

SCUOLA DI SCIENZE
Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari"

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

Sviluppo di nuovi catalizzatori per la reazione di Water Gas Shift ad elevata temperatura

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Alessio Colomasi

RELATORE

Chiar.mo Prof. Angelo Vaccari

CORRELATORI

Dott.ssa Chiara Molinari

Dr. Carlo Lucarelli

Sessione III

Anno Accademico 2016-2017

Parole Chiave

Water Gas Shift

Elevata temperatura

Cu

Ga

Spinello

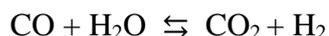
INDICE

1. Scopo del lavoro	1
2. Introduzione	2
2.1 Metodi di produzione e utilizzi dell'idrogeno	3
2.2 Processi per la produzione di idrogeno	5
2.3 Bibliografia.....	8
3. Reazione di Water Gas Shift (WGS)	9
3.1 Introduzione	9
3.2 Reattori	11
3.3 Cinetica e meccanismo di reazione.....	13
3.4 Formulazioni catalitiche	17
3.4.1 Formulazioni per HTS	17
3.4.2 Formulazioni per LTS	19
3.4.3 Formulazioni per MTS	27
3.5 Disattivazione ed avvelenamento	32
3.6 Bibliografia	34
4. Parte sperimentale	40
4.1 Sintesi dei catalizzatori	40
4.2 Fasi tipo idrotalcite (Ht).....	41
4.2.1 Preparazione dei precursori tipo idrotalcite (Ht).....	42
4.2.2 Preparazione di fasi tipo spinello via sol-gel	44
4.3 Metodi di caratterizzazione	45
4.3.1 Diffrazione ai raggi X (XRD)	45
4.3.2 Analisi in programmata di temperatura (TPR/O/R)	47
4.3.3 Analisi dell'area superficiale	48
4.3.4 Determinazione dell'area superficiale specifica di rame	49

4.4 Prove Catalitiche	50
4.4.1 Formatura del catalizzatore	50
4.4.2 Attivazione del catalizzatore	50
4.4.3 Impianto di laboratorio	51
4.4.4 Prove catalitiche	53
4.5 Analisi quantitative	53
4.5.1 Gas Cromatografia	53
4.5.2 Elaborazione dei dati	55
4.6 Bibliografia	57
5. Risultati e discussione	58
5.1 Effetto del contenuto di dopante	58
5.2 Effetto del contenuto di Ga sulle proprietà fisiche	59
5.3 Effetto del contenuto di Ga sull'attività catalitica	63
5.4 Sintesi e caratterizzazione di sistemi modello	67
5.5 Attività e caratterizzazione delle fasi spinello	71
5.6 Bibliografia	79
6. Conclusioni	80

1. Scopo del lavoro

L'idrogeno è un gas di elevato interesse industriale, grazie ai numerosi utilizzi nell'industria chimica e a livello energetico. Il principale processo industriale di produzione dell'idrogeno è lo steam reforming del gas naturale o di idrocarburi leggeri. A valle di questo viene impiegata la reazione di water gas shift, al fine di aumentare sensibilmente la resa in idrogeno:



La reazione è esotermica e favorita alle basse temperature. Per ottimizzare il processo vengono utilizzati due step successivi, il primo svolto in un intervallo di temperatura compreso tra 350-450 °C con catalizzatori a base di Fe/Cr ed il secondo in un intervallo di temperatura compreso tra 250-350 °C con catalizzatori a base di Cu.

Lo scopo di questo lavoro di tesi è stato quello di sviluppare nuovi sistemi catalitici a basso contenuto di rame attivi nella reazione di water gas shift ad elevata temperatura. Nei precedenti lavori era stato studiato l'effetto di dopanti sulle prestazioni catalitiche di sistemi ternari Cu/Zn/Al. Partendo dagli ottimi risultati ottenuti a seguito dell'aggiunta di Ga, si è deciso di valutare come il suo contenuto influenzasse l'attività catalitica. In particolare, è stata valutata la reattività di sistemi a bassi rapporti Cu/Ga, diversamente da quelli riportati in letteratura per la sintesi di metanolo, focalizzando l'attenzione sul miglioramento sia delle prestazioni catalitiche che delle proprietà fisiche, in particolare la stabilità del catalizzatore.

Successivamente si è indagato come la composizione del catalizzatore influenzasse la natura delle fasi presenti nel sistema catalitico e l'effetto sull'attività. Sono stati quindi preparati sistemi modello, modificando le composizioni di catalizzatori o sintetizzando fasi di tipo spinello. In quest'ultimo caso, è stato valutato il ruolo dei parametri operativi nell'ottimizzare la sintesi. Tutti i catalizzatori sono stati caratterizzati approfonditamente, studiandone l'attività nelle condizioni di water gas shift ad elevata temperatura (350-450 °C).

2. Introduzione

L'idrogeno è l'elemento più abbondante nell'universo, costituendone circa il 75% in massa e circa il 90% in termini atomici; in particolare, esso costituisce il “combustibile” delle stelle e l'essenza stessa dei pianeti giganti gassosi. Sulla Terra l'idrogeno è il terzo elemento più comune, ma è praticamente assente nell'atmosfera come tale, a causa della sua bassa densità, che gli permette di sfuggire all'attrazione gravitazionale. A pressione atmosferica e a temperatura ambiente (298 K), l'idrogeno è un gas biatomico incolore, inodore, insapore ed altamente infiammabile, con un punto di ebollizione di soli 20,27 K e un punto di fusione di 14,02 K.

Si tratta di una molecola estremamente importante nell'industria chimica. È infatti utilizzato in maggior parte nella produzione di ammoniaca (processo Haber), di metanolo (processo BASF o ICI), per le reazioni di idrodesolforazione e di idrogenazione. Nell'ultimo periodo ha assunto un notevole interesse l'applicazione come “vettore di energia pulita” [1]. Infatti, a seguito delle crescenti problematiche energetiche derivanti dall'esaurimento delle risorse fossili ed ai problemi ambientali correlati al loro utilizzo, l'idrogeno ha assunto un sempre maggiore interesse per applicazioni energetiche e di trasporto. L'idrogeno può collegare i diversi settori e le reti energetiche T&D (Transmission and Distribution) e quindi aumentare la flessibilità operativa dei futuri sistemi energetici a bassa emissione di carbonio.

2.1 Metodi di produzione e utilizzi dell'idrogeno

Sono stati sviluppati differenti metodi di produzione che si differenziano sostanzialmente per la materia prima (solitamente acqua, fonti fossili o organiche) e la sorgente di energia primaria utilizzata per estrarre lo stesso. Attualmente il 96% dell'idrogeno è prodotto da combustibili fossili non rinnovabili (carbone e gas naturale) tramite processi di reforming e pirolisi, che portano all'emissione di elevate quantità di CO₂, aumentando il riscaldamento della terra legato all'effetto serra. Solo una piccola parte dell'idrogeno è prodotta da fonti rinnovabili tramite metodi di produzione quali elettrolisi, termolisi, foto-elettrolisi e bio-processi, utilizzando l'acqua come materia prima (Fig. 2.1) [2].

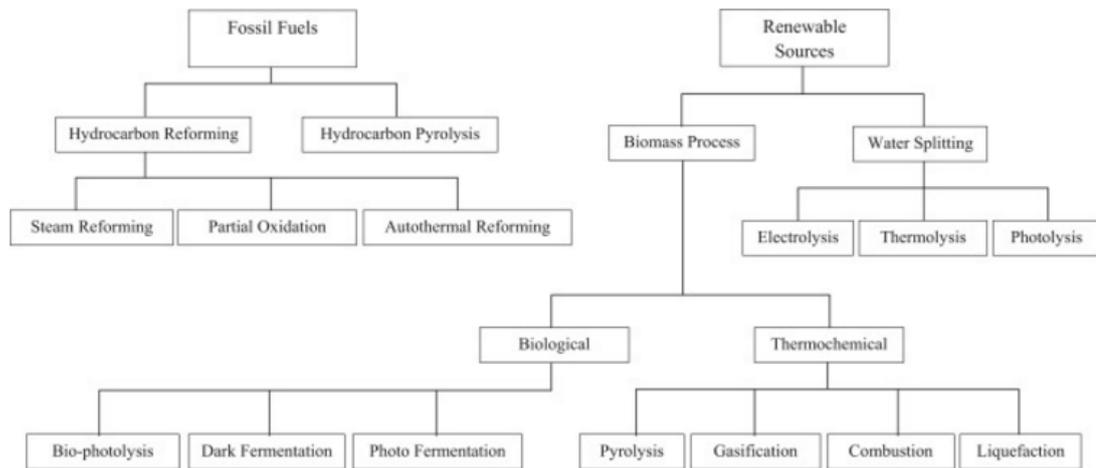


Figura 2.1 Metodi di produzione dell'idrogeno.

Attualmente l'idrogeno prodotto viene impiegato come segue (Fig. 2.2) [3]:

- 50% per la sintesi dell'ammoniaca (processo Haber-Bosh), usata principalmente per la produzione di fertilizzanti, propellenti, esplosivi, fibre polimeriche e nitrati [4];
- 37% per i processi di idrogenazione di frazioni petrolifere sia non-distruttivi (hydrotreating) che distruttivi (hydrocracking). In particolare l'idrodesolforazione catalitica (HDS), promossa da catalizzatori a base di Co-Mo o Ni-Mo supportati su allumina, porta alla rimozione dello zolfo fino a livelli inferiori a 10 ppm nei carburanti, con formazione di H₂S tramite l'idrogenazione selettiva degli organo-solfuri [5];
- La restante percentuale è utilizzata per la sintesi del metanolo o la produzione di ferro metallico e acciaio.

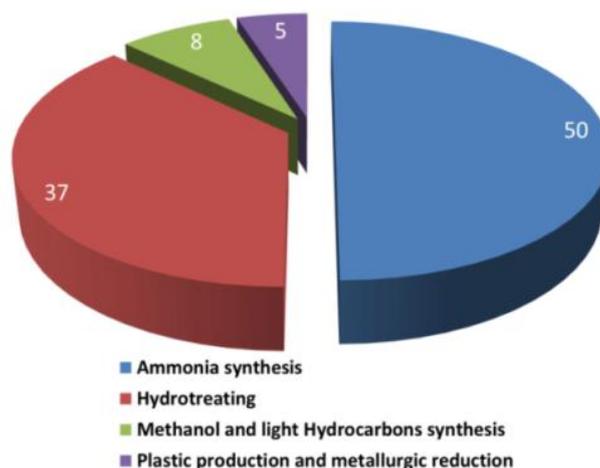


Figura 2.2 Usi dell'idrogeno nell'industria chimica [3]

Ad oggi solo una piccola percentuale è utilizzata a fini energetici, per esempio nelle celle a combustibile, dispositivi in grado di produrre energia e calore per via elettrochimica, combinando ossigeno ed un combustibile ricco di idrogeno, con formazione di acqua.

Tabella 2.1 Condizioni operative dei principali processi che utilizzano idrogeno

PROCESSO	CONDIZIONI OPERATIVE	REAZIONE
Sintesi Ammoniacca (Haber-Bosh)	T → 350-550 °C P → 140-320 atm Catalizzatori: Fe ₃ O ₄ , Al ₂ O ₃ e K ₂ O	$N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g)$ $\Delta H^\circ = -11500 \text{ Kcal/Kmol}$
Idrodesolforazione (HDS)	T → 250 °C P → 25 atm Catalizzatori: CoMoS, NiMoS	$R-SH + H_2 \rightleftharpoons R-H + H_2S$
Sintesi Metanolo	<u>Basf</u> : T → 320-380°C P → 300-340 atm Catalizzatori: ZnO, Cr ₂ O ₃ <u>ICI</u> : T → 230-250°C P → 80-100 atm Catalizzatori: Cu, ZnO, Al ₂ O ₃	$CO + 2 H_2 \rightarrow CH_3OH$ $\Delta H^\circ = -22 \text{ Kcal/Kmol}$
Sintesi di Idrocarburi (Fischer – Tropsch)	T → 170-220 °C P → 1-10atm Catalizzatori: CoO, Co, MgO, Th ₂ O, kieselguhr	$nCO + (2n+1)H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$

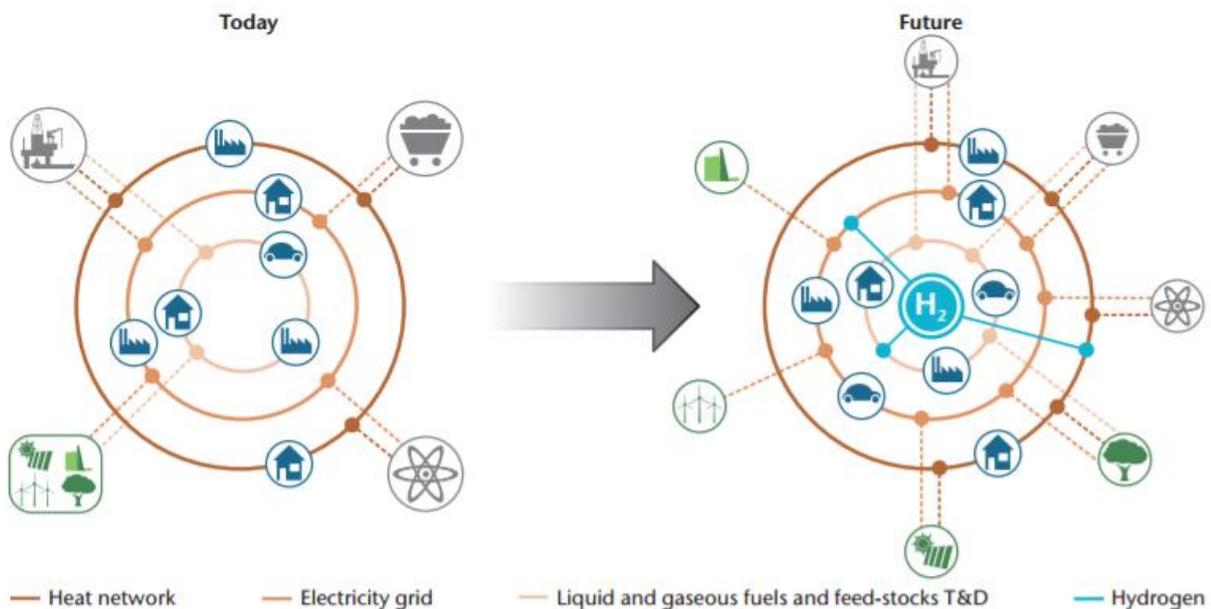


Fig 2.3 Sistema energetico attuale e futuro [6]

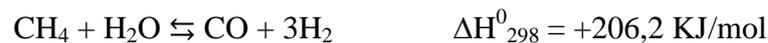
2.2 Processi per la produzione di idrogeno

Attualmente la produzione mondiale annua di idrogeno si aggira intorno ai 65 milioni di tonnellate, equivalenti a 8EJ (meno del 2% della fornitura mondiale di energia primaria), di cui il 60% proveniente dallo steam reforming (SR) del gas naturale, il 30% da quello delle frazioni pesanti, il 7% dalla gassificazione del carbone e il 3% dall'elettrolisi dell'acqua. [6]

2.2.1 Steam Reforming e Water Gas Shift

Lo Steam Reforming (SR) è il processo più utilizzato per produrre idrogeno, coprendo il 60% circa della produzione. Si basa sulla reazione chimica del metano (CH₄) presente nel gas naturale con il vapore d'acqua. L'intero processo si divide in tre fasi principali: generazione del gas di sintesi, reazioni di shift e purificazione del gas.

La reazione coinvolta nello SR che genera il gas di sintesi o syngas (CO ed H₂) è la seguente:



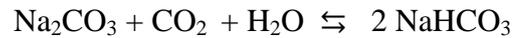
Inizialmente si opera una desolforazione del combustibile di partenza, dove lo zolfo presente viene preventivamente convertito in H₂S (HDS). Il gas una volta desolfato viene mandato nel reattore di SR, formato da tubi in lega ceramica contenenti un catalizzatore a base di nichel, nei quali si immette vapore acqueo alla temperatura di circa 800°C e ad una pressione di 30-35 bar. La reazione è fortemente endotermica e richiede una elevata temperatura d'esercizio; l'ottenimento di questa temperatura e pressione determina una elevata spesa energetica. [7]

La corrente dei prodotti in uscita dal reformer, costituita principalmente da idrogeno e CO, viene raffreddata a 450°C circa ed inviata ai reattori di water gas shift (WGS) di alta e bassa temperatura. In questa fase il CO è convertito in CO₂, permettendo di ottenere una % di CO in uscita dello 0,2-0,4% e un incremento della resa in H₂ del 2-5% :



La reazione è esotermica, reversibile, favorita all'equilibrio dalla bassa temperatura e avviene senza variazione del numero di moli. La corrente uscente dai reattori WGS, costituita principalmente da H₂, CO₂, H₂O e tracce di CO viene raffreddata ed il vapore d'acqua condensato. I gas prodotti subiscono quindi un processo di purificazione

passando da uno scrubber dove la CO₂ viene eliminata tramite adsorbimento su Na₂CO₃ (catacarb) o con ammine:



Una variante del processo è il reforming auto termico (ATR) dove una parte del metano alimentato è bruciata in presenza di piccole quantità di O₂ per produrre l'energia sufficiente a mantenere la temperatura d'esercizio. [8]

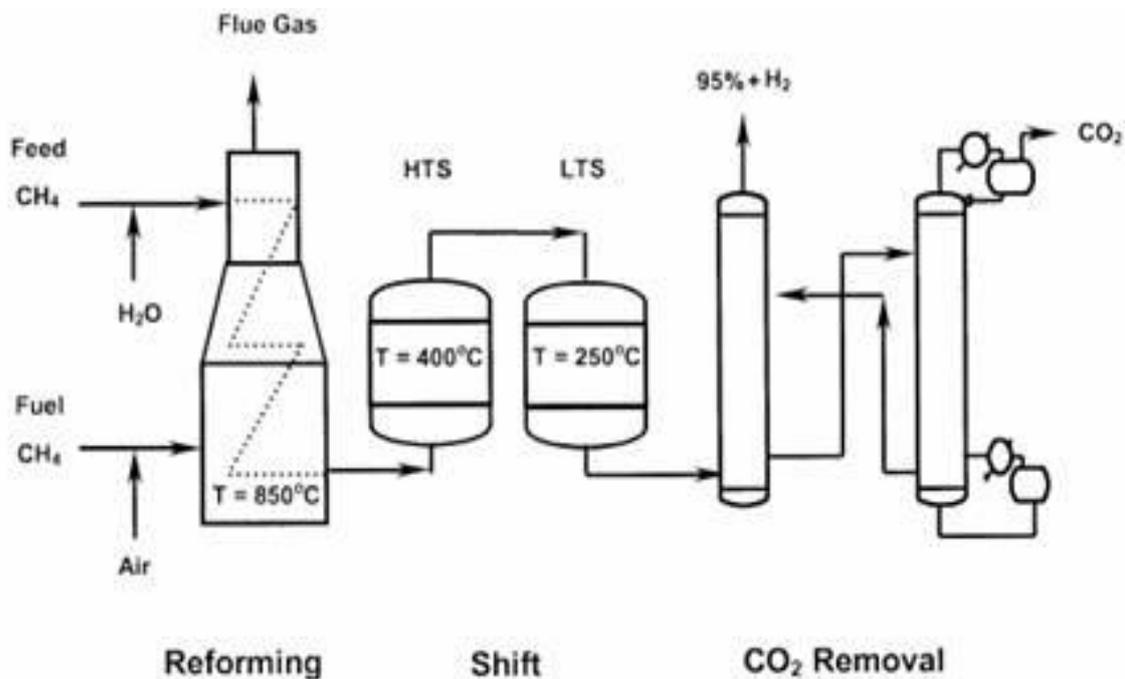
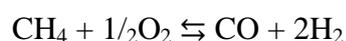


Figura 2.4 Flow sheet di un impianto di steam reforming [8]

2.2.2 Reazione di Ossidazione Parziale

L'ossidazione parziale non catalitica (POX) si ottiene facendo reagire idrocarburi pesanti (nafta o benzina) o metano con ossigeno o aria. Il processo (Texaco) viene svolto ad una temperatura più alta rispetto allo SR (circa 1300 – 1500 °C), con una perdita di efficienza di circa il 50%. La reazione è debolmente esotermica e non molto selettiva:



Una alternativa valida risulta essere l'ossidazione parziale catalitica (CPO) che permette di ridurre la temperatura di reazione fino a 800°C ed aumentare significativamente la selettività. [9-12]

2.2.3 Coal Gasification

La produzione di idrogeno mediante gassificazione del carbone trova numerose applicazioni commerciali, ma è competitiva con lo SR esclusivamente dove il costo del gas naturale è molto elevato. In questo processo si realizza l'ossidazione parziale del carbone in CO mediante vapore acqueo, in presenza di una frazione di ossigeno:



La reazione è endotermica ed il calore richiesto viene fornito dalla combustione del carbone con ossigeno per mantenere una temperatura tra i 400°C ed i 1200°C. È fondamentale ai fini di un corretto svolgimento della reazione che il tempo di permanenza all'interno del reattore sia adeguato: infatti, se ai vapori delle diverse sostanze non viene dato il tempo di reagire con l'acqua è possibile la formazione di residui. [13]

2.2.4 Dry Reforming

La produzione di idrogeno mediante Dry Reforming (DR) consiste nel reforming del metano per reazione con CO₂ in alternativa al vapore acqueo:



Da un punto di vista ambientale è interessante per la possibilità di utilizzare un gas serra come la CO₂, ma necessita di una temperatura di esercizio elevata (800°C) e di una elevata richiesta energetica legata all'endotermicità della reazione. [14]

2.3 Bibliografia

- [1] F. Meshkani, M. Rezaei, "Hydrogen production by high temperature water gas shift reaction over highly active and stable chromium free Fe-Al-Ni catalysts," *Int. J. Hydr Energy*, **40** (2015) 10867–10875.
- [2] P. Nikolaidis, A. Poullikkas, "A comparative overview of hydrogen production processes," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **67** (2017) 597–611.
- [3] P. Djinović, J. Batista, A. Pintar, "Calcination temperature and CuO loading dependence on CuO-CeO₂ catalyst activity for water-gas shift reaction," *Appl. Catal. A Gen.*, **347** (2008) 23–33.
- [4] A. Hellman, "Insights into ammonia synthesis from first-principles," *Surf. Sci.*, **600** (2006) 4264–4268.
- [5] I. Iliuta, F. Larachi, "Hydrocarbon hydrodesulfurization in vertical, inclined and oscillating trickle beds – Hydrodynamics & reactor performance for offshore petroleum marine applications," *Fuel*, **186** (2016) 35–49.
- [6] IEA, "Technology Roadmap Hydrogen and Fuel Cells," (2015).
- [7] V. N. Nguyen, R. Deja, R. Peters, L. Blum, "Methane/steam global reforming kinetics over the Ni/YSZ of planar pre-reformers for SOFC systems," *Chem. Eng. J.*, **292** (2016) 113–122.
- [8] B. Balasubramanian, A. L. Ortiz, S. Kaytakoglu, D. P. Harrison, "Hydrogen from methane in a single-step process," *Chem. Eng. Sci.*, **54** (1999) 3543–3552.
- [9] K. Aasberg-Petersen, "Technologies for large-scale gas conversion," *Appl. Catal. A* **221** (2001) 379–387.
- [10] F. Basile, P. Arpentier, P. del Gallo, D. Gary, G. Fornasari, V. Rosetti, A. Vaccari "New catalyst with low amounts of active phase for CPO processes"
- [11] F. Basile, P. Benito, G. Fornasari, D. Gazzoli, I. Pettiti, V. Rosetti, A. Vaccari "Ni-catalyst obtained from intercalated HTLCs active in the catalytic partial oxidation of methane: influence of the silicate content"
- [12] F. Basile, G. Fornasari, A. Albertazzi, A. Vaccari, D. Gary, P. Arpentier "Catalyst obtained by calcining a hydrotalcite-like precursor and its use for the partial oxidation of methane"
- [13] T. J. Frankcombe, S. C. Smith, "On the microscopic mechanism of carbon gasification: A theoretical study," *Carbon*, **42** (2004) 2921–2928.
- [14] R. Raudaskoski, E. Turpeinen, R. Lenkkeri, E. Pongrácz, R. L. Keiski, "Catalytic activation of CO₂: Use of secondary CO₂ for the production of synthesis gas and for methanol synthesis over copper-based zirconia-containing catalysts" *Catal. Today*, **144** (2009) 318–323.

3. Reazione di Water Gas Shift

3.1 Introduzione

Il processo di water gas shift (WGS) è stato sviluppato da Felice Fontana nel 1780; la reazione permette di convertire il CO in uscita dallo SR in CO₂ per reazione con vapore acqueo, aumentando la resa in H₂ del 2-5% [1]:



La WGS è una reazione all'equilibrio leggermente esotermica, quindi favorita a bassa temperatura (Fig. 3.1) :

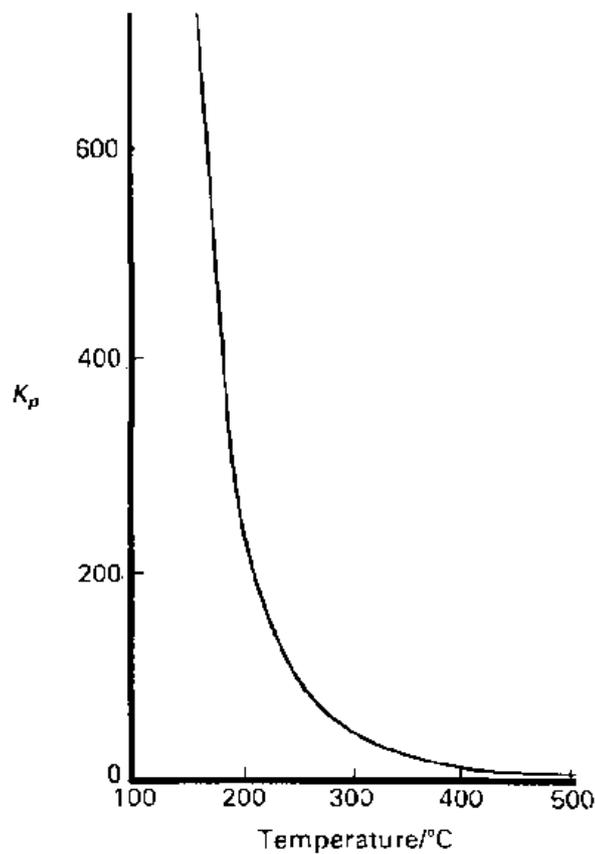


Figura 3.1 Andamento della costante di equilibrio K in funzione della temperatura [2]

La costante di equilibrio dipende dalla temperatura e può essere approssimata tramite il rapporto delle pressioni parziali di prodotti e reagenti, potendosi esprimere in diversi modi (Tabella 3.1) [2,3].

Tabella 3.1 Espressioni della costante di equilibrio per la reazione di WGS

Costante d'equilibrio: $K_{eq} \cong \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{P_{H_2O} P_{CO}} = K_p$	Rif.
$K_{eq} = \exp(Z(Z(0.63508-0.29353Z)+4.1778)+0.31688)$ $Z = (1000/T) - 1$	[2] (3.1)
$\ln(K_{eq}) = 5693.5/T + 1.077 \ln T + 5.44 \times 10^{-4} T - 1.125 \times 10^{-7} T^2 - 49170/T^2 - 13.148$	[4] (3.2)
$K_{eq} = \exp(4577.8/T-4.33)$	[3] (3.3)

In condizioni adiabatiche, il calore sviluppato dalla reazione porta ad un aumento della temperatura, con conseguente diminuzione della conversione del CO all'equilibrio e, quindi, della massima conversione ottenibile. Allo stesso tempo un aumento della temperatura favorisce la cinetica di reazione. Industrialmente per ridurre le limitazioni termodinamiche, vengono usati più letti catalitici adiabatici in serie, intervallati da stadi di raffreddamento (Fig. 3.2). In questo modo si realizza una diminuzione della temperatura nel secondo letto che permette una maggiore conversione, ottimizzando il processo. La temperatura in ingresso al secondo letto è mantenuta più bassa possibile, venendo in pratica suggerita dal punto di rugiada (Dew point = 200°C). Una volta ottimizzato lo scambio termico la conversione ottenibile dipende dall'attività del catalizzatore [2].

Poiché nella reazione non vi è una variazione del numero di moli, l'equilibrio non è influenzato dalla pressione di esercizio; tuttavia l'aumento di pressione consente di ridurre le dimensioni del reattore e modificare il tempo di contatto [2]. A causa delle limitazioni termodinamiche discusse, industrialmente la reazione di WGS viene condotta generalmente in 2 differenti reattori adiabatici, che operano a diverse temperature d'ingresso e con diversi sistemi catalitici:

- **HTS (High Temperature Shift)** : il reattore opera tra 350 e 450 °C sfruttando l'elevata temperatura dei gas in uscita dallo SR. Vengono utilizzati catalizzatori a base di Fe/Cr, meno attivi, ma più selettivi e resistenti alle elevate temperature, ottenendo una quantità di CO in uscita del 2-4%. Occorre operare ad elevato rapporto vapore e carbonio (Steam to Carbon, S/C) per evitare la formazione di Fe metallico che catalizzerebbe la sintesi di idrocarburi.

- **LTS (Low Temperature Shift)** : il reattore opera tra 190 e 250 °C ed impiega catalizzatori a base di Cu/Zn/Al, maggiormente attivi dei precedenti, ma meno stabili alla temperatura a causa della sinterizzazione della fase attiva. Si ottiene una concentrazione di CO in uscita dello 0,1-0,3%, inferiore a quella che si otterrebbe con un sistema a singolo stadio.

