

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

**Valorizzazione di clean biogas mediante
reazione di reforming**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Giancosimo Sanghez de Luna

RELATORE

Chiar.mo Prof. Angelo Vaccari

CORRELATORE

Dr. Nicola Schiaroli

Dr. Carlo Lucarelli

Parole chiave

Clean biogas

Gas di sintesi (CO + H₂)

Steam Reforming

Dry Reforming

Rh, Ni

INDICE

SCOPO DEL LAVORO	1
1 - INTRODUZIONE	2
1.1 – Economia dell'idrogeno	3
1.1.1 – Principali processi per la produzione di idrogeno	3
1.1.2 – Stoccaggio e trasporto.....	7
1.1.3 – Utilizzi dell'idrogeno.....	10
1.2 – Economia del syngas.....	12
1.2.1 – Metanolo: sintesi e processi produttivi	13
1.2.2 – Processi di Fischer-Tropsch per la sintesi di idrocarburi.....	15
1.2.3 – Produzione sostenibile del syngas	18
1.3 – Biogas.....	18
1.3.1 – Utilizzo del biogas come fonte energetica	19
1.3.2 – Valorizzazione del biogas	20
1.4 - Bibliografia	25
2 - PARTE SPERIMENTALE	28
2.1 – Strutture tipo idrotalcite	28
2.2 – Metodi di caratterizzazione	30
2.2.1 – Diffrazione a raggi X (XRD)	30
2.2.2 – Analisi in programmata di temperatura (TPR/O/R)	31
2.2.3 – Analisi dell'area superficiale (BET).....	32
2.2.4 – Spettroscopia Raman	33
2.2.5 – Microscopia elettronica a trasmissione (TEM).....	33
2.2.6 – Analisi termogravimetrica (TGA).....	34
2.3 – Prove catalitiche.....	35
2.3.1 – Formatura ed attivazione del catalizzatore	35

2.3.2 – Impianto di laboratorio	35
2.3.3 – Prove catalitiche	37
2.3.4 – Elaborazione dati.....	38
2.4 - Bibliografia	39
3 – RISULTATI E DISCUSSIONE.....	40
3.1 – Catalizzatori per la reazione di Dry Reforming.....	40
3.1.1 – Caratterizzazione chimico-fisica dei catalizzatori.....	40
3.1.2 – Attività catalitica, produzione di coke e sintering	43
3.1.3 – Conclusioni preliminari	57
3.2 – Catalizzatori per la reazione combinata di Steam/Dry Reforming	58
3.2.1 – Caratterizzazione chimico-fisica dei catalizzatori.....	59
3.2.2 – Attività catalitica, produzione di coke e sintering	61
3.2.3 – Conclusioni preliminari	75
3.3 - Bibliografia	77
CONCLUSIONI	78

RIASSUNTO

Sono stati studiati catalizzatori a base di Ni e Ni-Rh supportati su Mg/Al/O, ottenuti per co-precipitazione di precursori tipo idrotalcite, nelle reazioni di Dry Reforming (DR) e Steam/Dry Reforming (S/DR) di clean biogas, modificando la formulazione del catalizzatore per migliorarne le prestazioni.

La temperatura promuoveva l'attività catalitica e riduceva la formazione di coke. Il Rh formava una lega con il Ni riducendo le dimensioni della fase attiva e la formazione di coke, anche se buone prestazioni si ottenevano solo ad elevata temperatura. Nello S/DR era possibile modulare la quantità di vapore usata ottenendo rapporti H₂/CO idonei per l'uso nella sintesi di metanolo o idrocarburi; in queste condizioni i catalizzatori Ni-Rh mostravano una bassa produzione di coke. Infine variando la quantità di Mg nel catalizzatore si variavano le proprietà acido-base del supporto e la sua interazione con la fase attiva, modificando l'attività e la stabilità del catalizzatore.

ABSTRACT

They have been studied Ni and Ni-Rh based catalysts supported on Mg/Al/O, prepared by co-precipitation of hydrotalcite-type precursors, for Dry Reforming (DR) and Steam/Dry Reforming (S/DR) reaction of clean biogas, modifying the formulation to increase the performance. Temperature promoted the catalytic activity and reduced the coke formation. Rh formed an alloy with Ni, decreasing the size of the active phase and the coke formation, although good performance were achieved only at high temperature. In S/DR it was also possible to modify the amount of steam used obtaining H₂/CO ratios suitable for the methanol or hydrocarbon synthesis, under these conditions the Ni-Rh catalysts showed a low production of coke. Finally, varying the amount of Mg in the catalyst, it changed the acid-base properties of the support and its interaction with the active phase, determining the activity and stability of the catalyst.

SCOPO DEL LAVORO

Nell'ultima decina di anni la conversione catalitica del metano in gas di sintesi ha assunto grande rilevanza nell'industria chimica; uno dei processi industriali più utilizzati è lo Steam Reforming.

L'esaurimento dei combustibili fossili e gli effetti delle emissioni sul riscaldamento globale stanno spingendo verso l'utilizzo di materie prime provenienti da fonti rinnovabili, tra queste il biogas si candida come valida alternativa all'uso del metano fossile. Lo svantaggio nell'utilizzo del biogas nel processo di Steam Reforming è legato alla grande quantità di CO₂ che diluendo la corrente entrante al processo, ne diminuisce la produttività. L'attenzione si è quindi spostata su processi alternativi di reforming quali il Dry Reforming (DR) e lo Steam/Dry Reforming (S/DR o bi-reforming).

Questo lavoro di tesi si pone l'obiettivo di studiare le prestazioni di catalizzatori a base di Ni supportato su ossidi di Mg e Al per le reazioni di DR e S/DR. Queste reazioni vengono condotte ad elevata temperatura per motivi termodinamici e per massimizzare le rese; in queste condizioni i catalizzatori classici a base di Ni sono soggetti a disattivazione per problemi di stabilità della fase attiva e di formazione del carbone.

In questo scenario, l'obiettivo era di modificare opportunamente la formulazione dei catalizzatori, con metodologie di sintesi alternative e/o l'aggiunta di opportuni promotori, per ottenere conversioni elevate sia di CH₄ che di CO₂, abbassando la temperatura di esercizio e riducendo notevolmente la disattivazione dei catalizzatori.

Accanto all'ottenimento di un catalizzatore idoneo a resistere alla disattivazione da coke e da evoluzioni strutturali della fase attiva dovute alle elevate temperature, con questo lavoro di ricerca si voleva trovare un idoneo compromesso fra proprietà acido-base del supporto, temperatura di reazione e quantità di vapore da co-alimentare, per ottenere il corretto rapporto H₂/CO per la sintesi del metanolo o la reazione di Fischer-Tropsch.

1 - INTRODUZIONE

L'aumento esponenziale della popolazione nell'ultimo secolo pone numerosi problemi riguardo l'approvvigionamento delle risorse e la produzione di energia, la cui domanda è in continua crescita. In questo scenario, è essenziale una attività di ricerca mirata allo sviluppo di vie alternative di sintesi di building blocks e di produzione di energia che permettano una maggiore salvaguardia ambientale ed un riutilizzo delle materie prime a fine vita. Solo con lo sviluppo di nuove tecnologie capaci di massimizzare l'efficienza e la resa dei processi sarà possibile affiancare la produzione da fonti fossili e progressivamente sostituirla con quella da fonti rinnovabili.

