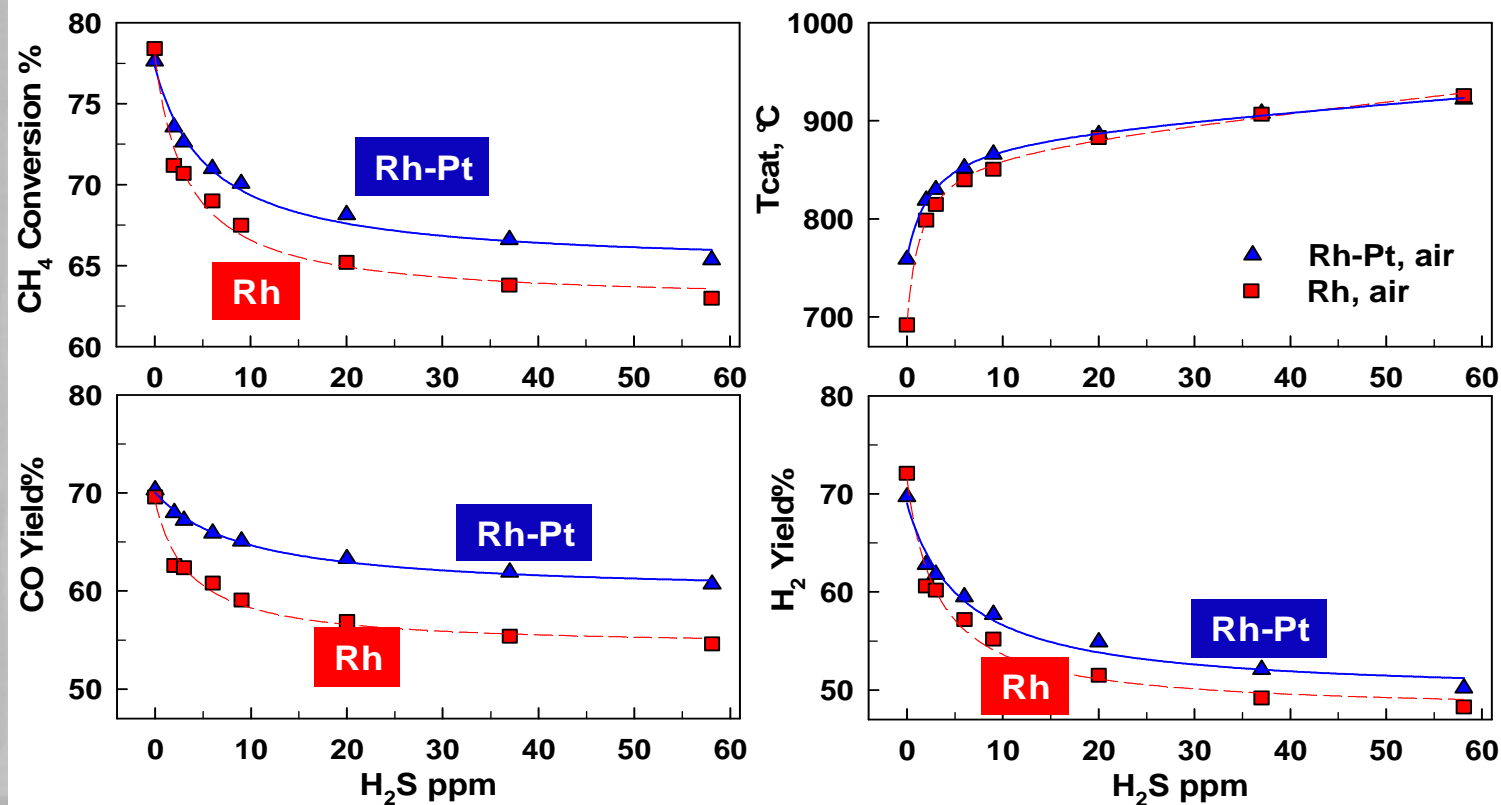
Feed CH₄/O₂=2, GHSV= 6.7·10⁴h⁻¹, N₂=20% vol.

- investigate the **enhancement in sulphur tolerance** of Rh catalyst by partially substituting Rh with either Pt or Pd under self-sustained steady state SCT-CPO
- Partial substitution of Rh with Pt or Pd will be highly economical

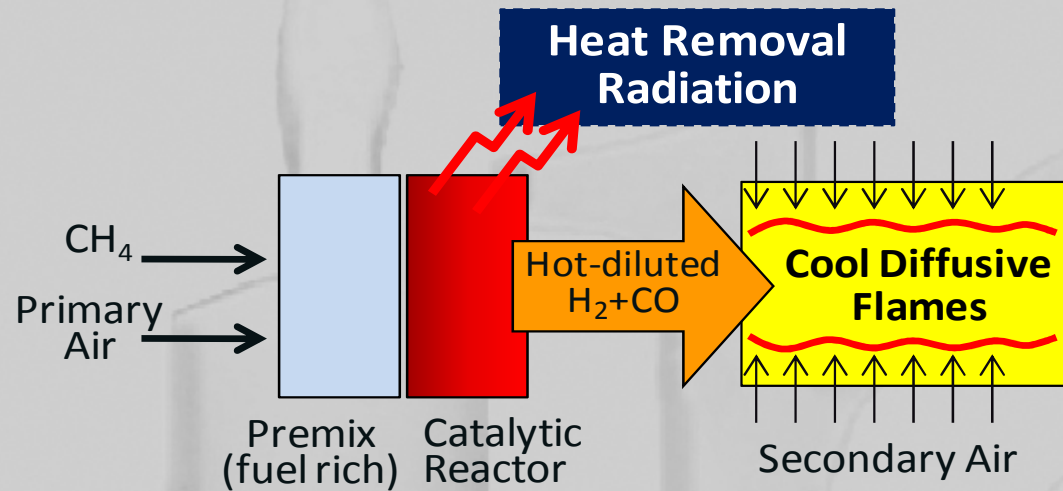
CPO catalysts based on Precious Metals

- ✓ Rh most active and selective for CO & H₂ – Pt favours olefins
- ✓ Rh more resistant to C deposition
- ✗ Very expensive: Rh 3-5 times that of Pt / 7-10 times that of Pd

Enhancing S-tolerance Rh-Pt or Rh₂P



Hybrid Catalytic Combustion



Staged process

CPO + diffusive flame

Improved thermal efficiency (radiation)

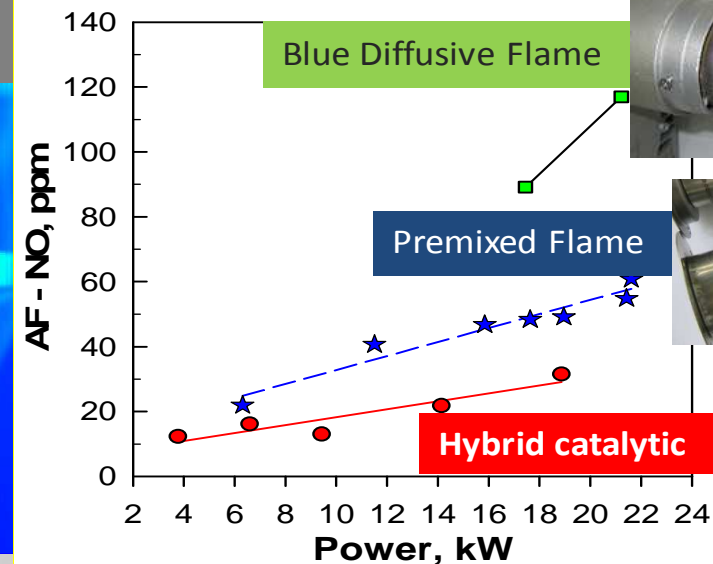
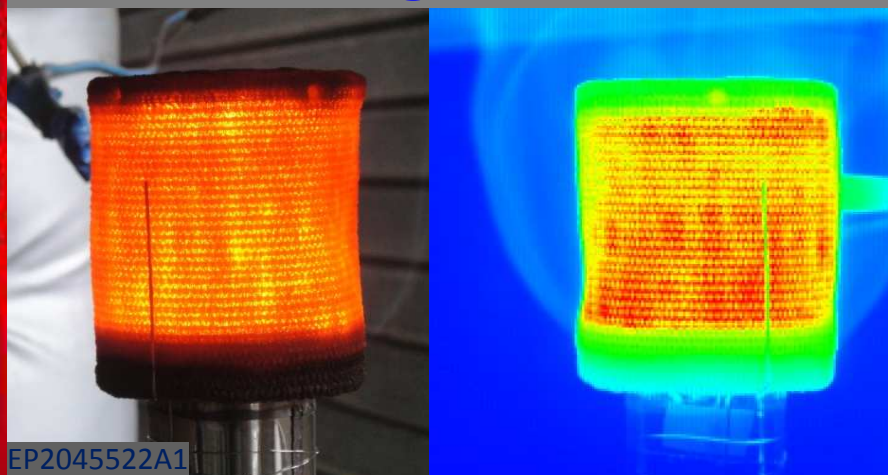
Improved safety (no flashback)

Multifuel operability (also Hydrogen)