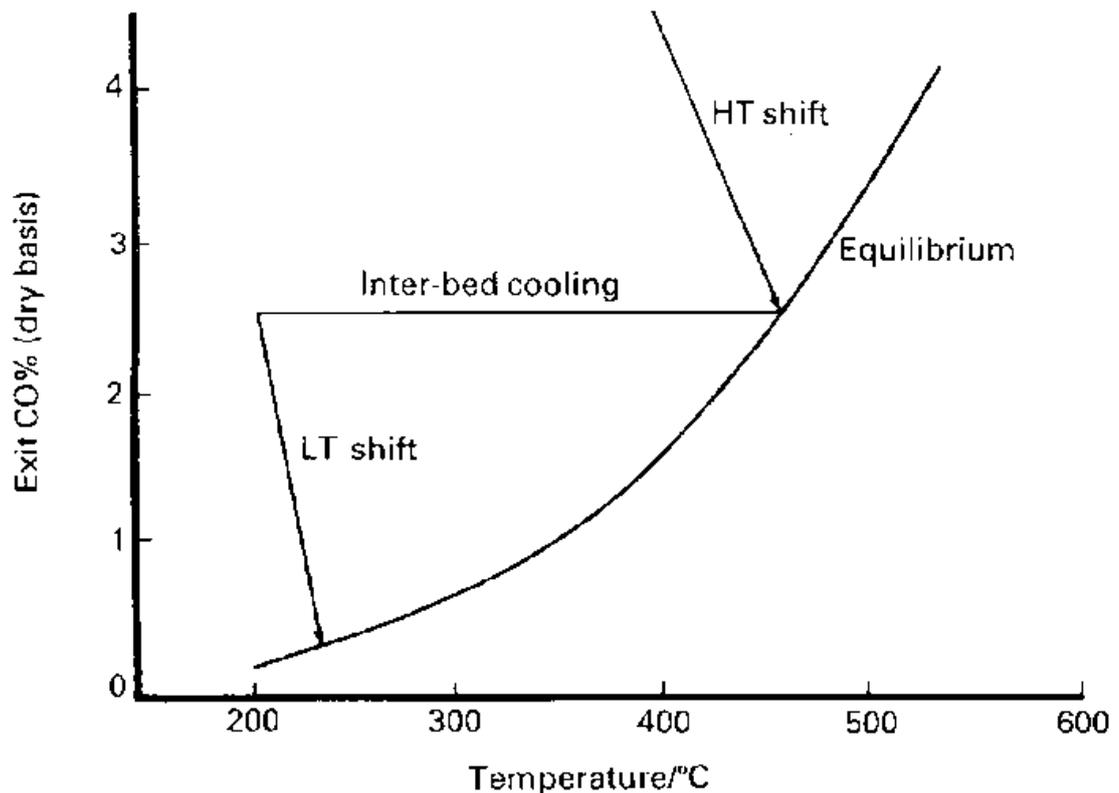


Figura 3.2 Variazione della [CO] tra i letti catalitici HTS e LTS nel processo di WGS [2]

3.2 Reattori

Il processo di WGS prevede l'impiego solitamente di reattori tubolari adiabatici a letto singolo sia per l'unità HTS che LTS. Un'alternativa valida risulta l'impiego di un reattore a letto catalitico multiplo che, tramite uno scambiatore di calore collocato tra i 2 letti catalitici, permette di raffreddare la corrente gassosa in uscita dallo stadio precedente e minimizzare di conseguenza i limiti termodinamici (Fig. 3.3) [1]. In testa al reattore LTS è presente un letto di guardia a base di ZnO per adsorbire gli eventuali residui di S e Cl, che avvelenerebbero il catalizzatore.

Lo ZnO essendo una base adsorbe chimicamente le due impurità acide attraverso le seguenti reazioni:

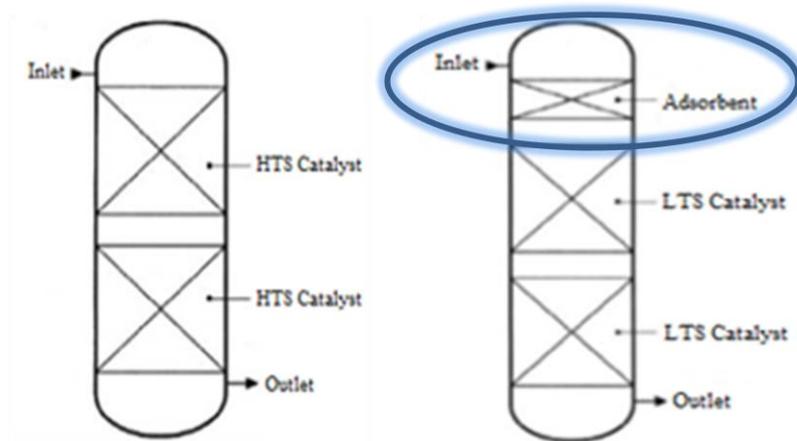
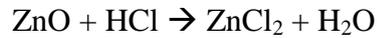
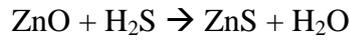


Figura 3.3 Reattori adiabatici per HTS e LTS [5]

Alcuni processi prevedono l'impiego di un reattore a flusso radiale che permette di ridurre al minimo le perdite di carico e di utilizzare catalizzatori di dimensioni minori. Questo sistema risulta particolarmente vantaggioso nel caso di elevate produzioni, permettendo di limitare il volume di catalizzatore nonché le dimensioni del reattore.

Recentemente sono stati sviluppati dei reattori a membrana (MR) che combinano in un unico stadio la reazione e il processo di separazione (Fig. 3.4). La separazione sposta l'equilibrio verso destra, permettendo una maggiore conversione di CO all'equilibrio.

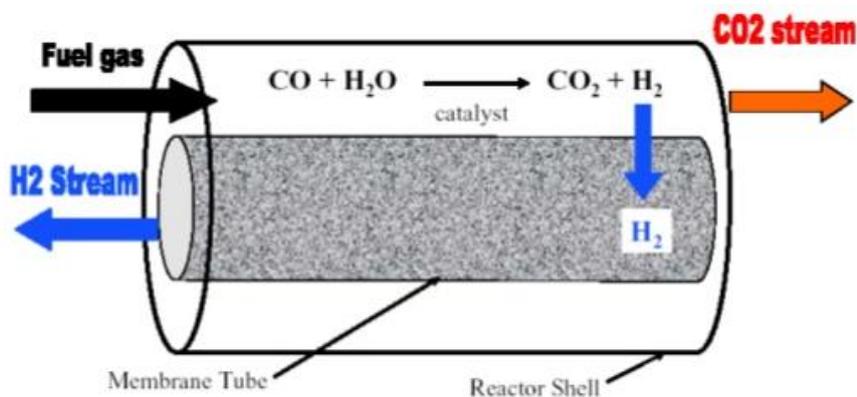


Figura 3.4 Schema di un reattore a membrana [6]

Il sistema consiste di un reattore multi-tubolare, dove il letto catalitico è situato all'interno o all'esterno dei tubi. Una membrana permeabile selettivamente all'idrogeno consente la separazione del prodotto di reazione; le membrane a base di Pd sono le più permeabili e selettive all' H_2 [2, 5–7] con ottime prestazioni anche ad elevati valori di GHSV (Gas Hourly Space Velocity), raggiungendo una conversione del CO tre volte superiore a quella dei reattori convenzionali [10]. In particolare, la lega Pd-Ag è considerata una potenziale candidata per la reazione di WGS grazie alla sua elevata permeabilità all' H_2 , la buona selettività, l'elevata stabilità idrotermale e integrità meccanica (Fig. 3.5) [7,8].

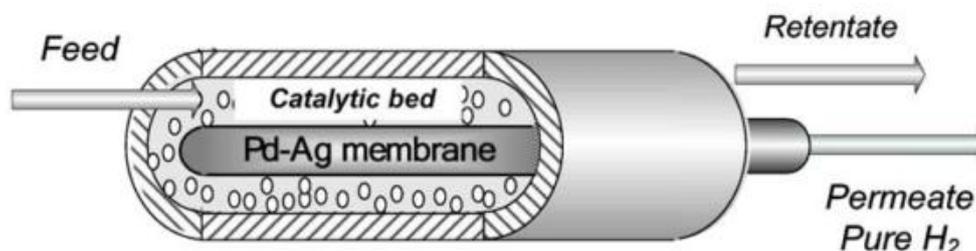


Figura 3.5 Schema di un reattore a membrana di Pd-Ag [11]

3.3 Cinetica e meccanismo di reazione

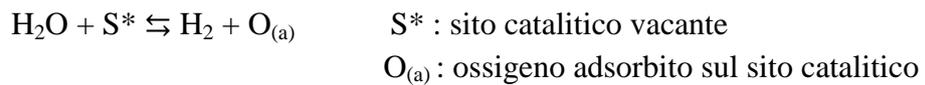
Nonostante la WGS sia una reazione molto studiata, il suo meccanismo rimane ancora non completamente chiarito. Al variare delle condizioni operative di reazione e dei catalizzatori utilizzati, si osserva una variazione del meccanismo; la reazione di WGS comporta la dissociazione della molecola d'acqua, che può avvenire sul metallo, sul supporto o su entrambi. Il CO quindi può reagire con le specie contenenti ossigeno (H_2O , OH, O), adsorbite o presenti nel reticolo superficiale. [2]

Sono stati proposti due possibili meccanismi di reazione:

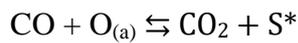
- meccanismo associativo di tipo “Langmuir–Hinshelwood”;
- meccanismo rigenerativo di tipo Redox.

Nel meccanismo associativo si ha l'adsorbimento di acqua e CO sulla superficie del catalizzatore metallico, seguito dalla formazione di intermedi formiati e carbossili (Rate Determining Step o RDS). Questi ultimi decompongono per dare CO₂ e H₂, desorbendo dalla superficie. Questo meccanismo risulta più idoneo per le condizioni LTS (Fig. 3.6).

Il meccanismo rigenerativo redox è il meccanismo più comunemente accettato per la WGS; l'acqua si adsorbe e si dissocia (RDS) su un sito catalitico, ossidandolo e producendo H₂:



Successivamente il CO viene ossidato a CO₂ dall'ossigeno adsorbito sul sito catalitico ossidato, rigenerando il sito catalitico vacante (Fig. 3.6): [2]



Il meccanismo redox, che non comporta formazione di intermedi superficiali, sembra essere più indicata per il processo HTS (Fig. 3.6).

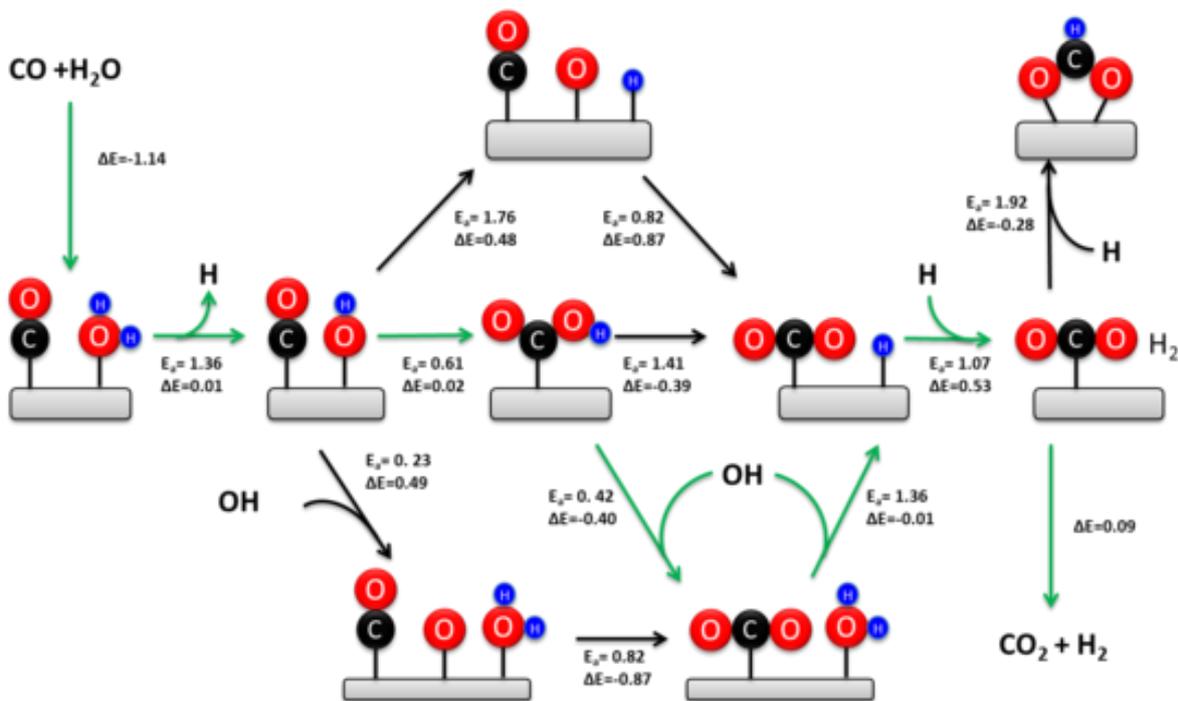


Figura 3.6 Schema di reazione per i meccanismi associativo e redox [15]

In merito al meccanismo di tipo associativo, è stato ipotizzato [8, 9] che lo stadio cineticamente determinante per i catalizzatori a base di Cu sia la decomposizione dei formiati. Shido e Iwasawa [10,11] hanno evidenziato che la reazione di WGS su ZnO procede cataliticamente in assenza di acqua, attraverso la formazione di formiati bidentati o di carbonati. Altri autori invece [12,13] hanno ipotizzato che le specie carbossiliche superficiali siano gli intermedi dominanti nella WGS e che non vi sia alcuna possibilità di formazione di intermedi formiati su Cu (111) [8,14]. Recentemente è stato mostrato che l'intermedio carbossilico HOCO reagisce con un altro OH adsorbito, portando alla formazione di CO₂ [15,16].

La velocità di reazione dipende da numerosi parametri come le caratteristiche del catalizzatore e le condizioni operative della reazione (pressione, temperatura e composizione dell'alimentazione gassosa). Esistono numerosi modelli ed equazioni cinetiche per descrivere la reazione di WGS; le equazioni cinetiche dipendono dal meccanismo considerato.

Il modello di Langmuir-Hinshelwood (LH) (tabelle 3.2, equazioni 3.4 e 3.5) suggerisce un meccanismo di tipo associativo con formazione dell'intermedio e le equazioni descrivono la cinetica di reazione in un ampio intervallo di temperatura, permettendo di avere un buon riscontro con i dati sperimentali [17–19]. Amadeo e Ayastuy hanno riportato che il modello LH è il più valido per descrivere adeguatamente la cinetica della reazione di WGS in condizioni LTS e con catalizzatori Cu/Zn/Al [19,20]. Nel meccanismo redox il RDS infatti è la dissociazione dell'acqua sui siti ridotti (tabella 3.2, equazioni 3.6 e 3.7). A differenza dei modelli precedenti, quelli empirici della velocità di reazione (tabella 3.2, equazioni 3.8, 3.9 e 3.10) non considerano alcun meccanismo, ma sono utili per l'ottimizzazione ed il disegno del reattore. Choise e Stenger [24] hanno suggerito un'espressione empirica della velocità (tabella 3.2, equazione 3.10) che risulta valida solo negli intervalli di temperatura e composizione utilizzati negli studi cinetici.

Tabella 3.2 Equazioni cinetiche

Modello	Equazione della velocità	Rif.
Langmuir-Hinshelwood	$r_{CO} = k \frac{P_{CO} P_{H_2O} - P_{CO_2} P_{H_2} / K_e}{\left(1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2O} P_{H_2O} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CO_2} P_{CO_2}\right)^2}$	[3] (3.4)
	$(-r_{CO}) = \frac{k(P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{K_e})}{(1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2O} P_{H_2O} + K_{CO_2} P_{CO_2} P_{H_2}^{0.5} + K_{H_2}^{0.5} P_{H_2}^{0.5})^2}$	(3.5)
Redox	$r_{CO} = k \frac{P_{H_2O} - P_{CO_2} P_{H_2} / K_e P_{CO}}{1 + K_{CO_2} \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}}$	[25] (3.6)
	$r_{CO} = k \frac{K_{CO} K_{H_2O} (P_{CO} P_{H_2O} - P_{CO_2} P_{H_2} / K_e)}{K_{CO} P_{CO} + K_{H_2O} P_{H_2O} + (K_{CO_2} + K_{H_2}) P_{CO_2}}$	[26] (3.7)
Power-law	$r_{CO} = k (P_{CO} P_{H_2O} - P_{CO_2} P_{H_2} / K_e) = k P_{CO} P_{H_2O} (1 - \beta)$	[3] (3.8)
	$r_{CO} = k P_{CO}^a P_{H_2O}^b P_{H_2}^c P_{CO_2}^d (1 - \beta)$	[12] (3.9)
	$(-r_{CO}) = 2.96 \cdot 10^5 \exp\left(-\frac{47400}{RT}\right) \left(P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{K_e}\right)$	[16] (3.10)
	dove $\beta = P_{CO_2} P_{H_2} / P_{CO} P_{H_2O} K_e$	[3,9] (3.11)
	$k = 1.85 \cdot 10^{-5} \exp\left(12.88 - \frac{1855.5}{T}\right)$	[3] (3.12)
	Nomenclatura	
(r _{CO})	velocità di reazione	
K	costante di velocità per la reazione di WGS	
K _e	costante d'equilibrio	
K _i	costante di adsorbimento all'equilibrio per la specie i-esima	
p _i	pressione parziale della specie i-esima	
a, b, c, d	ordini di reazione dei componenti CO, H ₂ O, H ₂ e CO ₂	
T(K)	temperature	

3.4 Formulazioni catalitiche

3.4.1 Formulazioni per HTS

Il processo di WGS ad elevata temperatura (HTS) viene condotto ad una temperatura di 350-450 °C e pressione da 1 a 50 atm, utilizzando sistemi catalitici a base di Fe₃O₄/Cr₂O₃. Questi sistemi non sono particolarmente sensibili all'avvelenamento da H₂S, spesso presente nelle correnti provenienti dallo SR di idrocarburi e possono operare ad elevata temperatura e concentrazione di CO in ingresso [2]. La magnetite (Fe₃O₄ o FeO·Fe₂O₃) rappresenta la fase attiva del catalizzatore, mentre il Cr₂O₃ presente messo in piccola percentuale (5-10%) funge da promotore, aumentando sia la stabilità che la dispersione della fase attiva [24,25]. Il cromo entra nel reticolo dell'Fe₃O₄ migliorando la distribuzione del Fe superficiale. La composizione ottimale prevede un contenuto di cromo pari all'8% p/p con un aumento della resistenza al sintering. Superando questa concentrazione limite si osserva una diminuzione dell'attività catalitica [28].

Questi catalizzatori sono solitamente preparati per coprecipitazione di una soluzione acquosa dei precursori con una base, per esempio idrossidi o carbonati alcalini. La sintesi viene condotta a 30-80 °C e ad un pH compreso tra 6 e 9. Il precipitato così ottenuto è successivamente filtrato, lavato ed essiccato sotto i 200 °C per prevenire l'ossidazione dell'Fe₃O₄ a Fe₂O₃ [29]. Durante la fase finale di calcinazione è necessario evitare la formazione di grande quantità di CrO₃ per ossidazione in aria di Cr₂O₃:



Il Cr^{VI}, anche in tracce, costituisce un pericolo per gli operatori e l'ambiente in quanto molto tossico, corrosivo e cancerogeno. Per ovviare a questi problemi, prima dell'avviamento l'Fe₂O₃ viene convertito a Fe₃O₄ e il CrO₃ a Cr₂O₃ per riduzione con H₂ [2]:



Industrialmente la riduzione viene svolta con il normale gas di processo (CO/H₂) ad una temperatura di 400 °C e con elevati rapporti Steam/Dry Gas (S/DG) [25,27]. In questo modo si previene la formazione di Fe metallico che promuoverebbe la metanazione degli ossidi di carbonio, con aumento della temperatura e riduzione della resa in H₂. Dall'analisi di riduzione in programmata di temperatura (H₂-TPR) di un catalizzatore a base di Fe₂O₃/Cr₂O₃ (Fig. 3.7) si evidenziano 4 picchi con massimi a [31]:

- 250°C : riduzione del CrO₃ a Cr₂O₃
- 400°C : riduzione dell'ematite Fe₂O₃ a magnetite Fe₃O₄
- 650°C : riduzione dell'Fe₃O₄ a FeO
- > 700°C : riduzione dell'ossido ferroso FeO a Fe metallico

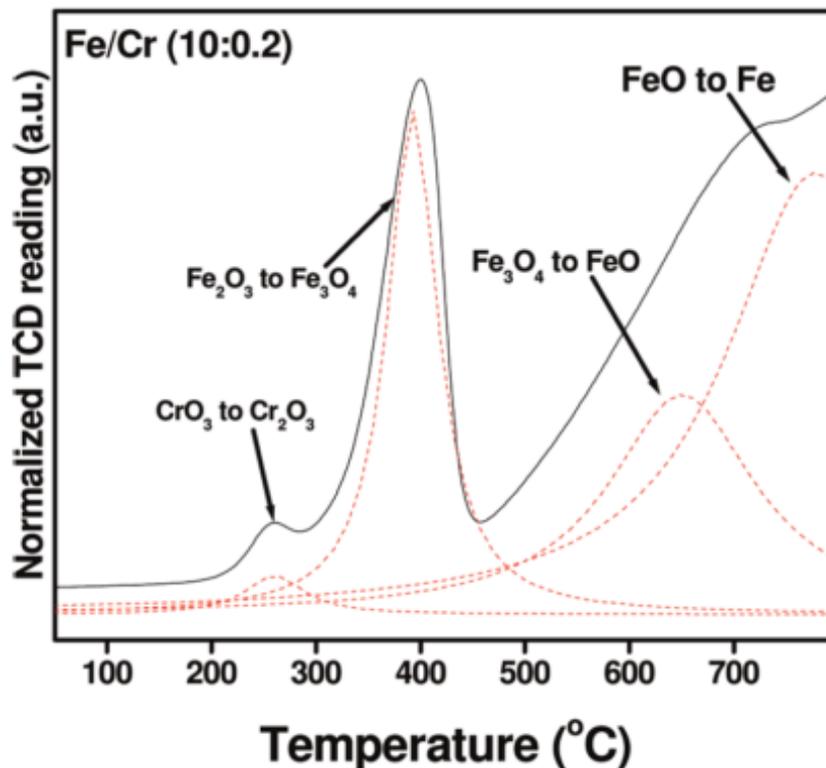


Figura 3.7 Profili H₂-TPR per alcuni catalizzatori Fe₂O₃/Cr₂O₃ [31]

Dopo reazione, i catalizzatori HTS presentano una notevole facilità di ossidazione all'aria con rilascio di molto calore; lo smaltimento del catalizzatore viene quindi effettuato o sotto flusso di azoto e successiva lenta ossidazione con aria oppure riempiendo il reattore con acqua [30].

Per migliorare l'attività e la selettività, al catalizzatore vengono aggiunte anche piccole quantità di Cu. Questa formulazione è stata impiegata industrialmente anche con rapporti S/C molto bassi senza arrivare alla riduzione a Fe metallico garantendo una più ampia flessibilità operativa rispetto alle formulazioni HTS classiche [28,29]. Questa formulazione però favorisce il sintering facendo così diminuire l'area superficiale [32].

La presenza di Cr^{VI}, tossico e difficile da smaltire, all'interno dei catalizzatori HTS ha favorito la ricerca di nuovi sistemi catalitici che utilizza altri ossidi quali La₂O₃, ZrO₂, Al₂O₃, CeO₂ [30–32]. Nello specifico è stato dimostrato come la ceria CeO₂ sia un promotore promettente per l'incremento della riducibilità dei metalli ed all'inibizione della sinterizzazione [24, 29, 33–35]. Lee *et al.* [39] hanno introdotto Ni e Co nei catalizzatori a base di Fe studiandone l'attività in condizioni simili a quelle che si hanno in uscita dal processo di SR del GPL. I catalizzatori contenenti il 20% di Ni hanno mostrato una conversione del CO più elevata di quella dei catalizzatori contenenti Cr [39]. Le prestazioni catalitiche sono influenzate dal metodo di preparazione; il metodo sol-gel si è dimostrato un'ottima via di sintesi per i catalizzatori Fe-Al-Cu, migliore dei processi di precipitazione/impregnazione [37,39]. Il metodo sol-gel, utilizzando agenti di gelificazione quali l'ossido di propilene o l'acido citrico, fornisce un catalizzatore con elevata omogeneità, purezza, area superficiale [43] ed una migliore tolleranza ai solfuri rispetto ai catalizzatori commerciali [44].

3.4.2 Formulazioni LTS

La reazione di WGS a bassa temperatura (LTS) viene condotta a 200-250 °C utilizzando catalizzatori CuO/ZnO/Al₂O₃. Il Cu rappresenta la fase attiva del catalizzatore, mentre l'Al funge da stabilizzante dei cristalliti di Cu oltre che aumentarne l'attività contribuendo alla formazione di precursori di tipo idrotalcitico [45]. Questi sistemi presentano una elevata attività e selettività permettendo di raggiungere la conversione di equilibrio già a bassa temperatura. Per contro sono molto sensibili all'avvelenamento da H₂S e maggiormente soggetti a fenomeni di sintering. Risulta perciò di fondamentale importanza il controllo delle condizioni operative di reazione, cioè di parametri quali il rapporto steam/carbon (S/C), la temperatura, la pressione, il tempo di contatto e la composizione dell'alimentazione gassosa [21,42–44]. La massima conversione del CO, nelle diverse condizioni di reazione, viene raggiunta a 250 °C [46] ed è necessaria una elevata quantità di H₂O per favorire la reazione di WGS [21,41].

L'attività dei catalizzatori LTS dipende dalla dispersione del Cu, cioè dalle dimensioni delle particelle, e dalle loro interazioni col supporto, caratteristiche correlabili al metodo di preparazione [48]. La preparazione del sistema catalitico viene effettuata per precipitazione del precursore da una soluzione di nitrati degli elementi con una soluzione di sodio carbonato a una temperatura di 70 °C e mantenendo un pH =7–9. Dopo lavaggio, i precursori vengono calcinati a 300 °C per 4 ore [19, 44]. I catalizzatori Cu/ZnO-Al₂O₃ ottenuti per co-precipitazione di Cu e Zn, seguita dalla miscelazione con l'Al precipitato in precedenza, presentano una migliore attività catalitica attribuibile all'area superficiale più elevata. È stato dimostrato come l'attività dei catalizzatori preparati per impregnazione di γ -Al₂O₃ con una soluzione dei nitrati di Cu e Zn fosse inferiore a quella dei campioni preparati per co-precipitazione dei tre elementi [49] (Fig. 3.8):

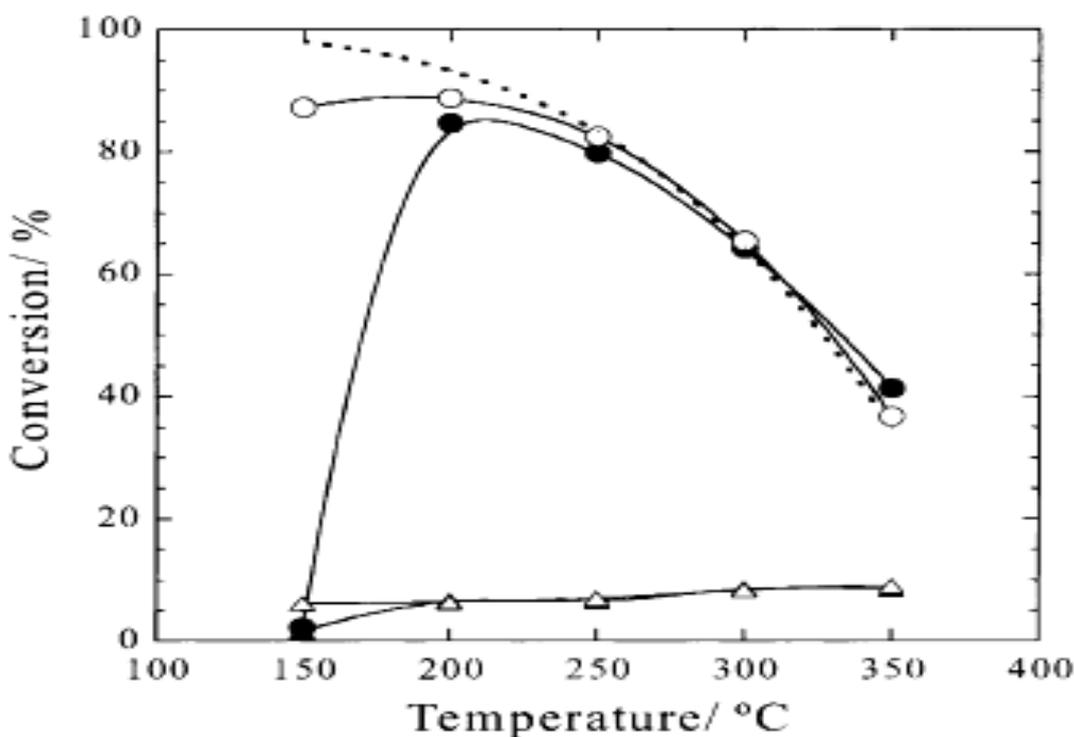


Figura 3.8 Conversione di CO e H₂ per catalizzatori Cu/ZnO/Al₂O₃ preparati per coprecipitazione (○ △) o impregnazione (● ▲) [49]

Altri autori [50] hanno mostrato come spinelli Cu-Mn preparati mediante combustione di urea in un singolo stadio presentino una più elevata attività e stabilità rispetto agli stessi preparati per co-precipitazione. Questo metodo di sintesi, oltre ad essere rapido e poco costoso, non utilizza solventi e porta alla formazione di un materiale omogeneo con una notevole area superficiale e che non necessita di calcinazione. Nella figura 3.9 che segue sono stati messi a confronto i dati di conversione del CO al variare della temperatura per tre sistemi catalitici:

- Cu-Mn preparato per combustione di urea (CB);
- Cu-Mn preparato per co-precipitazione (CP);
- Cu-ZnO-Al₂O₃ catalizzatore commerciale.

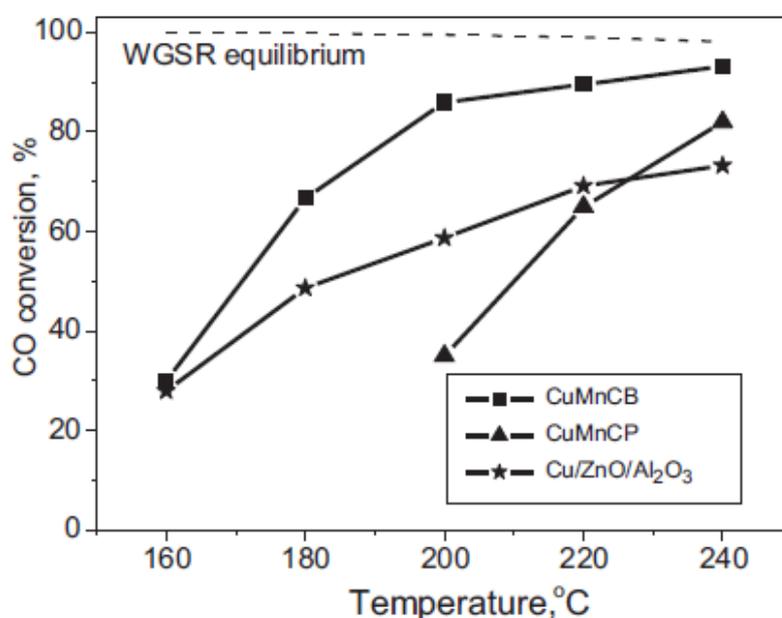


Figura 3.9 Conversione del CO in funzione della T per i 3 differenti catalizzatori [50]

Come si nota dalla figura, il sistema catalitico CuMnCB presenta il valore più elevato di conversione del CO, raggiungendo il valore di equilibrio a 240°C. Il CuMnCP arriva invece a un valore leggermente inferiore (80%), seguito dal catalizzatore commerciale (70%). Le prestazioni catalitiche oltre che dal metodo di preparazione, dipendono fortemente dalla composizione del catalizzatore. Sono state sperimentate varie composizioni Cu/Al₂O₃-MO_x, dove M = Al, Ce, Co, Cr, Fe, Mg, Mn, Sn, Zn, e Zr; M/Al = 1 mostrando come il Cu/Al₂O₃ con l'aggiunta di Zn presenti un'elevata attività a 250 °C. È stato evidenziato come all'aumentare del contenuto di Cu aumenti anche l'attività del catalizzatore, con un contenuto massimo di Cu pari al 30% in peso. Al di

sopra di questo valore si ha una diminuzione della dispersione, con formazione di agglomerati di particelle e conseguente diminuzione dall'attività [46] .