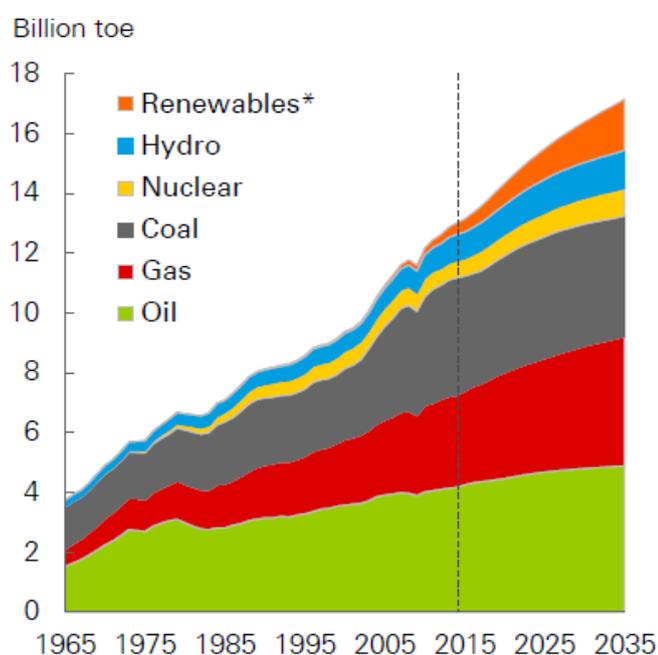


Figura 1.1 – Consumo energetico globale per tipo di combustibile [1]

La figura 1.1 mostra come attualmente sia ancora preponderante l'utilizzo di combustibili da fonti fossili; nel 2015 gas, petrolio e carbone rappresentavano circa l'85% del totale [1]. Uno scenario futuro nel quale venga meno lo sfruttamento di risorse non rinnovabili e si incrementi l'impegno nella protezione ambientale passa per un cambiamento radicale nell'industria energetica, nell'autotrazione e nell'industria chimica, con l'utilizzo di idrogeno o gas di sintesi (syngas o $H_2 + CO$) ottenuti da fonti rinnovabili.

1.1 – Economia dell'idrogeno

Il concetto di “economia dell'idrogeno” può essere inteso come l'integrazione di un sistema in cui l'idrogeno è uno dei principali vettori energetici, assieme all'energia elettrica. L'idrogeno infatti non è una fonte primaria di energia, ma un “vettore energetico”, la cui concentrazione in atmosfera è molto bassa e viene ottenuto tramite processi nei quali l'energia (elettrica o chimica) viene accumulata ed in seguito utilizzata in base alla richiesta.

Uno dei principali vantaggi di un'economia basata sull'idrogeno è che questo non causa inquinamento ambientale, essendo l'unico prodotto della sua reazione di combustione l'acqua. Se fosse prodotto esclusivamente da fonti rinnovabili l'idrogeno avrebbe un'emissione netta di CO₂ nulla.

1.1.1 – Principali processi per la produzione di idrogeno

Attualmente la produzione di idrogeno avviene principalmente tramite due processi:

- Elettrolisi dell'acqua;
- Reforming o ossidazione parziale di idrocarburi.

L'idrogeno viene prodotto dall'acqua attraverso un processo elettrochimico, che utilizza l'energia elettrica per indurre una reazione redox che fornisce idrogeno e ossigeno gassoso. Il processo è molto energivoro e l'energia utilizzata nella reazione è superiore a quella necessaria a decomporre l'acqua a causa delle perdite resistive [2].

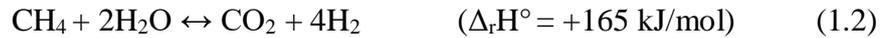
I processi di steam reforming e ossidazione parziale (catalitica o non) convertono gli idrocarburi (principalmente metano) in un gas ricco in idrogeno. La materia prima utilizzata per la reazione può provenire sia da fonti fossili (gas naturale, carbone, petrolio) che da fonti rinnovabili (biomasse). I processi principali di produzione di idrogeno da fonti fossili sono lo steam reforming (SR), l'ossidazione parziale (non catalitica PO o catalitica CPO) e l'autothermal reforming. (ATR)

Lo steam reforming (SR) è attualmente uno dei processi industriali più diffusi ed economicamente convenienti per la produzione di idrogeno da metano, utilizzato soprattutto nell'industria chimica e petrolchimica. Il vantaggio di questa tecnologia sta nell'elevata efficienza di funzionamento e nei bassi costi operativi, legati alla elevata scala degli impianti. La materia prima più utilizzata è il gas naturale, ma possono essere

usati anche idrocarburi leggeri e metanolo; la reazione è endotermica e viene condotta ad elevate temperature (700-1100°C) [3]:



La reazione 1.1 non produce solo syngas, infatti nella miscela gassosa in uscita è presente anche una piccola quantità di CO₂ dovuta alla reazione 1.2



Attualmente i processi di SR operano ad elevate pressioni (3-25 bar) [4] nonostante sia termodinamicamente sfavorevole, in quanto la maggior parte delle applicazioni del syngas utilizzano processi che operano ad elevate pressioni. Nello SR lavorando ad elevata pressione si riduce il volume del reattore e si risparmia nelle fasi successive di compressione del syngas, anche se si ha una minore conversione del metano come mostrato in figura 1.2a. Per bilanciare questo effetto negativo sull'equilibrio ed aumentare la conversione del metano, si usano temperature più elevate e un forte eccesso di vapore (Fig. 1.2). Industrialmente si utilizza un rapporto Vapore/Metano ≈ 3 [5].

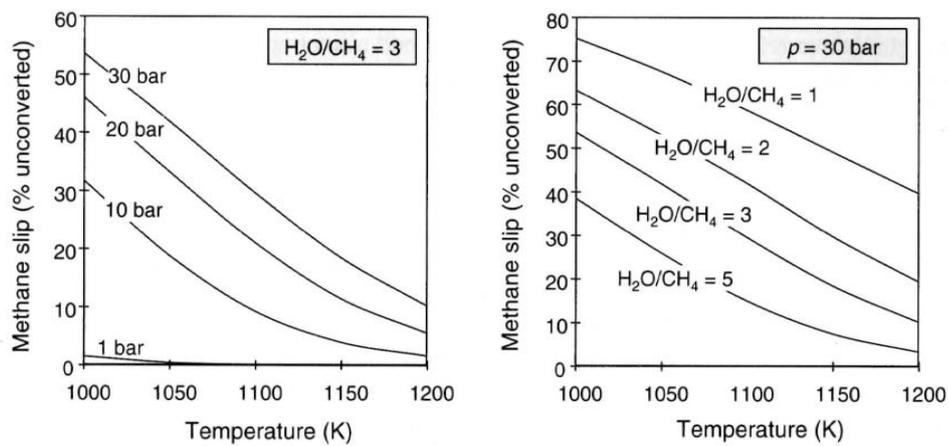


Figura 1.2 – a) effetto della pressione (sinistra), b) effetto del rapporto vapore/metano (destra) sulla conversione del metano rispetto alla temperatura. [5]

Il processo di SR è catalitico e richiede la totale assenza di solfuri nella alimentazione a causa del loro forte potere disattivante [3], legato all'avvelenamento dei siti attivi del catalizzatore; pertanto l'alimentazione viene pretrattata in uno stadio di idrodesolfurazione (HDS).

I metalli più attivi per lo SR sono il Ni ed alcuni metalli nobili come Pd, Pt, Rh Ru, Ir [6,7]. Le caratteristiche dei metalli nobili che li rendono idonei per questa applicazione

sono l'elevata attività, la buona stabilità termica, la buona selettività e l'elevata resistenza alla deposizione di coke sulla superficie. Tuttavia questi metalli sono spesso troppo costosi per un impiego su larga scala.

Quindi per lo SR si utilizzano soprattutto catalizzatori a base di Ni, grazie al loro basso costo combinato ad una buona attività [6]. Per contro, questi catalizzatori hanno problemi di disattivazione dovuti alla formazione di carbone, al sintering ed all'ossidazione da parte del vapore.

L'attività del catalizzatore è correlata alla quantità di fase attiva presente, c'è però un valore limite oltre il quale all'aumentare della quantità di metallo non si riscontra nessun miglioramento tangibile sull'attività. Per il nichel questo limite è del 15-20% p/p [8].

Oltre al metallo presente come fase attiva, anche il supporto ha una elevata importanza sulle proprietà finali del catalizzatore, dovendo garantirne stabilità termica e allo stesso tempo l'elevata area superficiale. Esistono vari studi sull'argomento che riportano l'uso di diversi ossidi quali Al_2O_3 , MgO , TiO_2 , SiO_2 , Fe_2O_3 , CeO_2 , ecc, [9-12]; tuttavia l' Al_2O_3 è la più utilizzata nei processi industriali in funzione della sua elevata refrattarietà.

Infine, l'aggiunta di promotori serve a ridurre la deposizione di carbone sulla superficie del metallo, studi su questo argomento hanno mostrato come questo effetto si ottenga grazie all'aggiunta di piccole quantità di metalli alcalini [6].