Ultra low NO_x

Condensing Boiler Burner

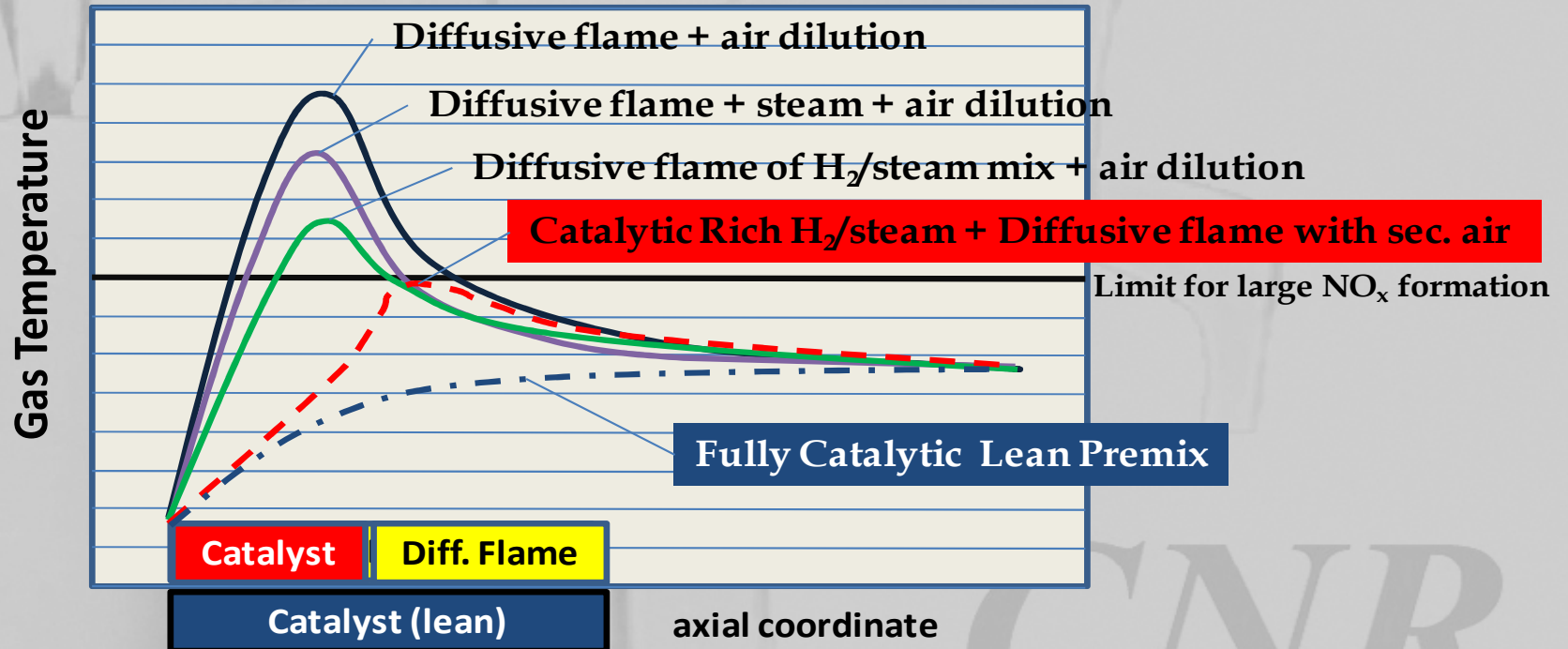
RIELLO
BURNERS



Hybrid Catalytic Combustion

✓ Combustibili ad alto tenore di idrogeno

✗ Combustione premix povera non praticabile per problemi di flashback

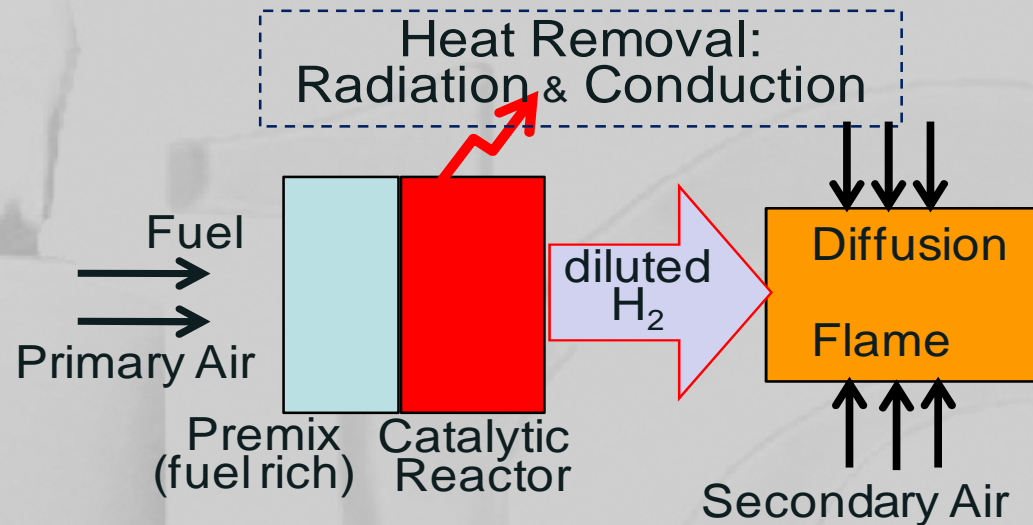


Riduzione picco di temperatura al di sotto della soglia di formazione sensibile di NO_x termici

✓ Combustione puramente eterogenea (fully premix, fuel lean)

✓ Combustione catalitica fuel rich + combustione secondaria diffusiva a bassa temperatura

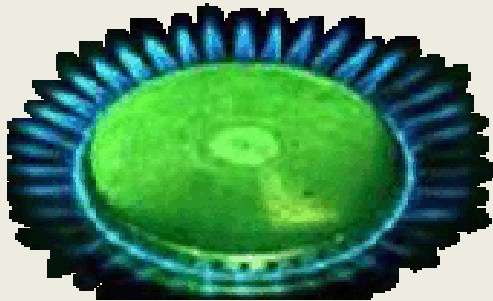
Hybrid Catalytic Combustion



- Staged Combustion: Fuel-rich catalytic + homogeneous
- Heat removal by radiation from hot catalyst surface + low excess air
 - ✓ Enhanced thermal efficiency
 - ✓ Ultra-Low Emissions
- Enhanced Stability: flame combustion of hot reformed fuel
- Flashback prevention
- Multi-fuel operability
- Fast, low temperature light-off
- Catalytic formation of NO_x may be avoided under NH₃ rich feed

Cooktop burners

PROBLEM



Conventional partially premixed cooktop gas burners, although widespread used, suffer from several issues:

x non-homogeneous heating of the saucepan

 v **bad cooking performance** especially at high power

x low thermal efficiency by convective heating with impinging flames

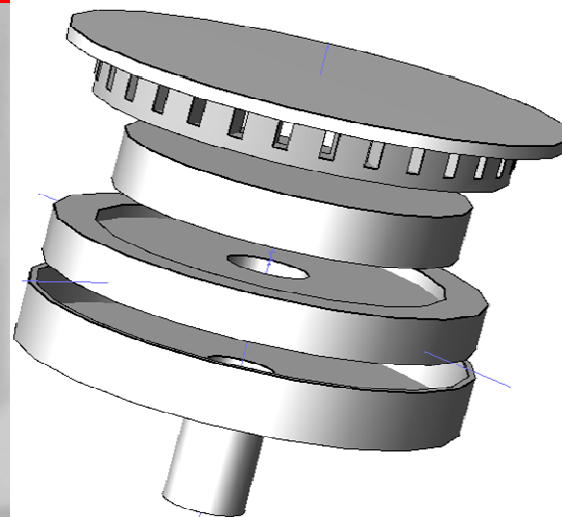
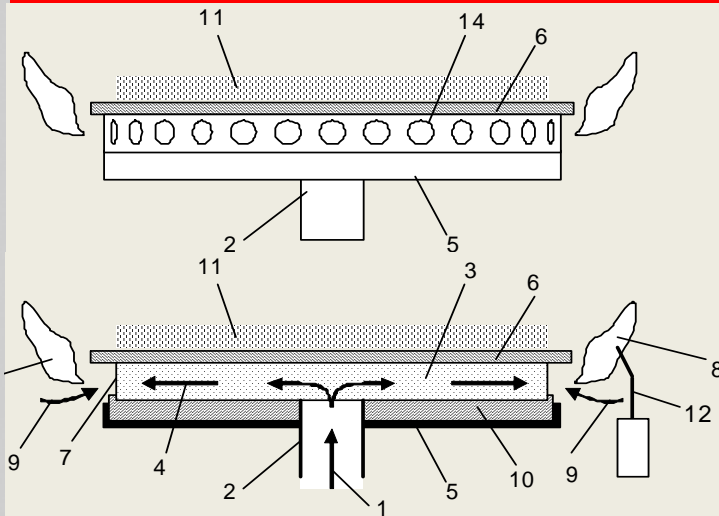
 v **slow cooking**