La riduzione dei sistemi LTS viene effettuata con una bassa concentrazione di H₂ in N₂; la reazione infatti è fortemente esotermica ed una concentrazione di H₂ elevata causerebbe un innalzamento rapido della temperatura del letto catalitico, portando a sintering e quindi perdita di area superficiale ed attività [2] :



La riduzione del catalizzatore viene considerata completa quando le concentrazioni di H₂ in entrata ed uscita non si differenziano per più dello 0,5 % in volume per 4 h, con una temperatura di 225-230 °C [Errore. Il segnalibro non è definito.]. Alcuni autori [51], hanno mostrato una correlazione tra il comportamento del catalizzatore nella riduzione e la temperatura di calcinazione. Dai profili H₂-TPR è possibile notare un singolo picco simmetrico nel caso di calcinazioni ad elevata temperatura causato dalla sinterizzazione del CuO. Il profilo H₂-TPR di un catalizzatore Cu/ZnO/Al₂O₃ (Fig. 3.10) mostra la sovrapposizione di due o tre picchi:

- i picchi a 160-170 °C possono essere attribuiti alla riduzione del Cu(II) a Cu(I) e/o del Cu(II) o Cu(I) a Cu(0);
- lo shoulder a più elevata temperatura (230°C) può essere assegnata a specie di Cu interagenti con la fase contenente Al, più difficili da ridurre.

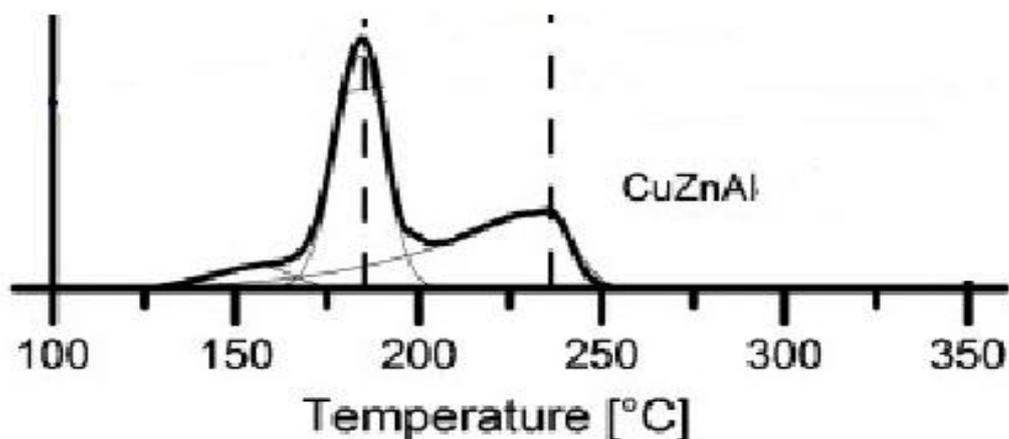


Figura 3.10 Profilo di H₂-TPR (H₂ consumato in funzione della temperatura) di un catalizzatore Cu/ZnO/Al₂O₃ calcinato [51]

I catalizzatori a base di Cu possiedono una buona attività, ma sono molto sensibili all'avvelenamento ed operano in un intervallo di temperatura limitato a causa della tendenza del Cu al sintering. Il drogaggio del catalizzatore con idonei promotori (La, Ce, Zr, ecc) o la variazione del metodo di preparazione possono migliorare le proprietà dei catalizzatori LTS. È stato mostrato come l'attività di catalizzatori Cu/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃ a 250 °C sia meno influenzata dai trattamenti di calcinazione o riduzione a T > 220°C rispetto ai normali catalizzatori Cu/ZnO/Al₂O₃ [52] (Fig. 3.11) :

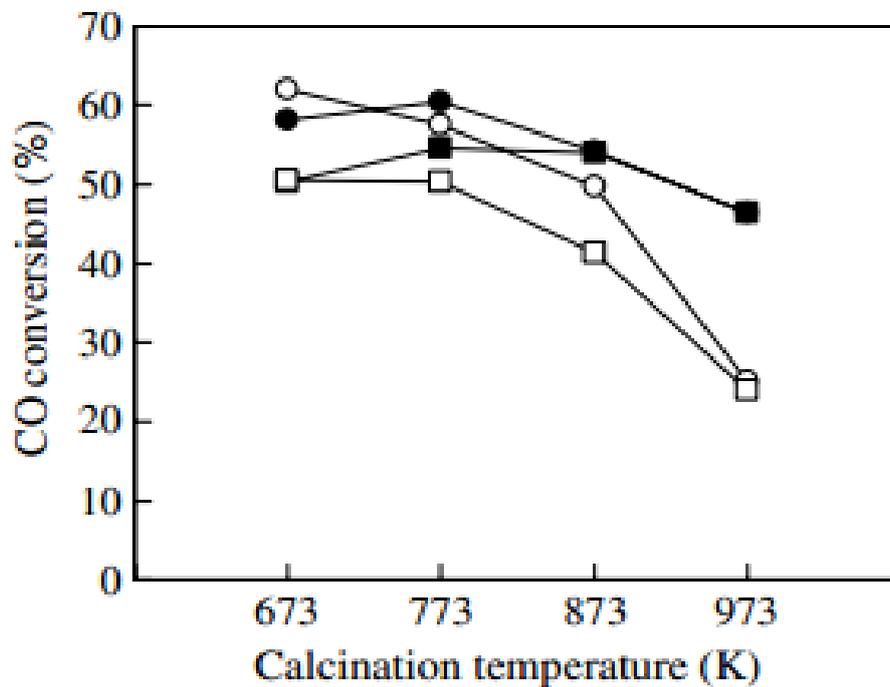


Figura 3.11 Attività nella reazione di WGS dei catalizzatori Cu/ZnO/Al₂O₃ (○,□) e Cu/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃ (■,●) trattati in H₂ a 300 °C (○,●) o a 500 °C (□,■) in funzione della temperatura di calcinazione. Condizioni di reazione: 250 °C, 1.5 atm, alimentazione gassosa = CO 10 vol% ; CO₂ 18 vol% , H₂ 72 vol%, H₂O/CO = 2.7, GHSV (tranne l'acqua) = 36,000 h⁻¹ [52].

È stata inoltre riportato [47] come l'aggiunta dello 0,8% in peso di silice colloidale ai catalizzatori a base di Cu/ZnO accresca significativamente la stabilità nei confronti della reazione di WGS rispetto ai catalizzatori privi di SiO₂ (Fig. 3.12).

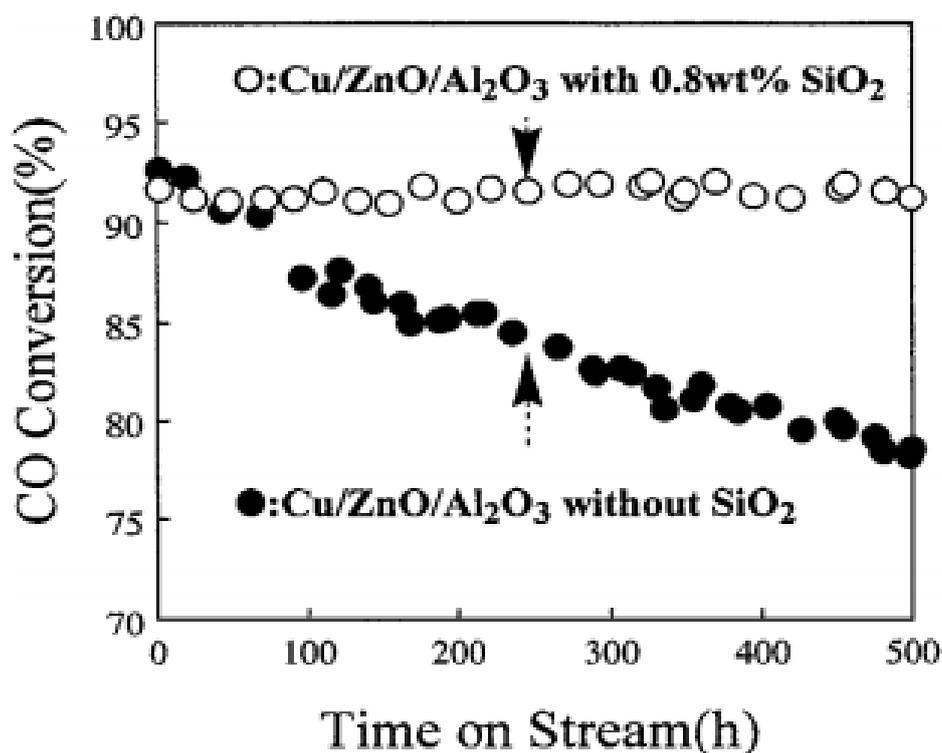


Figura 3.12 Effetto dell'aggiunta di silice ad un catalizzatore Cu/ZnO/Al₂O₃ sulla stabilità a lungo termine nella reazione di WGS. Condizioni di reazione: 11 atm, 205 °C, GHSV(senza l'acqua) 11,250 h⁻¹, vapore/gas = 1.5, CO/CO₂/H₂ = 3/22/75 v/v. (○) catalizzatore Cu/ZnO/Al₂O₃ con lo 0.8 % in peso di silice; (●) catalizzatore Cu/ZnO/Al₂O₃ privo di silice [47]

Recentemente sono stati sviluppati sistemi catalitici a base di Cu/CeO₂ con ottime attività catalitiche nei processi WGS. L'attività del catalizzatore aumenta all'aumentare del contenuto in Cu fino all'8% in peso, valore oltre il quale l'attività non varia significativamente, suggerendo che solo le specie Cu-O-Ce rappresentano i siti attivi, mentre gli atomi di Cu isolati su ceria non sono attivi [50,51]. Altri autori invece [55] hanno riportato che l'80 % del Cu (come rapporto atomico) mostra la migliore attività nella reazione di WGS nell'intervallo di temperatura compreso tra 150 e 360 °C (Fig. 3.13).

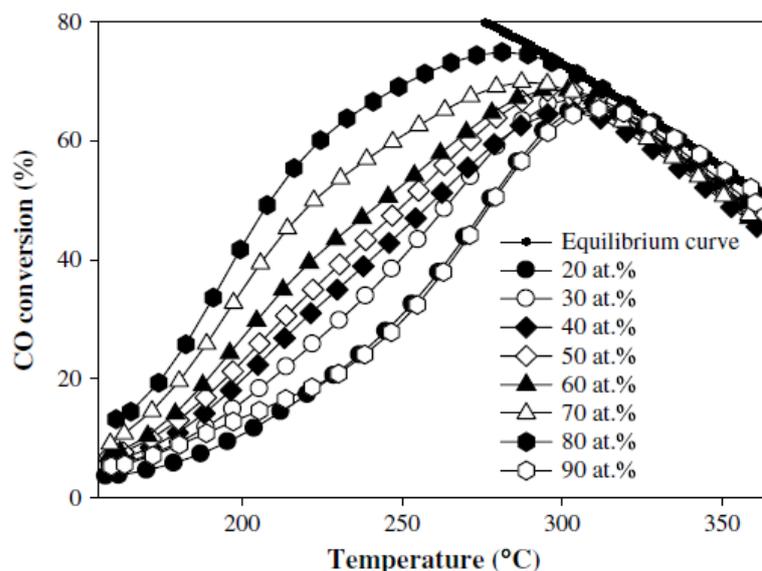


Figura 3.13 Effetto del contenuto di Cu in catalizzatori rame-ceria nella reazione di WGS tra 150-360 °C. Composizione dell'alimentazione gassosa: CO 5 vol %, CO₂ 10 vol %, H₂O 15 vol %, H₂ 40 vol % ed He 30 vol %, flusso totale 50 ml/min [55].

È stato riportato [56] che le prestazioni catalitiche dei catalizzatori Cu/CeO₂ sono influenzate dall'impiego di differenti precipitanti [NH₃·H₂O; (NH₄)₂CO₃ o K₂CO₃] nella preparazione del supporto CeO₂. In particolare, i catalizzatori Cu/CeO₂ preparati utilizzando NH₃·H₂O risultano avere una elevata dispersione del Cu, la migliore stabilità termica e la maggiore conversione del CO. I catalizzatori Cu/CeO₂ preparati per co-precipitazione-gelificazione con urea [CO(NH₂)₂] mostrano un'area superficiale più elevata rispetto ai campioni co-precipitati convenzionalmente, in relazione alla lenta decomposizione dell'urea [33,54]. L'attività dei catalizzatori Cu/CeO₂ nella reazione di WGS è correlata all'entità della riduzione del CeO₂ superficiale ed alle interazioni sinergiche tra CuO e CeO₂ [58].

È stato osservato come l'aggiunta di dopanti a base di terre rare (come ittrio, lantanio, neodimio e samario) nei sistemi Cu/Ce aumenti l'attività per lantanio e neodimio, ma diminuisca per ittrio e samario [59]. Ulteriori studi [36] hanno confermato che l'attività catalitica può essere migliorata con l'aggiunta di La come stabilizzante della struttura o Zr per evitare la formazione di idrossicarbonati di Ce(III) [55,57].

Ultimamente catalizzatori a base di Au hanno ricevuto attenzione per la loro elevata attività nella reazione LTS [58–63]. Le prestazioni e le proprietà finali dei catalizzatori dipendono sia dalle dimensione delle particelle di Au che dalle interazioni metallo-supporto nel catalizzatore, legate al metodo di preparazione [20,40,57,61,64–69].

La tecnica migliore per la preparazione di catalizzatori a base di Au con elevata dispersione è la deposizione-precipitazione [59,61,70], con deposizione di idrossido di Au sul supporto mediante reazione in soluzione tra $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e Na_2CO_3 . Questa tecnica permette di ottenere catalizzatori con una ristretta distribuzione della dimensione delle particelle, con l'Au prevalentemente localizzato sulla superficie del supporto [63].

L'ossido di cerio è un supporto appropriato per catalizzatori a base di metalli nobili. L'Au depositato sulla ceria mostra un'elevata attività nella reazione di WGS, con un'elevata stabilità nel tempo [66]. Per migliorare le prestazioni di un sistema Au/CeO₂ si può drogare il catalizzatore con elementi delle terre rare (Nd, Eu, Sm, Y, La) [40,68,71,72], Zr [57,73], Ga [77], Al [69,75] o Fe [74,76]. Anche l'ossido di Fe è considerato un buon supporto per i catalizzatori contenenti Au, mostrando un'elevata attività a bassa temperatura, grazie alle interazioni tra Au ed il supporto [77,78]. Si osserva però una disattivazione per sinterizzazione dell'ossido di Fe con considerevole diminuzione dell'area superficiale e dell'attività catalitica [55,79]. Alcuni autori [66] hanno studiato il comportamento di tre catalizzatori (Pt/CeO₂, Au/CeO₂ e Au/Fe₂O₃) osservando una disattivazione nei catalizzatori a base di Au nel corso delle prove dovuta all'agglomerazione delle particelle. Il campione contenente Pt ha mostrato una buona stabilità mentre l'attività dei due catalizzatori contenenti Au diminuiva rapidamente, con formazione di particelle di Au con elevate dimensioni dopo reazione (Fig. 3.14) [75]. Nonostante la ceria CeO₂ non sia attiva nella reazione di WGS, i catalizzatori Au/CeO₂ sono inizialmente molto attivi, con valori di attività in alcuni casi superiori a quelli di un catalizzatore commerciale Cu/ZnO/Al₂O₃ [83].

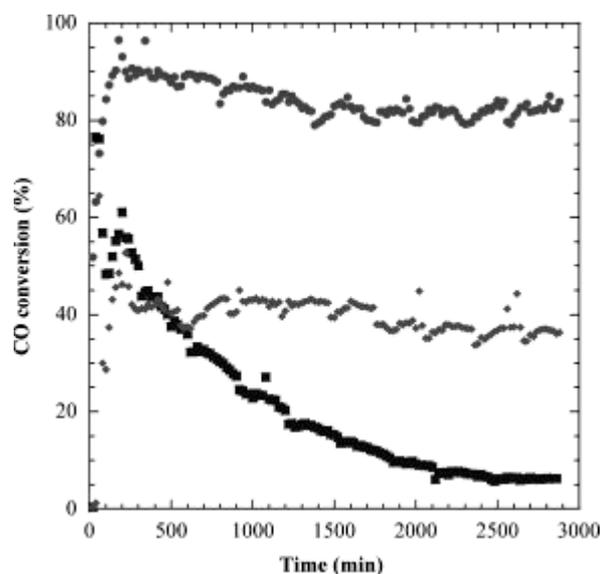


Figura 3.14 Disattivazione dei catalizzatori: Pt/CeO₂ (●) ottenuto per sol-gel, Au/CeO₂ (◆) ottenuto per co-precipitazione e Au/Fe₂O₃ (■) ottenuto per deposizione-precipitazione [103].

3.4.3 Formulazioni MTS

I catalizzatori per la reazione di WGS a media temperatura (MTS) (300-350°C) permettono di operare in un unico reattore con riduzione dei costi operativi e di gestione [84]. Questi sistemi presentano elevate attività, selettività e stabilità nel tempo, superando i limiti e migliorando la stabilità termica dei catalizzatori commerciali. In particolare i catalizzatori Fe-Al-Cu possiedono una buona attività in un ampio intervallo di temperatura [38-41], con la più elevata conversione del CO (97,8 %) a 300 °C. Il Cu risulta essere il sito attivo a bassa temperatura, mentre la magnetite è attiva cataliticamente a temperatura più elevata. A temperatura intermedia il Cu agisce da promotore elettronico in soluzione solida. Si è visto che la presenza di Cu promuova la formazione di γ -Fe₂O₃ (maghemite), modificando le proprietà fisiche e chimiche del catalizzatore [40-42].

Solitamente i sistemi catalitici a base di Cu sono più attivi per la reazione di WGS rispetto a quelli che prevedono l'utilizzo di metalli preziosi; tuttavia sono meno stabili all'ossidazione da parte del gas di processo [54]. L'utilizzo di metalli preziosi come catalizzatori supportati, può risultare vantaggioso quando si deve operare a temperature più elevate per aumentare la velocità di reazione. Hanno inoltre il vantaggio di non essere soggetti a passivazione per esposizione all'aria o a cicli termici [85]. Vengono preparati per impregnazione ed è stato studiato l'effetto della natura della fase metallica

(Pt, Rh, Ru, e Pd) supportata su CeO_2 [84-94], Al_2O_3 [84,85], ZrO_2 [86,90] e TiO_2 [81,82,91,92], permettendo di definire la seguente scala di attività (Fig. 3.15):

$$\text{Pt} > \text{Rh} \approx \text{Ru} > \text{Pd}$$

Le differenze nei risultati ottenuti sono attribuibili alla natura del supporto utilizzato [81,93,94]; la riducibilità del supporto risulta infatti determinante per le prestazioni catalitiche dei sistemi contenenti metalli nobili [85]. In particolare, i catalizzatori a base di Pt mostrano attività significativamente più elevate quando sono supportati su ossidi “riducibili” (TiO_2 , CeO_2 , La_2O_3 e YSZ) piuttosto che su ossidi “non riducibili” (Al_2O_3 , MgO , e SiO_2) [85]. I catalizzatori Pt/ CeO_2 risultano 15 volte più attivi dei catalizzatori Pt/ Al_2O_3 [116]. L’attività dei catalizzatori a base di Pt supportati nella reazione di WGS a singolo stadio decrescono nell’ordine [98]:

$$\text{Pt}/\text{CeO}_2 > \text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Pt}/\text{ZrO}_2 > \text{Pt}/\text{MgO} > \text{Pt}/\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{catalizzatore commerciale}$$

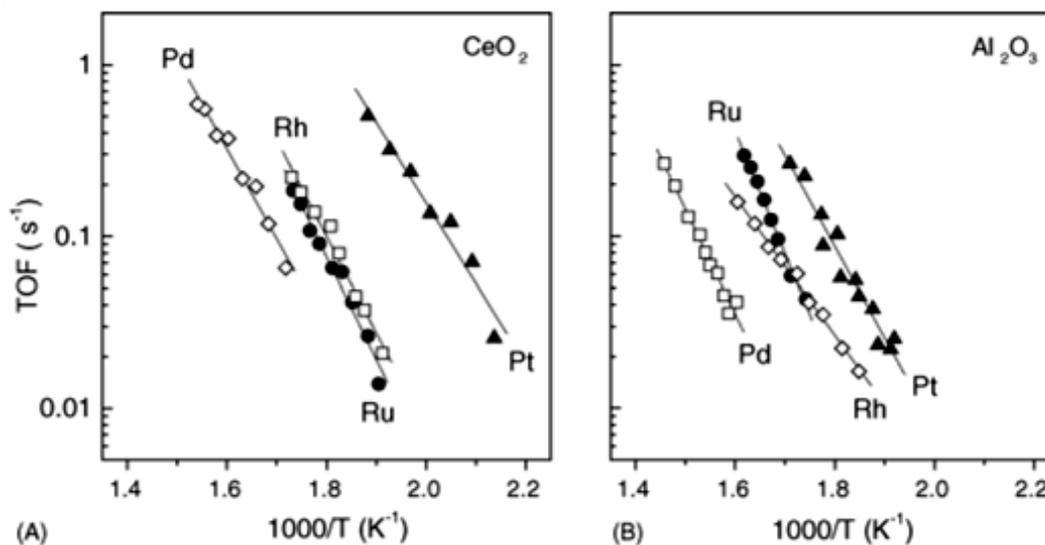


Figura 3.15 Valori di TOF della conversione del CO ottenuti per catalizzatori contenenti Pt, Rh, Ru, e Pd (0.5 % in peso) supportati su (A) CeO_2 e (B) Al_2O_3 [85]

I sistemi formati da metalli nobili su CeO_2 creano difetti superficiali che promuovono la decomposizione degli intermedi di reazione [19], risultando quindi potenziali catalizzatori per la reazione di WGS [83,95]. È stato mostrato che i catalizzatori Pt/ CeO_2 [99] possiedono un’elevata attività in un intervallo di temperatura fra 325 e 400 °C (Fig. 3.16). Tuttavia questi sistemi perdono attività nelle prove con i prodotti del processo di SR, a causa della progressiva e graduale diminuzione dell’area superficiale e dell’occlusione dei pori del supporto da parte delle particelle di Pt. Johnson Matthey ha

sviluppato una formulazione catalitica (JM8) contenente Pt non piroforico, con una migliore stabilità ed un'attività di metanazione nulla tra 200 e 500 °C [52,97].

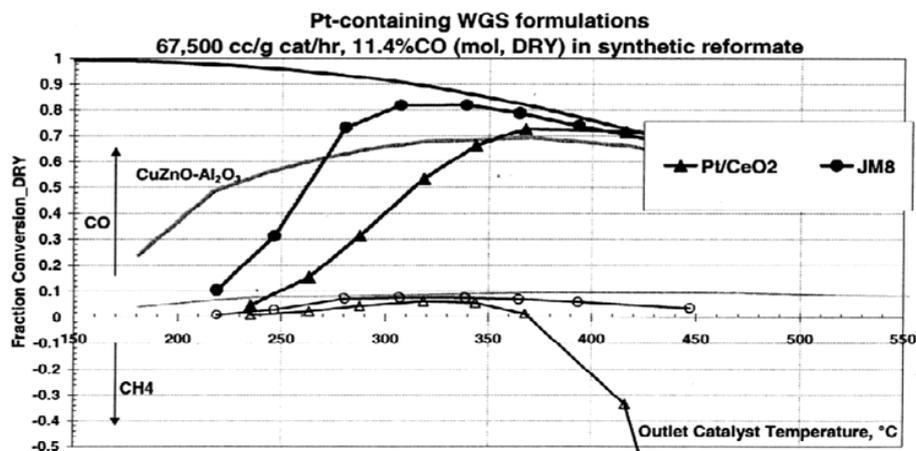


Figura 3.16 Prestazioni di un catalizzatore Johnson Matthey contenente Pt (JM8) nella reazione di WGS confrontate con quelle di un catalizzatore Pt/CeO₂ con lo stesso contenuto di Pt.

La presenza di ioni Pt all'interno della struttura di CeO₂ in soluzione solida, porta ad un'elevata attività [84,98,99]. Ioni Pt e Au in catalizzatori a base di CeO₂ dopata con 10-20 % di La raggiungono elevati livelli di conversione del CO nella reazione di WGS alle temperature intermedie [98,99]. Questi catalizzatori si disattivano per formazione di carbonati superficiali, dovuti all'interazione degli ioni La³⁺ con la CO₂. Per evitare questo basta aggiungere Ti, con formazione di una soluzione solida attiva e non soggetta a disattivazione, in quanto gli ioni Ti⁴⁺, essendo fortemente acidi, evitano la formazione di carbonati [103].

Nano-particelle di Pt stabilizzano la CeO₂, riducendo la sinterizzazione e la diminuzione dell'area superficiale [101,102]. È stato sviluppato un metodo [103,104] per sintetizzare nano-supporti di CeO₂ basato su una precipitazione del carbonato di Ce; questo catalizzatore presenta un'elevata dispersione del Pt (79.3 %) [108]. In seguito è stato mostrato come i catalizzatori a base di Pt manifestino una più elevata conversione del CO rispetto agli altri metalli analogamente supportati su CeO₂ [81-83]. Pertanto, i catalizzatori con nano-particelle di Pt su CeO₂ possono essere considerati come candidati promettenti per la reazione MTS.

L'aggiunta di una piccola quantità di Na (circa il 2% in peso) accresce l'attività dei catalizzatori con nano-particelle di Pt su CeO₂ nella reazione di WGS. La Tabella 3.3 mostra come l'aggiunta di Na riduca le dimensioni dei cristalliti di Pt da 3.0 a 2.2 nm,

incrementandone la dispersione dal 37.6 al 51.7%. Inoltre, piccoli quantitativi di silice (5–10 % in peso) migliorano fortemente le prestazioni catalitiche [61].

Tabella 3.3. Caratteristiche dei catalizzatori Pt-Na/CeO₂ e Pt/CeO₂ [109]

Catalyst	S.A. ^a (m ² /g)	Dispersion ^b (%)	Pt S.A. ^b (m ² /g)	Pt Size ^b (nm)
1Pt-2Na/CeO ₂	109	51.7	1.28	2.2
1Pt/CeO ₂	104	37.6	0.92	3.0

^aEstimated from N₂ adsorption at -196 °C. ^bEstimated from CO-chemisorption at 50 °C

Piccoli quantitativi di Fe (1% in peso) nei catalizzatori Pd/CeO₂ aumentano significativamente la cinetica della reazione di WGS. Sono stati studiati sistemi Fe-Pt e Fe supportato su CeO₂ (Ce_{0.65}Fe_{0.33}Pt_{0.02}O_{2-b} e Ce_{0.67}Fe_{0.33}O_{2-b}) ottenuti mediante sono-chimica a bassa temperatura (Fig. 3.17) [101]; si osserva la completa conversione del CO a 285 °C per i catalizzatori contenenti Pt, mentre quelli contenenti solo Fe raggiungono la conversione totale ad elevata temperatura. Non sono stati rilevati sottoprodotti come CH₃OH, HCHO e CH₄. In conclusione, aggiungendo Fe alla CeO₂ (Ce_{0.67}Fe_{0.33}O_{2-b}) si ottengono buoni risultati, anche se è necessaria l'aggiunta di Pt per aumentare l'attività nell'MTS.

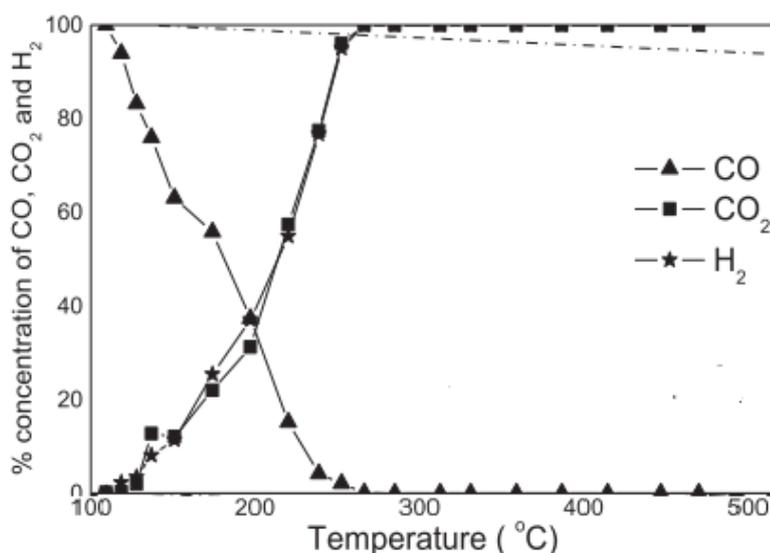


Figura 3.17 Concentrazioni % di CO, CO₂ e H₂ nella reazione di WGS (composizione gassosa: 2 cm³/min CO e 30 cm³/min H₂O, bilanciati con N₂ per ottenere un flusso totale di 130 cm³/min) su Ce_{0.65}Fe_{0.33}Pt_{0.02}O₂₋₆ [101].

Catalizzatori a base di Ni-Al ($N_{0.66}A_{0.33}$), ottenuti da precursori tipo idrotalcite, risultano più attivi dei catalizzatori a base di Cu (Fig. 3.18), anche se questi sistemi presentano una bassa selettività nella reazione di WGS, che può essere incrementata con l'aggiunta di una piccola quantità di Zn [110]. Il catalizzatore migliore risulta essere il $Ni_{0.44}Zn_{0.22}Al_{0.3}$, con la più elevata attività nell'intervallo 250-350 °C, senza produzione di CH_4 .

In precedenza sono stati studiati sviluppati catalizzatori a base di Cu supportati su silice (Cu/SiO_2), evidenziando un'elevata attività nella reazione di WGS per attivazione della dissociazione dell'acqua [80,107,108]. Vengono preparati per decomposizione termica del precursore supportato su silice [112], per impregnazione [113] o per Atomic Layer Epitaxy (ALE) [111]. In particolare, l'epitassia a strato atomico (ALE) permette la deposizione di sottili strati di materiale cristallino, con spessori dell'ordine del singolo strato atomico [114] e viene utilizzata per la preparazione di catalizzatori su scala nanometrica. È stato visto come catalizzatori Cu/SiO_2 , preparati mediante ALE, abbiano un'attività nella reazione di WGS più elevata rispetto ai catalizzatori impregnati ($IM-Cu/SiO_2$) [10] (Fig. 3.18). I catalizzatori bimetallici supportati su SiO_2 ($Cu-Ni/SiO_2$ o $Zn-Ni/SiO_2$), preparati per decomposizione termica, mostrano un'area superficiale più elevata di quelli ottenuti con supporti differenti ed una migliore attività rispetto a quelli preparati per impregnazione o co-precipitazione [80,107].