Il catalizzatore si trova all'interno di reattori tubolari, a loro volta inseriti in una fornace che fornisce il calore necessario alla reazione. All'interno di una fornace possono essere presenti tra i 500 e i 600 tubi. Esistono quattro tipi di configurazioni per le fornaci (Fig. 1.3) [13]:

- a) bottom fired (usata per piccoli impianti);
- b) top fired;
- c) terrace wall;
- d) side fired.

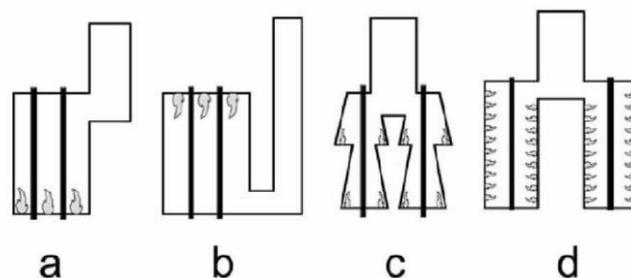


Figura 1.3 – Configurazioni delle fornaci per SR [13]

Il reformer (Fig 1.4) è costituito da due parti: una sezione convettiva ed una sezione radiante. Nella sezione convettiva avviene il recupero del calore dagli effluenti in uscita dal reattore, che viene utilizzato per preriscaldare l'alimentazione. Nella sezione radiante si trova la fornace dove avvengono la trasmissione del calore al reattore e la reazione di SR [5].

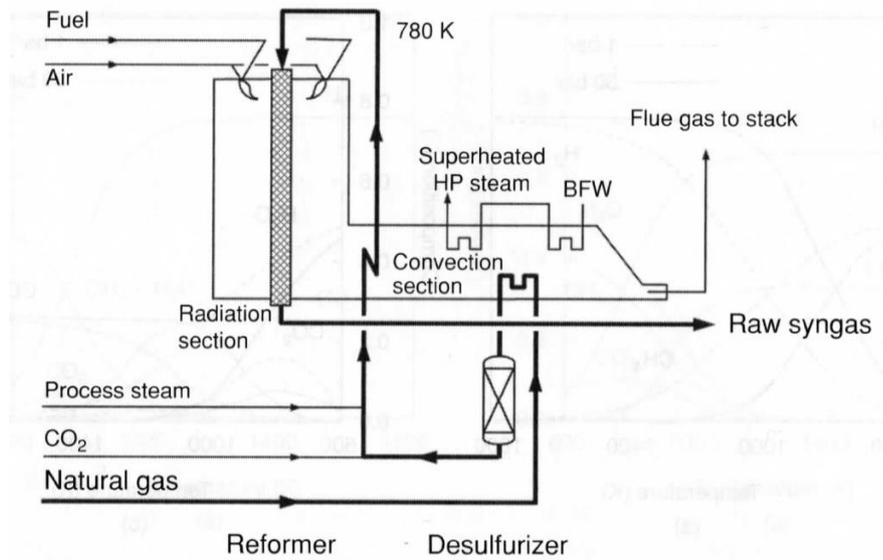
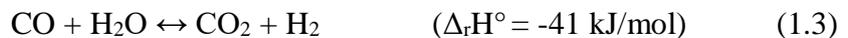


Figura 1.4 – Schema semplificato di un processo di steam reforming [5]

Un impianto di SR produce syngas, grazie alle reazioni 1.1 e 1.2, con un'efficienza energetica del 70-85%. Per massimizzare la produzione di idrogeno, dopo il reattore di SR, seguono due reattori di Water Gas Shift [WGS – reazione 1.3, condotta in due stadi in sequenza: ad alta (HTS) e bassa (LTS) temperatura] nei quali il CO viene convertito a CO₂, che viene eliminata dalla corrente gassosa per ottenere idrogeno puro.



Lo svantaggio principale dello SR di materie prime fossili è proprio la produzione netta di CO₂ pari a circa 7.05 kg CO₂/kg H₂ [3].

Altro processo per la produzione di syngas è l'ossidazione parziale catalitica (CPO), che consiste nel trattamento di metano (in eccesso), o frazioni oleose più pesanti, in presenza di ossigeno ad elevate temperature (> 850°C). La selettività in CO e H₂ viene modificata dalla formazione di H₂O e CO₂ dovuti alla reazione di combustione totale [13]. La reazione è esotermica e l'efficienza energetica è tra 60-75% [3]:



Anche in questo caso la corrente alimentata al reattore deve essere purificata dalla presenza di solfuri che possono disattivare il catalizzatore. La reazione produce syngas con un rapporto H_2/CO inferiore rispetto allo SR, ma anche in questo caso, grazie alla WGS, è possibile massimizzare la resa in idrogeno del processo. Tuttavia è bene notare come questo rapporto sia più idoneo alla produzione di building blocks, per esempio metanolo.

L'ultimo processo è l'autothermal reforming (ATR), una combinazione di SR (endotermico) e CPO (esotermico). Il processo ha un'efficienza energetica del 60-75% [3] e non richiede l'utilizzo di calore aggiuntivo che è fornito dalla reazione di ossidazione parziale. Lo svantaggio di questo processo sta negli elevati costi di produzione di ossigeno dall'aria e nei problemi di sicurezza relativi al suo utilizzo. Il funzionamento del processo ATR può variare in funzione del rapporto H_2/CO voluto, ma per massimizzare la produzione di idrogeno si deve spingere la reazione verso le condizioni di SR.

L'idrogeno può essere prodotto anche da fonti rinnovabili, in particolar modo dalle biomasse. Queste rappresentano un valido sostituto alle fonti fossili; se trattate mediante processi di pirolisi o gassificazione danno luogo a una frazione oleosa (assimilabile al petrolio) e ad una frazione gassosa. Inoltre, se sottoposta a processi fermentativi anaerobici, la biomassa produce biogas.

1.1.2 – Stoccaggio e trasporto

Nonostante la nascita del concetto di “economia dell'idrogeno” risalga agli anni '70, il modello energetico non ha ancora trovato ampia applicazione. Negli anni l'attenzione si è soffermata sulle tecnologie di produzione e di utilizzo dell'idrogeno ma, affinché possa avvenire la transizione energetica, occorre fare attenzione ad aspetti che da sempre rappresentano gli ostacoli più rilevanti alla diffusione della tecnologia: lo stoccaggio, il trasporto e la distribuzione (Fig. 1.5).

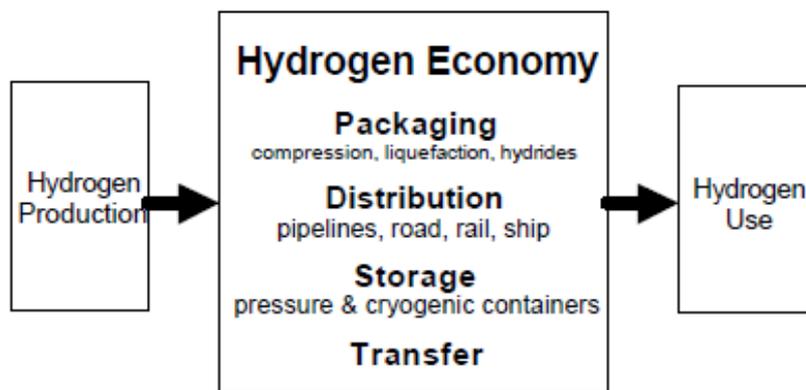


Fig. 1.5 – Rappresentazione schematica dell'economia dell'idrogeno. [2]

L'idrogeno ha un potere calorifico molto elevato (potere calorifico superiore 144 MJ/kg, potere calorifico inferiore 120 MJ/kg) [14], ma ha anche una densità molto bassa rispetto agli altri combustibili. Se per esempio a 1 bar e a 25°C la densità dell'idrogeno è pari a 0,09 kg/m³, per il metano nelle stesse condizioni è di 0,72 kg/m³ [2].