x high levels of emissions of indoor air pollutants

 v **NO_x, CO, unburned hydrocarbons, soot**

SOLUTION

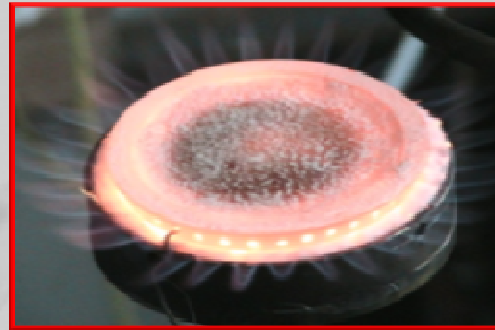
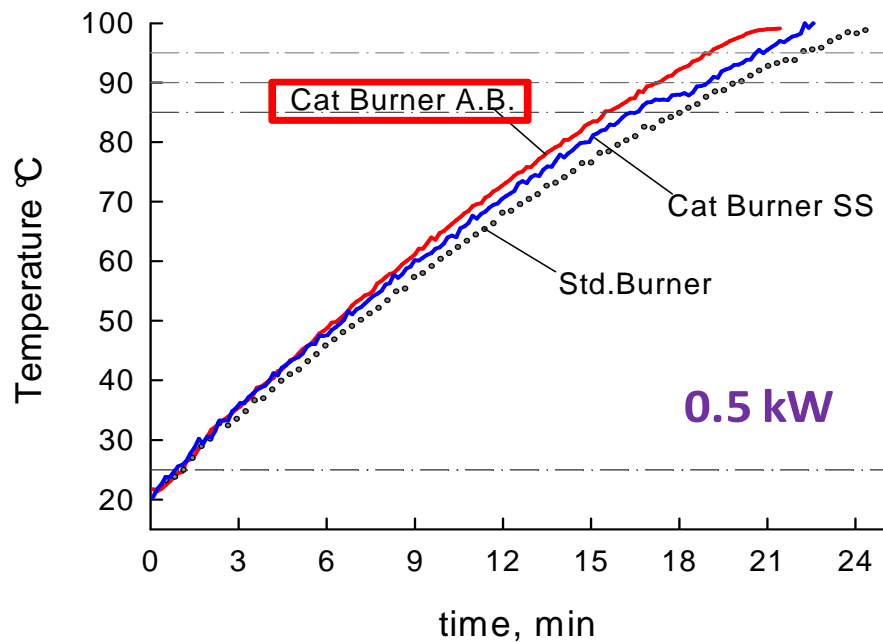
An innovative staged hybrid catalytic gas burner, with integrated interstage heat removal by IR radiation from the catalytic module



DE102008033370; EP2144004

Catalytic Cooktop - Improved efficiency

Water heating curves

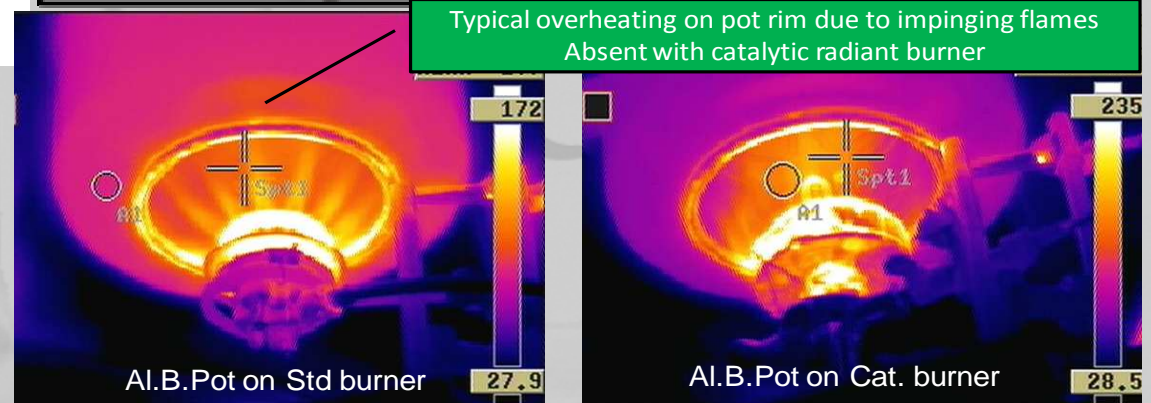


vs.



Fast Cooking
Energy Savings up to 50%
CO₂ Reduction
Enhanced Heat Transfer:
Radiation + Convection

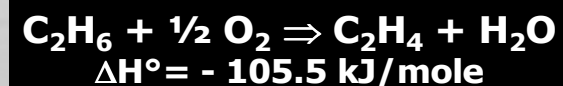
Proper selection of pot material is needed



Hydrocarbon valorization by CPO-SCT

- Crossing the breakthrough line of ethylene (olefins) production

- Alternative to Steam Cracking



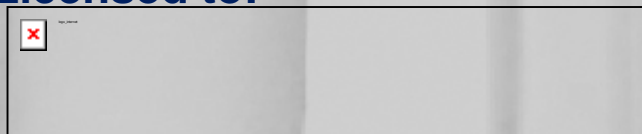
- ▶ worldwide most energy consuming & CO₂ emitting chemical process ◀

- Valorization of byproduct streams in (bio)-refineries

- IRC Patented catalyst formulation

- **Multilayer Pt/LaMnO₃ catalyst**

- Licensed to:



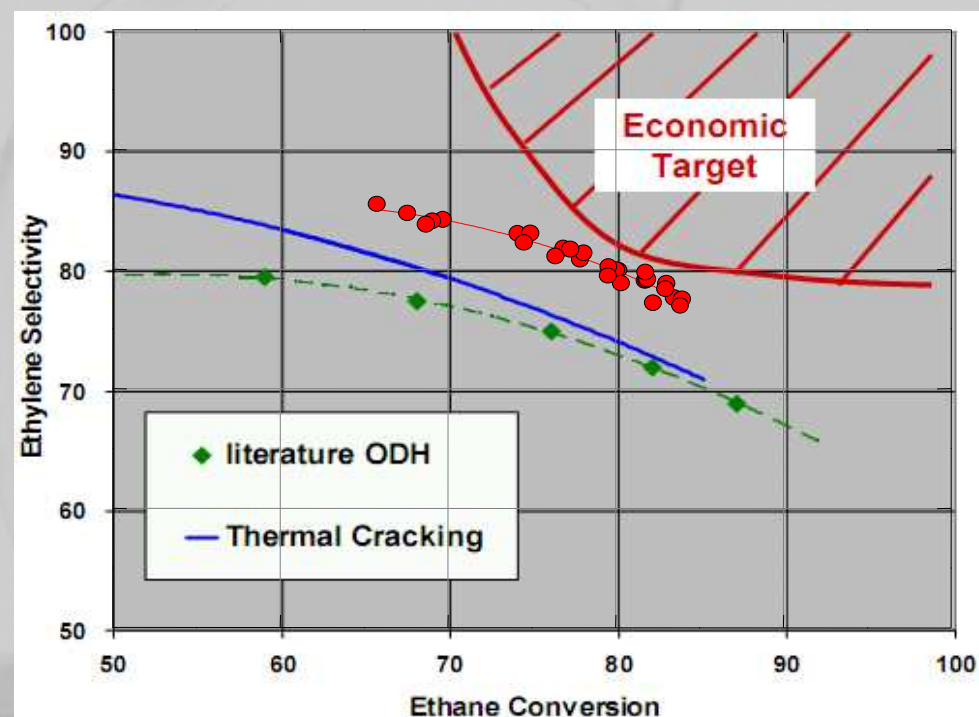
- Single pass C₂H₄ Yield > 65%
Selectivity > 80%

- S.R. Y~50%

- No coke formation

- No NO_x

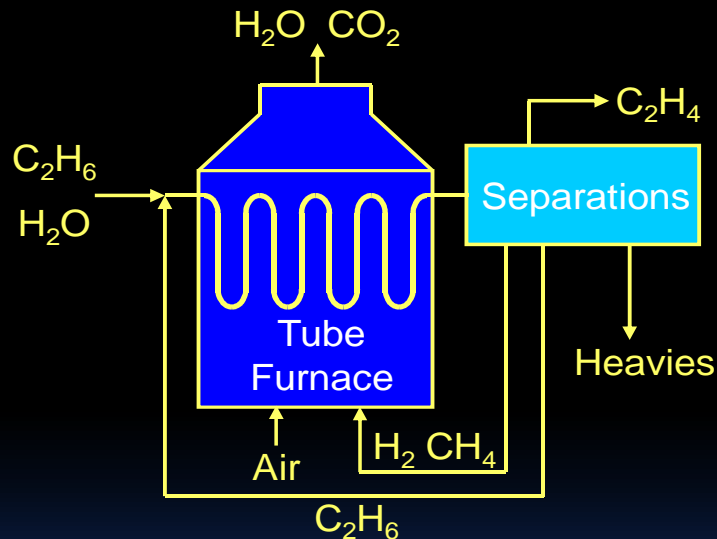
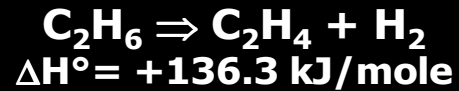
- CO₂ capture ready