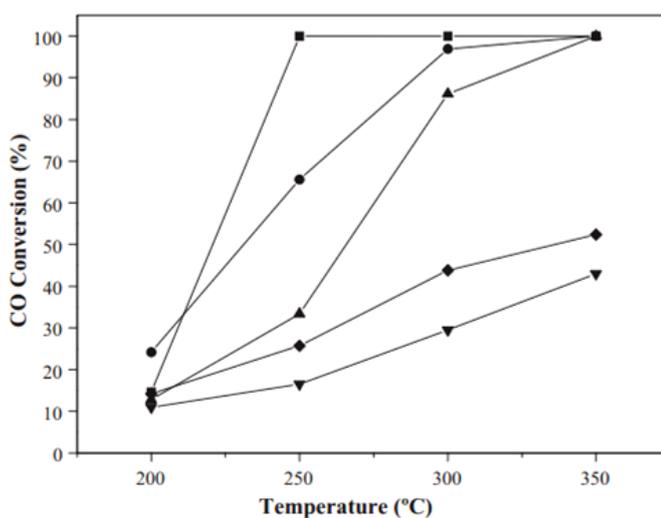


Figura 3.18 Conversione del CO per catalizzatori contenenti Ni-Cu in funzione della temperatura di reazione: $N_{0.66}A_{0.33}$ (■); $N_{0.44}Zn_{0.22}A_{0.33}$ (●); $N_{0.33}Zn_{0.33}A_{0.33}T$ (▲); $C_{0.44}Zn_{0.22}A_{0.33}$ (▼); $C_{0.33}Zn_{0.33}A_{0.33}$ (◆) [115].

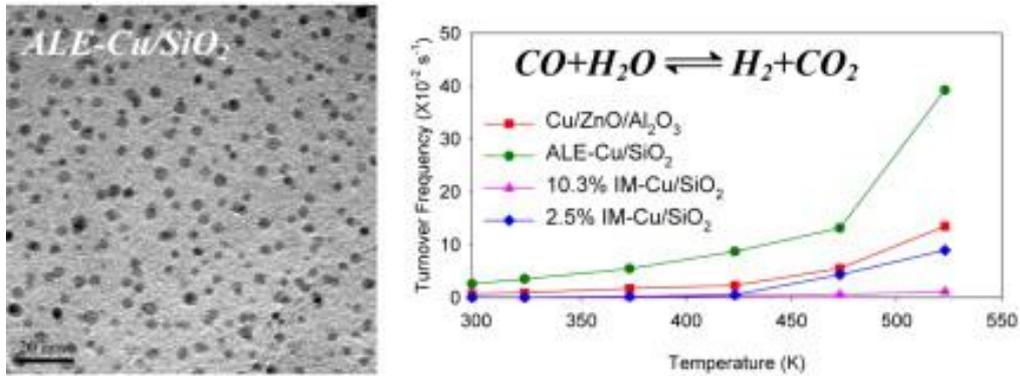


Figura 3.19 Immagine TEM del catalizzatore ALE-Cu/SiO₂ e valori di Turnover Frequency (TOF) in funzione della temperatura per ALE-Cu/SiO₂; 20% Cu/ZnO/Al₂O₃; 10.3% IM-Cu/SiO₂ e 2.5% IM-Cu/SiO₂ [111].

3.5 Disattivazione ed avvelenamento

Durante la reazione il catalizzatore è soggetto ad un processo di disattivazione, con una diminuzione iniziale dell'attività, attribuibile sia alla crescita che alla agglomerazione delle particelle più piccole. Nei catalizzatori Fe/Cr, la causa principale della disattivazione è il sintering, con diminuzione dell'area superficiale e della porosità ed un aumento della dimensione delle particelle [116]. In generale, i sistemi a base di Cu sono più sensibili degli altri catalizzatori sia alla disattivazione per sinterizzazione che all'avvelenamento [2].

I catalizzatori HTS solitamente non soffrono di problemi di avvelenamento o formazione di coke; tuttavia, la significativa quantità di H₂S e COS presenti nell'alimentazione gassosa (specialmente negli impianti alimentati con carbone) potrebbe comunque convertire gli ossidi di Fe a solfuro di Fe, causando il blocco dei siti attivi [2]:



Se l'alimentazione gassosa contiene tracce di idrocarburi insaturi e ossidi di azoto si può avere l'ostruzione dei pori del catalizzatore, bloccando l'accesso ai siti attivi. Questi problemi possono essere eliminati installando, a monte del reattore, un letto di guardia contenente un catalizzatore HTS in grado di rimuovere le tracce di inquinanti. Il catalizzatore del letto di guardia può essere rigenerato mediante un trattamento a 450 °C con vapore contenente 1-2 % in volume di O₂ [2].

I catalizzatori a base di Cu sono più sensibili ai fenomeni di sintering e di avvelenamento da H₂S. Anche piccole tracce di S devono essere rimosse dall'alimentazione a causa della grande affinità tra H₂S e Cu, che porta alla formazione di Cu₂S. In testa al letto catalitico, può essere posizionato dello ZnO (letto di guardia), che formando ZnS, più stabile del solfuro di Cu, evita l'avvelenamento di quest'ultimo [2]:



I cloruri sono potenti veleni, abbassando irreversibilmente l'attività dei catalizzatori LTS. Sia Zn che Cu possono reagire con l'HCl formando cloruri con elevata mobilità superficiale, portando alla diminuzione dell'attività catalitica. In aggiunta, la formazione di cloruri abbassa il punto di fusione del catalizzatore, con conseguente perdita della stabilità termica e possibilità di sintering durante la reazione [2].

La presenza di silice è un problema rilevante per i catalizzatori LTS, in quanto può depositarsi sulla superficie ed all'interno dei pori dei pellets, dove reagisce formando zinco silicato. Questo riduce la quantità di ZnO libero disponibile in testa al letto, utilizzata per adsorbire i veleni, quali solfuri e cloruri, con una più rapida disattivazione del letto catalitico [2]. Anche As e P, provenienti rispettivamente dai sistemi per la rimozione di CO₂ e dall'alimentazione dell'H₂O di caldaia, agiscono come veleni dei catalizzatori a base di Cu, ma sono difficilmente presenti nei gas di processo [2].

3.6 Bibliografia

- [1] A. L. Ahmad, A. R. Sunarti, K. T. Lee, and W. J. N. Fernando, “CO₂ removal using membrane gas absorption” *Int. J. Greenh. Gas Control*, **4** (3) (2010).
- [2] M. V. Twigg, *Catalyst Handbook*, Wolfe, London (UK) 1996.
- [3] J.M.Moe, *Chem.Eng.Prog.* **58** (1962) 33.
- [4] C. Chinchén, P. J. Denny, J. R. Jennings, *Appl. Catal.* **198** (2001).
- [5] P. de Molliens, In : *Technique de l’Ingénieur, Traité Génie des Procédés*, **J4080** (1993) 1.
- [6] “<http://www.slideshare.net/DelftOpenEr/set3031-sustainable-hydrogen-and-electrical-energy-storage-hydrogenlecture1>”.
- [7] M. L. Fontaine, T. A. Peters, M. T. P. McCann, I. Kumakiri, R. Bredesen, “CO₂ removal at high temperature ” *Energy Procedia*, **37** (2013).
- [8] C. Han, D.P. Harrison, *Chem. En. Sci.* **49** (1994) 5875.
- [9] A.V. Cugini, K.S. Rothenberger, A model of high temperature, high pressure, water gas shift tubular membrane reactor, 15236-0940.
- [10] W. A. de J. T. Van Herwijnen, *J. Catal.* **63** (1980) 24.
- [11] A. Brunetti, G. Barbieri, E. Drioli, “Upgrading of a syngas mixture for pure hydrogen production in a Pd-Ag membrane reactor” *Chem. Eng. Sci.* **64** (2009) 3448–3454.
- [12] M. Campbell, J. Nakamura, *J. Catal.* **158** (1996) 170.
- [13] T. Shido, A. Yamaguchi, K. Asakura, Y. Iwasawa, *J. Mol. Catal.* **16** (2000) 67.
- [14] T. Shido, Y. Iwasawa, *J. Catal.* **129** (1991) 343.
- [15] A. Gokhale, A. Dumesic, *J. Am. Chem.* **130** (2008) 1402.
- [16] T. Shido, Y. Iwasawa, *J. Catal.* **136** (1992) 493.
- [17] N.A. Koryabkina, A.A. Phatak, W.F. Ruettinger, R.H. Farrauto, F.H. Rebeiro, *J. Catal.* **217** (2003) 233.
- [18] R.J. Madon, D. Braden, S. Kandoi, P. Nagel, M. Mavrikakis, J. A. Dumesic, *J. Catal.* **281** (2011) 1.
- [19] Q. Tang, Z. Chen, X. He, “A Theoretical Study of the Water Gas Shift Reaction Mechanism on Cu(111) Model System,” *Surf. Sci.* **603** (2009) 2138.
- [20] T. Shishido, M. Yamamoto, D. Li, Y. Tian, H. Morioka, M. Honda, T. Sano, K. Takehira, *Appl. Catal.* **A303** (2006) 62.

- [21] C. Rhodes, G.J. Hutchings, A.M. Ward, *Catal. Today* **23** (1995) 43.
- [22] L. Ginés, N. Amadeo, M. Laborde, R. Apesteguía, “Activity and structure-sensitivity of the water-gas shift reaction over CuZnAl mixed oxide catalysts” *Appl. Catal. A Gen.* **131** (1995) 283–296.
- [23] K. Gamboa-Rosales, J. Ayastuy, M. González-Marcos, and M. Gutiérrez-Ortiz, *Int. J. Hydrogen Energy* **37** (2012) 7005–7016.
- [24] Y. Choi, H.G. Stenger, *J. Power Sources* **124** (2003) 432.
- [25] D.S. Newsome, *Catal. Rev.* **21** (1980) 275.
- [26] E. Fiolitakis, H. Hofmann, *J. Catal.* **80** (1983) 328.
- [27] C. Martos, J. Dufour, A. Ruiz, *Int. J. Hydr. En.* **34** (2009) 4475.
- [28] M.A. Edwards, D.M. Whittle, C. Rhodes, A.M. Ward, D. Rohan, M.D. Shannon, *Phys. Chem.* **4** (2002), 3902
- [29] A.M. Ward, S.A. Axon, P.J. Murray, WO Patent 03,022,427 (2003) to Johnson Matthey.
- [30] M.S. Batista, E.M. Assaf, J.M. Assaf, E.A. Ticianelli, *Int. J. Hydr. En.* **31** (2006) 1204.
- [31] G. Reddy, K. Gunasekara, P. Boolchand, *J. Phys. Chem.* **C115** (2011) 920.
- [32] K. Babita, S. Sridhar, K.V. Raghavan, *Int. J. Hydr. En.* **36** (2011) 6671.
- [33] E.B. Quadro, M. de L.R. Dias, A.M.M. Amorim, M. do C. Rangel, *J. Braz. Chem. Soc.* **10** (1999) 51.
- [34] J. Tsagaroyannis, K.-J. Haralambous, Z. Loizos, G. Petroutsos, N. Spyrellis, *Mat. Lett.* **28** (1996) 393.
- [35] G.C. de Araújo, M. do Carmo Rangel, *Catal. Today* **62** (2000) 201.
- [36] Y. Li, Q. Fu, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Appl. Catal.* **27** (2000) 179–191.
- [37] X. Wang, R.J. Gorte, J.P. Wagner, *J. Catal.* **212** (2002) 225.
- [38] Y. Wang, S. Liang, A. Cao, R.L. Thompson, G. Veser, *Appl. Catal.* **B99** (2010) 89.
- [39] J.Y. Lee, D.-W. Lee, Y.-K. Hong, K.-Y. Lee, *Int. J. Hydr. En.* **36** (2011) 8173.
- [40] S. Natesakhawat, X. Wang, L. Zhang, U.S. Ozkan, *J. Mol. Catal. A:Chemical* **260** (2006) 82.
- [41] L. Zhang, X. Wang, J.-M.M. Millet, P.H. Matter, U.S. Ozkan, *Appl. Catal.* **A351** (2008) 1.
- [42] L. Zhang, J.M. Millet, U.S. Ozkan, *Appl. Catal.* **A357** (2009) 66.

- [43] P. Gawade, B. Mirkelamoglu, B. Tan, U.S. Ozkan, *J. Mol. Catal. A:Chemical* **321** (2010) 61.
- [44] P. Gawade, B. Mirkelamoglu, B. Tan, L. Zhang, U. Ozkan, In: Conf. Proc. 09AIChE, Tennessee (USA), 2009.
- [45] R.T. Figueiredo, A.L.D. Ramos, H.M.C. de Andrade, J.L.G. Fierro, *Catal. Today* 107–108 (2005) 671.
- [46] K. Sekizawa, S.-I. Yano, K. Eguchi, H. Arai, *Appl. Catal.* **A169** (1998) 291.
- [47] T. Utaka, T. Takeguchi, R. Kikuchi, K. Eguchi, *Appl. Catal.* **A246** (2003) 117.
- [48] T. Shishido, S. Nishimura, Y. Yoshinaga, K. Ebitani, K. Teramura, *Catal. Comm.* **10** (2009) 1057.
- [49] Y. Tanaka, T. Utaka, R. Kikuchi, K. Sasaki, K. Eguchi, *Appl. Catal.* **A238** (2002) 11.
- [50] T. Tabakova, *Appl. Catal.* **451** (2013) 184–191.
- [51] G. Fierro, M.L. Jacono, M. Invers, P. Porta, F. Cioci, R. Lavecchia, *Appl. Catal.* **137** (1996) 327.
- [52] M. Saito, K. Murata, *Catal. Surv. Asia* **8** (2004) 285.
- [53] R. Si, J. Raitano, N. Yi, L. Zhang, S.-W. Chan, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Catal. Today* **180** (2012) 68.
- [54] T. Shishido, M. Yamamoto, I. Atake, D. Li, Y. Tian, H. Morioka, M. Honda, T. Sano, K. Takehira, *J. Mol. Catal. A:Chemical* **253** (2006) 270.
- [55] P.V.D.S. Gunawardana, H.C. Lee, D.H. Kim, *Int. J. Hydr. En.* **34** (2009) 1336.
- [56] L. Li *Int. J. Hydrogen Energy* **36** (2011) 8839–8849.
- [57] D. Mendes, H. Garcia, V.B. Silva, L.M. Madeira, *Ind. Eng. Chem. Res.* **48** (2009) 430.
- [58] P. Djinović, J. Batista, A. Pintar, *Appl. Catal.* **A347** (2008) 23.
- [59] Y. She, Q. Zheng, L. Li, Y. Zhan, C. Chen, Y. Zheng Y, *Int. J. of Hydr. En.* **34(21)** (2009) 8929
- [60] L. Kundakovic, M. Flytzani-Stephanopoulos, *J. Catal.* **179** (1998) 203.
- [61] K.-R. Hwang, J.-S. Park, S.-K. Ihm, *Int. J. Hydr. En.* **36** (2011) 9685.
- [62] T. Tabakova, V. Idakiev, D. Andreeva, I. Mitov, *Appl. Catal.* **A202** (2000) 91.
- [63] A. Andreev, D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, “Low-Temperature Water – Gas Shift Reaction over Au / F -Fe₂O₃” **355**,(1996) 354–355.
- [64] D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, A. Andreev, R. Giovanoli, *Appl. Catal.* **A134** (1996) 275.

- [65] D. Andreeva, T. Tabakova, V. Idakiev, P. Christov, R. Giovanoli, *Appl. Catal.* **A169** (1998) 9.
- [66] D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, L. Ilieva, P. Falaras, A. Bourlinos, A. Travlos, *Catal. Today* **72** (2002) 51.
- [67] M. Haruta, M. Daté, *Appl. Catal.* **A222** (2001) 427.
- [68] N.A. Hodge, C.J. Kiely, R. Whyman, M.R.H. Siddiqui, G.J. Hutchings, Q.A. Pankhurst, F.E. Wagner, R.R. Rajaram, S.E. Golunski, *Catal. Today* **72** (2002) 133.
- [69] M. Haruta, *Catal. Today* **36** (1997) 153.
- [70] R. Pilasombat, *Catal. Today* **180** (2012) 131–138.
- [71] D. Andreeva, I. Ivanov, L. Ilieva, M.V. Abrashev, R. Zanella, J.W. Sobczak, W. Lisowski, M. Kantcheva, G. Avdeev, K. Petrov, *Appl. Catal.* **A357** (2009) 159.
- [72] B.S. Çağlayan, A.E. Aksoylu, *Catal. Comm.* **12** (2011) 1206.
- [73] D. Andreeva, M. Kantcheva, I. Ivanov, L. Ilieva, J.W. Sobczak, W. Lisowski, *Catal. Today* **158** (2010) 69.
- [74] M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M.J. Genet, B. Delmon, *J. Catal.* **144** (1993) 175.
- [75] A. Luengnaruemitchai, S. Osuwan, E. Gulari, *Catal. Comm.* **4** (2003) 215.
- [76] S. Yang, Y. Zhan, C. Chen, Y. Cao, X. Lin, Q. Zheng, C. Xuebao, *Chinese J. Catal.* **30** (2009) 666.
- [77] J. Vecchiotti, S. Collins, J. Delgado, M. Małecka, E. del Rio, X. Chen, S. Bernal, A. Bonivardi, *Topics. Catal.* **54** (2011) 201.
- [78] V. Idakiev, T. Tabakova, K. Tenchev, *J. Porous Mater.* **19** (2012) 15.
- [79] H. Gunes, R. Yildirim, *Int. J. Chem. React. Eng.* **8**(1) (2010) 1542.
- [80] Q. Yu, Y. Dong, P. Liao, M. Jin, T. He, H. Suo, *J. Fuel Chem. Techn.* **38** (2010) 223.
- [81] T. Tabakova, M. Manzoli, D. Paneva, F. Boccuzzi, V. Idakiev, I. Mitov, *Appl. Catal.* **B101** (2011) 266.
- [82] T. Tabakova, G. Avgouropoulos, J. Papavasiliou, M. Manzoli, F. Boccuzzi, K. Tenchev, F. Vindigni, T. Ioannides, *Appl. Catal.* **B101** (2011) 256.
- [83] C.H. Kim, L.T. Thompson, *J. Catal.* **230** (2005) 66.
- [84] S. Ratan, C.F. Vales, *Hydr. Proc.* **81** (2002) 57.

- [85] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, *Catal. Today* **112** (2006) 49.
- [86] S. Hilaire, X. Wang, T. Luo, R.J. Gorte, J. Wagner, *Appl. Catal.* **A258** (2004) 271.
- [87] C. Wheeler, A. Jhalani, E.J. Klein, S. Tummala, L.D. Schmidt, *J. Catal.* **223** (2004) 191.
- [88] G. Kolb, H. Pennemann, R. Zapf, *Catal. Today* **110** (2005) 121.
- [89] S. Sharma, P.A. Deshpande, M.S. Hegde, G. Madras, *Ind. Eng. Chem. Res.* **48** (2009) 6535.
- [90] L. Sungkwang, B. Joongmyeon, K. Kihyun., *Int. J. Hydr. En.* **34** (2009) 870.
- [91] A.L. Brenno, G. Camilla, S. Stefania, *Int. J. Hydr. En.* **36** (2011) 7750.
- [92] J. Kugai, J.T. Miller, N. Guo, C. Song, *Appl. Catal.* **B105** (2011) 306.
- [93] C. Mei, Y. Yeung, S.C. Tsang, *J. Phys. Chem.* **C44** (2009) 6074.
- [94] A. Budiman, *Appl. Catal.* **462** (2013) 220–226.
- [95] V. Subramanian, *Catal. Letters* **142** (2012) 1075–1081.
- [96] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, *J. Catal.* **267** (2009) 57.
- [97] S.C. Ammal, A. Heyden, In : *Conf. Proc. 09AIChE*, Tennessee (USA), 2009.
- [98] H.-Seog Roh, D.-Woon Jeong, K.-Sun Kim, I.-Hwan Eum, K. Young, *Catal. Lett.* **141** (2011) 95.
- [99] K. Nishida, *Appl. Clay Sci.* **44** (2009) 211–217.
- [100] R.J. Gorte, S. Zhao, *Catal. Today* **104** (2005) 18.
- [101] N. Mahadevaiah, P. Singh, B.D. Mukri, S.K. Parida, M.S. Hegde, *Appl. Catal.* **B108–109** (2011) 117.
- [102] L. Mendelovici, M. Steinberg, *J. Catal.* **96** (1985) 285.
- [103] M. Qi, “Synthesis, characterization and swelling behavior investigation of hydrogel based on AAm and AA using CdS nanorods as photocatalyst initiator under different irradiations.”
- [104] S. Roy, M.S. Hegde, S. Sharma, N.P. Lalla, A. Marimuthu, G. Madras, *Appl. Catal.* **B84** (2008) 341.
- [105] P. Bera, K.C. Patil, V. Jayaram, G.N. Subbanna, M.S. Hegde, *J. Catal.* **196** (2000) 293.
- [106] X. Wang, R.J. Gorte, *Appl. Catal.* **A247** (2003) 157.
- [107] C.J. Shih, Y.J. Chen, M.H. Hon, *Mat. Chem. Phys.* **121** (2010) 99.
- [108] H.-Seog Roh, H.S. Potdar, D.-Woon Jeong, K.-Sun Kim, J.-Oh Shim, W.-Jun Jang, *Catal. Today* **185** (2012) 113
- [109] P. Panagiotopoulou, *J. Catal.* **225** (2004) 327.

- [110] E.M. Fuentes, A. da Costa Faro Jr, T. de Freitas Silva, J.M. Assaf, M. do C. Rangel, *Catal. Today* **171** (2011) 290.
- [111] C.-S. Chen, J.-H. Lin, T.-W. Lai, B.-H. Li, *J. Catal.* **263** (2009) 155.
- [112] A.R.S. Rad, M.B. Khoshgouei, S. Rezvani, A.R. Rezvani, *Fuel Proc. Techn.* **96** (2012) 9.
- [113] C.-S. Chen, J.-H. Lin, T.-W. Lai, *Chem. Comm.* **40** (2008) 4983.
- [114] B.S. Lim, A. Rahtu, R.G. Gordon, *Nat. Mater.* **2** (2003) 749.
- [115] A. F. Ghenciu, *Mater. Sci.* **6** (2002) 389.
- [116] R.L. Keiski, T. Salmi, *Appl. Catal.* **A87** (1992) 185.

4. Parte sperimentale

4.1 Sintesi dei catalizzatori

I catalizzatori utilizzati, sono stati preparati per calcinazione di precursori idrotalcitici (Ht). Si tratta di sistemi catalitici contenenti zinco, alluminio, rame e gallio con un contenuto di Cu pari al 4% in peso, un rapporto molare M^{2+}/M^{3+} pari a 1 ed un rapporto molare Al/Ga variabile (Tabella 4.1). I catalizzatori sono indicati con la sigla ZAC041cGaX dove: ZAC = Zn/Al/Cu, 04 = Cu % (p/p), 1 = rapporto molare M^{2+}/M^{3+} , c = carbonati, X = rapporto molare Al/Ga.

Tabella 4.1 Composizione dei catalizzatori investigati

Sigla	Composizione	Concentrazione (% p/p)	Rapporto Ga/Cu
ZAC041c	Zn	45,3	0,0
	Al	20,4	
	Cu	4,0	
	Ga	0,0	
ZAC041cGa200	Zn	45,2	0,1
	Al	20,3	
	Cu	4,0	
	Ga	0,3	
ZAC041cGa50	Zn	45,0	0,3
	Al	19,9	
	Cu	4,0	
	Ga	1,0	
ZAC041cGa28	Zn	44,8	0,5
	Al	19,5	
	Cu	4,0	
	Ga	1,8	
ZAC041cGa20	Zn	44,6	0,6
	Al	19,1	
	Cu	4,0	
	Ga	2,4	
ZAC041cGa14	Zn	44,3	0,9
	Al	18,6	
	Cu	4,0	
	Ga	3,4	
ZAC041cGa11	Zn	44,0	1,1
	Al	18,2	
	Cu	4,0	
	Ga	4,25	
ZGaC	Zn	33,4	9,9
	Al	0,0	
	Cu	4,0	
	Ga	39,7	
ZAGa	Zn	45,5	//
	Al	20,3	
	Cu	0,0	
	Ga	4,0	

Per identificare le fasi coinvolte nella reazione sono stati preparati, sempre a partire da precursori idrotalcitici, due catalizzatori senza alluminio (ZGaC) o rame (ZAGa); mentre, tramite tecnica Sol-Gel, sono stati sintetizzati due sistemi modello di tipo spinello CuGa_2O_4 e CuAl_2O_4 .

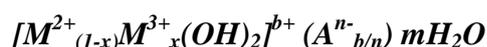
4.2 Fasi tipo idrotalcite (Ht)

Le idrotalciti (Hydrotalcite o Ht), note anche come argille anioniche o idrossidi lamellari doppi (Layered Double Hydroxide o LDH), sono solidi con struttura brucitica $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ caratterizzati da una parziale sostituzione dei cationi bivalenti con cationi trivalenti con il corretto raggio ionico (Tabella 4.2).

Tabella 4.2 Raggio ionico di alcuni cationi [1].

M^{2+}	Mg^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	Zn^{2+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Cd^{2+}
Raggio ionico (Å)	0.65	0.69	0.72	0.74	0.74	0.76	0.80	0.97
M^{3+}	Al^{3+}	Ga^{3+}	Ni^{3+}	Co^{3+}	Fe^{3+}	Mn^{3+}	Cr^{3+}	In^{3+}
Raggio ionico (Å)	0.50	0.62	0.62	0.63	0.64	0.66	0.69	0.81

La carica positiva acquisita dallo strato viene bilanciata da anioni negli spazi interstiziali (CO_3^{2-} , NO_3^- , Cl^- , SiO_4^{4-} , ecc.) [1], dove si posiziona anche l'acqua di cristallizzazione. La loro formula generale è:



I cationi hanno una coordinazione ottaedrica, dove gli spigoli si uniscono formando degli strati, impilati uno sull'altro e tenuti insieme da legami tipo ponti ad idrogeno [1] (Fig. 4.1):

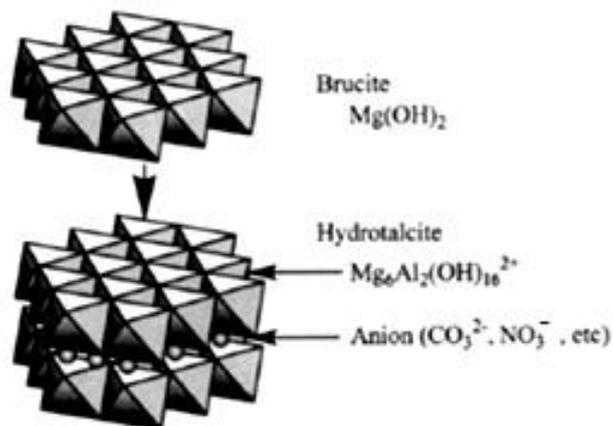


Figura 4.1 Struttura cristallina delle fasi tipo idrotalcite (Ht) [1].

Le fasi HT possono essere usate come precursori di catalizzatori, la cui fase attiva si ottiene per riduzione del prodotto calcinato. È stato riportato in letteratura l'utilizzo di catalizzatori così sintetizzati per i processi di produzione di gas di sintesi, con Ni, Ru, Rh o Ni/Rh come fase attiva [5,6,7]. Le specie metalliche attive sono distribuite sia sulla superficie che all'interno del catalizzatore, per cui non sono sempre accessibili. In questi catalizzatori il rapporto M^{II}/M^{III} modifica il rapporto fra le quantità delle fasi tipo MgO e spinello.

Fasi con struttura Ht possono essere ottenute anche con la sostituzione di Mg^{2+} con altri cationi divalenti (es. Zn^{2+}). Questo metodo permette di ottenere una omogenea distribuzione dei cationi nella struttura e fasi attive disperse e stabili. Il costo di preparazione contenuto rende questa via di sintesi molto interessante anche a livello industriale.

4.2.1 Preparazione dei precursori tipo idrotalcite (Ht)

I precursori Ht Cu/Zn/Al/Ga sono stati preparati per co-precipitazione seguendo la procedura illustrata in figura 4.2 [8]:

- 1) preparazione di una soluzione 2 M dei nitrati di Cu, Zn, Al, Ga in acqua deionizzata;
- 2) preparazione di una soluzione 1 M di $NaHCO_3$ in acqua deionizzata;
- 3) la soluzione contenente i nitrati è addizionata goccia a goccia alla soluzione dei carbonati, sotto agitazione a $60\text{ }^\circ\text{C}$, mantenendo il pH costante ($9,0 \pm 0,1$) con una soluzione di NaOH (3 M). Al termine dello sgocciolamento, si mantiene il precipitato sotto agitazione a $60\text{ }^\circ\text{C}$ e pH 9 per 45 min;
- 4) il precipitato viene quindi filtrato sotto vuoto, lavato con abbondante acqua a $60\text{ }^\circ\text{C}$ (500 mL/g_{HT}) ed essiccato in stufa per 12 h a $70\text{ }^\circ\text{C}$;

- 5) il solido così ottenuto è calcinato a 550 °C (10 °C/min) per 6 h;
- 6) il solido viene infine macinato e setacciato alla frazione 30-40 mesh.

I campioni drogati con l'1% in peso di K sono stati preparati mediante incipient wetness impregnation, essiccati in stufa a 120 °C per 2 h ed infine calcinati a 550 °C (10 °C/min) per 2 h.

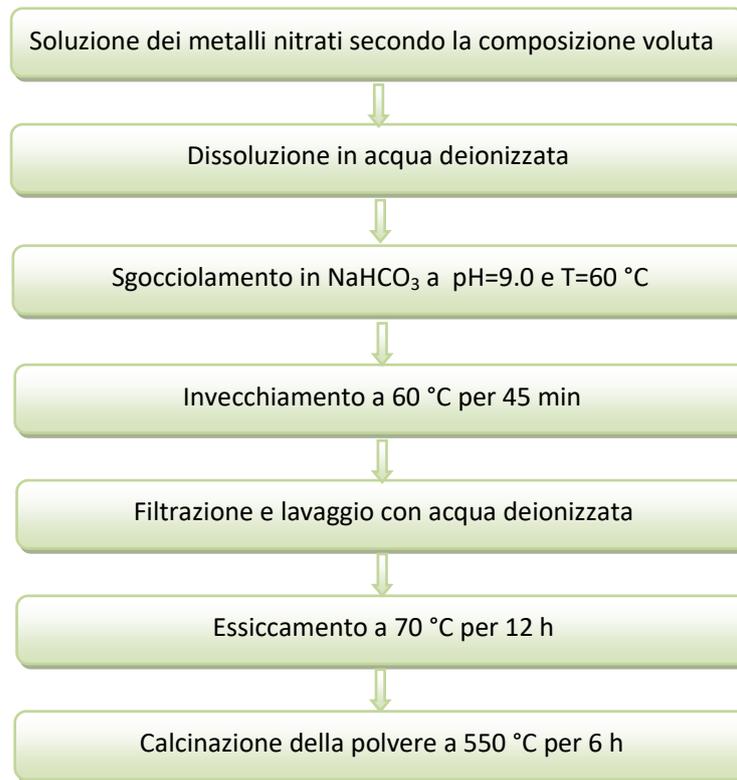


Fig. 4.2 Schema della procedura di preparazione dei precursori Ht.