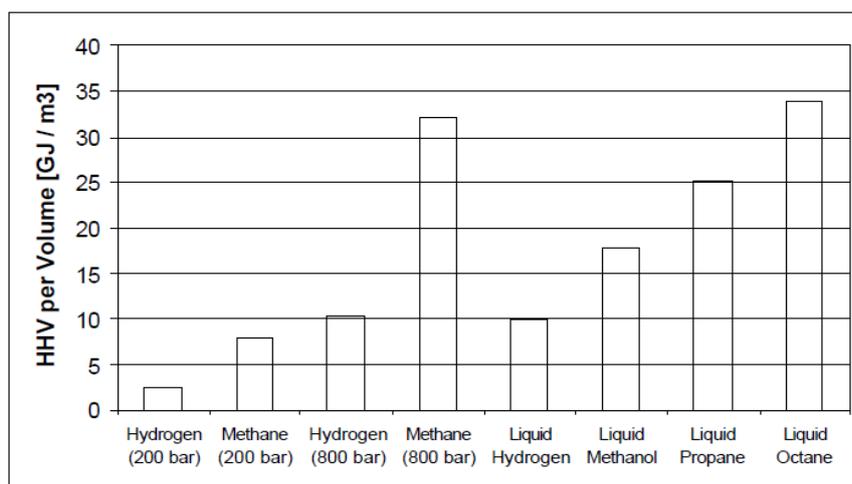


Figura 1.6 – Potere calorifico superiore (HHV) per unità di volume di combustibili. [2]

Considerando che uno dei problemi dell'idrogeno riguarda proprio il suo stoccaggio, può essere utile confrontare il potere calorifico di vari combustibili rispetto ad un volume di riferimento. La figura 1.6 mostra come l'idrogeno gassoso, a qualsiasi pressione, contenga meno energia per unità di volume rispetto ad altri combustibili e a 800 bar raggiunga la densità energetica dell'idrogeno liquido. La differenza di densità energetica rispetto al metano è pari ad un fattore 3.2, mentre rispetto all'ottano liquido (che rappresenta la benzina) è pari ad un fattore 3.4. E' inoltre da considerare che a 800 bar o allo stato liquido, l'idrogeno deve essere stoccato in serbatoi criogenici ad elevata

tecnologia, mentre per gli altri combustibili non occorrono serbatoi particolarmente sofisticati [2].

I metodi di stoccaggio principali sono:

- Compressione: in un intervallo di pressione tra 20 e 100 MPa e stoccaggio in recipienti cilindrici o toroidi realizzati in materiale composito con fibra di carbonio o metallico. La perdita di energia di questo processo è pari al 10%;
- Liquefazione: a -253°C , è una tecnica altamente energivora e dispendiosa in termini di tempo, infatti si arriva a perdere fino al 40% del contenuto energetico. L'idrogeno liquido, avendo una densità maggiore rispetto a quello gassoso, aumenta l'efficienza di stoccaggio, ma problemi come le perdite per evaporazione costituiscono uno svantaggio sul lungo periodo.

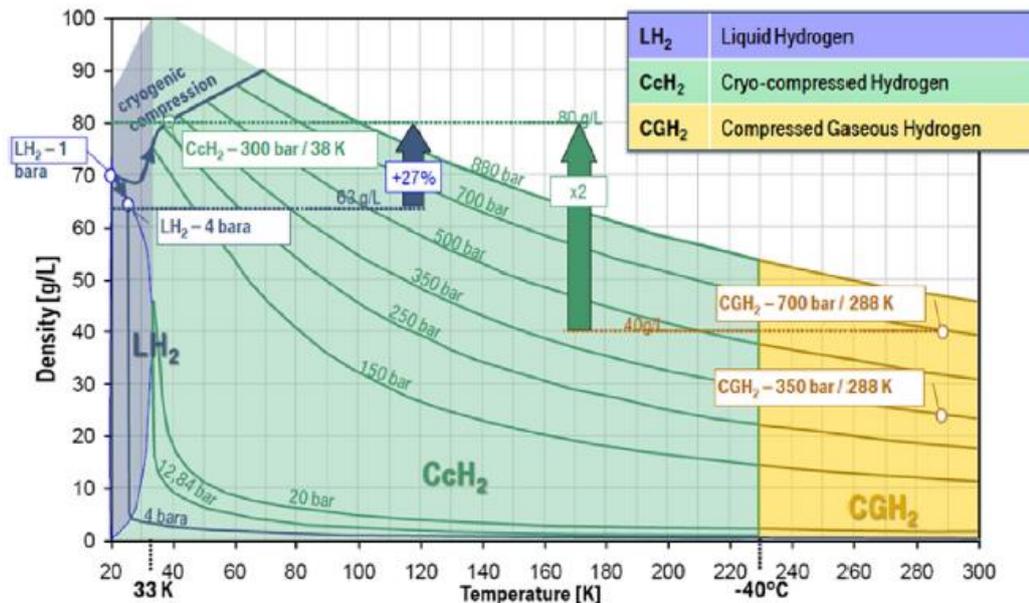


Figura 1.7 – Densità dell'idrogeno Vs Temperatura e pressione [18].

- Crio-compressione: è una tecnica che cerca di combinare le proprietà dell'idrogeno gassoso e di quello liquido; consiste in una compressione ad elevati valori di pressione (almeno 30MPa) a temperatura ambiente, associato ad un raffreddamento a temperature criogeniche. Questa tecnologia è stata studiata per diminuire le perdite per evaporazione, così da incrementare l'autonomia di stoccaggio. Nella la figura 1.7 si può osservare come il gas criogenico compresso abbia addirittura una densità maggiore dell'idrogeno liquido, con una maggiore efficienza di stoccaggio. Inoltre la densità energetica è circa pari a quella dell'idrogeno liquido.

- Stoccaggio in solidi: questa tecnica offre alcuni vantaggi rispetto allo stoccaggio sotto pressione o allo stato liquido in termini di densità volumetrica. L'idrogeno può essere assorbito reversibilmente da alcuni composti solidi in diverse condizioni di temperatura e pressione o essere anche generato in situ irreversibilmente mediante idrolisi di alcuni idruri (LiBH_4 o NaBH_4). Lo svantaggio di questo metodo è la necessità di rigenerare il solido mediante trattamenti chimici [15-18].

1.1.3 – Utilizzi dell'idrogeno

Oltre agli utilizzi attuali nell'industria chimica (sintesi di NH_3) e petrolchimica (HDS), l'idrogeno in prospettiva futura può essere ipotizzato come riserva energetica e combustibile. In uno scenario futuro in cui si prevede che tutta l'energia elettrica venga prodotta da fonti rinnovabili, è facile intuire come l'idrogeno possa essere utilizzato come riserva di energia. L'energia rinnovabile non può essere prodotta in maniera continuativa ed è soggetta a picchi di produzione. In quest'ottica l'idrogeno è il candidato ideale a fungere da riserva di energia, venendo prodotto nei momenti di surplus energetico e riutilizzato per produrre energia elettrica nei momenti in cui la produzione da rinnovabile diminuisce.

Grazie al recente sviluppo della tecnologia delle celle a combustibile a membrana polimerica (PEMFC) e materiali che permettono di accumulare idrogeno ad alta pressione fino a 700 bar, lo sviluppo di veicoli alimentati con celle a combustibile a idrogeno è diventato un campo di notevole interesse industriale [14].

All'interno della cella avviene una reazione redox tra H_2 e O_2 che produce solo acqua e calore come sottoprodotti.

Una cella a combustibile è composta da tre elementi attivi: anodo, catodo ed elettrolita. L'idrogeno molecolare arriva all'anodo, dove viene ossidato per produrre ioni idrogeno ed elettroni che migrano verso il catodo attraverso un circuito esterno. Al catodo gli elettroni e gli ioni reagiscono con l'ossigeno formando acqua. L'intero processo porta anche alla formazione di calore ed energia elettrica.

Allo stato attuale esistono sei tipi di celle a combustibile, di queste una utilizza metanolo come combustibile (DMFC) mentre le altre cinque idrogeno:

- Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)
- Alkaline Fuel Cell (AFC)

- Phosphoric Acid Fuel Cell (PAFC)
- Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC)
- Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)

Tra queste cinque la PEMFC (detta semplicemente PEM – Fig 1.8) è una delle più promettenti per l'utilizzo nell'autotrazione, grazie a diverse caratteristiche positive, come un'elevata densità energetica, tempi di avvio rapidi, un'elevata efficienza, basse temperature di esercizio ed una facile gestione [19].