Hydrocarbon valorization by CPO-SCT

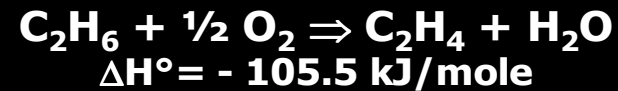
Case study: Ethylene Production

Steam cracking

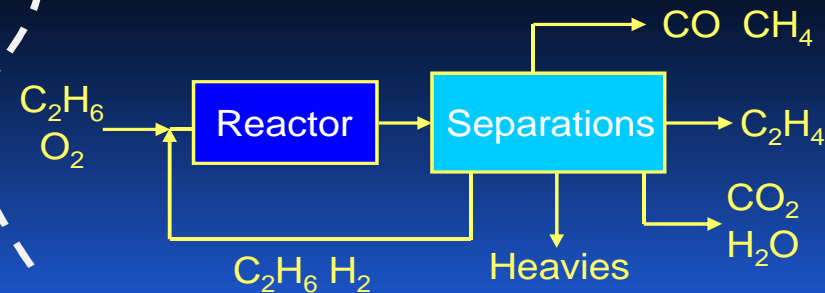


- Tube furnace
- Long τ
- Endothermic
- Coke
- NO_x
- $X=60\%$, $S=85\%$

CPO

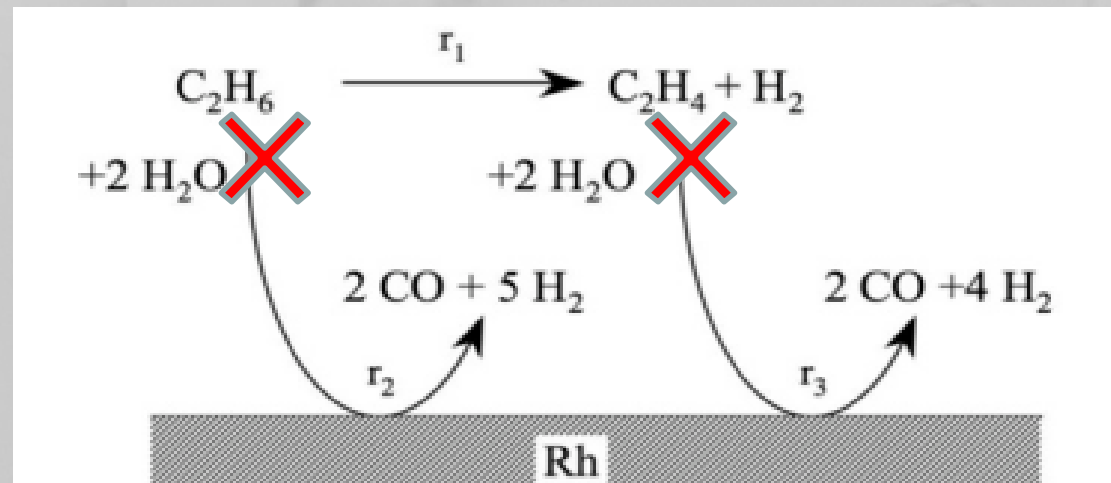


- Autothermal
- Short τ (ms)
- Small reactor
- No NO_x
- CO_2 capture
- New technology
- C_2H_4 selectivity
- Air separation



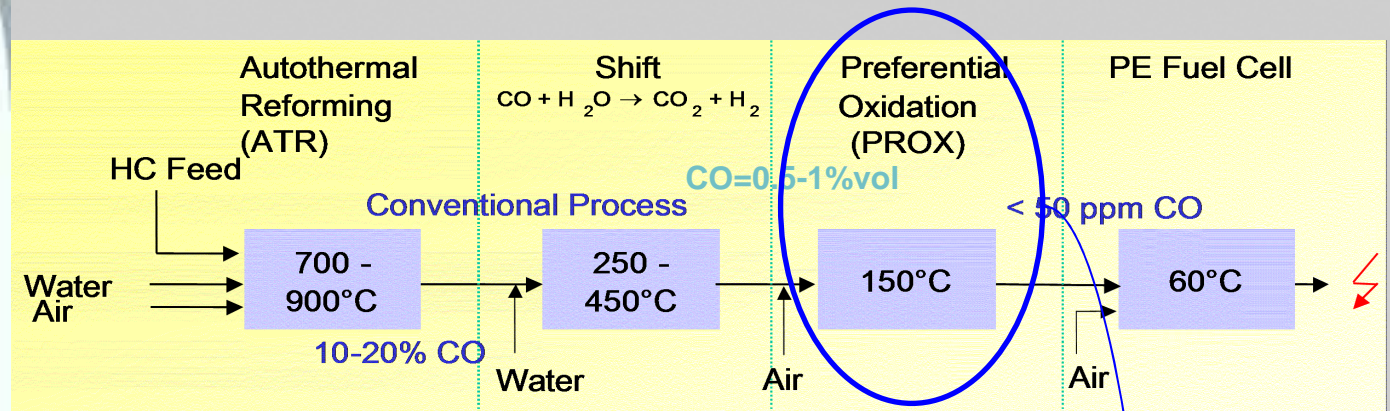
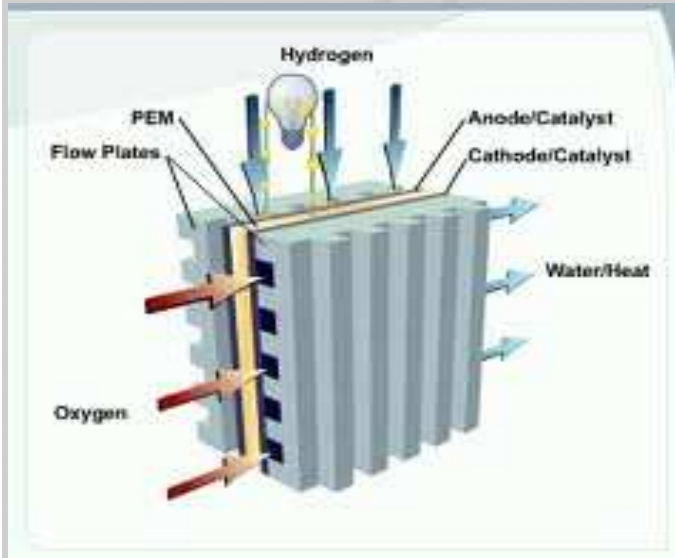
Hydrocarbon valorization by CPO-SCT

- Competing Hetero – Homogeneous chemistry with C2+ feed
 - Gas phase dehydrogenation;
 - Solid catalyzed: oxidation, reforming, hydrogenolysis



- Fundamental study on S-poisoning on PM (Rh / Pt):
 - ▶ selective inhibition of hydrogenolysis and steam reforming ◀
 - **Intentionally poison side reactions to increase process selectivity**

H2 Purification – CO PROX



A good CO-PROX catalyst should active only reaction (1)

Open issues

1. Selection of the suitable active phase

- a) More active
 - b) More selective
 - c) More durable
- Cu/CeO₂, Au/CeO₂

2. Development of structured catalysts

FIRB Futuro in Ricerca 2010

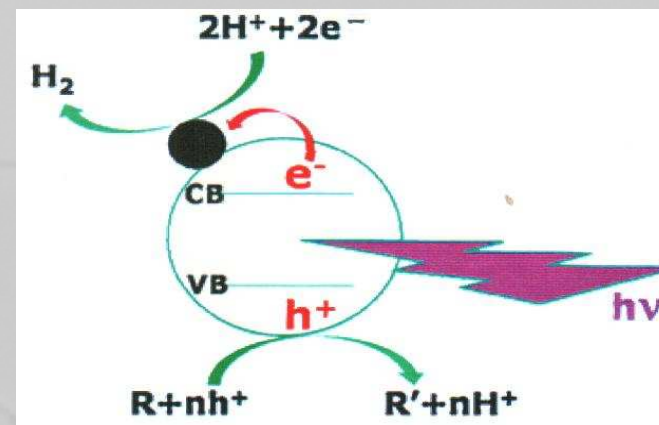
Possible reactions

- (1) $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$
- (2) $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
- (3) $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$
- (4) $\text{CO} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- (5) $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

PHOTOREFORMING

La degradazione fotocatalitica è un processo di *fotocatalisi eterogenea*, che avviene mediante l'ausilio di un catalizzatore solido (*semiconduttore*), in genere TiO_2 , attivato da una radiazione luminosa nel visibile o nel vicino ultravioletto (*VIS-UVA*).

Alcuni elettroni (e^-) eccitati da un'opportuna radiazione, $h\nu > E_g$ (*energy gap*), sono in grado di migrare dalla *banda di valenza (VB)* a quella *di conduzione (CB)* formando coppie fotogenerate elettrone-lacuna (e^-h^+), che danno luogo a reazioni di ossido-riduzione con specie adsorbite sul fotocatalizzatore (*sostanze fotodegradabili*).



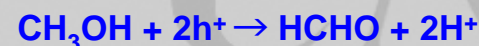
- La produzione fotocatalitica di idrogeno usando energia solare può essere ottenuta attraverso il:
 - *photoreforming di organici*

In altre parole si aggiunge un agente sacrificale, ovvero una sostanza organica (per es. CH_3OH) capace di reagire con le lacune fotogenerate (h^+) per rendere gli elettroni fotogenerati più disponibili alla reazione di riduzione che produce idrogeno.