In seguito alla calcinazione si ottengono dei solidi caratterizzati da proprietà molto interessanti come [1-4]:

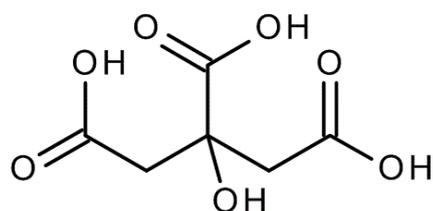
- 1) elevata area superficiale
- 2) proprietà basiche
- 3) formazione di ossidi misti con cristalliti di piccole dimensioni, stabili ai trattamenti termici e che, in seguito a riduzione, danno luogo a cristalliti metallici piccoli e stabili termicamente;
- 4) “memoria di forma”, cioè la possibilità di ricostruire la struttura originaria, in condizioni blande, mettendo a contatto il prodotto calcinato con una soluzione acquosa contenente anioni.

4.2.2 Preparazione di fasi tipo spinello via sol-gel

Il processo sol-gel è una tecnica molto studiata per la preparazione di materiali vetrosi o ceramici ad elevata purezza. Si tratta di un metodo estremamente versatile ed altamente controllabile, che presenta numerosi vantaggi rispetto ai metodi tradizionali. La procedura di sintesi consta di tre passaggi:

- Preparazione di una soluzione dei precursori
- Trasformazione del sol e formazione di un gel (gelificazione)
- Trattamento termico del gel per ottenere il materiale desiderato.

Esistono diversi metodi di preparazione, che si differenziano per il tipo di agente gelificante; nel presente caso è stato utilizzato l'acido citrico, il più utilizzato per la sua versatilità e facilità di utilizzo. L'acido citrico (Fig. 4.3) agisce da agente complessante delle soluzioni acquose di metalli (solitamente nitrati) disciolti in acqua.



pK_{a1}	3,1
pK_{a2}	4,8
pK_{a3}	6,4

Figura 4.3 Formula e pKa dell'acido citrico

I parametri più importanti per questa sintesi sono il pH, la temperatura e il rapporto molare acido citrico/ioni metallici, parametri ottimizzati nelle diverse sintesi. Generalmente il rapporto molare citrato/metallo viene ottimizzato per avere una completa complessazione degli ioni metallici, evitandone la precipitazione, e per evitare la cristallizzazione e successiva precipitazione dell'eccesso di acido citrico durante l'allontanamento del solvente [9-10].

Di di seguito viene riportato uno schema della procedura utilizzata per la preparazione degli spinelli.

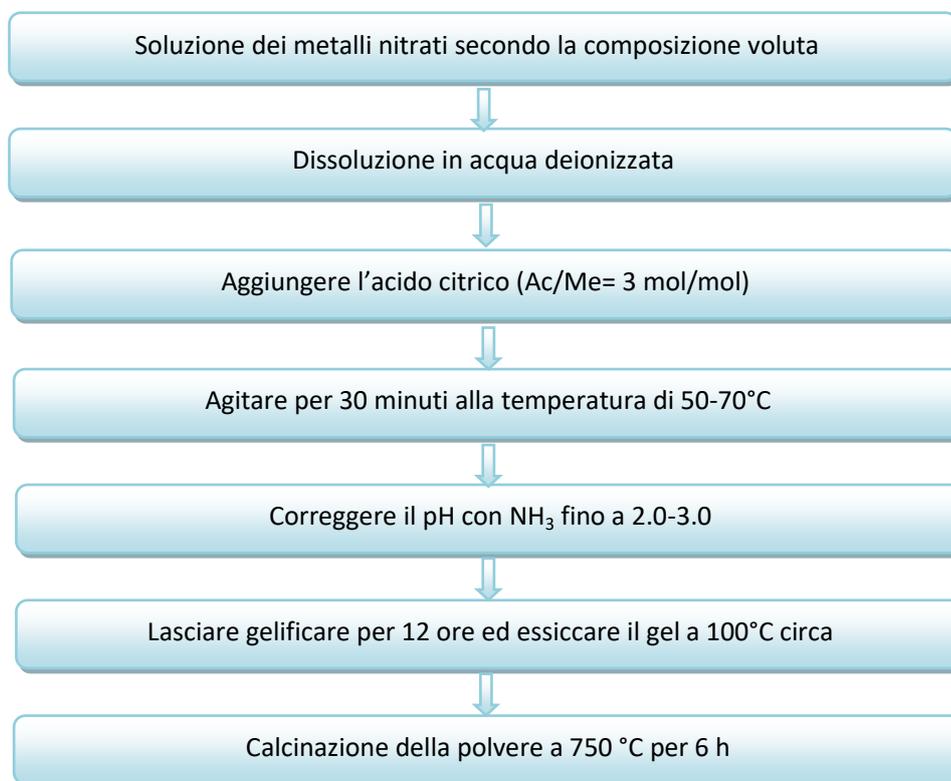


Figura 4.4 Schema della procedura di preparazione di fasi tipo spinello via sol-gel

4.3 Metodi di caratterizzazione

4.3.1 Diffrazione ai raggi X (XRD)

Le analisi XRD sulle polveri sono state effettuate con uno strumento Philips PW 1050/81 equipaggiato con un monocromatore in grafite per il raggio diffratto ed una sorgente PW 1710 (Cu K α , $\lambda = 0,15418$ nm). Le analisi sono state effettuate con una scansione di 2θ da 10° a 80° , con intervalli di $0,1^\circ$ e un tempo di analisi di 2 sec per ogni punto acquisito (Fig. 4.5) [11].

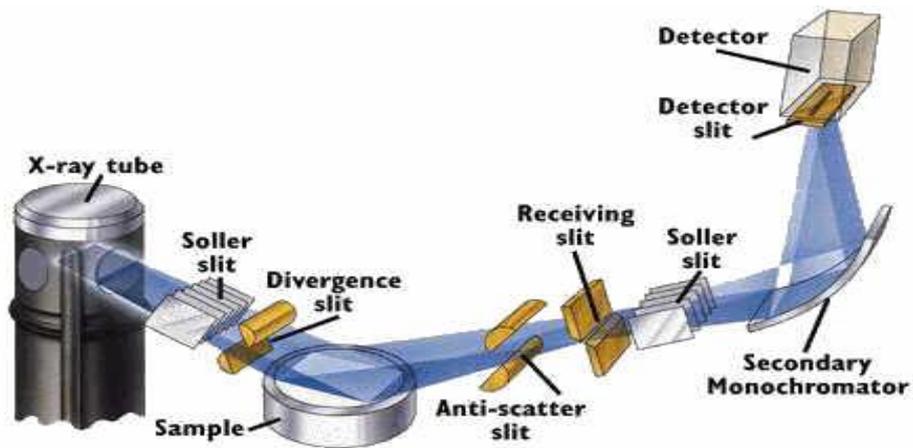


Figura 4.5 Schema di un diffrattometro per l'analisi XRD [11].

Le fasi presenti sono state identificate utilizzando la legge di Bragg per calcolare i valori di d , confrontandoli con quelli riportati in letteratura [12] e presenti nel database ICSD del software X'Pert Highscore. In figura 4.6 è riportato lo schema della diffrazione dei raggi X.

$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

dove:

- n = ordine di riflessione (numero intero);
- λ = lunghezza d'onda della radiazione incidente;
- d = distanza interatomica fra due piani cristallini;
- θ = angolo di diffrazione;

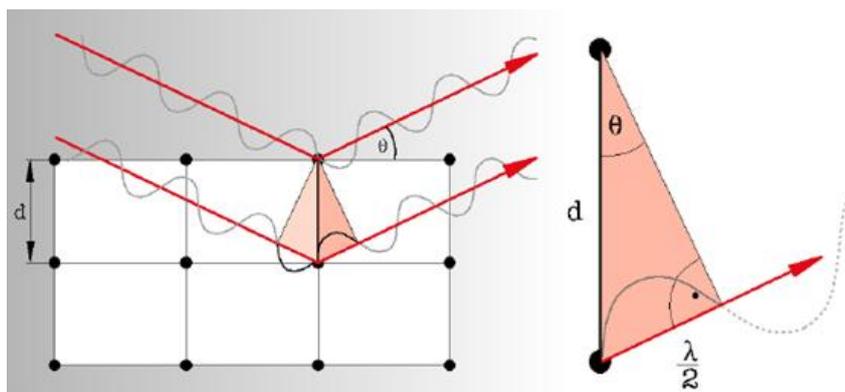


Figura 4.6 Schema della diffrazione dei raggi X [11].

4.3.2 Analisi in programmata di temperatura (TPR/O/R)

I profili di riduzione o di ossidazione in programmata di temperatura sono stati ottenuti utilizzando un Micromeritics AutoChem II Chemisorption Analyser, equipaggiato con un rivelatore TCD (Fig. 4.7).

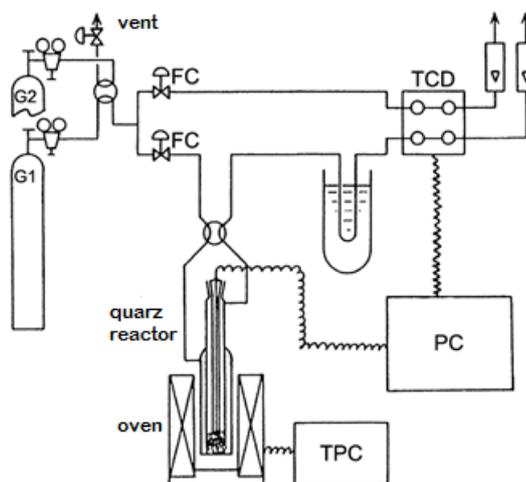


Figura 4.7 Schema dello strumento utilizzato per le analisi TPR/O.

Le analisi sono state effettuate caricando un campione di 0,08 g ed utilizzando la seguente procedura:

1. Pre-trattamento: il campione è pretrattato in una corrente di He (20 ml/min) riscaldandolo da temperatura ambiente a 350 °C (10°C/min). Raggiunta questa temperatura, la si mantiene per 10 min.
2. Riduzione: dopo il raffreddamento a 50 °C, si attua la riduzione utilizzando una miscela H₂/Ar 5 % v/v (20 ml/min), riscaldando fino a 550 °C (10 °C/min) e mantenendo l'isoterma per 30 min.
3. Ossidazione: dopo il raffreddamento a 50 °C, si effettua l'ossidazione con una miscela O₂/He 5 % v/v (20 ml/min), riscaldando fino a 550 °C (10 °C/min) e mantenendo quindi l'isoterma per 30 min.
4. Riduzione: dopo il raffreddamento a 50°C, si effettua una seconda riduzione utilizzando la miscela 5 % H₂/Ar (20 ml/min), riscaldando fino a 750°C (10°C/min) e mantenendo l'isoterma per 30min

Sono stati effettuati anche i cicli TPO/R sui catalizzatori scaricati per valutare la capacità redox della fase attiva e l'eventuale presenza di coke sulla superficie.

4.3.3 Analisi dell'area superficiale

L'area superficiale dei catalizzatori è stata determinata per fisisorbimento di azoto a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, utilizzando uno strumento Carlo Erba Sopty 1750 e l'equazione di Brunauer-Emmet-Teller (BET) [13]:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0}$$

Il campione (0.30 g), preliminarmente trattato a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ sotto vuoto (4 Pa) per eliminare le impurezze e l'acqua assorbita sulla superficie, è analizzato in un bagno di azoto liquido. L'equazione BET è lineare in un intervallo di pressione relativa compreso fra 0.05 e 0.35; V_m e C vengono calcolati dalla pendenza ($C-1/V_m C$) e dall'intercetta ($1/V_m C$) della retta. La superficie specifica (S_{BET} [$\text{m}^2\text{ g}^{-1}$]) è stata calcolata utilizzando la seguente equazione:

$$S_{BET} = \frac{V_m}{V_0} N_A \frac{k}{g_{CAT}}$$

dove:

- $C = (E_1 - E_L/RT)$ è la costante BET; E_1 è il calore di adsorbimento per il primo strato e E_L quello per gli strati successivi, assunto uguale al calore di liquefazione;
- P = pressione di equilibrio;
- P_0 = pressione di saturazione dell'adsorbato alla temperatura di adsorbimento;
- V = quantità di gas adsorbito;
- V_m = quantità di gas adsorbito dal monostrato;
- V_0 = volume molare di gas adsorbito;
- N_A = numero di Avogadro $6.0221418 \times 10^{23}\text{ mol}^{-1}$;
- k = fattore di conversione che tiene conto della densità e del peso molecolare del gas adsorbito;
- g_{CAT} = peso del campione.

I campioni (0.30 g) sono stati dapprima degasati sottovuoto a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ fino al raggiungimento di una pressione di 4 Pa. Dopo il pretrattamento, il campione è collocato nella sezione di analisi, dove l'adsorbimento/desorbimento dell'azoto viene condotto a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ con l'acquisizione dei punti a valori di pressione preimpostati. Si utilizza l'equazione BET per valutare l'adsorbimento e il desorbimento dalle curve isoterme.

4.3.4 Determinazione dell'area superficiale specifica di rame

L'area superficiale specifica del rame metallico è stata misurata per reazione con N_2O , mediante cromatografia a pulsii (PC) [14-21]:



dove con "s" si indicano gli atomi superficiali. Le analisi sono effettuate caricando 0,10 g di campione in un reattore inserito all'interno di un cromatografo Agilent Technologies 7890B GC System, utilizzando una colonna GS-CARBONPLOT (30mm x 0,53mm x 3 μ m) per la separazione di N_2 e N_2O .

Il metodo prevede i seguenti trattamenti:

1. Riduzione del campione con una miscela $H_2/N_2 = 5:95$ v/v, con una programmata di temperatura di 10 °C/min da 40 a 350 °C per le formulazioni HTS, da 40 a 220 °C per le formulazioni MTS e successiva isoterma di 1 h;
2. Desorbimento dell' H_2 , eventualmente presente sulla superficie del campione, mediante un flusso di He per 20 min e successivo raffreddamento (10 °C/min) a 60 °C;
3. Analisi del campione a 40 °C, inviando pulsii di 0,25 ml di N_2O , mediante una valvola a 6 vie (gas di trasporto = He), fino a che il quantitativo di N_2O in uscita differisce da quello in entrata per meno dell'1 %.

L'analisi quali-quantitativa di N_2O e N_2 in uscita è realizzata utilizzando un TCD e calcolando l'area specifica del rame metallico sulla base della quantità di N_2O decomposto e di N_2 formato, assumendo una densità del rame pari a $1,46 \times 10^{19}$ atomi Cu/m^2 ed un fattore stechiometrico $Cu/N_2O = 2$.

L'analisi è effettuata inviando 10 pulsii di N_2O sul campione. Il primo picco di ogni pulso è relativo alla quantità di N_2 prodotto, mentre il secondo picco è relativo al quantitativo di N_2O non reagito (Fig. 4.8).

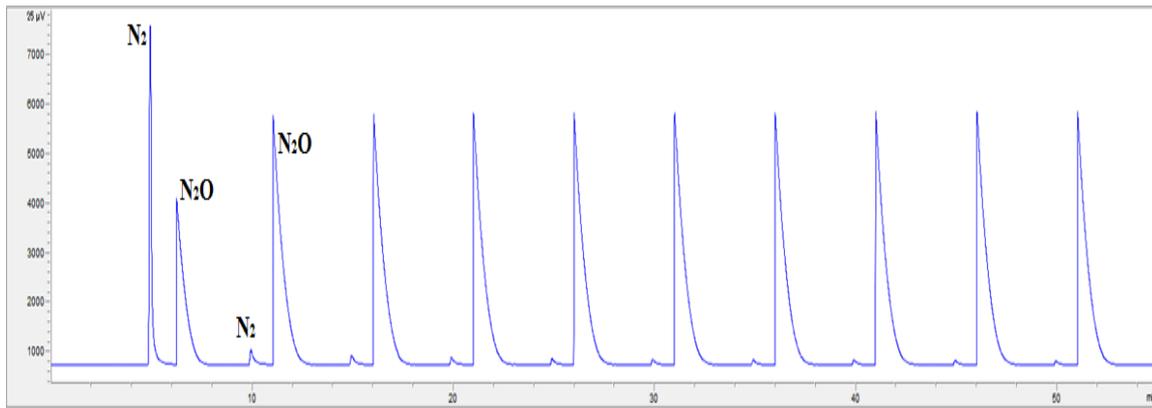


Figura 4.8 Cromatogramma relativo al chemisorbimento di N_2O su un catalizzatore Zn/Al/Cu

L'accuratezza della misura dell'area superficiale del rame risulta superiore al 95 %; tuttavia, i risultati dipendono strettamente dalle condizioni operative (temperatura, tempo di contatto, concentrazione di N_2O , dimensione delle particelle di Cu, pressione di degasamento, tempo di degasamento, ecc.) per cui non è possibile fare un confronto diretto tra i risultati ottenuti in questo lavoro di tesi e quelli riportati in letteratura.

4.4 Prove catalitiche

4.4.1 Formatura del catalizzatore

Le polveri degli ossidi misti, ottenuti per calcinazione dei precursori HT, sono state pressate in un pasticcatore in acciaio inox sotto una pressione omogenea di 3,2 t/cm². Dopo 15 minuti si macina e setaccia la pasticca per ottenere granuli della dimensione desiderata. La dimensione ideale del campione da caricare nel reattore è di 30-40 mesh per ottimizzare il gradiente di temperatura radiale e la concentrazione, diminuendo i fenomeni diffusivi ($d_{reattore}/d_{CAT} \geq 5$). Inoltre, è importante avere una lunghezza del letto catalitico in grado di evitare cammini preferenziali, con modifiche del tempo di contatto reale ($d_{reattore}/d_{CAT} \geq 10$).

4.4.2 Attivazione del catalizzatore

I catalizzatori calcinati sono stati attivati per riduzione nel reattore dell'impianto di laboratorio, utilizzando la miscela di reazione (16,8 % CO, 4,1 % CH₄, 4,1 % CO₂ e 75 % H₂ v/v) e vapore (S/DG= 0.55). La pressione d'esercizio è di 10 bar e la velocità spaziale del flusso gassoso (GHSV) in ingresso di 1200 h⁻¹.

Di seguito è riportata la procedura:

- 1) Riscaldamento in flusso di azoto fino a 275 °C (1 °C/min) a 10 bar;
- 2) Riscaldamento fino a 350 °C (0.5°C/min) nella miscela di reazione;
- 3) Raggiunta la temperatura di 350 °C, aumento della pressione fino a 20 bar.

4.4.3 Impianto di laboratorio

Le prove catalitiche sono state effettuate utilizzando l'impianto da laboratorio, riportato in figura 4.9, suddivisibile in quattro sezioni.

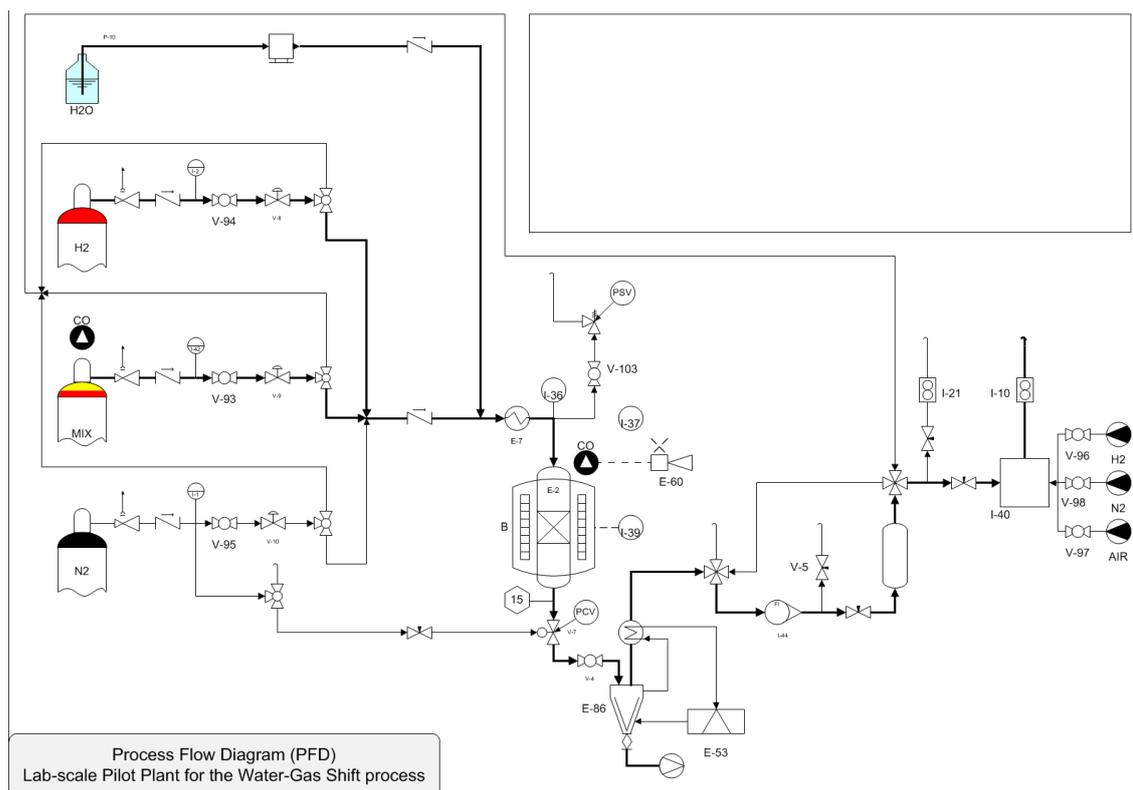


Figura 4.9 Flow sheet dell'impianto pilota da laboratorio.

La sezione di alimentazione è composta da tre linee di gas indipendenti [gas secco o dry gas (DG)] ed una linea per l'alimentazione dell'acqua. I flussi dei gas alimentati sono controllati mediante thermal Mass Flow Controllers (MFC), mentre il flusso di acqua distillata è regolato da una pompa per HPLC. Prima di essere miscelata con i gas, l'acqua è riscaldata e vaporizzata, in modo da alimentare al reattore una miscela completamente gassosa. E' presente un'ulteriore linea di by-pass che permette di analizzare il flusso in ingresso prima del contatto con il catalizzatore, consentendo di conoscere con accuratezza la composizione della miscela alimentata.

La sezione di reazione è composta da un reattore tubolare a letto fisso, con diametro interno di 1.0 cm, posizionato verticalmente all'interno di un forno. All'interno del reattore è inserita una termocoppia (cromel/alumel $d = 0.8$ mm) per misurare il profilo di temperatura assiale. Il letto catalitico è posto in una zona isoterma compresa tra gli strati di riempimento costituiti da un inerte (corindone o graniglia di quarzo) (Fig. 4.10). Il reattore è di INCOLOY 800 HT, lega composta da Cr (19 – 23 %), Ni (30 – 35 %) e Fe (> 39.5 %) con un contenuto in carbonio dello 0.06 – 0.10 % (p/p), inerte nei confronti del CO presente nella miscela di reazione. La pressione è controllata all'uscita del reattore, dopo il separatore gas/liquido.

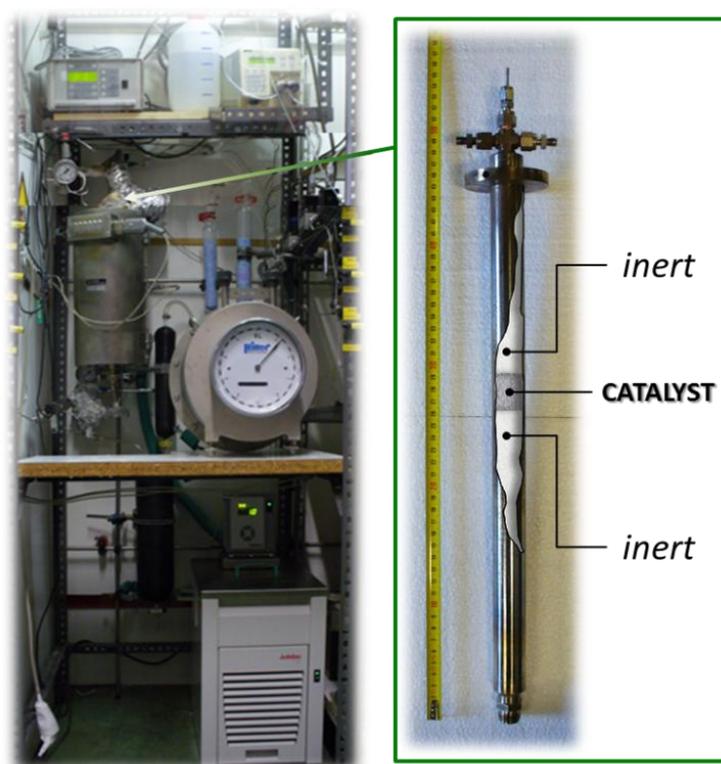


Figura 4.10 Immagini dell'impianto di laboratorio e del reattore tubolare utilizzati.

All'uscita dal reattore il gas entra in un separatore gas/liquido a 0 °C per condensare il vapore non reagito; successivamente il flusso è misurato utilizzando un contaltri meccanico (WGM). I gas di sintesi sono infine essiccati passando in una trappola riempita con drierite 4-6 mesh (CaSO_4 impregnato con il 3% di CoCl_2 come indicatore), per rimuovere l'acqua residua presente nel gas. Infine, una valvola a spillo regola il flusso di gas da inviare al gas cromatografo (GC).

4.4.4 Prove catalitiche

L'attività dei catalizzatori è stata valutata in funzione della pressione (P), Temperatura (T), rapporto vapore/gas secco (Steam to Dry Gas, S/DG) e tempo di contatto (τ). Prima di ogni ciclo di test catalitici è stata effettuata una prova a $T = 430^{\circ}\text{C}$, $\tau = 3\text{s}$ e $P = 20\text{ bar}$ su tutti i campioni per stabilizzarne l'attività. Le condizioni operative investigate sono elencate in Tabella 4.3

Tabella 4.3 Elenco delle condizioni HTS utilizzate nelle diverse prove catalitiche

T ($^{\circ}\text{C}$)	P (bar)	S/DG	τ (s)
350	15	0,55	0,25
350	15	0,55	0,50
350	15	0,55	1,00
400	15	0,55	0,50
400	15	0,55	1,00
450	15	0,55	0,50
450	15	0,55	1,00

4.5 Analisi quantitative

4.5.1 Gas Cromatografia

I gas prodotti sono stati analizzati utilizzando un gas cromatografo Agilent Technologies 7890B GC System. Per separare H_2 , CO , CH_4 e CO_2 , è stata utilizzata una colonna GS-CARBONPLOT (30mm x 0,53mm x 3 μm) con una temperatura del forno di 40°C collegata ad un detector a termoconducibilità (TCD) (Fig. 4.11). Una valvola a 6 vie è utilizzata per il campionamento, munita di un loop campionatore di 0,25 ml (Fig 4.12).

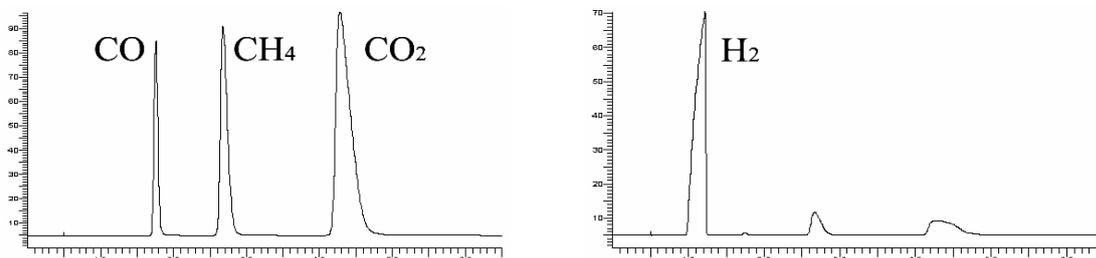


Figura 4.11 Tipici cromatogrammi TCD dei gas in uscita dal reattore.

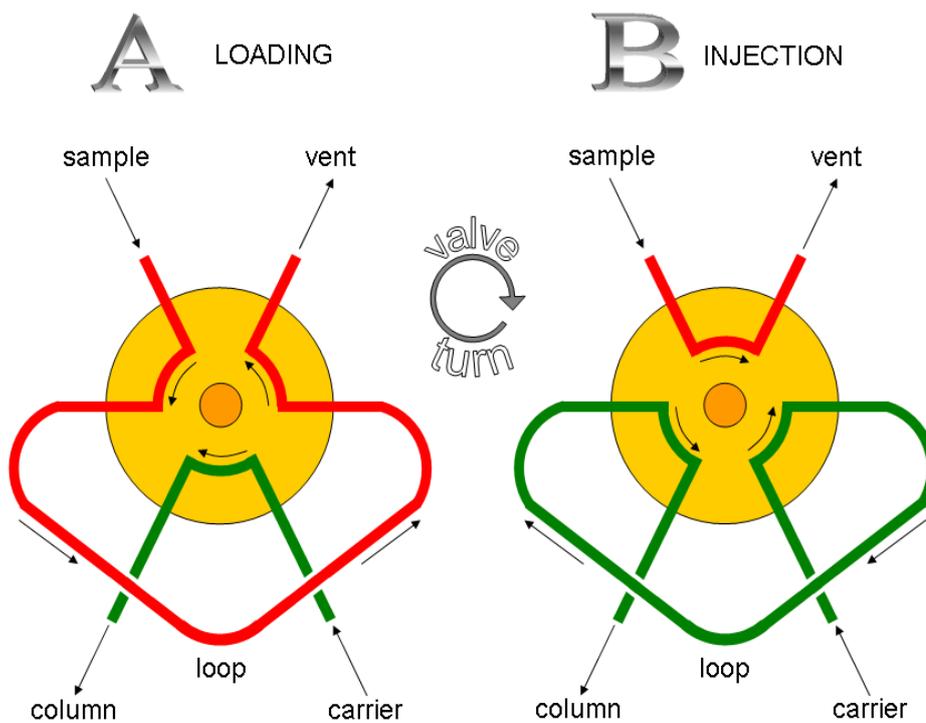


Figura 4.12 Schema della valvola a 6 vie per l'iniezione nella colonna cromatografica:
(A) fase di caricamento; (B) fase di iniezione.