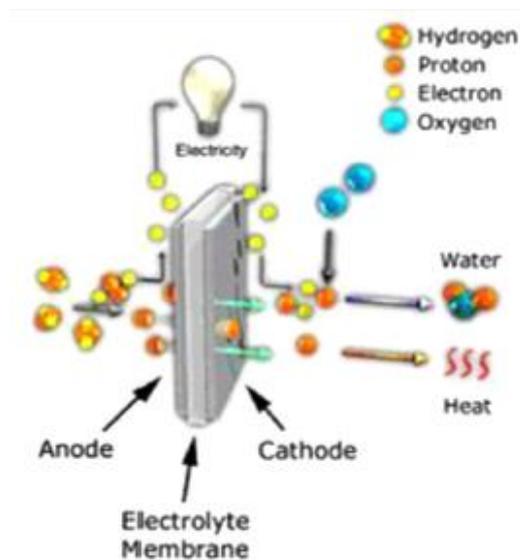


Figura 1.8 – Schema di funzionamento di una PEMFC [19]

La membrana di una PEM è composta da un polimero, le più comuni utilizzano Nafion solido, mentre gli elettrodi sono generalmente di platino supportato su carbone.

Esistono due tipi di PEM: le prime lavorano tra 60-80°C ed hanno un'efficienza del 40-50% mentre le seconde lavorano tra 110 e 180°C ed hanno efficienza del 50-60%. Lo svantaggio di queste celle, oltre al costo, è che richiedono un'elevata purezza dell'idrogeno utilizzato, essendo estremamente sensibili alla presenza di CO e H₂S che possono disattivare il catalizzatore.

Le SOFC sono celle che funzionano ad elevate temperature 800-1000°C ed utilizzano come elettrolita ossidi ceramici (ossido di zirconio dopato con ossido di Ittrio - YSZ). L'anodo è formato da nichel su YSZ mentre il catodo è formato da ossido di manganese dopato con La e Sr. Il vantaggio di queste celle rispetto a quelle polimeriche è che sono molta più tolleranti al CO, il catalizzatore è meno costoso ed hanno elevata efficienza energetica (55-65%); mentre gli svantaggi stanno nelle elevate temperature di

funzionamento e nei lunghi tempi di avvio. Queste caratteristiche non le rendono idonee per l'utilizzo nell'autotrazione, ma è possibile utilizzarle per la generazione stazionaria di elettricità [19].

Un ulteriore vantaggio di queste celle è che non funzionano solo con idrogeno ma anche con idrocarburi (metano), inoltre la tolleranza al CO permette, in alcuni casi, di introdurre direttamente syngas al loro interno senza la necessità di separarlo dall'idrogeno.

L'utilizzo delle fuel cell si presta alla creazione di un sistema di generazione "decentralizzato" dell'energia dove da un lato si utilizzano impianti su piccola scala per la produzione di idrogeno (da rinnovabili) e l'utilizzo in situ per generare energia elettrica, dall'altro nel settore dell'autotrazione con la sostituzione dei combustibili fossili con idrogeno, eventualmente affiancato da mezzi di trasporto completamente elettrici.

1.2 – Economia del syngas

Con il termine syngas (o synthesis gas) si indica una miscela di gas composta da H₂ e CO in rapporto variabile, che può essere utilizzata tal quale per la produzione di chemicals o purificata per produrre H₂. La produzione di syngas può avvenire partendo da differenti materie prime sia di origine fossile che rinnovabile (biomasse).

I processi chimici dai quali si ottiene syngas sono gli stessi già visti per la sintesi dell'idrogeno (SR, CPO, ATR e WGS), in virtù del fatto che la produzione di syngas costituisce un passaggio intermedio per arrivare all'idrogeno.

La maggior parte del syngas attualmente viene prodotto tramite SR del metano o di idrocarburi leggeri. Esistono anche impianti che utilizzano la gassificazione del carbone (Sud Africa, Cina, India, USA) [5]. Il valore del rapporto H₂/CO ottenuto è legato al processo utilizzato per ottenere il syngas e ne determina il suo utilizzo finale.

Oltre per la produzione di idrogeno, le principali applicazioni del syngas sono la sintesi di metanolo e la produzione di combustibili tramite processo Fischer-Tropsch. Per entrambi i processi il valore del rapporto H₂/CO deve essere di circa 2

1.2.1 – Metanolo: sintesi e processi produttivi

La principale applicazione del metanolo è nell'industria chimica, dove trova utilizzo come solvente o come intermedio per diversi processi (Fig 1.9), ma può essere anche usato per produrre energia nelle celle a combustibile. Data la sua versatilità sarebbe possibile ipotizzare una “economia del metanolo” [20]: un sistema economico incentrato su questo prodotto in cui esso svolge sia la funzione di vettore energetico che di building block per l'industria chimica.

Se questo scenario risulta abbastanza improbabile in un'ottica di abbandono dei combustibili fossili ed utilizzo di risorse rinnovabili, il metanolo può comunque costituire un'alternativa valida da affiancare all'idrogeno.

Il metanolo ha un contenuto energetico volumetrico di circa 900 kJ/l, molto inferiore a quello di benzine e gasoli (circa 1900 kJ/l e 2000 kJ/l rispettivamente) ma vicino a quello del gas naturale liquefatto (circa 1200 kJ/l). Possiede inoltre un elevato numero di ottani che lo rende un buon candidato per l'utilizzo nei motori a combustione interna. [21].

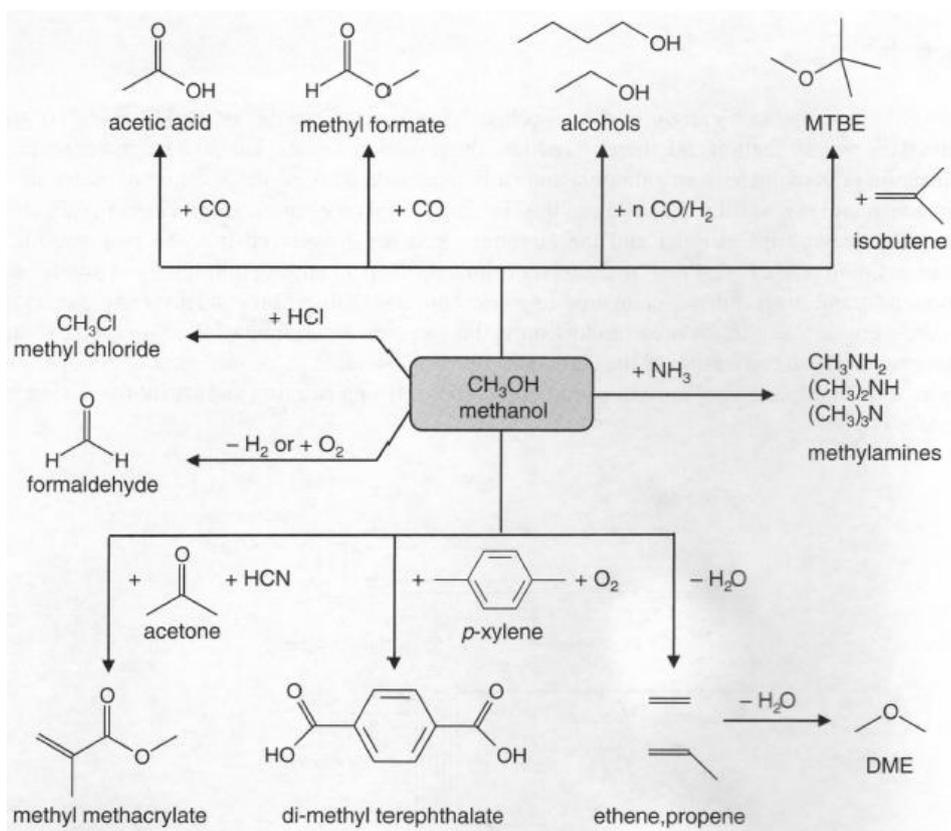


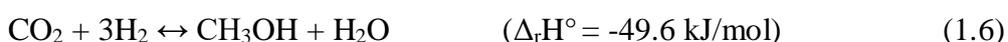
Figura 1.9 – Principali prodotti ottenuti dal metanolo [5]

Viene prodotto essenzialmente da syngas [22] secondo la seguente reazione:



Una volta ottenuto syngas da SR è possibile seguire due vie per bilanciare il rapporto H_2/CO : separare e bruciare la parte di idrogeno in eccesso oppure incrementare la quantità di CO/CO_2 presente nella corrente.