Attivazione di TiO_2 :



Ossidazione diretta di CH_3OH :



Ossidazione di HCHO :



Ossidazione di HCOOH :

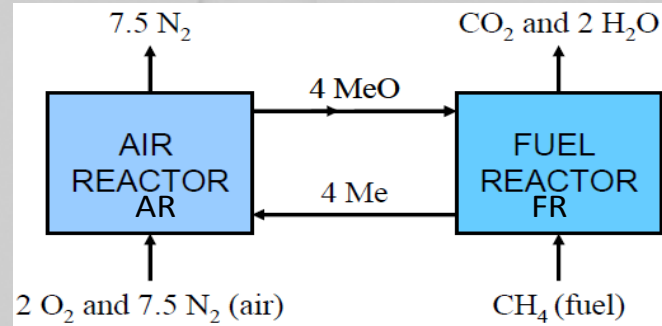


Riduzione di ioni idrogeno, H^+ :



Catalysts/carriers for Chemical Looping

Combustion



- ✓ Combustion or
- ✓ Partial Oxidation/Steam Reforming

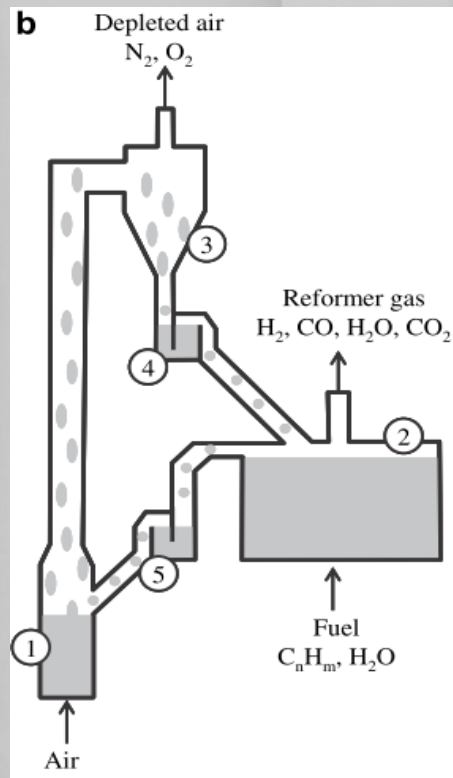
CLR avoids ASU

Intrinsically unsteady catalysis

Different catalysts for CLC or a-CLR

- ✓ High reactivity, high selectivity to H₂,
- ✓ High thermal-mechanical resistance.
- ✓ Negligible C deposition,
- ✓ Effect of sulphur
- ✓ Effect of operation at elevated pressure

Auto-thermal Reforming



➤ Supported Perovskites doped with PM



➤ Oxysulphates doped with PM



Innovative After-Treatment System for Marine Diesel Engine Emission Control

DEECON an FP7/EC Project



Exhaust gas

13.0% O₂
75.8% N₂
5.2% CO₂
5.35% H₂O

1500 vppm NO_x
600 vppm SO_x
60 ppm CO
180 ppm HC
120 mg/Nm³ part.

ESWS

NTPR

DeNOx

IRC task

Assessment/design/testing of the best **catalytic technology** for **reduction of NO_x** to be **integrated** with the **ESWS** and **NTPR** treatments.

- ✓ Enhanced SCR, H₂-SCR, Tailend SCR (poisoning), NTPR+HC SCR, Storage-Reduction/Decomp,...
- ✓ Research partnership (BASF SE) for selection/testing catalysts

Catalysts deactivation, poisoning and regeneration

○ Hydrothermal deactivation of zeolites

- *Enhancement of hydrothermal stability by rare-earth addition*

○ Deactivation by coke deposition of copper based catalysts

- *Study of the effect of reduction/oxidation cycles*

○ Deactivation by HCl and alkaline metals of V_2O_5/TiO_2 catalysts

- *Study of the effect on surface acidity in SCR process*

○ Deactivation by sulphur compounds of Rh based catalysts

- *Effect of S-bearing compounds under CPO –SCT conditions*
-

Modulo 2

Sviluppo e modellazione dei processi innovativi di conversione di idrocarburi

Responsabile

Almerinda Di Benedetto

OBIETTIVO DEL MODULO

Sviluppo di processi **SOSTENIBILI** nel campo dell' energia, con l'obiettivo di prevenire i problemi di impatto ambientale e di sicurezza industriale, in accordo con i principi della **green chemistry**

Focus

- **Combustione catalitica**
- **MILD combustion**
- **Sviluppo di processi *alternativi***

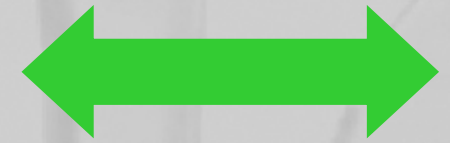
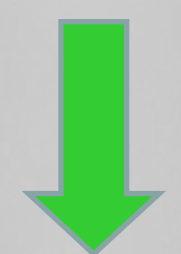
CNR

Competenze

modelli CFD
modelli cinetici

sviluppo di impianti
prototipo da laboratorio

SCALE-UP



CNR

Attività

Combustione MILD

Bruciatore/Combustore Catalitico Ibrido

Combustione catalitica HP

Sviluppo di modelli avanzati per
combustione

Combustione MILD

Combustione MILD/Ossi-combustione

di combustibili gassosi e liquidi, fossili e rinnovabili

Keywords: Efficienza energetica, flessibilità, combustione pulita

Focus

- Analisi della cinetica chimica del processo di ossidazione in condizioni di combustione MILD/ossi-combustione.
- Caratterizzazione delle strutture reattive in strati diffusivi.



Effetto

- della diluizione della miscela reattiva
- della natura del diluente e del combustibile
- della temperatura

Staff

Ricercatore Senior: Raffaele Ragucci

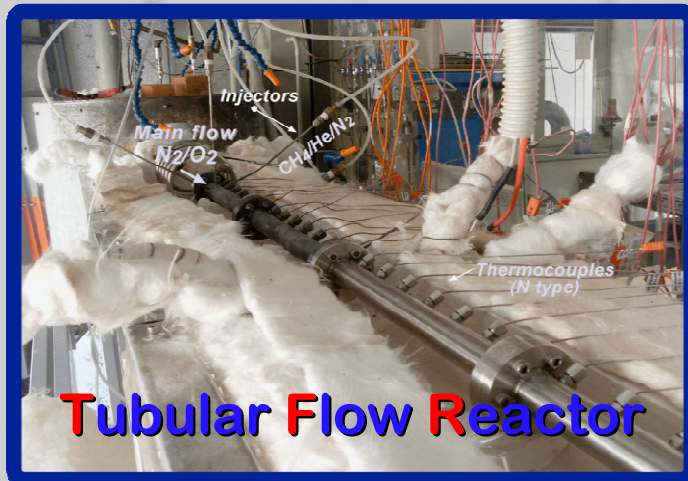
Ricercatori: Pino Sabia, Mara de Joannon Ceglia

Metodi

Analisi della cinetica di reazione di combustibili in condizioni di combustione MILD/ Ossi-combustione.

Approccio sperimentale

Reattore unidimensionale



Parametri indipendenti:

- Temperature di preriscaldamento (1000-1400K)
- Diluenti ($\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{N}_2$)
- Livello di diluizione (fino a 95%)
- Combustibili: idrocarburi/combustibili liquidi e gas a basso potere calorifico (per esempio derivati da processi di valorizzazione delle biomasse)

Da....

- Temperatura assiale
- Campionamenti

a....

- Tempi cinetici caratteristici (auto-ignizione/ossidazione)
- Cinetica controllante

a....

Identificazione delle condizioni ottimali di esercizio per applicazioni industriali

RISULTATI

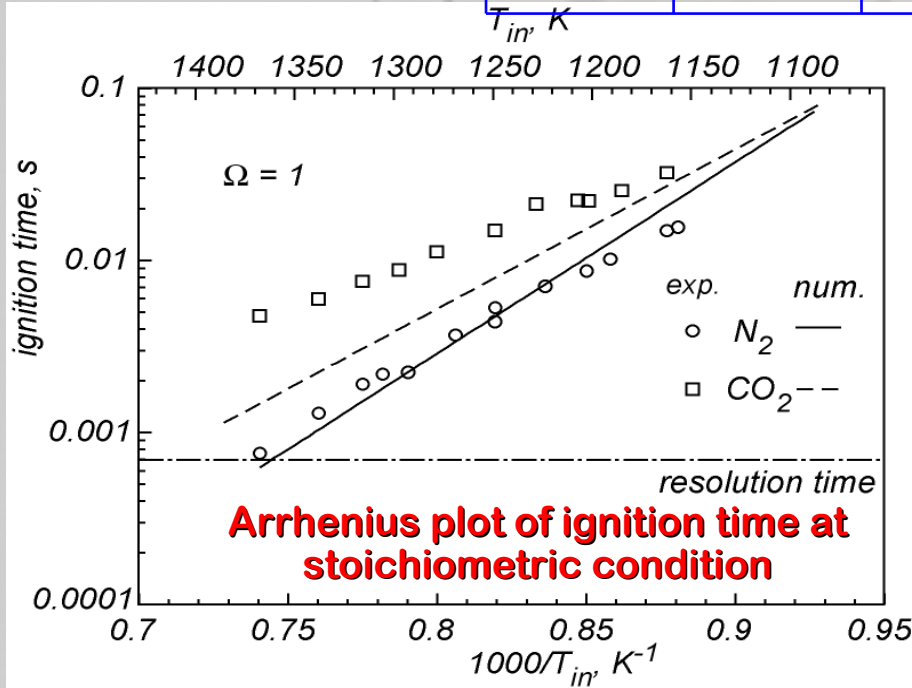
MILD/ Ossi-combustione di gas derivanti da idro-pirolisi di biomasse