4.5.2 Elaborazione dei dati

I dati ottenuti dall'analisi gas cromatografica dei gas dopo la reazione insieme all'acqua condensata, permettono di calcolare la conversione (χ), la selettività (S), la resa (γ) ed il bilancio di massa al carbonio ($C_{OUT/IN}$) utilizzando le seguenti formule:

Conversione del CO
$\chi_{CO} = \frac{[CO]^{IN} - [CO]^{OUT}}{[CO]^{IN}} 100 = 1 - \frac{[CO]^{OUT}}{[CO]^{IN}} 100$ $= \left(1 - \frac{\%CO^{OUT} F_{DG}^{OUT}}{\%CO^{IN} F_{DG}^{IN}} \right) 100$
Conversione di H ₂ O
$\chi_{H_2O} = \frac{[H_2O]^{IN} - [H_2O]^{OUT}}{[H_2O]^{IN}} 100 = 1 - \frac{[H_2O]^{OUT}}{[H_2O]^{IN}} 100$ $= \left(1 - \frac{V_{H_2O}^{OUT} 1,006}{F_{H_2O}^{IN} t_{FLUSSO}} \right) 100$
Selettività
$S_j = \frac{[j]}{[CO]^{IN} - [CO]^{OUT}} 100 = \frac{[j]^{OUT} - [j]^{IN}}{[CO]^{IN} - [CO]^{OUT}} 100$ $= \left(\frac{\%j^{OUT} F_{DG}^{OUT} - \%j^{IN} F_{DG}^{IN}}{\%CO^{IN} F_{DG}^{IN} - \%CO^{OUT} F_{DG}^{OUT}} \right) 100$
<p>dove $j = CO_2, CH_4, H_2$</p>
Resa in H ₂
$\gamma_{H_2} = \frac{[H_2]}{[CO]^{IN}} 100 = \frac{[H_2]^{OUT} - [H_2]^{IN}}{[CO]^{IN}} 100$ $= \left(\frac{\%H_2^{OUT} F_{DG}^{OUT} - \%H_2^{IN} F_{DG}^{IN}}{\%CO^{IN} F_{DG}^{IN}} \right) 100$
$\gamma_{H_2} = \frac{[H_2]}{[CO]^{IN}} 100 = \frac{[H_2]}{[CO]^{IN} - [CO]^{OUT}} \frac{[CO]^{IN} - [CO]^{OUT}}{[CO]^{IN}} 100 = \frac{\chi_{CO} S_{H_2}}{100}$

Bilancio al C

$$\%C_{OUT/IN} = \frac{[CO]^{OUT} + [CH_4]^{OUT} + [CO_2]^{OUT}}{[CO]^{IN} + [CH_4]^{IN} + [CO_2]^{IN}} 100$$

$$= \left(\frac{\%CO^{OUT} + \%CH_4^{OUT} + \%CO_2^{OUT} \frac{F_{DG}^{OUT}}{F_{DG}^{IN}}}{\%CO^{IN} + \%CH_4^{IN} + \%CO_2^{IN}} \right) 100$$

Nomenclatura

$\%CO^{IN}$ = percentuale di CO in ingresso $\%CO^{OUT}$ = percentuale di CO in uscita

$\%CH_4^{IN}$ = percentuale di CH₄ in ingresso $\%CH_4^{OUT}$ = percentuale di CH₄ in uscita

$\%CO_2^{IN}$ = percentuale di CO₂ in ingresso $\%CO_2^{OUT}$ = percentuale di CO₂ in uscita

$\%H_2^{IN}$ = percentuale di H₂ in ingresso $\%H_2^{OUT}$ = percentuale di H₂ in uscita

F_{DG}^{IN} = flusso di Dry Gas F_{DG}^{OUT} = flusso di Dry Gas in uscita

$F_{H_2O}^{IN}$ = flusso di H₂O in ingresso $V_{H_2O}^{OUT}$ = volume di H₂O in uscita

t_{FLUSSO} = tempo del flusso

4.6 Bibliografia

- [1] F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, *Catal. Today* **11** (1991) 173.
- [2] J.I. Di Cosimo, V.K. Díez, M. Xu, E. Iglesia, C.R. Apesteguía, *J. Catal.* **178** (1998) 499.
- [3] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, J. Primo, *J. Catal.* **151** (1995) 60.
- [4] K. Takehira, *Catal. Surv. Jpn* **6** (2003) 19.
- [5] F. Basile, G. Fornasari, A. Vaccari, in “*Encyclopedia of Surface and Colloid Science*”, (A.Hubbard, Ed.), Dekker, N.Y., (2002) 909.
- [6] F. Basile, A. Vaccari, In; *Layer Double Hydroxides – Present and Future* (V. Rives, Ed.), Nova Publisher, New York (2001) 285.
- [7] L. Basini, G. Fornasari, F. Trifirò, A. Vaccari, *Eur. Pat.* EP 725,038 B1 (1996) to SNAMPROGETTI.
- [8] G. Brenna, A. Vaccari, F. Basile, G. Fornasari, R. Faure, D. Gary, *Eur. Pat. Appl.* EP 11306604.7 (2011) a Air Liquide.
- [9] Q. Xu, D. Huang, W. Chen, J. Lee, H. Wang, R. Yuan, *Scripta Materialia* **50** (2004) 165-170.
- [10] M. M. Patil, V. V. Deshpande, V. Ravi, “Synthesis of nanocrystalline Sn_{0.2}Zr_{0.8}TiO₄ by the citrate gel method”, *Ceramics International* **32** (2006) 345-347.
- [11] H.P. Klug, L.E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures*, Wiley, New York (USA), 1974.
- [12] *Powder Diffraction File, Inorganic Phases*, International Centre for Diffraction Data, Swarthmore PA (USA), 1991.
- [13] J.S. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption Surface Area and Porosity*, N.Y. , 1982.
- [14] T.J. Osinga, B.G. Linsen, W.P. van Beek, *J. Catal.* **7** (1967) 277.
- [15] B. Dvořák, J. Pašek, *J. Catal.* **18** (1970) 108.
- [16] J.J.F. Scholten, J.A. Konvalinka, *Trans. Farad. Soc.* **65** (1969) 2465.
- [17] J.W. Evans, N.W. Cant, D.L. Trimm, M.S. Wainwright, *Appl. Catal.* **6** (1983) 355.
- [18] K. Narita, N. Takezawa, H. Kobayashi, I. Toyoshima, *React. Kinet. Catal. Lett.* **19** (1982) 91.
- [19] G. Sengupta, D.K. Gupta, M.L. Kundu, S.P. Sen, *J. Catal.* **67** (1981) 223.
- [20] G.C. Chinchén, C.M. Hay, H.D. Vandervell, K.C. Waugh, *J. Catal.* **103** (1987) 79.
- [21] D. Sanfilippo, *Catal. Today* **34** (1997) 259.

5. Risultati e discussione

La prima parte di questo lavoro di tesi è stata incentrata sullo sviluppo di nuovi sistemi catalitici per la reazione di water gas shift ad elevata temperatura (HTS), alternativi ai tradizionali catalizzatori a base di Fe/Cr, per ovviare alla presenza di Cr^{VI} e ridurre i costi associati all'utilizzo di elevati rapporti S/C necessari ad evitare la riduzione di Fe₃O₄ a Fe⁰, con conseguente formazione di idrocarburi (principalmente metano). Si sono sintetizzate nuove formulazioni contenenti Cu in piccole percentuali, tenendo conto della loro buona attività associata alla necessità di implementarne la stabilità con il tempo di reazione (time-on-stream o tos). In particolare è stata studiata l'aggiunta di Ga sui sistemi ternari Zn/Al/Cu (ZAC) per migliorare le prestazioni catalitiche e la stabilità termica del catalizzatore.

Nella seconda parte del lavoro di tesi sono state studiate le fasi spinello CuAl₂O₄ e CuGa₂O₄ al fine di verificare come la loro presenza nei catalizzatori ZAC influenzasse l'attività. I due sistemi sono stati sintetizzati per via sol-gel e su ognuno è stata fatta un'analisi accurata sia chimico-fisica che dell'attività del catalizzatore.

5.1 Effetto del contenuto di dopante

Nel precedente lavoro di tesi [1] è stato valutato l'effetto dell'aggiunta di alcuni dopanti quali La, In e Ga su sistemi a base di Zn/Al/Cu, scelti sulla base della letteratura brevettuale [2]. Si è evidenziato come questi influenzassero sia le prestazioni catalitiche che la stabilità termica ed idrotermale. Sono stati pertanto preparati alcuni sistemi catalitici ternari tipo ZAC sempre partendo da precursori di tipo idrotalcite (Ht), con un contenuto di Cu pari al 4% in peso, un rapporto molare metallico M²⁺/M³⁺ pari a 1 ed un rapporto molare Al/X (X = La, Ga o In) pari a 50. Il Ga è stato scelto sulla base dei risultati riportati per catalizzatori ad elevato contenuto di rame nella sintesi del metanolo [3-5], per verificare se la sua azione si estendesse anche a sistemi a basso contenuto di rame, operanti ad elevata temperatura. I catalizzatori sono stati quindi indicati come ZAC041cX50, dove X è il promotore (Tabella 5.1).

Si è notato come l'aggiunta di Ga portasse ad un aumento della conversione del CO ed alla diminuzione della disattivazione. Partendo da questo risultato si è deciso di studiare l'effetto del contenuto di Ga sull'attività del catalizzatore, modificandone la composizione in termini di rapporto Al/promotore.

5.2 Effetto del contenuto di Ga sulle proprietà fisiche

In Tabella 5.1 vengono riportate le composizioni dei catalizzatori drogati con Ga, preparati modificando il contenuto di gallio e, di conseguenza il rapporto Al/Ga.

Tabella 5.1 Composizione dei catalizzatori drogati con Ga: % molare di ogni elemento e rapporti fra essi.

Catalizzatore	Cu	Zn	Al	Ga	Ga/Cu	Al/Ga	Ga/Al	Al/Cu
ZAC041c	4.16	45.80	50.00	0.00	0.00	0	0.00	12.02
ZAC041cGa200	4.17	45.90	49.70	0.25	0.06	200	0.01	11.92
ZAC041cGa50	4.19	45.80	49.00	0.98	0.23	50	0.02	11.69
ZAC041cGa28	4.21	45.80	48.30	1.72	0.41	28	0.04	11.47
ZAC041cGa20	4.22	45.80	47.60	2.38	0.56	20	0.05	11.28
ZAC041cGa14	4.25	45.75	46.67	3.33	0.78	14	0.07	10.98
ZAC041cGa11	4.27	45.80	45.83	4.17	0.98	11	0.09	10.73

L'analisi XRD dei precursori (Fig. 5.1) mostra la presenza di una fase Ht in tutti i campioni, mentre la formazione di auricalcite, (Ga11, Ga20 e Ga200), non sembra essere correlata alla quantità di gallio presente. In tutti i catalizzatori, non si osserva la presenza di fasi specifiche contenenti Ga, in quanto esso è presente in piccola percentuale ed altamente disperso. Dopo calcinazione a 550 °C si osserva la decomposizione del precursore, con formazione di ZnO e di fasi tipo spinello ($ZnAl_2O_4$ o $CuAl_2O_4$) (Fig. 5.2). Il CuO è presente solo nel catalizzatore non drogato con Ga.

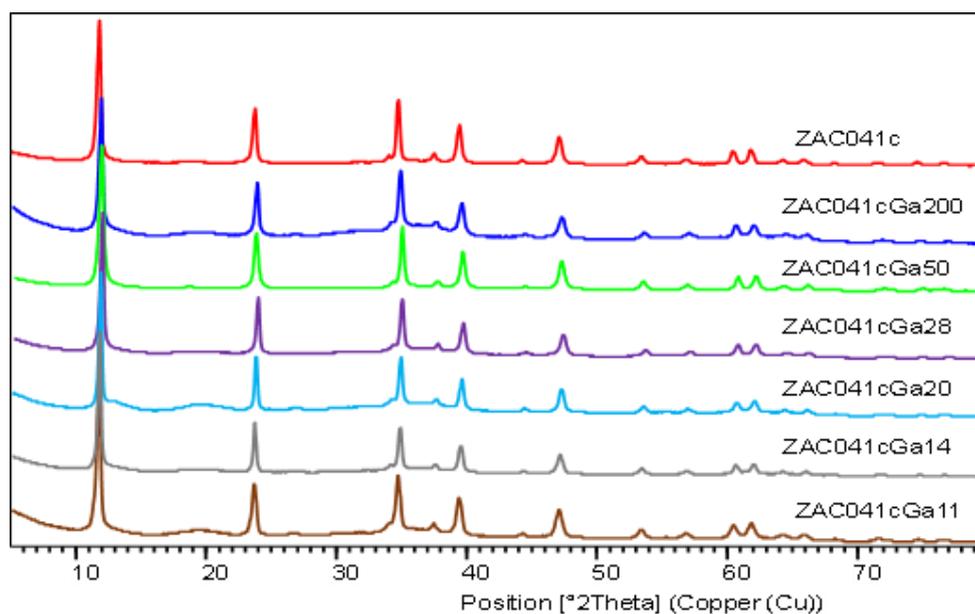


Figura 5.1 Diffrattogrammi RX dei precursori Ht ZAC041cGaX.

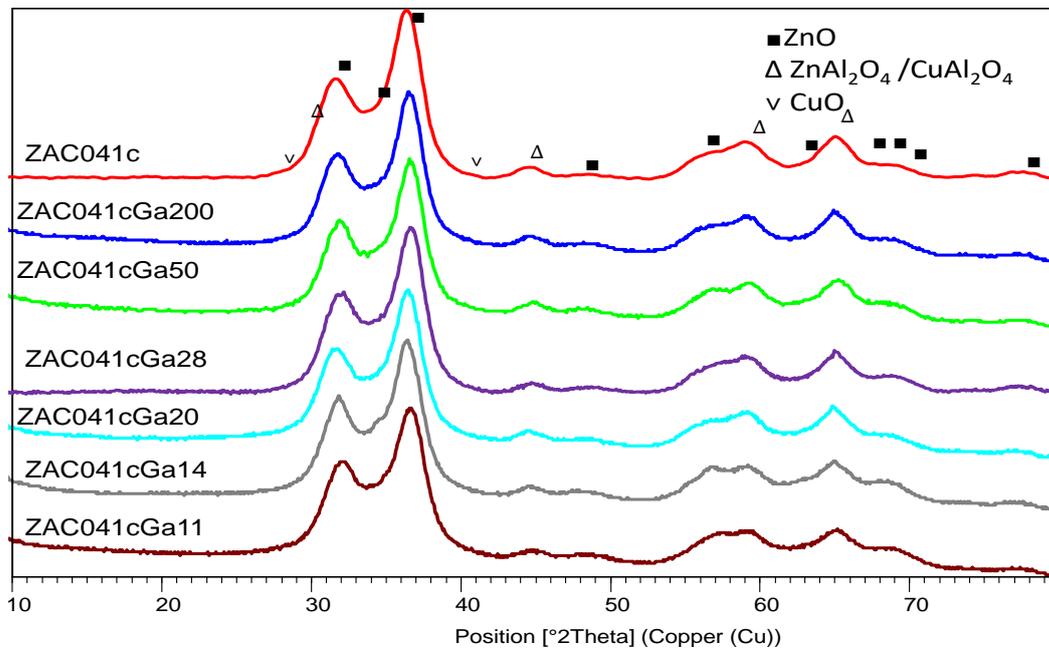


Figura 5.2 Diffratogrammi RX dei campioni ZAC041cGaX calcinati a 550°C.

Per valutare l'influenza della quantità di Ga sulla riducibilità dei catalizzatori, sono state eseguite le analisi H₂-TPR su tutti i campioni; i risultati più significativi sono riportati in figura 5.3. In figura 5.4 sono riportate le temperature dei massimi di riduzione delle particelle di CuO in funzione del contenuto di Ga. È possibile osservare come il contenuto di Ga non abbia un effetto lineare sulla riducibilità del catalizzatore. In particolare si osserva come già una minima quantità di Ga (ZAC041cGa200) porti alla diminuzione della temperatura del picco di riduzione rispetto al corrispettivo catalizzatore privo di dopante. Il catalizzatore ZAC041cGa20, invece, mostra il valore maggiore della temperatura di riduzione. In ogni caso, le temperature di riduzione osservate sono da correlarsi a particelle di CuO fortemente interagenti con la matrice; essendo la temperatura di riduzione del CuO libero generalmente compresa tra 160-250°C (Tabella 5.2).

Tabella 5.2 Temperatura di riduzione delle fasi contenenti Cu.

Specie	T (°C)	Descrizione
CuO libero	160-250	Particelle piccole ed altamente disperse
CuO	250-330	CuO fortemente legato allo ZnO
Cu-spinello	400-600	Cu (II) nella matrice

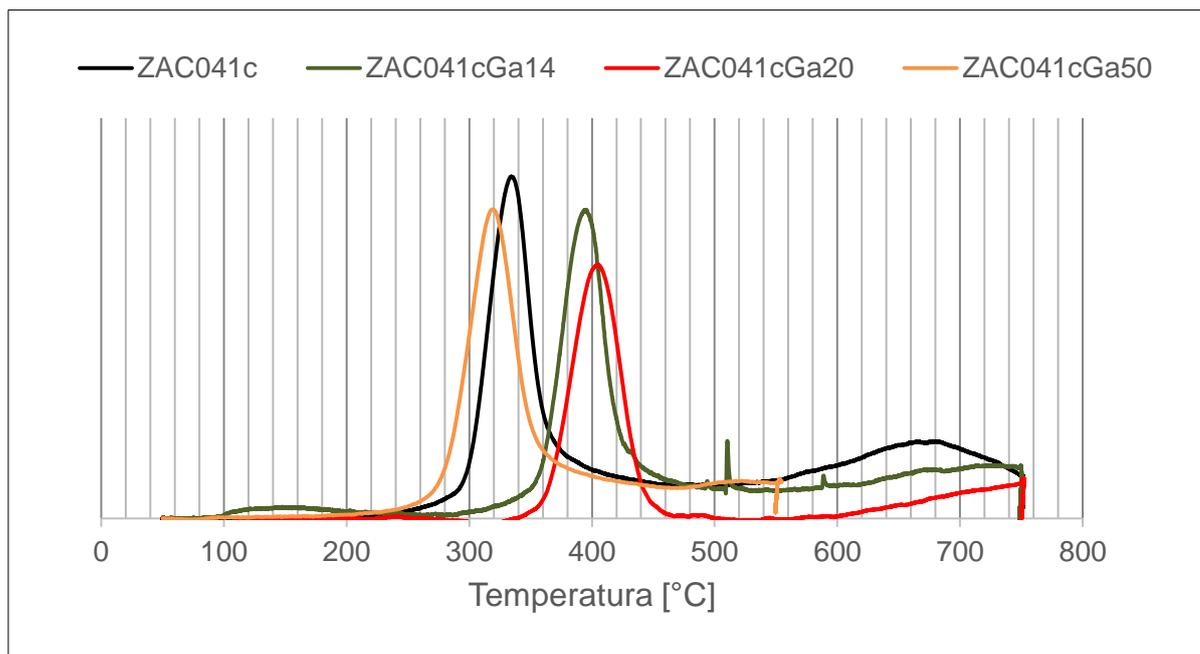


Figura 5.3 Profili H₂-TPR dei differenti catalizzatori ZAC041cGaX.

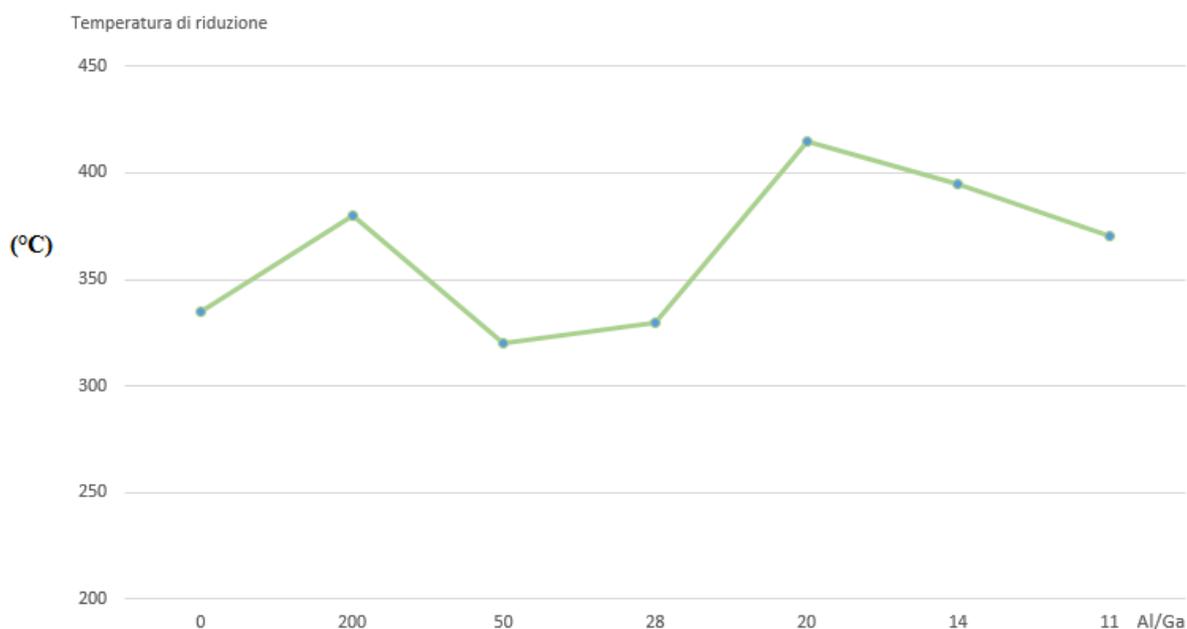


Figura 5.4 Andamento dei massimi nei picchi di riduzione nelle analisi H₂-TPR dei differenti catalizzatori ZAC041cGaX.

Questo effetto non sembra essere correlato alle dimensioni delle particelle di CuO; infatti l'aggiunta di Ga, porta alla formazione di particelle di Cu di minore dimensione rispetto a quanto osservato per il catalizzatore non drogato. In Tabella 5.3 sono riportati i valori di area superficiale (BET) e le dimensioni delle particelle di Cu nei catalizzatori

calcinati; mentre l'andamento di questi parametri in funzione del rapporto Al/Ga è riportato in figura 5.5.

Tabella 5.3 Effetto dopante del Ga sulle proprietà fisiche.

Catalizzatore	Ga/Cu	Al/Ga	Area Superf. Calcinato	Area Superf. Esausto	Dimensioni particelle Cu Calcinato	Dimensioni particelle Cu Esausto
ZAC041c	0.00	0	72	52	24	29
ZAC041cGa200	0.06	200	79	48	3	4
ZAC041cGa50	0.23	50	87	53	5	4
ZAC041cGa28	0.41	28	70	56	6	4
ZAC041cGa20	0.56	20	86	45	2	2
ZAC041cGa14	0.78	14	56	46	2	4
ZAC041cGa11	0.98	11	55	47	9	12

L'aggiunta di Ga non sembra influire in maniera lineare sull'area superficiale del catalizzatore, che mostra il valore più elevato per il catalizzatore ZAC041cGa50. Ulteriori aumenti comportano una diminuzione dell'area superficiale con l'eccezione del campione con rapporto Al/Ga = 20 che mostra una minore dimensione delle particelle di Cu, ottenute per riduzione del campione durante l'analisi.

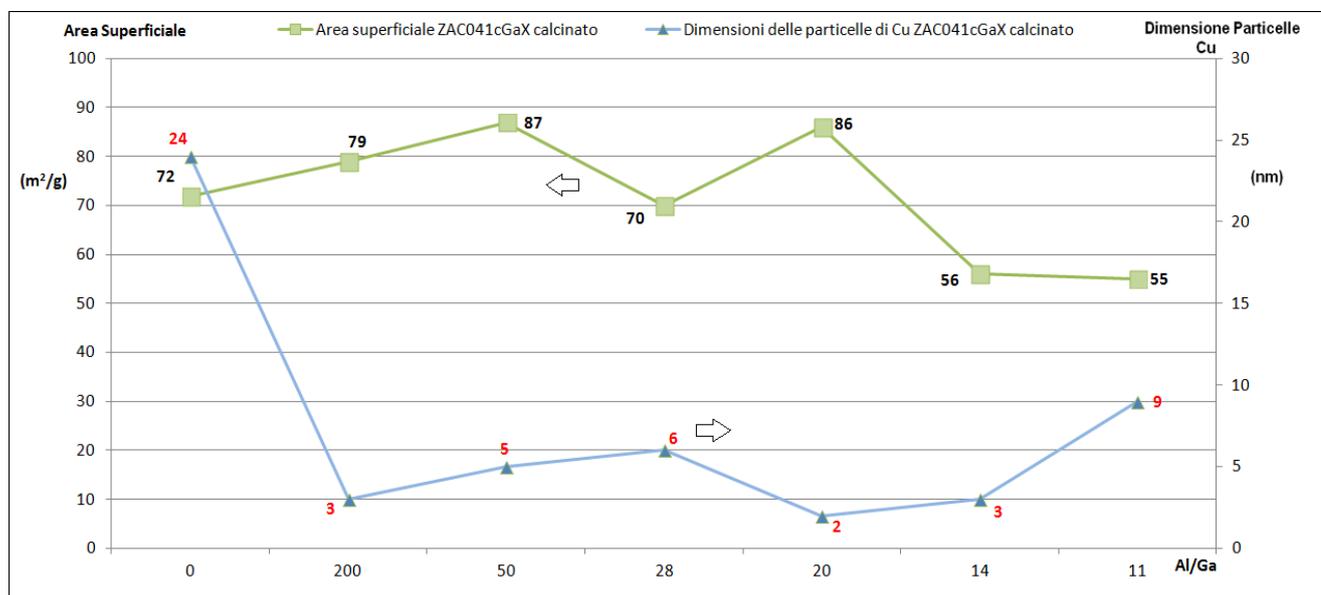


Figura 5.5 Effetto dell'aggiunta di Ga sull'area superficiale e sulla dimensione delle particelle di CuO nei catalizzatori calcinati a 550°C.

5.3 Effetto del contenuto di Ga sull'attività catalitica

Per valutare il comportamento dei diversi campioni in funzione del contenuto di Ga, sono stati condotti test di attività catalitica in diverse condizioni operative (Tabella 4.3). L'attività catalitica è stata valutata considerando i valori di conversione del CO (Fig. 5.6).

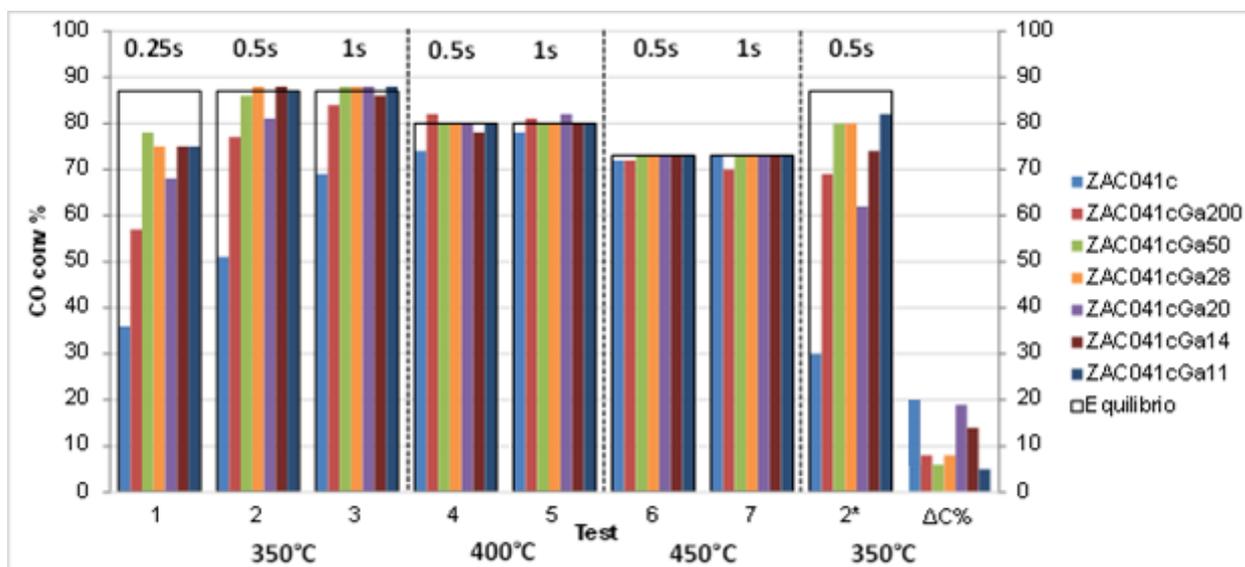


Figura 5.6 Conversione percentuale del CO nei catalizzatori drogati con Ga ($S/DG = 0.55$).

Tutti i catalizzatori sono stati provati in condizioni di reazione HTS, riportando i valori di conversione del CO nei tests condotti a 350, 400 e 450°C (Fig. 5.6). Alla fine del ciclo di prove catalitiche (1-7), è stato ripetuto il test 2 ($T = 350^{\circ}\text{C}$, $\tau = 0,5$ sec) al fine di valutare la disattivazione del sistema catalitico.

Dai valori di conversione del CO, è evidente come all'aumentare della temperatura migliorino notevolmente le prestazioni catalitiche, raggiungendo le condizioni di equilibrio sia a 400 che a 450 °C. Analizzando le prove condotte a 350°C si nota come la conversione del CO aumenti con il tempo di contatto, raggiungendo per alcuni sistemi il valore della conversione di equilibrio.

Per meglio evidenziare le differenze tra i vari catalizzatori, viene riportato un grafico dei valori di conversione del CO nel test 2 (350°C e $\tau = 0,50$ sec), condizioni che meglio evidenziano le differenze tra i vari catalizzatori (Fig. 5.7).