L'anidride carbonica non viene eliminata dal flusso gassoso, ma viene utilizzata nella sintesi del metanolo in quanto una piccola quantità (circa il 5 % v/v) [5] aumenta l'attività del catalizzatore fino a 100 volte [23]. La CO_2 interviene nella sintesi secondo la reazione:



Fino ai primi anni '90 non era ancora del tutto noto il ruolo dell'anidride carbonica nel meccanismo di reazione, questo perché il rame (utilizzato come catalizzatore) è attivo anche nella reazione di WGS, rendendo difficile discriminare il ruolo del CO e della CO_2 all'interno della sintesi. Studi isotopici successivi hanno dimostrato che la CO_2 è la principale fonte di carbonio per il metanolo, mentre il CO è coinvolto nella WGS formando CO_2 e H_2 . [23].

La sintesi del metanolo può essere effettuata ad elevate pressioni (tra 25 e 35 MPa) e temperature di 573-723K, con catalizzatori a base di ossido di zinco e ossido di cromo; oppure a pressioni più basse (tra 5 e 10 MPa) a temperature comprese tra 473 e 573K con catalizzatore a base di ossido di rame e ossido di zinco [21, 24-27]. Tutti i processi moderni impiegano la sintesi a bassa pressione, i cui catalizzatori sono più attivi e selettivi e hanno un tempo di vita di 2-5 anni.

La temperatura è un parametro fondamentale nel controllo del processo di sintesi: aumenta l'attività del catalizzatore, ma favorisce reazioni secondarie con formazione di DME, metano e alcoli pesanti. Inoltre, la vita del catalizzatore è notevolmente ridotta a causa delle alte temperature che favoriscono il sintering del rame [23].

Dal punto di vista termodinamico l'aumento della temperatura sfavorisce la reazione in quanto esotermica e, per aumentare la conversione, l'asportazione del calore ricopre un ruolo primario nella conduzione del processo. Tutti gli impianti di produzione possono essere divisi in due categorie a seconda del tipo di reattore utilizzato: letto fisso adiabatico (figura 1.10 – processo ICI) o isoterma (figura 1.11 – processo LURGI) [5].

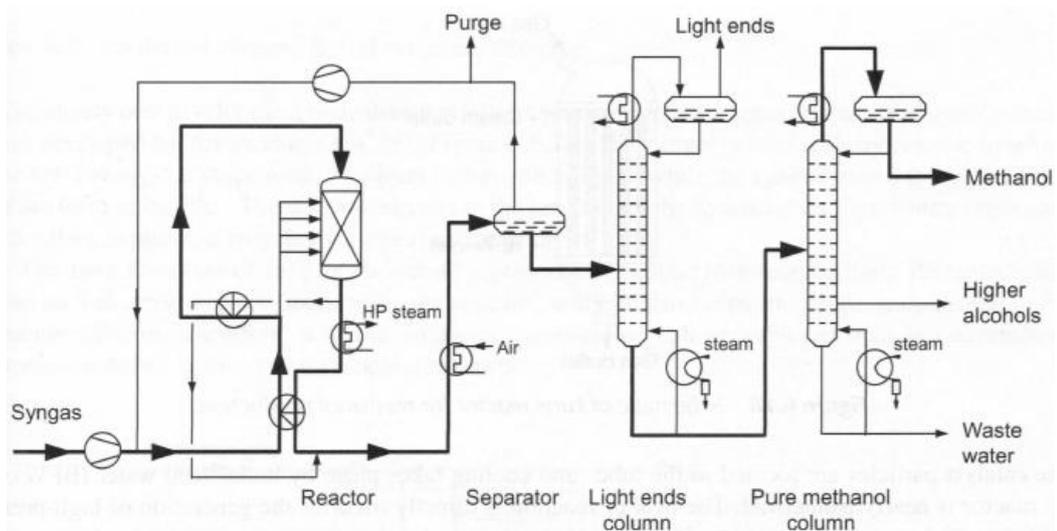


Figura 1.10 – Schema del processo ICI [5]

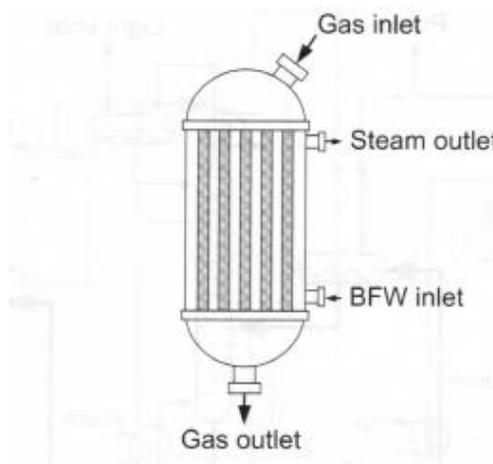


Figura 1.11 – Schema del reattore per il processo LURGI [5]

1.2.2 – Processi di Fischer-Tropsch per la sintesi di idrocarburi

La conversione di syngas tramite la sintesi di Fischer-Tropsch (F-T), per ottenere idrocarburi a catena lineare (in particolare diesel), sta diventando una via promettente per soddisfare la crescente domanda di combustibili e sostituire quelli ottenuti da fonte fossile. I vantaggi dipendono dal fatto che i “combustibili sintetici” possiedono un alto numero di cetano, sono totalmente privi di composti solforati e contengono minime quantità di aromatici.

In un impianto di F-T la produzione di syngas rappresenta il 60-70% del costo di capitale e dei costi di gestione. Generalmente il metano è preferito al carbone perché il costo del capitale di un impianto a metano è del 30% più basso e l'impianto è più efficiente nella

conversione del carbonio in ingresso; infatti, nello SR del metano circa il 20% di C viene convertito a CO₂, mentre nella gassificazione del carbone questa quota arriva al 50% [28]. Pertanto la maggior parte del syngas viene prodotta dal metano con poche eccezioni, ad esempio l'impianto Sasol in Sudafrica che sfrutta la gassificazione del carbone in relazione alla sua abbondanza nel paese, che lo rende una materia prima a basso costo.

Una delle caratteristiche principali delle reazioni di F-T (1.6) è la forte esotermicità [5]. Gli idrocarburi si formano attraverso un processo di polimerizzazione che genera catene di lunghezza variabile e differente peso molecolare. La crescita avviene per rottura del legame C-O e formazione di un legame C-C con l'aggiunta di gruppi CH₂ sulla catena alifatica. Le reazione può essere approssimata come:



Un secondo parametro importante nella sintesi F-T è la probabilità di crescita della catena (α); al variare di questa probabilità cambia la distribuzione dei prodotti ottenuti. Come è possibile osservare nella figura 1.12 elevati valori di α aumentano le frazioni di gasoli, mentre valori di α più bassi incrementano le frazioni di benzine e prodotti leggeri.

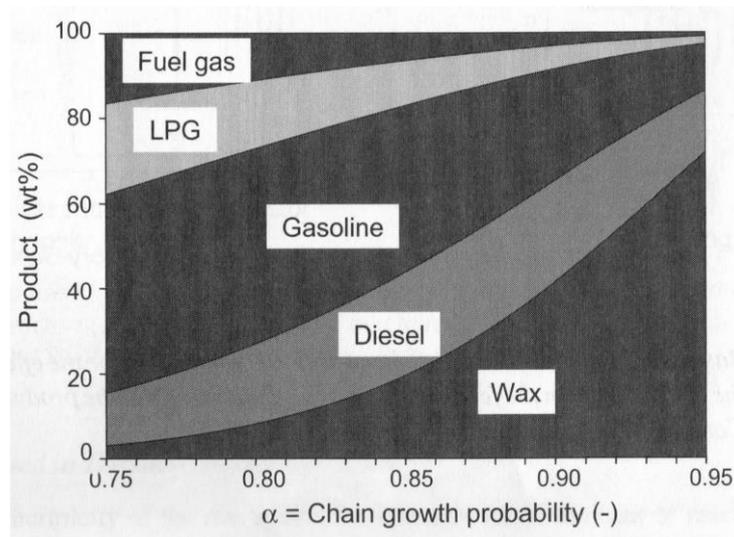


Figura 1.12 – Distribuzione dei prodotti in funzione di α [5]

La probabilità di crescita della catena varia in base alle condizioni operative del processo ed al catalizzatore utilizzato: all'aumentare della temperatura si favorisce la formazione di metano, la deposizione di carbone (e quindi la disattivazione del catalizzatore) e si riduce la lunghezza media delle catene [29].