Miscela gassosa (%vol)

C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	CH ₄	CO	CO ₂
1	2	10	25	62

Diluizione (%vol)

N ₂ o CO ₂
90

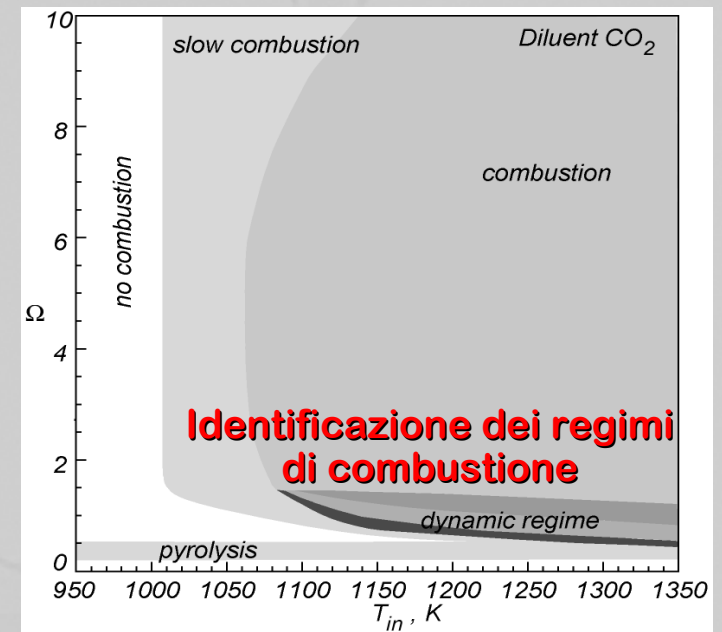


- I tempi di ignizione sono compatibili con applicazioni pratiche.
- I modelli cinetici non sono in grado di predire correttamente il comportamento del sistema in condizioni non standard

Effetto della CO₂



dipende dalla temperatura
prevale l'effetto cinetico



regimi di combustione

METODI

I flussi di comburente/combustibile/diluyente possono interagire in maniera differente ed influenzare la struttura della zona reattiva

- Identificazione delle strutture reattive formate in strati diffusivi

Approccio numerico

Strati diffusivi stazionari unidimensionali

(flussi a contro-diffusione)

Modelli cinetici dettagliati e diversi software

Da....

- Profili di temperatura
- Profili di velocità di rilascio di calore

a....

• Analisi dell'evoluzione del processo di ossidazione nello strato di miscelazione.

Parametri indipendenti:

- Temperature di preriscaldamento (1000-1400K)
- Diluenti (CO₂, H₂O, N₂)
- Livello di diluizione

a....

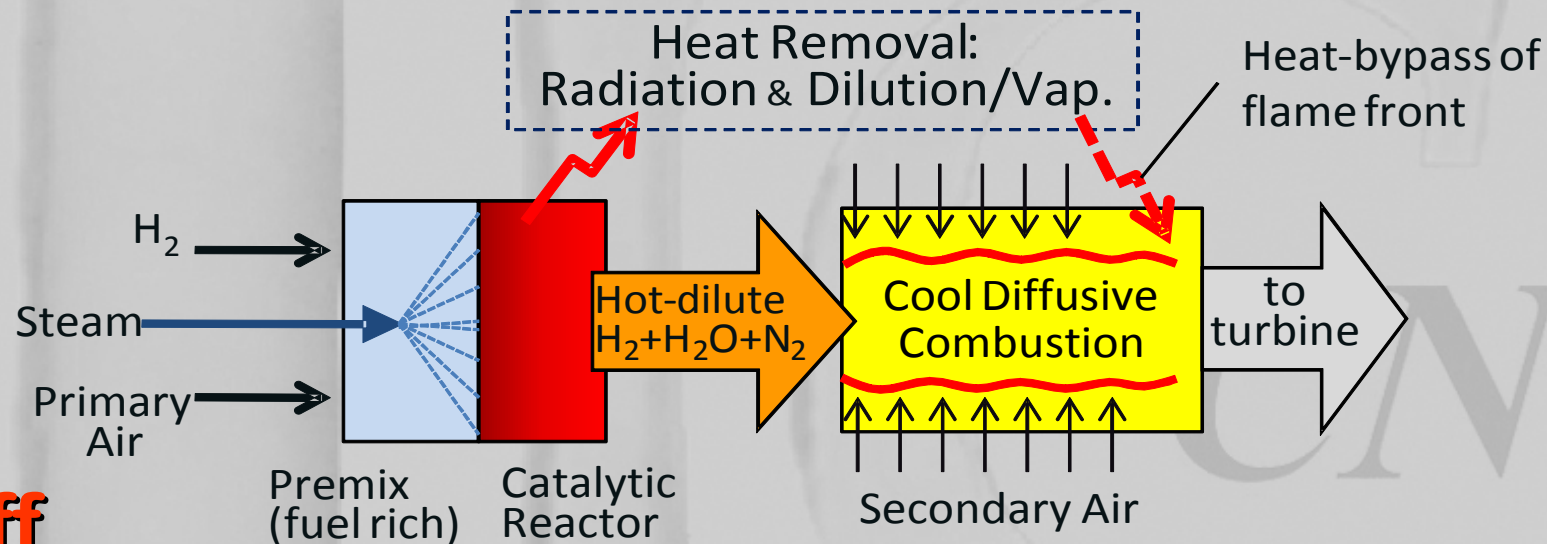
Identificazione dei regimi di combustione

Bruciatore Catalitico Ibrido per H₂

Obiettivo

Sviluppo di un processo di combustione per le turbine a gas a basso impatto ambientale

Focus



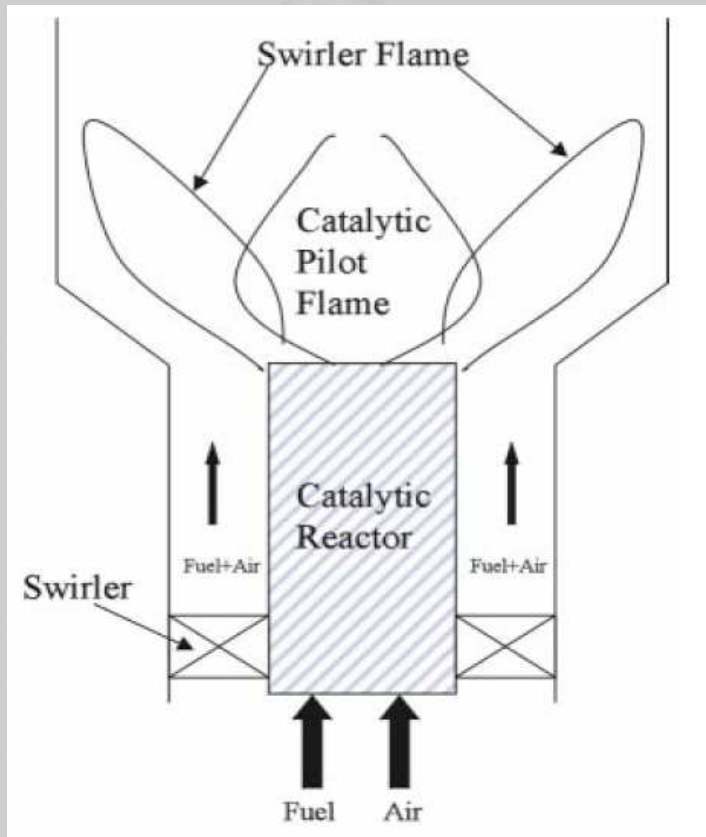
Staff

Stefano Cimino (*experimental*)

Valeria Di Sarli (*modelling*)

Almerinda Di Benedetto (*modelling*)

Pilota Catalitico Ricco per bruciatori TG



2) **Simulazione con cinetica dettagliata**

1)