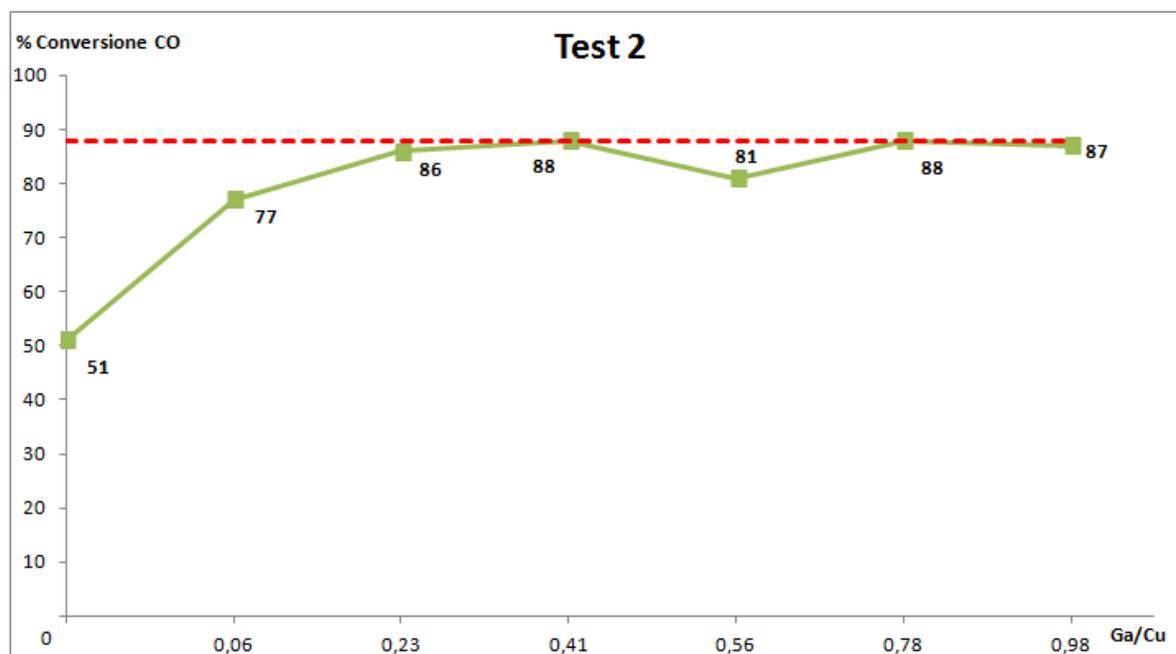


Figura 5.7 Conversione percentuale del CO a 350°C ($S/DG = 0,55$; $\tau = 0,50$ sec).

Partendo dal catalizzatore privo di Ga nella struttura (ZAC041c), già una minima aggiunta di Ga (ZAC041cGa200, Ga/Cu = 0,06) porta ad un sensibile aumento di conversione del CO (circa il 26%); mentre un ulteriore aumento della quantità di Ga (ZAC041cGa50), porta ad una elevata conversione (86%), prossima al valore di equilibrio. Ulteriori aggiunte di Ga non modificano la conversione del CO osservata, con l'anomalia del campione ZAC041cGa20, per il quale il valore di conversione del CO si discosta leggermente dall'andamento generale, con solo l'81% di conversione. Questo effetto è accompagnato da una minore riducibilità delle particelle di Cu osservata nell'analisi H₂-TPR precedentemente discussa (Fig. 5.3), con un picco di riduzione a maggiore temperatura nonostante le particelle di Cu di minore dimensione.

Ripetendo il test 2 alla fine dei cicli, si osserva per questo campione (ZAC041cGa20) una diminuzione di attività superiore alla media dei vari catalizzatori, che può essere attribuita ad una maggiore interazione del Cu con la matrice ossidica (Fig 5.8). Si noti inoltre il significativo effetto stabilizzante attribuibile al Ga, anche presente in minima quantità.

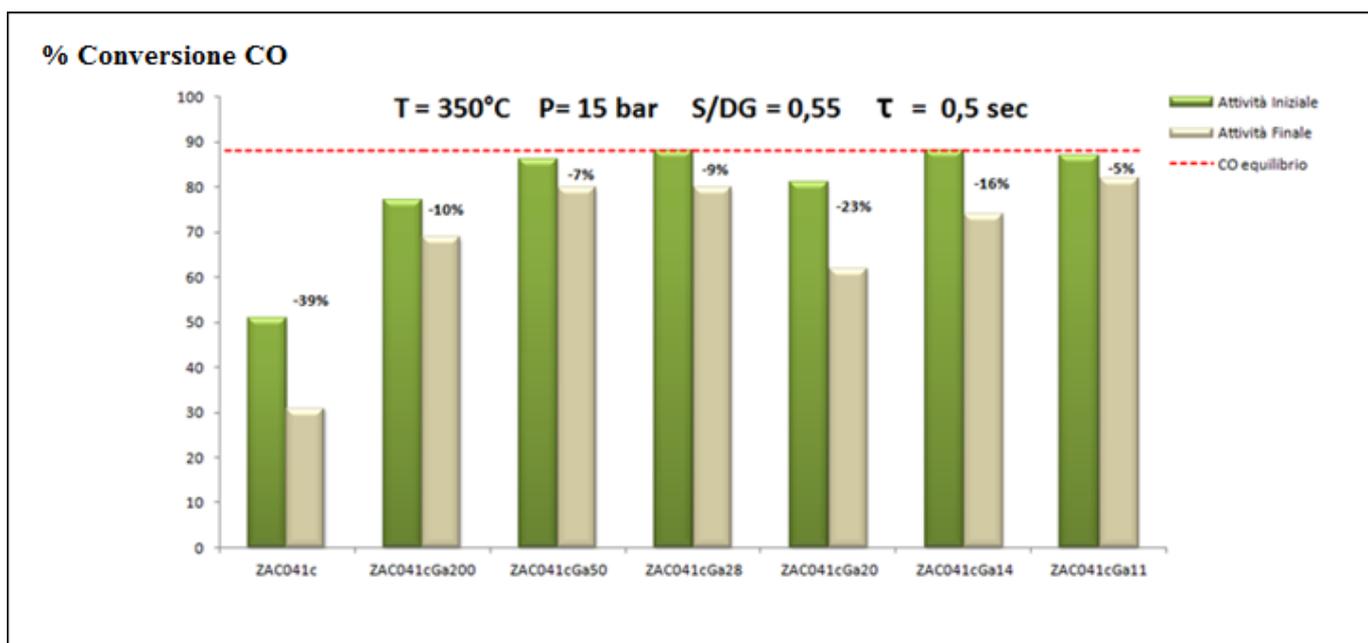


Figura 5.8 Effetto dopante del Ga sulla disattivazione.

L'aggiunta di Ga alla formulazione originale porta alla diminuzione della disattivazione, con l'aumento della conversione del CO; i catalizzatori drogati con Ga presentano valori compresi tra un minimo del 5% per il campione ZAC041cGa11 ed un massimo del 23% per il catalizzatore ZAC041cGa20, senza alcuna correlazione lineare fra disattivazione e contenuto di Ga.

In figura 5.9 sono confrontati i diffrattogrammi RX relativi ai catalizzatori ZAC041c, ZAC041cGa11 e ZAC041cGa50 dopo le prove catalitiche. L'aggiunta del Gallio comporta la scomparsa dei riflessi relativi alla fase CuO, in accordo con le analisi con N₂O (Figura 5.5), che anche per aggiunta di una minima quantità di Ga (ZAC041cGa200) mostrano una netta diminuzione delle dimensioni delle particelle di Cu. Mentre i valori di area superficiale nei campioni dopo reazione sono inferiori del 20-30% a quelli dei catalizzatori calcinati (Fig. 5.5), non si osservano significative differenze per i valori delle dimensioni delle particelle di Cu, permettendo di escludere effetti di sintering nelle condizioni di reazione.

Analizzando i riflessi si osserva come passando dal catalizzatore ZAC041c a sistemi contenenti Ga si abbia una diminuzione del contenuto di CuO a favore di fasi Cu, ZnCu e leghe ZnGa. L'intensità dei riflessi relativi al Cu è maggiore per il catalizzatore ZAC041cGa50 rispetto allo ZAC041cGa11, con un andamento opposto per le fasi tipo spinello (Fig. 5.9).

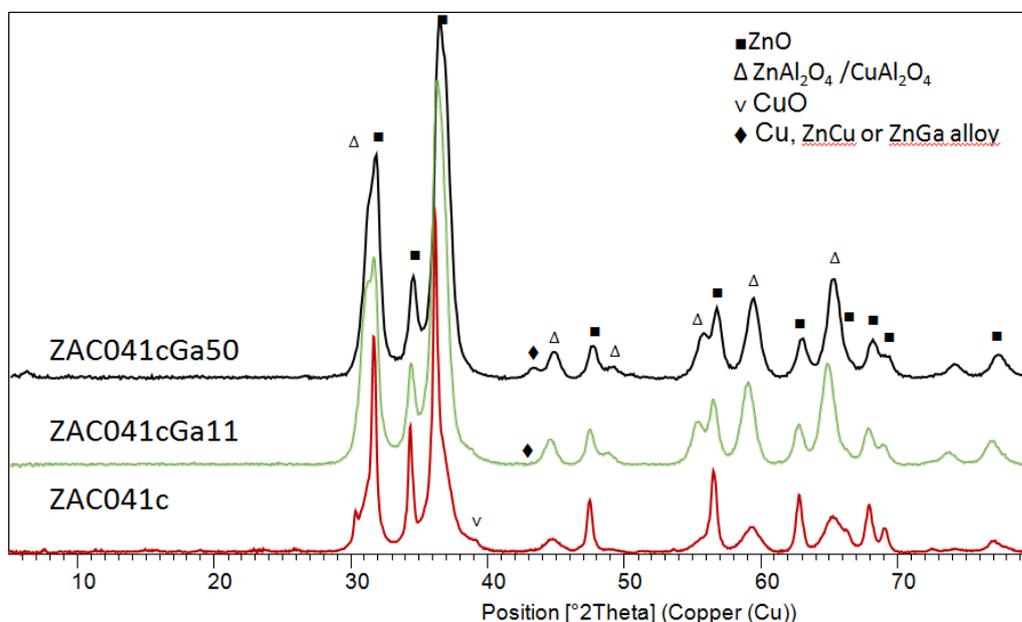


Figura 5.9 Diffratogrammi RX dei catalizzatori ZAC041c, ZAC041cGa11 e ZAC041cGa50 dopo reazione.

Dopo reazione, si osservano valori di area superficiale simili per tutti i catalizzatori, che oscillano tra 45 m²/g (ZAC041cGa20) e 56 m²/g (ZAC041cGa28). Le analisi con N₂O evidenziano come le particelle di Cu non siano soggette a sinterizzazione durante reazione. Si noti come già per piccole quantità di Ga (ZAC041cGa200) si abbia una netta diminuzione delle dimensioni delle particelle di Cu anche nei catalizzatori dopo reazione. Per maggiori quantità di dopante (ZAC041cGa11) si osserva un aumento delle dimensioni (fino a 12 nm) per il catalizzatore dopo reazione, attribuibile a fenomeni di sinterizzazione e/o alla formazione di leghe Cu/Ga (Fig. 5.10).

Pertanto, risulta utile capire la natura delle fasi e le loro interazioni collegate all'aggiunta di Ga, indagando l'influenza sull'attività e stabilità dei catalizzatori.

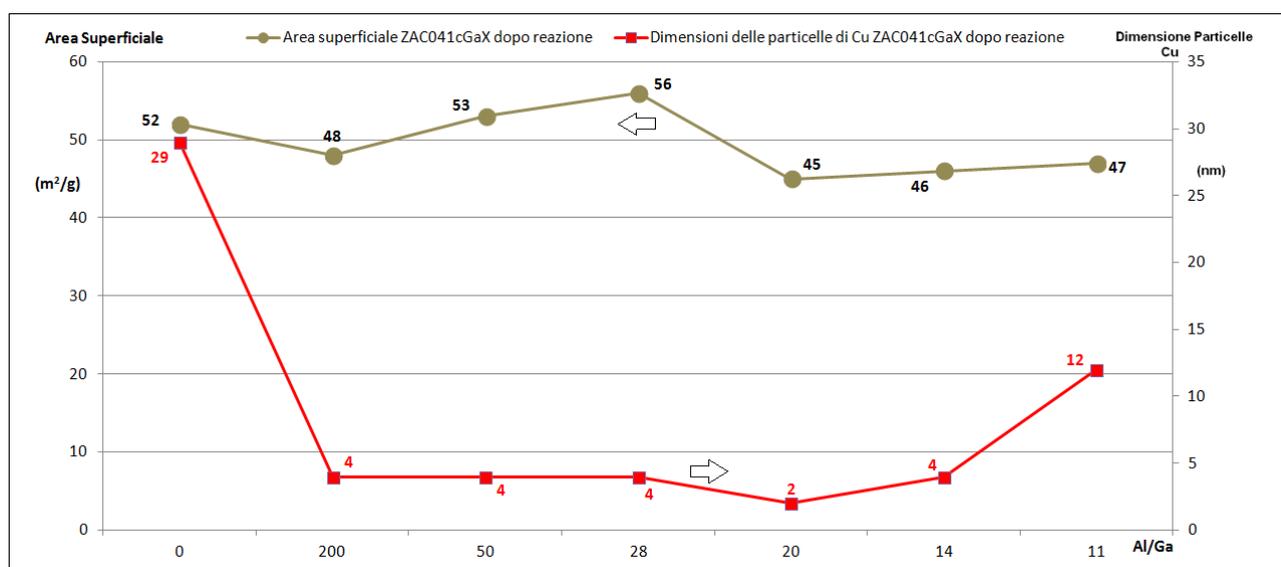


Fig 5.10 Effetto del Ga sull'area superficiale e la dimensione delle particelle di Cu nei catalizzatori dopo reazione.

5.4 Sintesi e caratterizzazione di sistemi modello

Per identificare il contributo delle fasi presenti nella determinazione dell'attività e della stabilità nei catalizzatori, sono stati preparati alcuni sistemi modello prendendo come riferimento i catalizzatori ZAC041c e ZAC041cGa50. Sono stati preparati i seguenti catalizzatori:

- ZGaC: avendo come referencia il catalizzatore ZAC041c, si è sostituito completamente l'Al con il Ga per valutarne il suo comportamento come componente fondamentale della matrice ossidica e non più come promotore.
- ZAGa: avendo come referencia il catalizzatore ZAC041cGa50, è stato eliminato il Cu mantenendo lo stesso rapporto molare Ga/Al.

Entrambi i catalizzatori sono stati preparati per coprecipitazione e calcinati a 550°C. In figura 4.10 è riportato il diffrattogramma RX relativo al campione ZAGa, che mostra la presenza di ZnO e dello spinello $ZnAl_2O_4$ (Fig. 5.11), fasi note in letteratura per non essere attive nella reazione di WGS. Per quanto riguarda lo ZGaC, il diffrattogramma RX mostra la presenza di ZnO e di una fase tipo spinello $CuGa_2O_4$ (Fig. 5.12).

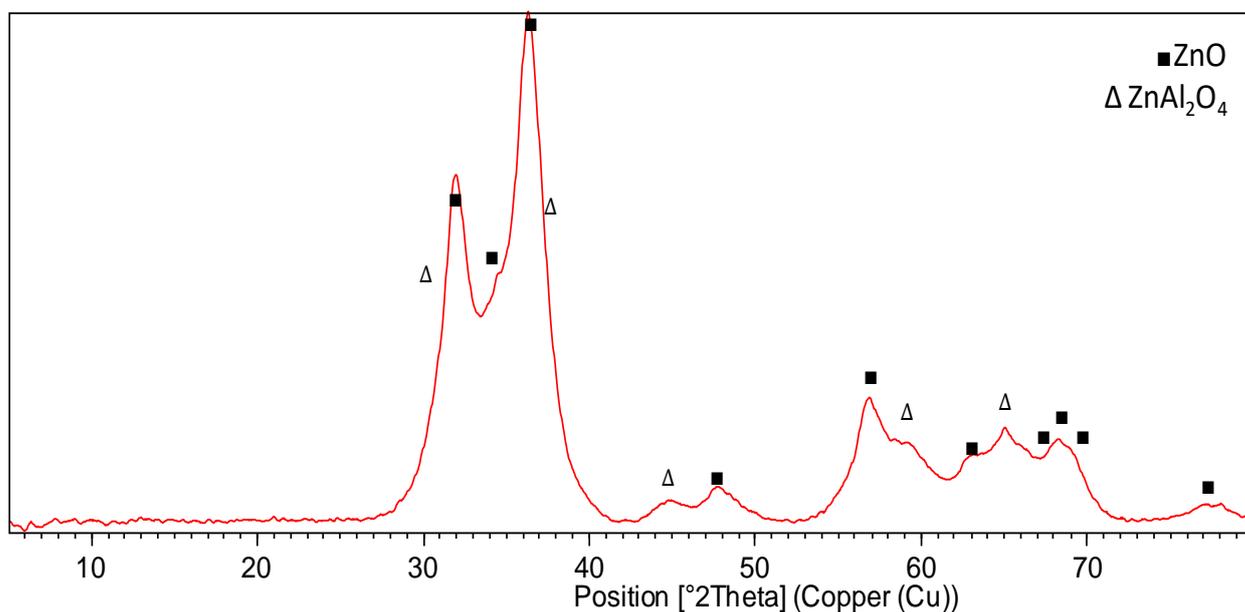


Figura 5.11 Diffrattogramma RX del campione ZAGa calcinato a 550°C.

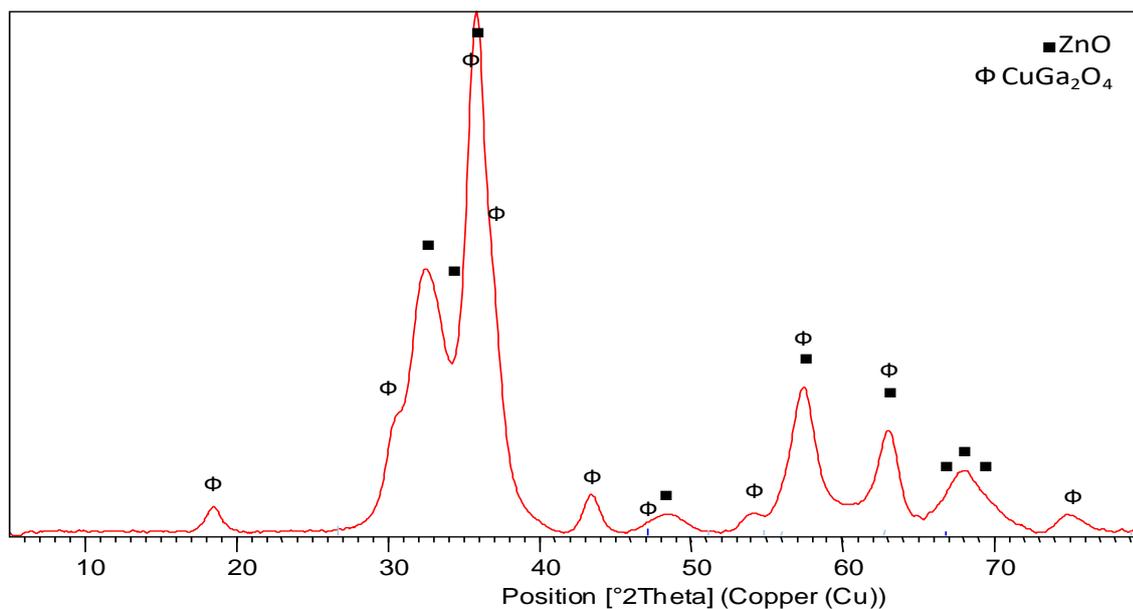


Figura 5.12 Diffattogramma RX del campione ZGaC calcinato a 550°C.

Anche questi due nuovi catalizzatori sono stati provati nelle medesime condizioni operative, riportate in precedenza, monitorando sia la conversione del CO che la disattivazione del sistema catalitico al termine delle prove (Fig. 5.13).

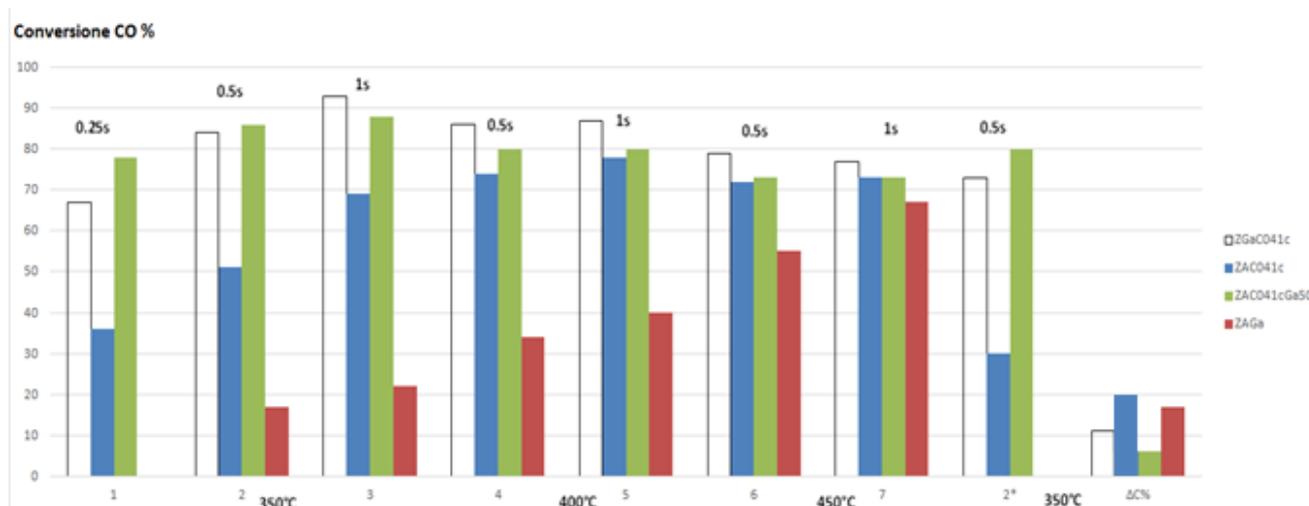


Figura 5.13 Conversione percentuale del CO ottenuta per il catalizzatore ZGaC (S/DG = 0,55)

Un dato molto interessante si osserva per il campione ZGaC (Fig. 5.13): la totale sostituzione dell'Al con il Ga porta ad un aumento del 30% dell'attività catalitica, rispetto allo ZAC041c, già nella prima prova condotta a 350°C e con un tempo di contatto (τ) di soli 0.25 secondi. Questo dato conferma il ruolo catalitico del Ga insieme al Cu anche in elevata quantità. Nonostante l'assenza di ossidi di Al, noti in letteratura

per dare luogo ad una maggiore stabilità termica, si osserva una minore disattivazione rispetto al catalizzatore ZAC041c.

Le prove catalitiche condotte sul catalizzatore ZAGa mostrano come a 350 °C il sistema sia poco attivo, rendendo necessario aumentare il valore di τ per ottenere un minimo di conversione del CO. Essendo le specie ZnO, Al₂O₃ e ZnAl₂O₄ non attive nella reazione di WGS, si può affermare che l'attività del catalizzatore è attribuibile esclusivamente alle specie contenenti Ga presenti. La conversione del CO aumenta con la temperatura, pur rimanendo inferiore a quella degli altri sistemi catalitici. La disattivazione dopo le prove risulta molto elevata, con la quasi completa inattività del catalizzatore (Fig. 5.14). Si osserva che il catalizzatore ZGaC041c, oltre ad avere una migliore attività catalitica, risulta più resistente alla disattivazione del catalizzatore di riferimento ZAC041c.

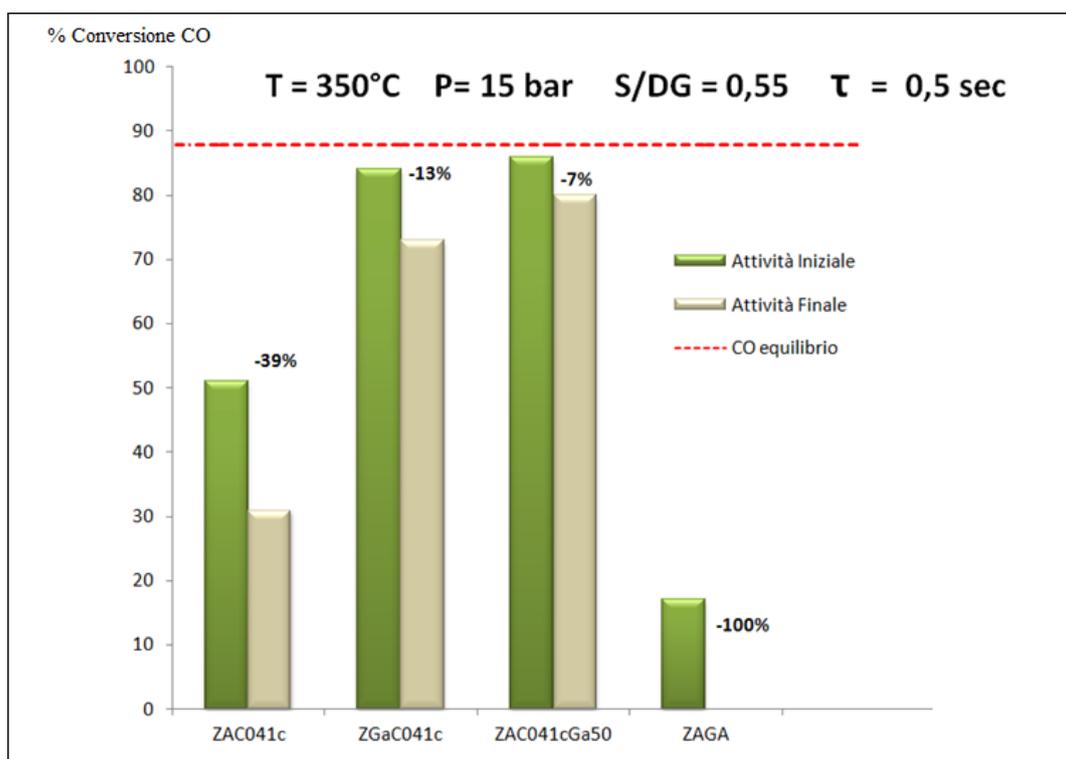


Figura 5.14 Disattivazione dei nuovi sistemi catalitici.

Il profilo H₂-TPR del campione ZGaC calcinato mostra una diminuzione della temperatura di riduzione rispetto a quello di riferimento ZAC041c da 335°C a 264°C (Fig. 5.15). Dopo reazione, il campione ZGaC mostra un picco di riduzione a 214°C con una spalla a 188°C, temperatura più elevata di quella osservata per il campione ZAC041c. Nel calcinato la diminuzione della temperatura di riduzione è correlabile alla

formazione di particelle di dimensioni inferiori. Dopo reazione la minore riducibilità del campione ZGaC può essere attribuita ad una maggiore interazione della fase attiva con la matrice ossidica. Tuttavia la minore resistenza termica del Ga porta il sistema catalitico ad una maggiore tendenza alla disattivazione, con conseguente diminuzione della conversione in CO. L'area superficiale del campione ZGaC diminuisce da 60 m²/g (calcinato) a 26 m²/g (dopo reazione).

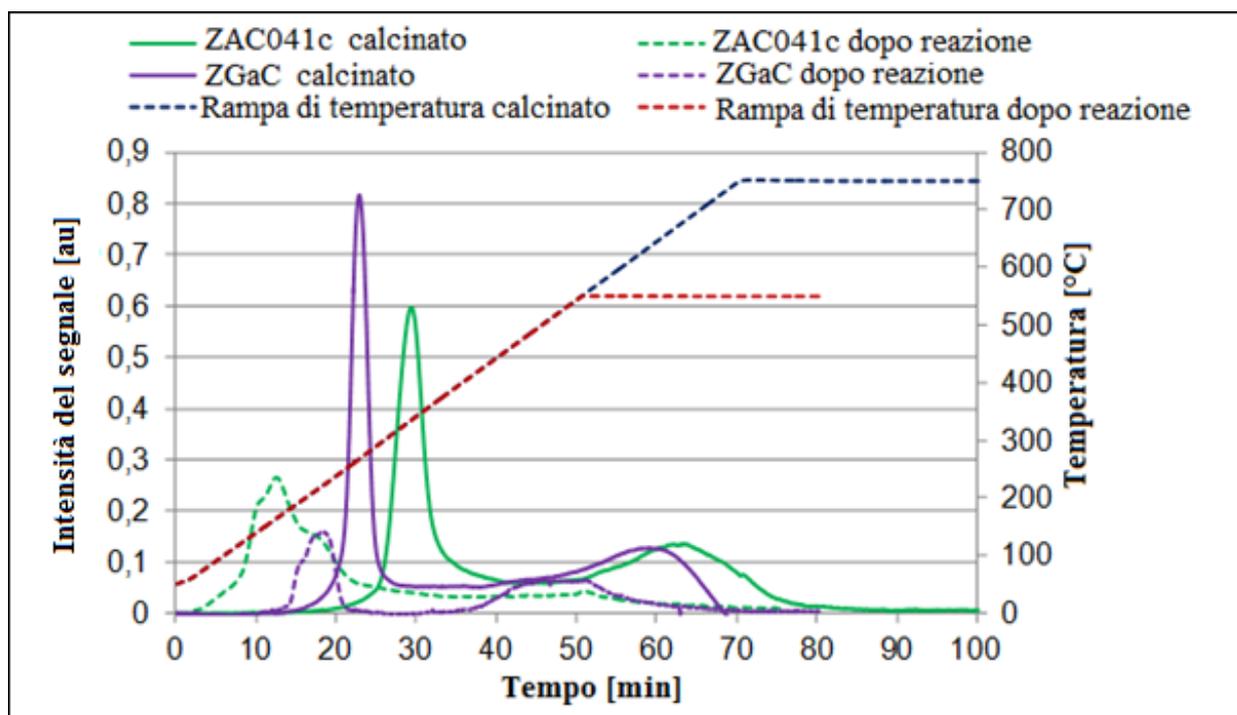


Figura 5.15 Profilo H₂-TPR ZGaC calcinato ed esausto paragonato allo ZAC041c.

Il sistema ZAGa, privo di Cu, presenta due picchi (Fig. 5.15) per il catalizzatore calcinato a: 445 °C relativo alla riduzione degli ossidi di ZnGaOx; 704 °C relativo alla riduzione di fasi di tipo spinello.

Dopo reazione si osserva un unico picco a 550°C relativo alla riduzione di specie ZnGaOx (Fig. 5.16); nelle condizioni di analisi utilizzate, sia lo ZnO che lo Ga₂O₃ non si riducevano [6].

