UNIVERSITY OF SALERNO



DEPARTMENT OF INDUSTRIAL ENGINEERING

Ph.D. Course in Innovative Technologies for Industrial Sustainability (IETIS)
Curriculum in Chemical Engineering - XXXVIII Cycle

DEVELOPMENT OF CATALYSTS FOR THE HYDROGASIFICATION OF CARBONACEOUS MATERIALS AND BIOMASS

Supervisor
Prof. Vincenzo Palma

Ph.D. student
Emilia Saraceno

Scientific Referees
Prof. Vincenzo Palma
Ing. Eugenio Meloni, PhD
Ing. Alberto Giaconia, PhD

Ph.D. Course Coordinator
Prof. Diego Barletta

Abstract

This PhD project has been focused on the catalytic chemical conversion of plastic waste, an emerging strategy for waste valorization and sustainable energy supply.

The rapid economic development and rising living standards have accelerated the depletion of conventional fossil fuel resources. To mitigate the resulting environmental pollution and meet increasing energy demands, it is crucial to explore alternative and sustainable energy sources. Carbon-based materials and biomass represent viable options in this context. In particular, the catalytic conversion of plastic waste offers a promising pathway to repurpose a resource that would otherwise accumulate in landfills.

Among the available methods for converting carbon-based materials, hydrogasification stands out due to several advantages: it is an exothermic process that requires no additional oxygen, directly produces methane (thus eliminating the need for a separate methanation step), and achieves thermal efficiencies up to 80%. The process generates a methane-rich gas stream that can be readily blended with natural gas in existing distribution pipelines.

Accordingly, this PhD project aims to convert carbon-based materials into methane via catalytic hydrogasification. The main objective of the three-year research activities was the identification of a catalytic system selective for methane production. According to the current state of the art, iron-group metals represent the most effective catalysts for hydrogasification, especially when coupled with basic promoters (e.g., calcium) that mitigate sintering and inhibit the deactivation of the active phase.

The research was structured around several strategic objectives. The first milestone was the identification of an optimal catalytic formulation with high activity and selectivity. The most effective system was found to be a Ni-based structured catalyst, supported on Oxygen Bonded Silicon carbide (OBSiC) foam, and promoted by calcium. The thermally conductive open-cell architecture ensures superior mass- and heat-transfer characteristics, while the dispersed Ni phase provides the active sites responsible for the desired reaction pathway. The Ca acts as a catalytic promoter, contributing to stabilizing the metallic phase and modulating surface acidity. Furthermore, the catalyst enhances the conversion of condensable pyrolysis by-products, promoting their gasification and preventing secondary deposition phenomena.

With a view toward applications at TRL higher than the lab-scale, a reactor scale-up was performed to evaluate process feasibility under higher plastic loadings and to assess catalyst robustness under intensified heat and material transport conditions. Experimental tests feeding up to 105 g of plastic waste yielded methane concentrations up to 59 vol. % in the product gas, with a stable plateau around 50 vol. %. Hydrogen consumption was quantified as 16 kg per ton of plastic waste, while the process delivered a gas yield of approximately 450 Nm^3 per ton of feedstock, with methane representing about 89% of the product in gas phase. Under these conditions, coke formation was observed, leading to partial degradation of the OBSiC foam structure. Nevertheless, the catalytic system maintained stable methane production, indicating that the active Ni phase remained accessible and that the reaction was not significantly limited by progressive pore blockage or structural damage.

These results confirm the achievement of the methane-rich gas production, demonstrated under catalytic hydrogasification conditions.

The final part of the work was devoted to the systematic investigation of the fluidizability of a binary mixture composed of plastic waste and alumina powder, with the specific objective of supporting the potential transition of the hydrogasification process toward a fluidized-bed configuration. While fluidization is widely studied for inert or mineral systems, limited information is available in the literature on the hydrodynamics of mixtures containing low-density, deformable, and thermally reactive plastic particles.

Fluidization ensures intense solid-solid and solid-gas mixing, promotes uniform temperatures profiles, and enhances mass- and heat-transfer rates. These features make fluidized-bed reactors particularly attractive for catalytic processes, combustion, and gasification, especially when heterogeneous feedstocks as plastic waste.

However, the marked differences in density, particle morphology, and mechanical resistance between plastic particles and conventional bed materials may induce segregation, channeling, and unstable operating regimes.

In this work, a dedicated experimental campaign was carried out to quantify the operating window enabling stable and homogeneous fluidization of plastic–alumina mixtures. The results demonstrated that stable fluidization can be achieved when a suitable alumina-to-plastic volume ratio is adopted and when the two

solids exhibit comparable particle size distributions. Under these conditions, segregation phenomena are significantly mitigated, and the system maintains uniform hydrodynamic behavior. Building on the experimental findings, predictive correlations for the minimum fluidization velocity of the binary system were developed and validated against measured data. Unlike conventional correlations derived for spherical or inert particles, the proposed approach accounts for the specific characteristics of plastic-containing mixtures. The resulting model provides a physically grounded tool for reactor design and represents a necessary step toward scaling up the hydrogasification of plastic waste in fluidized bed reactors.

Abstract

Questo progetto di dottorato è stato incentrato sulla conversione chimica catalitica dei rifiuti plastici, una strategia emergente per la valorizzazione dei rifiuti e per un approvvigionamento energetico sostenibile.