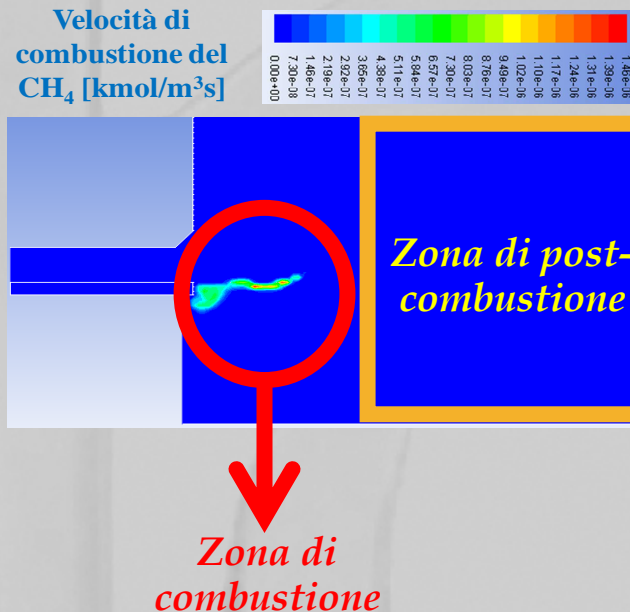
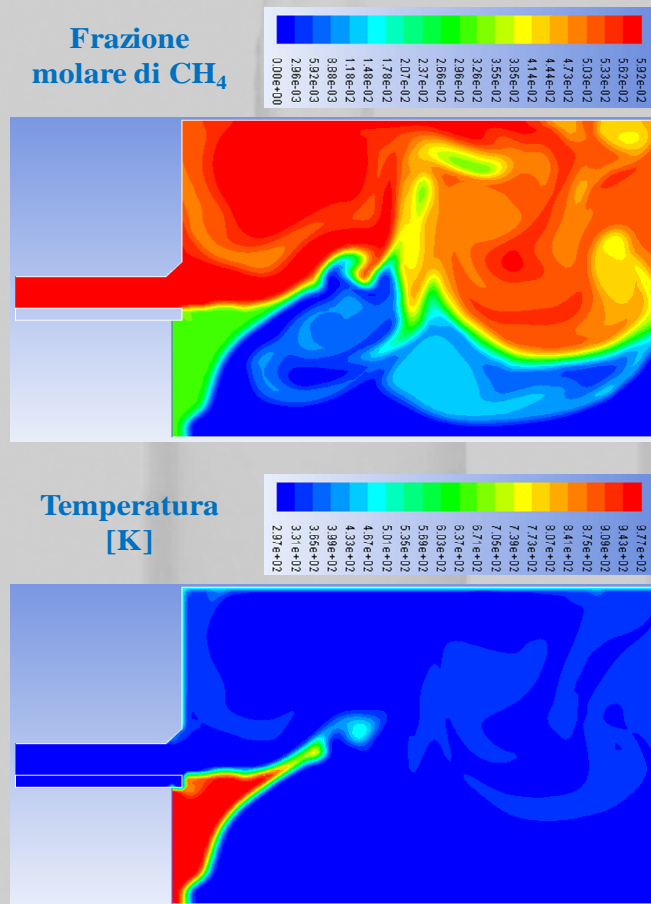
Sviluppo di un modello di fluidodinamica computazionale (CFD)

Valutare il grado di miscelazione tra le correnti

Studiare l'ignizione e la stabilizzazione termo-cinetica della reazione omogenea

Valutare le emissioni di NO_x

Risultati CFD (Large Eddy Simulation, LES)

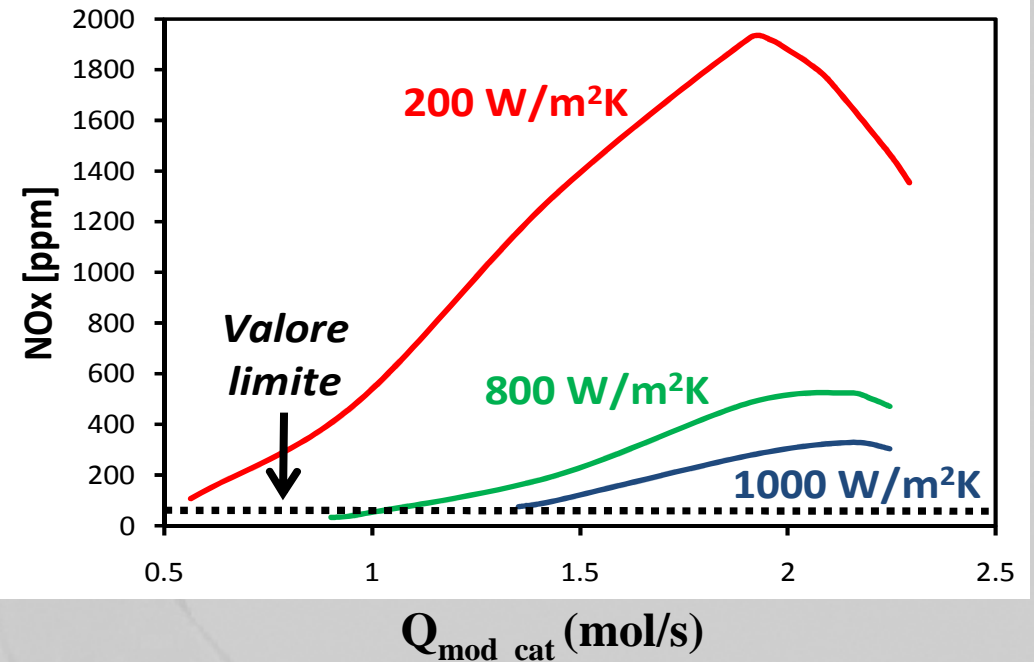
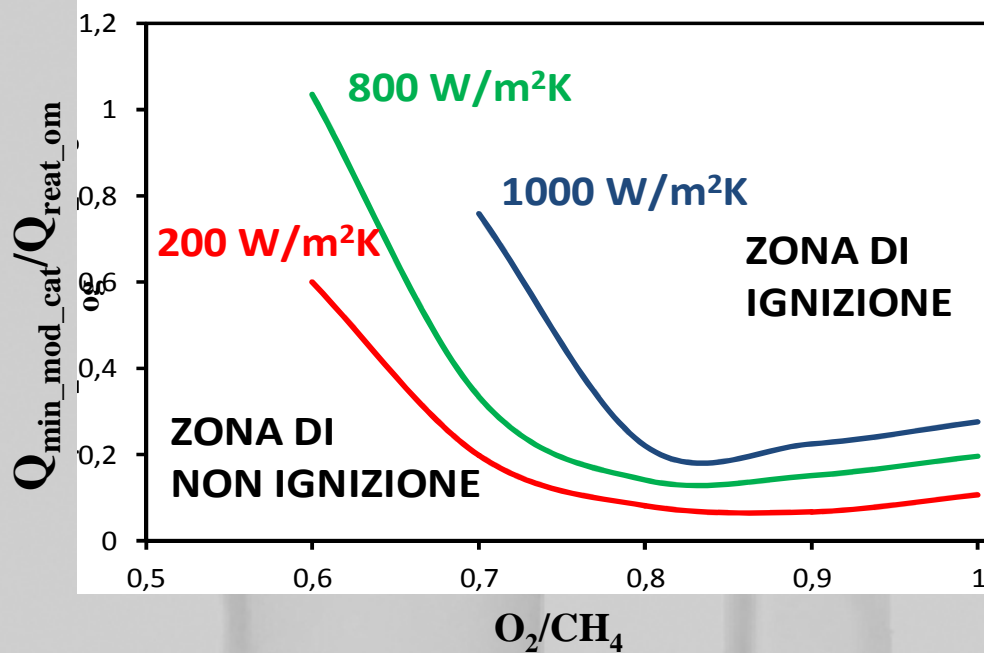


L'interazione tra le due correnti genera un livello di miscelazione termica e chimica al quale corrispondono campi di scalari (temperatura e concentrazioni) pressoché uniformi nella zona di reazione.

Si può modellare la zona di reazione come un reattore perfettamente miscelato (Perfectly Stirred Reactor; PSR)!

CNR

Risultati: Simulazione con cinetica dettagliata



Combustione catalitica HP

OBIETTIVO

Sviluppo di impianto da laboratorio ad alta pressione per lo studio dei processi catalitici