Esistono due modalità di conduzione della reazione, all'interno delle quali cambiano anche le tipologie di catalizzatori utilizzati: alta temperatura (300-350°C) e bassa temperatura (200-240°C). I catalizzatori che possono essere utilizzati per questo tipo di reazione sono a base di Fe, Co, e Ru, quest'ultimo comporta però costi molto elevati per un utilizzo su larga scala [28, 30-32].

I catalizzatori a base di ferro sono utilizzati nel processo ad alta temperatura, contengono K_2O come promotore per ottenere un'elevata attività e stabilità. Sono supportati su silice o allumina e può essere aggiunto Mn per il controllo della selettività [28, 29].

I catalizzatori a base di cobalto trovano applicazione nel processo a "bassa temperatura", essi sono molto attivi nella reazione di F-T e danno luogo ad elevati valori di α [5]. Il cobalto è disperso su supporti ad elevata area superficiale come allumina, ossido di titanio o silice, il catalizzatore contiene anche piccolissime quantità di metalli nobili come promotori (Pt, Ru, Re) [28, 29].

Essendo la temperatura un parametro importante, a causa della forte esotermicità della reazione, avere un efficiente sistema di rimozione del calore è un requisito fondamentale nella progettazione di un reattore di F-T.

I quattro reattori comunemente più utilizzati negli impianti di F-T sono (Fig. 1.13):

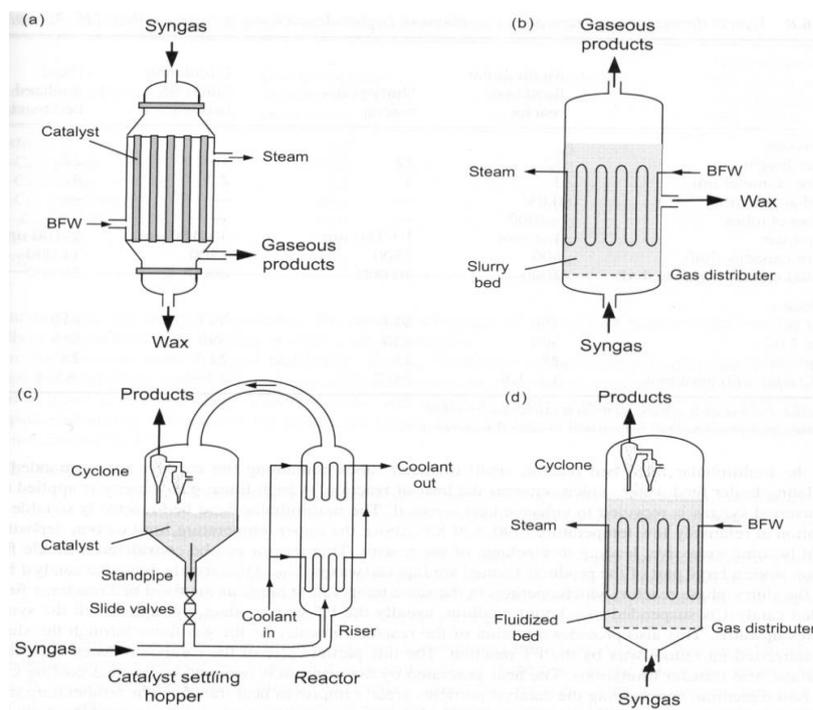


Figura 1.13 – Reattori utilizzati nella sintesi F-T [5]

- a) Reattore tubolare a letto fisso;
- b) Reattore slurry;
- c) Reattore a letto fluido ricircolato
- d) Reattore a letto fluido

I reattori a e b sono impiegati nella sintesi a bassa temperatura, mentre i reattori c e d in quella ad alta temperatura [5, 28].

1.2.3 – Produzione sostenibile del syngas

Fino ad ora sono stati descritti i principali processi produttivi di bulk chemicals ed energia, in buona parte già utilizzati ed ottimizzati, ma che subiranno cambiamenti relativi alla materia prima utilizzata. Se il presente e il futuro prossimo sono ancora dominati dalle materie prime fossili, in un futuro non troppo lontano queste dovranno essere sostituite da materie prime provenienti da fonti rinnovabili.

La fermentazione anaerobica della biomassa produce una frazione gassosa utilizzabile al posto del gas naturale: il biogas. Questo si candida ad essere il sostituto ideale del metano di origine fossile, tutt'ora utilizzato in quasi tutti i processi di sintesi e produzione del syngas.

1.3 – Biogas

Il biogas è un prodotto ottenuto dalla digestione anaerobica di materiale organico come il letame, i fanghi di depurazione, la frazione organica dei rifiuti domestici e industriali. Tutti i tipi di biomassa possono essere utilizzati come substrati per la produzione di biogas purché contengano carboidrati, proteine, grassi, cellulosa ed emicellulosa come componenti principali. Solo le sostanze organiche lignee non sono adatte a causa della estrema lentezza del loro processo di decomposizione.

Il biogas è una miscela gassosa composta da CH₄ (40-75%) e CO₂ (15-60%), con piccole frazioni di altri composti quali N₂ (0-2%), CO (<0.5%), H₂S (0.005-2%), O₂ (0-1%), NH₃ (<1%), occasionalmente possono essere presenti altri composti in tracce, quali idrocarburi aromatici, alcani, alcheni, etc. Il tutto è saturato da vapore acqueo.

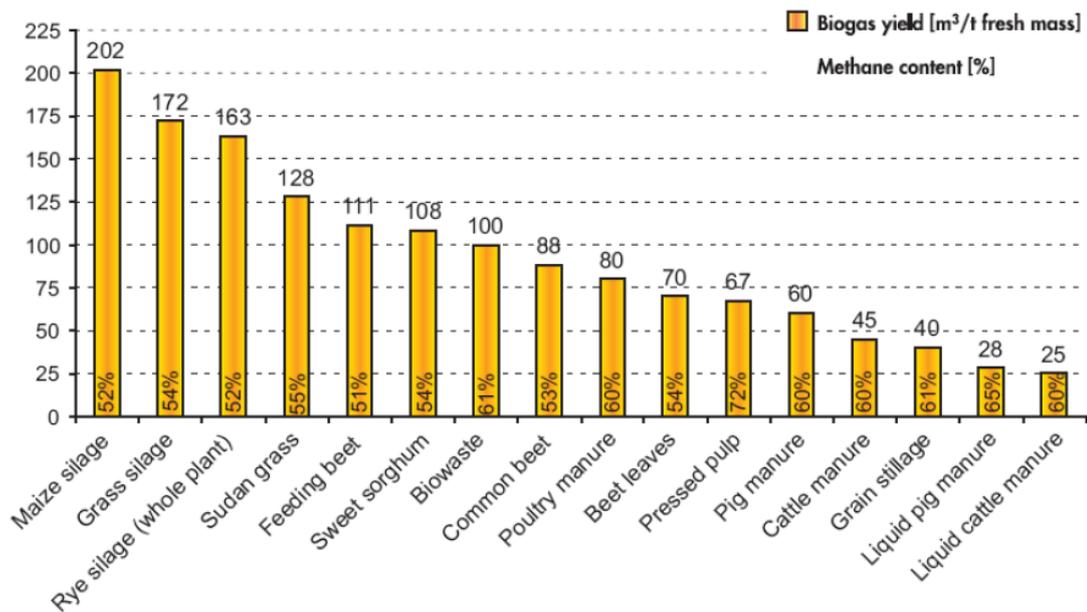


Figura 1.14 – Resa in biogas e contenuto di metano per tipo di biomassa [33]

La resa in biogas e la sua composizione dipendono direttamente dal tipo di biomassa da cui deriva e dalla quantità di frazione organica presente (Fig. 1.14). Le diverse materie prime hanno differenti tassi di degradazione: ad esempio i lipidi danno la resa maggiore in biogas, ma la loro decomposizione è lenta; mentre carboidrati e proteine sono invece nella situazione opposta.

L'efficienza del processo di digestione anaerobica è determinata da alcuni parametri operativi che influiscono sulla crescita e l'attività dei microrganismi: assenza di ossigeno, temperatura, pH, nutrienti, umidità, e presenza di inibitori [33,34].