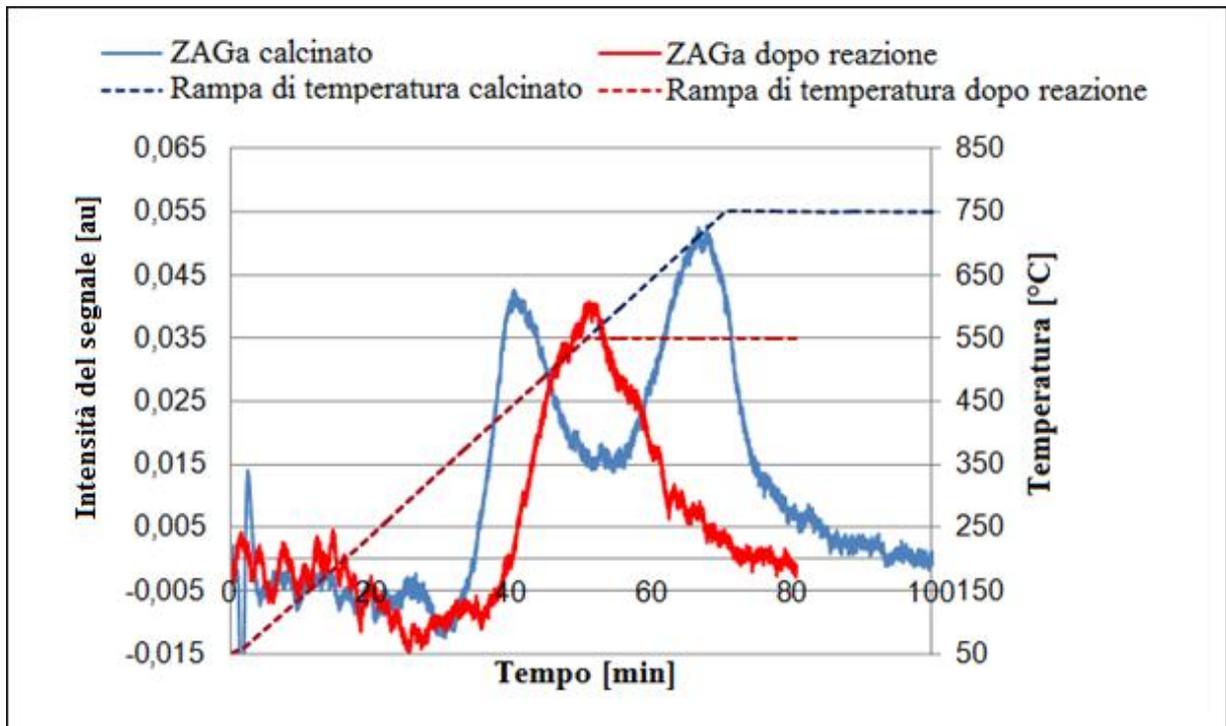


Figura 5.16 Profilo H₂-TPR ZAGa calcinato ed esausto.

L'aggiunta di Ga al sistema di riferimento ZAC041c promuove la conversione del CO fino ad un rapporto Al/Ga = 50, mentre ulteriori aggiunte di Ga non comportano variazioni significative dell'attività e delle proprietà fisiche del sistema. La completa sostituzione dell'Al con Ga comporta un aumento dell'attività, con una moderata disattivazione durante la reazione. Per comprendere l'attività e le proprietà di questi due sistemi si è deciso di studiare singolarmente le fasi spinello presenti nei due catalizzatori dopo calcinazione:

- CuAl₂O₄: fase spinello presente nell'XRD dello ZAC041cGa50 (Fig. 5.9);
- CuGa₂O₄: fase spinello presente nell'XRD dello ZGaC (Fig. 5.12)

5.5 Attività e caratterizzazione delle fasi spinello

Gli spinelli CuAl₂O₄ e CuGa₂O₄ sono stati preparati con il metodo sol-gel a partire dai nitrati, come precedentemente illustrato (paragrafo 4.2.2). È noto che il Cu forma spinelli stabili, attivi nella reazione di water gas shift a bassa temperatura (LTS) [7].

Nel normale spinello [A²⁺][B³⁺]₂O₄ (Fig. 5.17a) i cationi bivalenti sono collocati nei

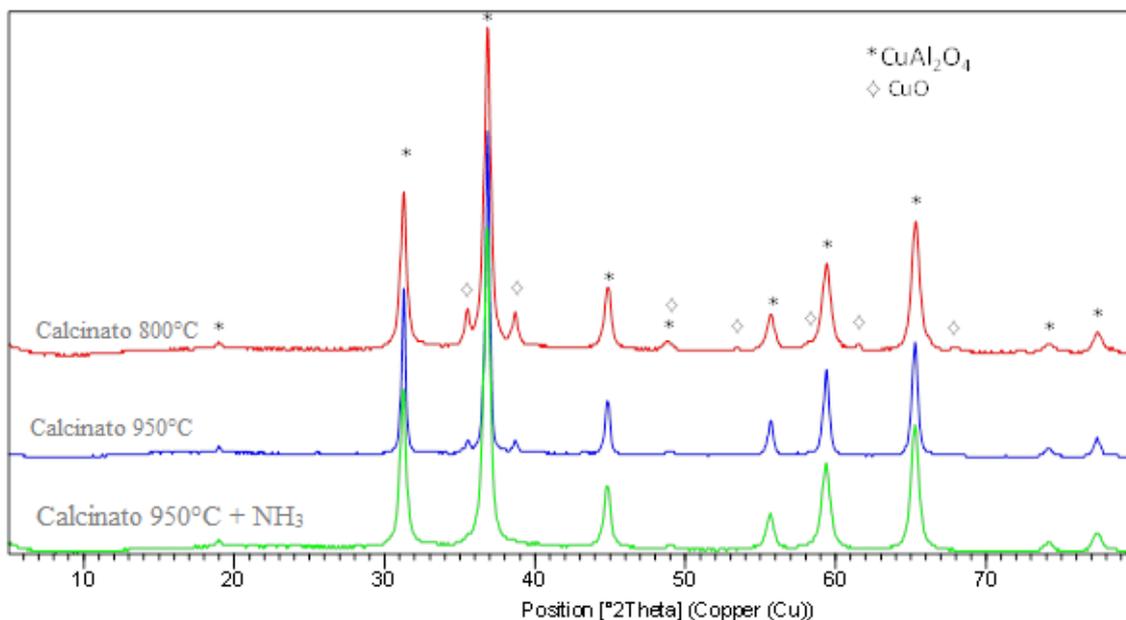


Figura 5.18 Diffratogramma RX del CuAl₂O₄: effetto temperatura di calcinazione e del leaching con NH₃.

Lo spinello puro è stato sottoposto ad analisi TPR-O-R per valutarne la riducibilità; la riduzione del Cu²⁺ nello spinello avviene principalmente a 500°C, con un picco secondario a 400 °C che può essere attribuito alla riduzione di particelle spinello di minori dimensioni (Fig. 5.19), essendo la temperatura troppo elevata per la riduzione di eventuali particelle di CuO disperse sulla superficie. Durante lo stadio di ossidazione, le particelle di Cu sono completamente riossimate a CuO già a 230 °C (Fig. 5.20), indicando una elevata ossidabilità (piroforicità). Nel secondo stadio di riduzione si osserva una diminuzione della temperatura, a circa 350°C, indice di una minore interazione degli ioni Cu²⁺ con la matrice ossidica.

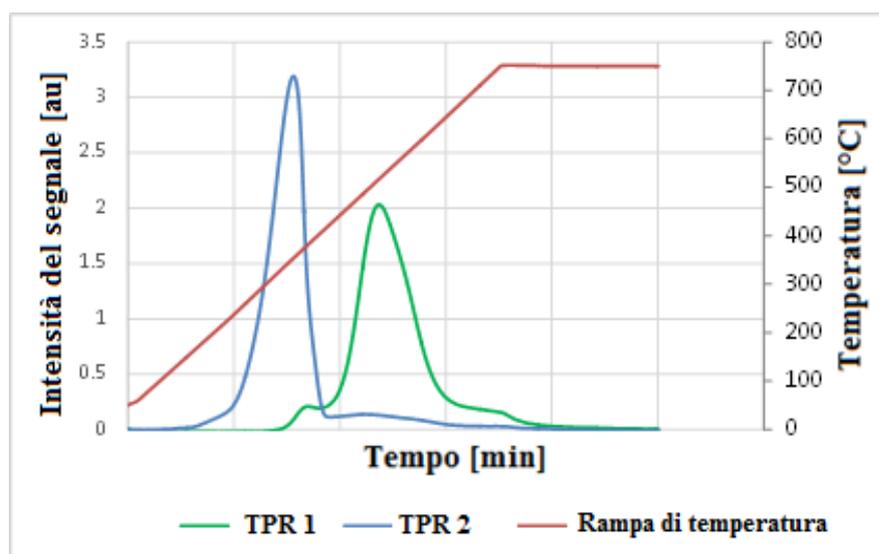


Figura 5.19 Profilo TPR del CuAl₂O₄ puro, prima (TPR 1) e dopo (TPR 2) il ciclo di ossidazione (TPO di figura 5.20).

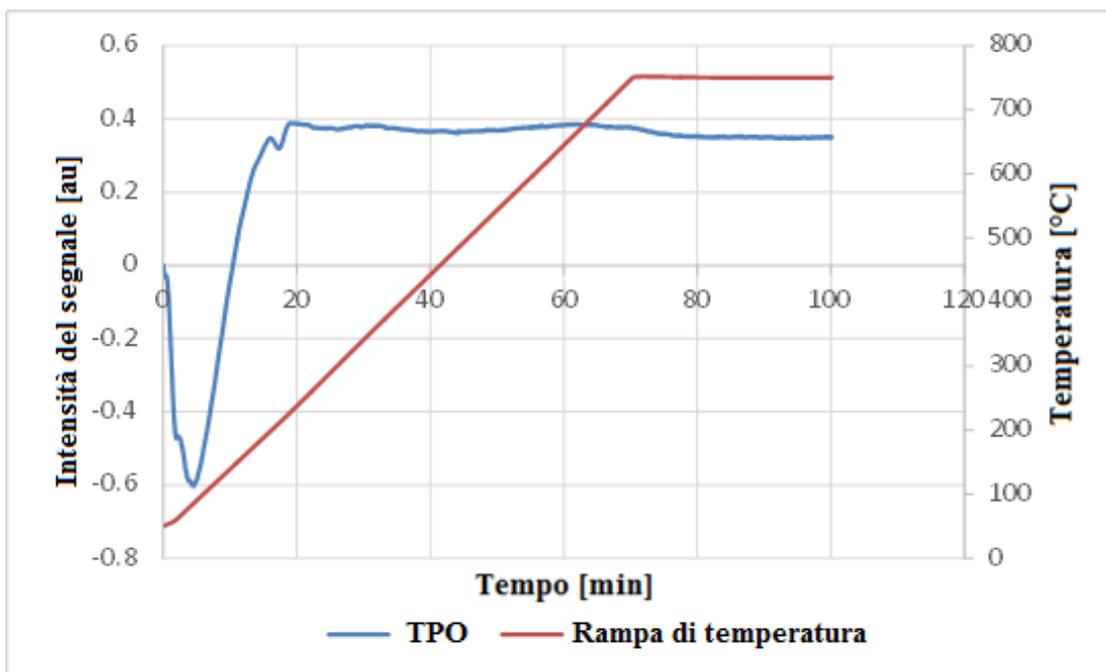


Figura 5.20 Profilo TPO del CuAl_2O_4 puro.

L'attività del CuAl_2O_4 calcinato, trattato o non trattato con NH_3 , (il campione non sottoposto a leaching aveva un contenuto di contenuto di CuO libero pari all'1% p/p) è stata provata nelle condizioni HTS. È stata condotta una prima prova in condizioni analoghe a quelle negli impianti industriali ($T = 430^\circ\text{C}$, $P = 20$ bar, $S/DG = 0,55$ v/v, $\tau = 3,0$ sec), mentre successivamente sono state svolte le prove con $S/DG = 0,55$ v/v, $T = 350^\circ\text{C}$ e $\tau = 0,25/0,50/1,0$ sec (Fig. 5.21).

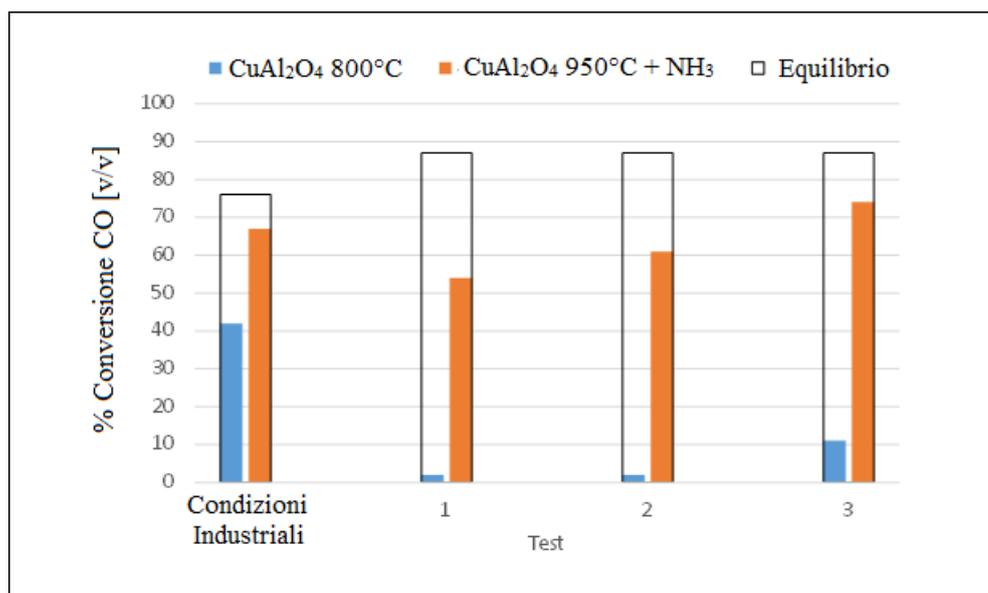


Figura 5.21 % Conversione percentuale del CO nelle differenti prove con CuAl_2O_4 calcinato a 800°C o calcinato a 950°C dopo leaching di NH_3 .

Si può notare come il catalizzatore costituito da spinello puro, senza tracce di CuO libero, mostri una maggiore conversione rispetto al campione solo calcinato, risultato inatteso in quanto la presenza di CuO nel calcinato e quindi di Cu nel catalizzatore ridotto, portava ad ipotizzarne una maggiore attività. Un analogo comportamento si osserva nelle prove a 350°C.

L'analisi XRD dei catalizzatori dopo reazione (Fig. 5.22) mostra come in entrambi i campioni, lo spinello sia totalmente assente. Anche se la temperatura di reazione è minore della temperatura di riduzione nell'analisi TPR, si osserva la completa riduzione degli ioni Cu^{2+} all'interno dello spinello. Le fasi CuO e Cu_2O osservate sono invece dovute alla riossidazione delle particelle metalliche dopo reazione.

Le analisi H_2 -TPR dei catalizzatori dopo reazione (Fig. 5.23) riportano il consumo di H_2 correlato alla riduzione del Cu metallico passivato, quantità correlata alle dimensioni delle particelle metalliche di Cu presenti. Le particelle metalliche più piccole sono viceversa ossidate a CuO e/o Cu_2O , rilevati nei diffrattogrammi RX. La temperatura di riduzione è la stessa per entrambi i catalizzatori.

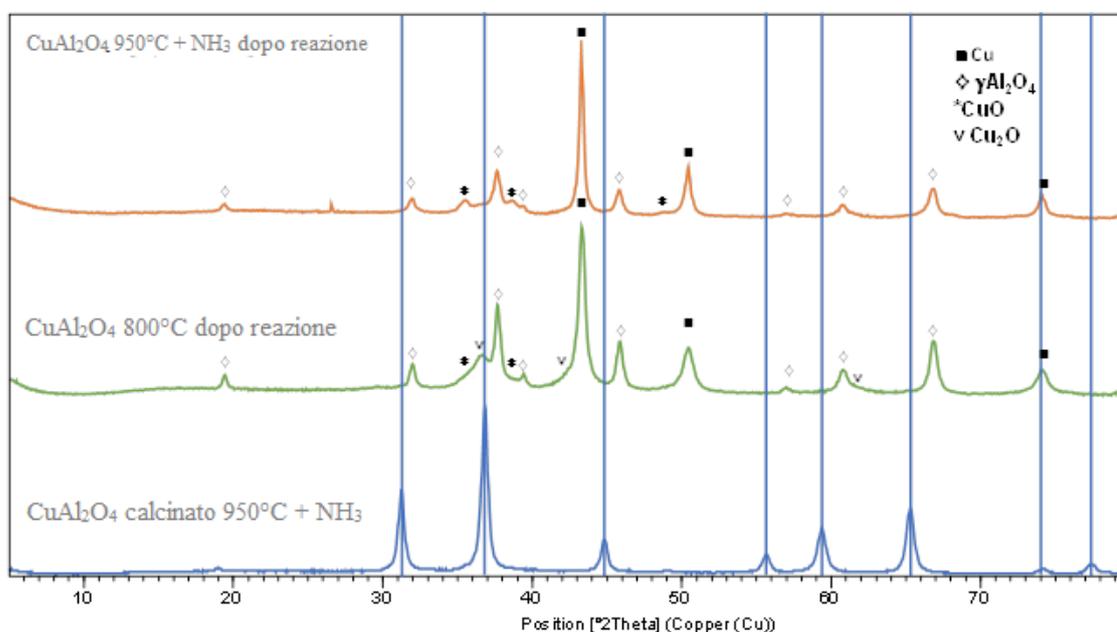


Figura 5.22 Diffrattogrammi RX dei CuAl_2O_4 (dopo reazione), e CuAl_2O_4 calcinato a 950°C e trattato con NH_3 (calcinato a 950 °C).

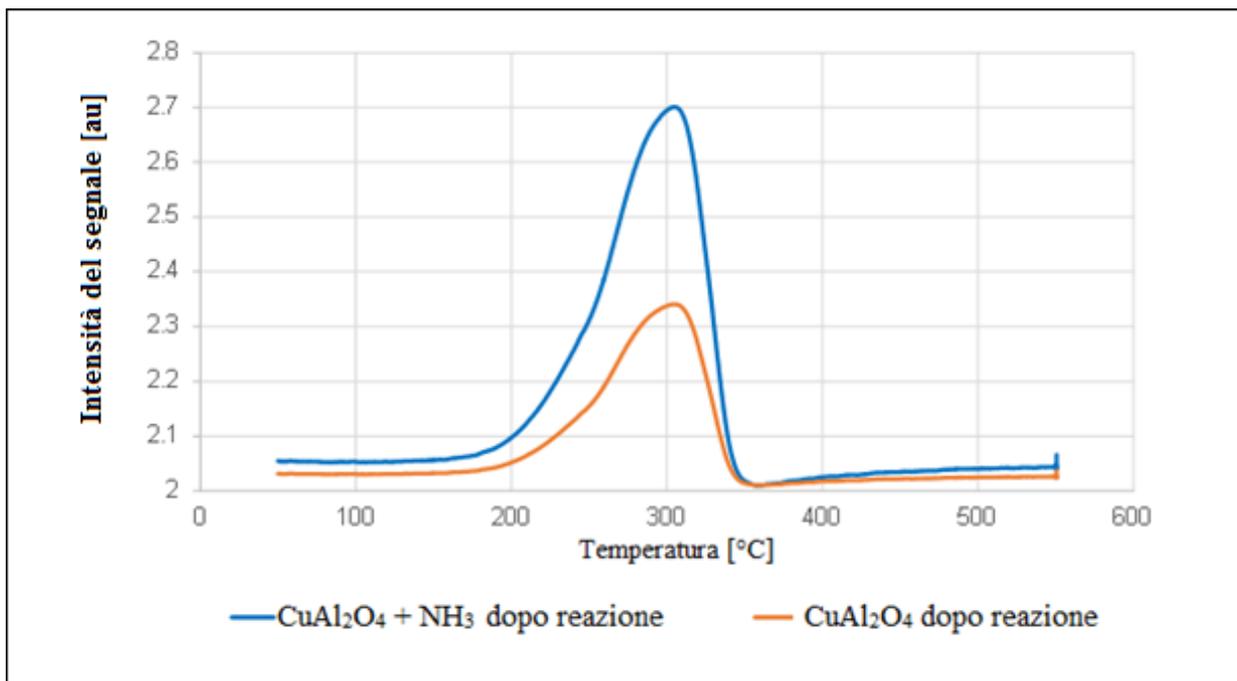


Figura 5.23 Profilo TPR del CuAl₂O₄ calcinato a 800°C dopo reazione e 950°C trattato con NH₃ dopo reazione.

Calcolando il consumo di idrogeno nelle analisi H₂-TPR e comparandolo con le quantità di ioni Cu²⁺ presenti nei campioni calcinati (sia CuO che CuAl₂O₄), è possibile determinare la riducibilità dei sistemi. In particolare lo spinello trattato con NH₃ presenta una più elevata riducibilità ed una maggiore dispersione superficiale delle particelle, correlata alla maggiore attività catalitica. Lo spinello non trattato con NH₃ presenta invece una minore riducibilità, legato alla presenza di Cu₂O (Tabella 5.4).

Tabella 5.4: Riducibilità CuAl₂O₄ e CuAl₂O₄ 950°C + NH₃

	CuAl ₂ O ₄ 800 °C	CuAl ₂ O ₄ 950°C + NH ₃
Consumo H₂ / specie Cu²⁺	0.658	0.862

Nelle condizioni HTS lo spinello CuAl₂O₄ non è stabile; la riduzione degli ioni Cu²⁺, presente nella sua struttura, forma particelle di Cu⁰ attive nella reazione. Se nel catalizzatore di partenza sono presenti particelle di CuO, il Cu che si forma a seguito della riduzione migra sulla superficie, causando sia il loro aumento di dimensioni che la diminuzione dell'attività.

Anche lo spinello CuGa_2O_4 , è stato preparato con il metodo sol-gel a partire da nitrati (paragrafo 4.2.2). Il precursore è stato calcinato a 800°C , 950°C e 1200°C , osservando come le fasi attive siano meno sensibili alla temperatura (Fig. 5.24) rispetto al CuAl_2O_4 , con la presenza di CuO indipendentemente dalla temperatura di calcinazione. Anche su questo campione è stato fatto il trattamento con ammoniaca al fine di ottenere un campione puro, esente da CuO .

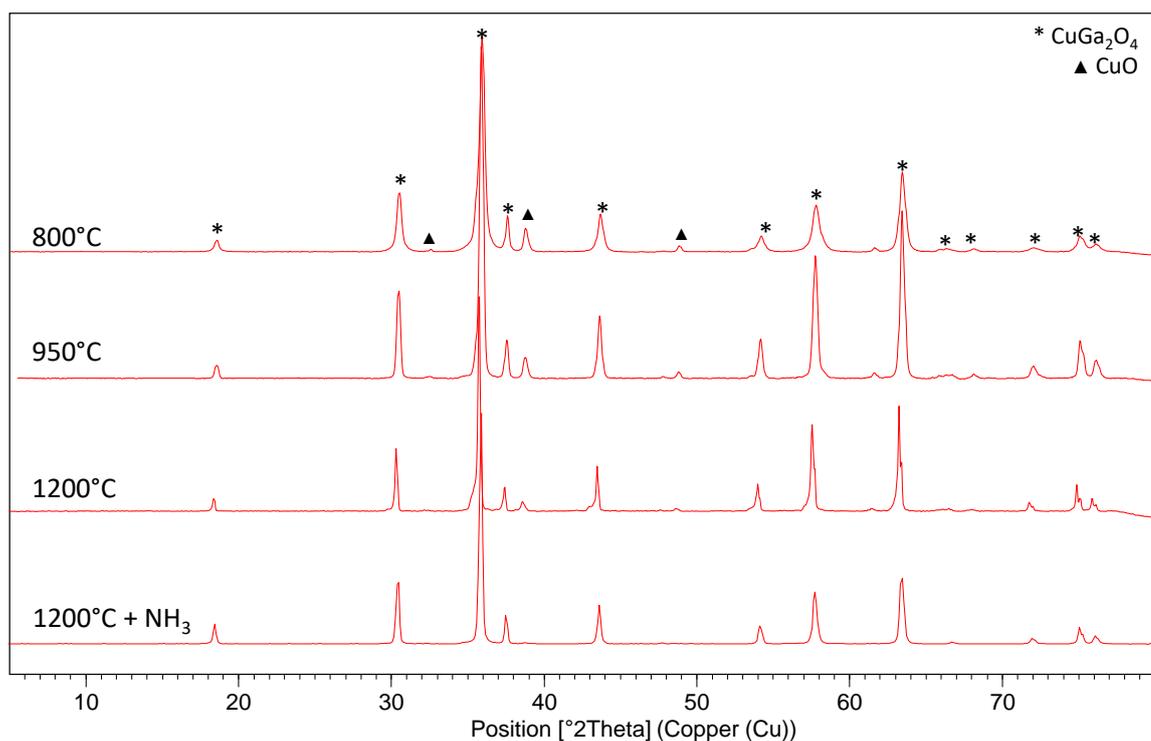


Figura 5.24 Diffratogrammi RX dello spinello CuGa_2O_4 in funzione della temperatura di calcinazione e del trattamento con NH_3

Il campione trattato con NH_3 è stato provato in condizioni HTS, con una prima prova in condizioni simili a quelle industriali ($T = 430^\circ\text{C}$, $P = 20$ bar, $S/DG = 0,55$ v/v e $\tau = 3,0$ sec), seguita da altri 3 prove effettuate con $S/DG = 0,55$ v/v, $T = 350^\circ\text{C}$ e $\tau = 0,25/0,50/1,0$ s. La conversione percentuale del CO di CuGa_2O_4 è inferiore rispetto al CuAl_2O_4 (Fig. 5.25). Si può ipotizzare che questa diminuzione di attività sia dovuta alla diversa riducibilità degli spinelli. Il CuGa_2O_4 presenta una maggiore riducibilità (minore temperatura di riduzione) rispetto al CuAl_2O_4 , comportando una riduzione delle particelle di Cu già a più bassa temperatura e conseguentemente un maggior effetto dei fenomeni di sintering.

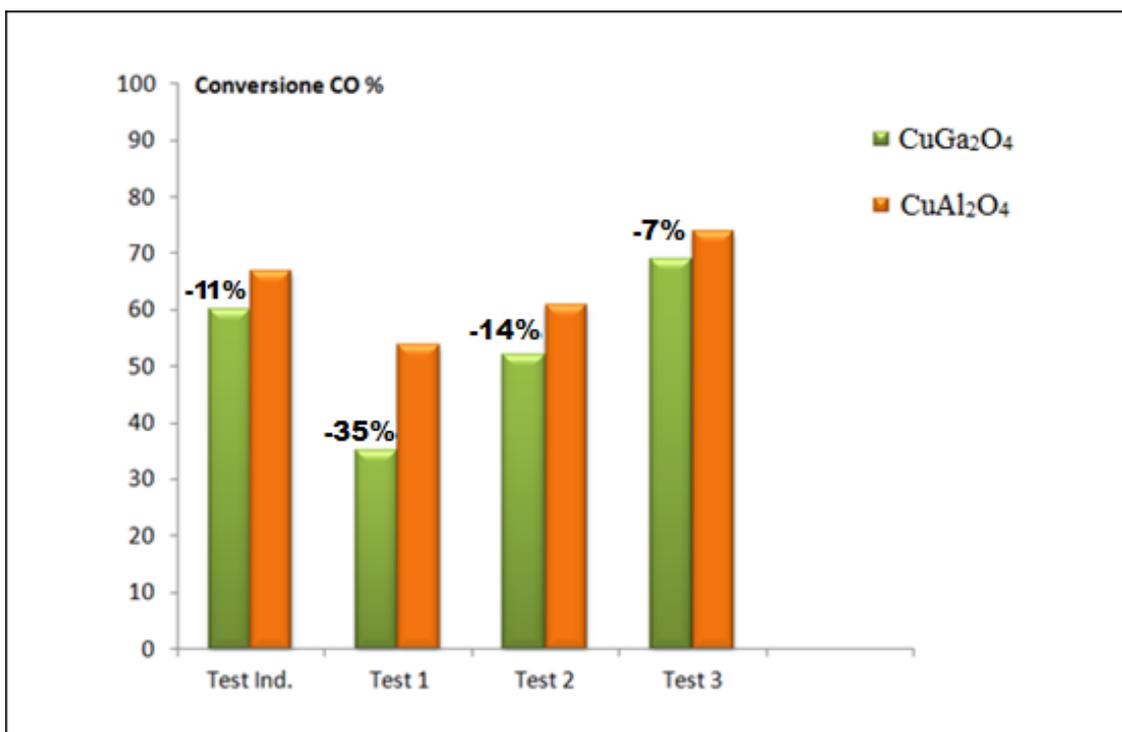


Figura 5.25 Confronto attività CuGa₂O₄ / CuAl₂O₄

5.6 Bibliografia

- [1] A. Vinci, “Catalizzatori per la reazione di water gas shift a media ed alta temperatura”, Università di Bologna, Master’s degree thesis.
- [2] Rodney M. Sambrook, Sheffield, England US Patent 4,835,135 (1989)
- [3] J. Sloczynski, *App. Catal.* **A310** (2006) 127-137.
- [4] S.C.E. Tsang, *ACS Catal.* **3** (2013) 1231-1244.
- [5] M. Behrens, *Catal. Today* **246** (2015) 92-100.
- [6] S. Kang, J- Bae, P.S. Prasad, K. Jun, *J. Ind. Eng. Chem.* **15** (2009) 665-669.
- [7] Y. Tanaka, T. Utaka, R. Kikuchi, *Appl. Catal.* **242** (2003) 287.
- [8] www.researchgate.net/publication/258885817_Prediction_of_ground-state

6. Conclusioni

L'aggiunta di Ga a sistemi Zn/Al/Cu influisce significativamente sulle proprietà chimico-fisiche e sulla stabilità nella reazione di water gas shift ad elevata temperatura (HTS). Mentre per il catalizzatore privo di Ga i diffrattogrammi RX evidenziano grandi particelle di CuO, nei campioni dopati con Ga si osserva la formazione di ZnO e di fasi tipo spinello ZnAl_2O_4 o CuAl_2O_4 , senza la presenza di fasi contenenti Ga in quanto presente in piccola percentuale e altamente disperso. Le analisi H_2 -TPR hanno evidenziato come il contenuto di Ga non abbia un effetto lineare sulla riducibilità del catalizzatore, con temperature tipiche di particelle di CuO fortemente interagenti con la matrice ossidica. Infine, le analisi al N_2O hanno evidenziato come l'aggiunta di Ga porti alla formazione di particelle di Cu di minori dimensioni rispetto a quelle nel catalizzatore non drogato.

I risultati ottenuti nelle prove catalitiche confermano l'effetto positivo dell'aggiunta di Ga sull'attività e stabilità del sistema, osservando per tutti i catalizzatori drogati un aumento della conversione del CO ed una modesta disattivazione per minime quantità di Ga aggiunto ($\text{Al}/\text{Ga} \geq 50$). Le analisi XRD dei campioni esausti hanno evidenziato come l'aggiunta di Ga causi una diminuzione della quantità di CuO a favore di fasi Cu, ZnCu o ZnGa. Inoltre, l'aggiunta di Ga causa una netta diminuzione delle dimensioni particellari, con l'eccezione del campione ZAC041cGa11 attribuibile a fenomeni di sintering o formazione di leghe Cu/Ga.

I risultati ottenuti nella seconda parte del lavoro di tesi, mostrano che lo spinello CuAl_2O_4 , esente da CuO libero a seguito di trattamento con NH_3 , presenta una maggiore conversione rispetto al campione calcinato non trattato con NH_3 , suggerendo che lo spinello sia il precursore della fase attiva nella reazione di HTS. In particolare, le analisi H_2 -TPR evidenziano come per il CuAl_2O_4 trattato con NH_3 si riscontra una più elevata riducibilità e dispersione superficiale delle particelle, correlabile alla sua maggiore attività catalitica. Lo spinello CuGa_2O_4 presenta un'attività inferiore a quella del CuAl_2O_4 , attribuibile alla formazione di particelle di Cu a temperatura inferiore, con conseguenti maggiori fenomeni di sintering.