Focus

Combustione premiscelata ultra lean di metano e syngas

Staff

**Gianluca Landi
Valeria Di Sarli
Almerinda Di Benedetto
Paola Sabrina Barbato**

METODI

LHyCC-UP_L

Light Hydrocarbons Catalytic Conversion Under Pressure



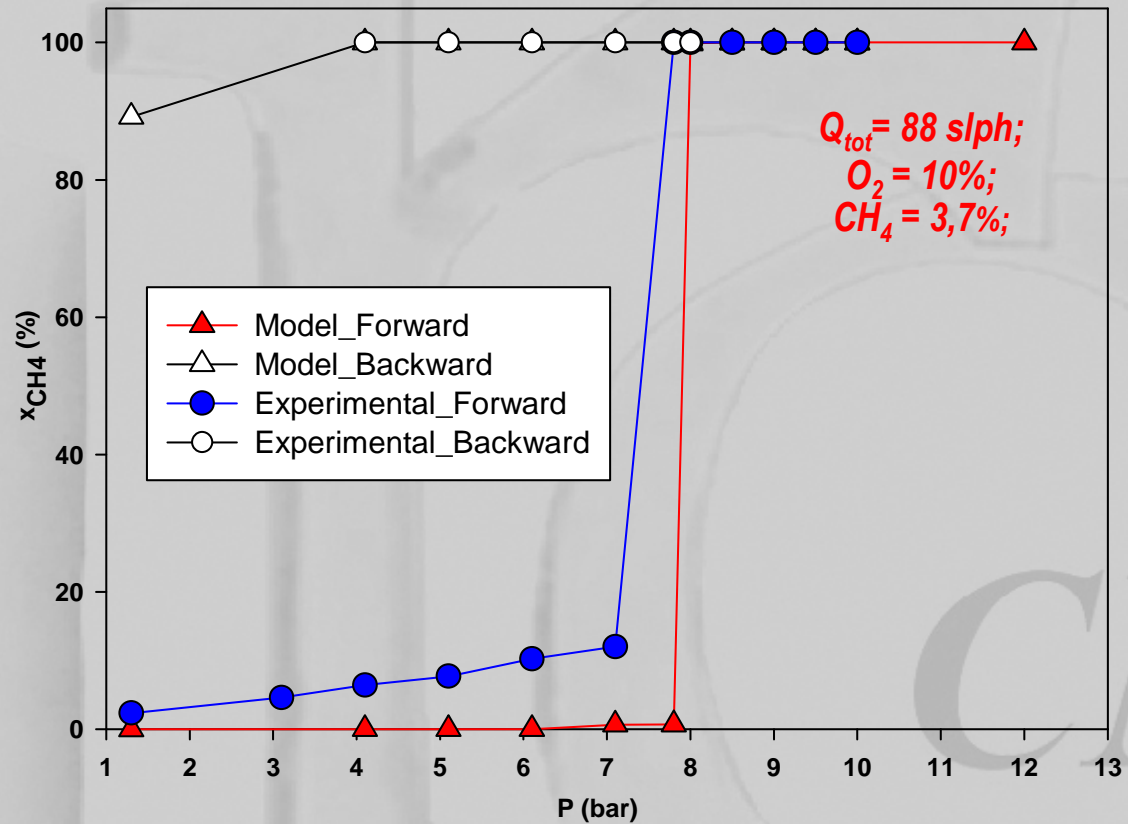
Modellazione CFD

Conti in parallelo

- Cluster Beowulf a 64-bit di 12 nodi a doppia CPU (24 processori), 48 Gb RAM;
- Workstation HP a 64-bit (10 GB di RAM) con due processori quad-core, ciascuno dei quali è un AMD Opteron 2356 (2.3 GHz)

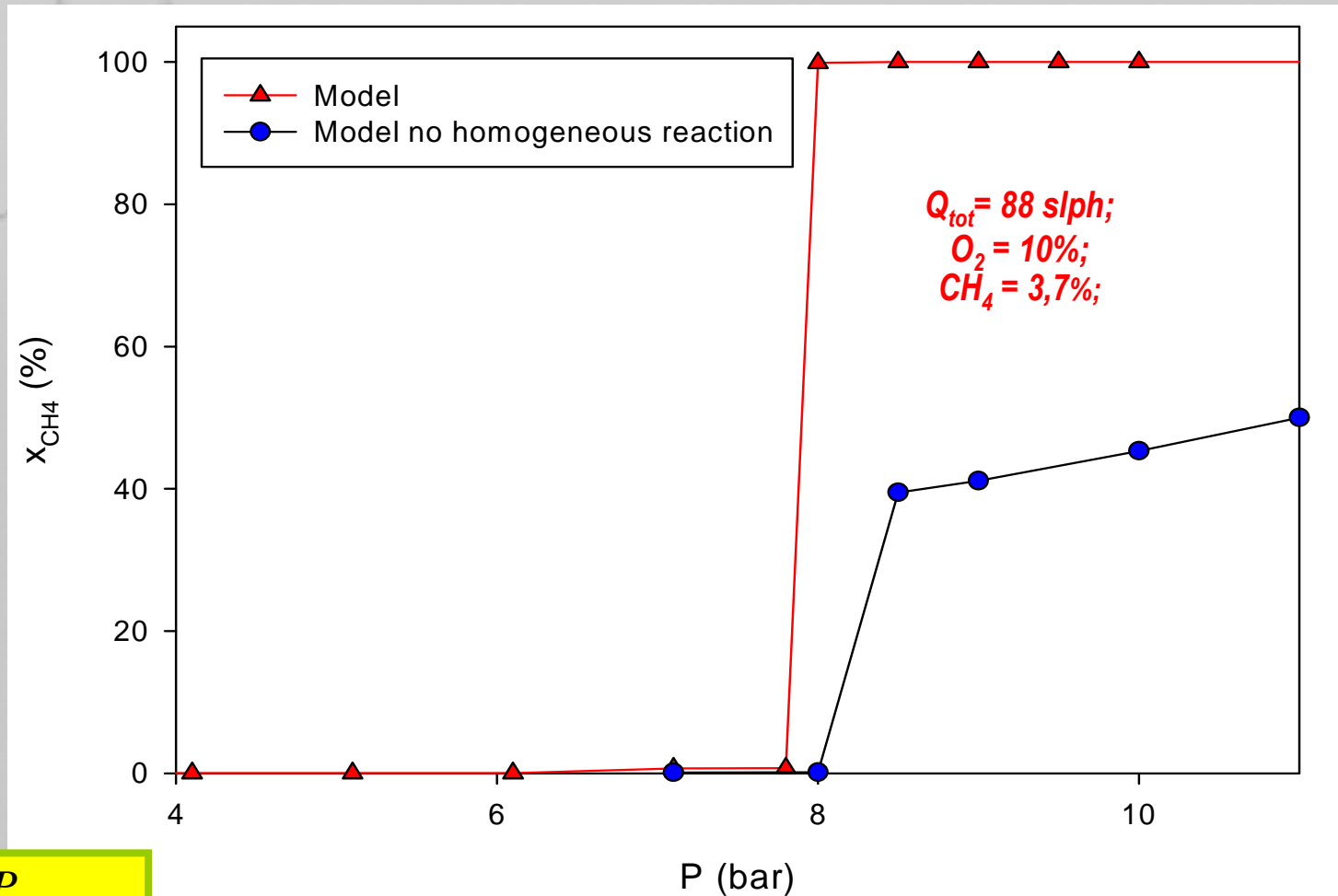
CNR

RISULTATI



$$r_{Cat} = \frac{kP_{CH_4}}{1 + KP_{CH_4}}$$

RISULTATI



$$r_{Cat} = \frac{kP_{CH_4}}{1 + KP_{CH_4}}$$

Sviluppo di modelli avanzati per combustione Turbolenta

OBIETTIVO

Acquisire le conoscenze fondamentali per lo sviluppo di modelli matematici avanzati (CFD-LES/DNS) per la simulazione di flussi reattivi turbolenti

Focus

Simulazione dell'interazione dinamica fiamma/vortice: diagramma dei regimi di combustione turbolenta

Staff

Valeria Di Sarli

Almerinda Di Benedetto

Vincenzo Smiglio

Luigi Muriello

METODI

CFD computations

RANS, URANS, LES

Codici: Fluent-ANSYS, CFD-ACE+

RISORSE

Calculus Centre @ IRC & DIC

Parallel computations

- Cluster Beowulf a 64-bit di 12 nodi a doppia CPU (24 processori), 48 Gb RAM;
- Workstation HP a 64-bit (10 GB di RAM) con due processori quad-core, ciascuno dei quali è un AMD Opteron 2356 (2.3 GHz)

Caspar Projects

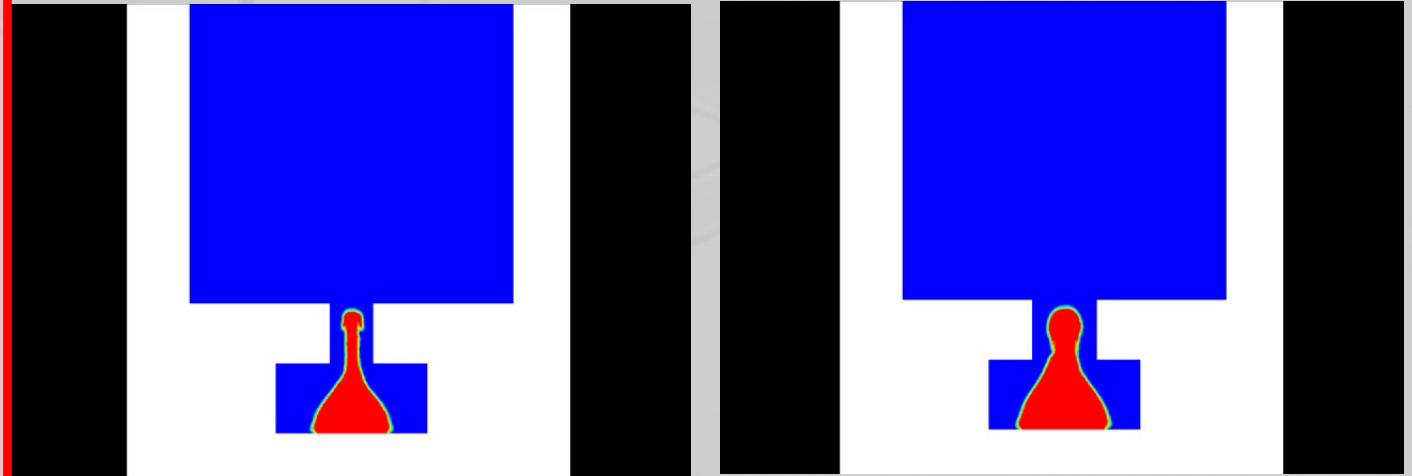


HPC Grants 2009-2010-2011-2012

MATRIX Cluster: 258 dual processors
quadcore AMD Opteron

RISULTATI

Apparato sperimentale del gruppo di ricerca del Prof. Hargrave (Loughborough University, UK)



Diametro di
orifizio = 20 mm



Diametro di
orifizio = 30 mm