Il rapido sviluppo economico e il miglioramento degli standard di vita hanno accelerato l'esaurimento delle risorse fossili convenzionali. Per mitigare il conseguente inquinamento ambientale e soddisfare la crescente domanda di energia, è fondamentale esplorare fonti energetiche alternative e sostenibili. In questo contesto, i materiali a base carboniosa e la biomassa rappresentano opzioni valide. In particolare, la conversione catalitica dei rifiuti plastici offre una via promettente per riutilizzare una risorsa che altrimenti si accumulerebbe nelle discariche.

Tra i metodi disponibili per la conversione di materiali carboniosi, l'idrogassificazione si distingue per diversi vantaggi: è un processo esotermico che non richiede ossigeno aggiuntivo, produce direttamente metano (eliminando quindi la necessità di una fase separata di metanazione) e può raggiungere efficienze termiche fino all'80%. Il processo genera un flusso gassoso ricco di metano che può essere facilmente miscelato con il gas naturale nelle infrastrutture di distribuzione esistenti.

In questo quadro, il progetto di dottorato mira a convertire materiali carboniosi in metano tramite idrogassificazione catalitica. L'obiettivo principale delle attività di ricerca triennali è stato l'identificazione di un sistema catalitico selettivo per la produzione di metano. Secondo lo stato dell'arte, i metalli del gruppo del ferro rappresentano i catalizzatori più efficaci per l'idrogassificazione, soprattutto quando combinati con promotori basici (ad esempio calcio) che mitigano il sintering e inibiscono la disattivazione della fase attiva.

La ricerca è stata articolata in diversi obiettivi strategici. Il primo traguardo è stato l'identificazione di una formulazione catalitica ottimale, caratterizzata da elevata attività e selettività. Il sistema più efficace è risultato essere un catalizzatore strutturato a base di nichel, supportato su schiuma di carburo di silicio legato all'ossigeno (OBSiC) e promosso con calcio. L'architettura a celle aperte, termicamente conduttiva, garantisce eccellenti caratteristiche di trasferimento di massa e calore, mentre la fase dispersa di Ni fornisce i siti attivi responsabili del percorso reattivo desiderato. Il calcio agisce come promotore, contribuendo a stabilizzare la fase metallica e modulare l'acidità superficiale. Inoltre, il catalizzatore migliora la conversione dei sottoprodotti condensabili della pirolisi, favorendone la gassificazione e prevenendo fenomeni di deposizione secondaria.

In un'ottica di applicazioni a TRL superiori alla scala di laboratorio, è stato effettuato uno scale-up del reattore per valutare la fattibilità del processo a carichi plastici più elevati e per analizzare la robustezza del catalizzatore in condizioni intensificate di trasporto di calore e materia. Test sperimentali con alimentazioni fino a 105 g di rifiuti plastici hanno prodotto concentrazioni di metano fino al 59% in volume nel gas, con un plateau stabile intorno al 50%. Il consumo di idrogeno è stato quantificato in 16 kg per tonnellata di rifiuti plastici, mentre la resa in gas ha raggiunto circa 450 Nm^3 per tonnellata di materiale alimentato, con il metano pari a circa l'89% della fase gassosa. In queste condizioni è stata osservata formazione di coke, che ha portato a una parziale degradazione della struttura in OBSiC. Tuttavia, il sistema catalitico ha mantenuto una produzione stabile di metano, indicando che la fase attiva di Ni è rimasta accessibile e che la reazione non è stata significativamente limitata da progressivo intasamento dei pori o danni strutturali.

Questi risultati confermano il raggiungimento della produzione di un gas ricco in metano in condizioni di idrogassificazione catalitica.

L'ultima parte del lavoro è stata dedicata allo studio sistematico della fluidizzabilità di una miscela binaria composta da rifiuti plastici e polvere di allumina, con l'obiettivo specifico di supportare la possibile transizione del processo di idrogassificazione verso una configurazione a letto fluidizzato. Sebbene la fluidizzazione sia ampiamente studiata per sistemi inerti o minerali, la letteratura offre informazioni limitate sulla fluidodinamica di miscele contenenti particelle plastiche a bassa densità, deformabili e termicamente reattive.

La fluidizzazione garantisce intenso mescolamento solido-solido e solido-gas, favorisce profili di temperatura uniformi e migliora i tassi di trasferimento di massa e calore. Queste caratteristiche rendono i reattori a letto fluidizzato particolarmente attraenti per processi catalitici, combustione e gassificazione, soprattutto quando si trattano feedstock eterogenei come i rifiuti plastici.

Tuttavia, le marcate differenze in densità, morfologia e resistenza meccanica tra particelle plastiche e materiali convenzionali di letto possono indurre segregazione, canalizzazione e regimi operativi instabili.

In questo lavoro è stata condotta una campagna sperimentale dedicata per quantificare la finestra operativa che consente una fluidizzazione stabile e omogenea delle miscele plastica–allumina. I risultati hanno

dimostrato che una fluidizzazione stabile può essere ottenuta adottando un opportuno rapporto in volume allumina/plastica e garantendo che i due solidi presentino distribuzioni granulometriche comparabili. In queste condizioni, i fenomeni di segregazione sono significativamente mitigati e il sistema mantiene un comportamento idrodinamico uniforme. Sulla base dei risultati sperimentali sono state sviluppate correlazioni predittive per la velocità minima di fluidizzazione del sistema binario, validate poi con i dati sperimentali. A differenza delle correlazioni convenzionali derivate per particelle sferiche o inerti, l'approccio proposto tiene conto delle caratteristiche specifiche delle miscele contenenti plastica. Il modello risultante fornisce uno strumento fisicamente fondato per la progettazione del reattore e rappresenta un passo necessario verso lo scale-up dell'idrogassificazione dei rifiuti plastici in reattori a letto fluidizzato.