1.3.1 – Utilizzo del biogas come fonte energetica

La maggior parte del biogas prodotto in Europa viene utilizzato nei motori a combustione interna o turbine per produrre energia elettrica, mentre il calore prodotto viene recuperato e redistribuito attraverso reti di teleriscaldamento [33]. Un'altra soluzione è la combustione in caldaie per la produzione di acqua calda e vapore.

Un'alternativa importante ai motori a combustione interna è rappresentata dalle fuel cells, descritte nel paragrafo 1.1.3, nel quale si è discusso di come le celle a combustibile a ossidi solidi (SOFC) siano predisposte all'utilizzo del biogas (oltre all'idrogeno) e alla produzione di energia elettrica in situ. Queste celle si prestano quindi alla creazione di un sistema per la produzione di energia su piccola scala, nel quale il piccolo centro abitato dotato di un digestore anaerobico è in grado di soddisfare il proprio fabbisogno di energia

elettrica. Il sistema può essere inoltre integrato con la produzione di ulteriore energia tramite sistemi solari/eolici.

Gli svantaggi nell'utilizzo del biogas come fonte di energia sono essenzialmente due:

- La presenza delle impurezze che non consentono l'utilizzo del biogas tal quale, in particolare le fuel cells soffrono la presenza di solfuri che disattivano il catalizzatore, mentre nei motori e nelle turbine possono invece dar luogo a fenomeni di corrosione;
- La grande concentrazione di CO₂ che essendo inerte, diluisce il combustibile, abbassando l'efficienza del processo.

Il biogas va quindi purificato in modo da ottenere "clean biogas"; scegliendo di eliminare anche la CO₂ si arriverebbe ad ottenere bio-metano (> 95% di metano) che può essere immesso nella rete di distribuzione tradizionale del metano di origine fossile.

Al contrario di quanto visto per le fuel cells, un sistema di produzione di syngas da biogas su piccola scala non è economicamente sostenibile. E' più plausibile immaginare che la futura produzione rispecchi la struttura attuale, con grandi centri di produzione di syngas ed il biogas prodotto in impianti medio-piccoli nei dintorni e distribuito tramite una rete di gasdotti fino all'impianto di produzione.

La CO₂ può arrivare anche a rappresentare il 50% del biogas, eliminarla significherebbe perdere una quota consistente dell'alimentazione, aumentando il costo dell'impianto dovuto al processo di separazione. Si può cercare allora di valorizzare il clean biogas convertendolo in syngas tramite processi di reforming dai quali produrre idrogeno, metanolo o idrocarburi da processi di F-T.

1.3.2 – Valorizzazione del biogas

Tutti i processi di reforming del metano fossile possono essere utilizzati per produrre idrogeno da bio-metano. La reazione produce syngas con un differente rapporto H₂/CO, che in seguito può essere corretto tramite la reazione di WGS per eliminare il CO e massimizzare la resa in idrogeno. Rispetto all'utilizzo di metano fossile, il reforming del biogas per la produzione di idrogeno permette di avere teoricamente un bilancio nullo sulle emissioni di CO₂. Con questo tipo di approccio però non si riesce a valorizzare efficientemente il biogas.

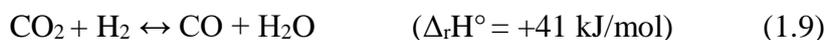
Il processo più idoneo al completo sfruttamento di questa miscela gassosa è il reforming del CH₄ con CO₂ o Dry Reforming (DR). La reazione di DR ha il vantaggio di sfruttare

appieno la corrente di biogas convertendo la CO₂, che in altri processi è solo un inerte da separare (con relativi costi). Questa reazione ha però anche notevoli svantaggi quali la forte tendenza alla formazione di coke, le elevate temperature di esercizio necessarie, ma soprattutto il rapporto H₂/CO molto basso, che rende il syngas prodotto non direttamente idoneo all'utilizzo in processi successivi di upgrading (metanolo, F-T, etc).



La reazione è fortemente endotermica, è favorita a basse pressioni, producendo un syngas con rapporto teorico H₂/CO = 1.

In realtà nel processo avvengono una serie di reazioni parallele, in particolare la reazione di Water Gas Shift Inversa (RWGS), che abbassa ulteriormente questo rapporto e lo rende minore di 1 [35,36]:



Altre reazioni secondarie sono la decomposizione del metano (1.10) e il disproorzionamento del CO o reazione di Boudouard (1.11); queste reazioni causano la produzione di coke che disattiva il catalizzatore e se prodotto in elevate quantità può portare alla rottura dei pellets con conseguente blocco del reattore:



Studi termodinamici sulla reazione di DR hanno rivelato che a 1 atm questa è spontanea al di sopra di 640 °C, la reazione di RWGS lo è sopra gli 820 °C, mentre le reazioni 1.10 e 1.11 avvengono rispettivamente sopra 577 °C e fino a 700 °C, quindi all'interno di questo intervallo di temperatura si ha la produzione maggiore di coke.

Con un rapporto di alimentazione CH₄/CO₂=1 ed una pressione di 1 atm, la formazione di coke è trascurabile sopra gli 870 °C [35,37], all'aumentare della pressione questo limite si sposta a temperature maggiori (Fig. 1.15). Il grafico in figura 1.16 mostra anche che la formazione di C(s) è termodinamicamente inevitabile sotto i 900°C, in accordo con la figura 1.15

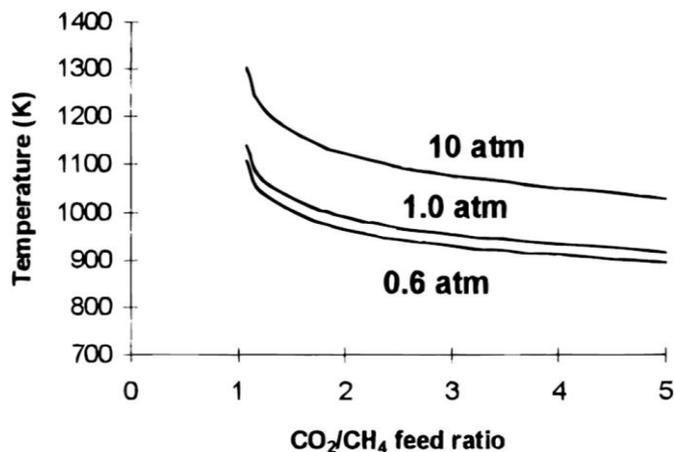


Figura 1.15 - Analisi termodinamica delle pressioni totali, delle temperature e dei rapporti di alimentazione CO_2/CH_4 al di sotto della quale è favorita la formazione di carbonio [35].

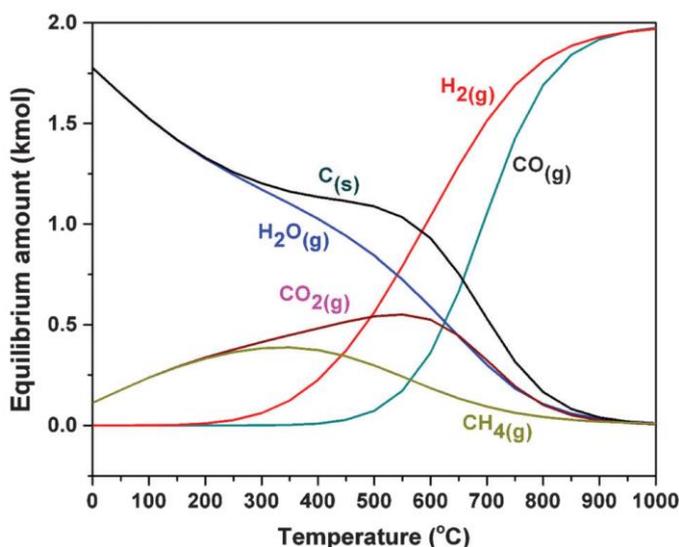


Figura 1.16 – Equilibrio termodinamico per DRM a 1 atm, da 0-1000°C e con rapporto di alimentazione in ingresso $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1$ [35].

A temperature così elevate i catalizzatori metallici supportati sono soggetti a fenomeni di disattivazione per sintering, pertanto è necessario sviluppare catalizzatori estremamente stabili termicamente e resistenti alla deposizione di coke.

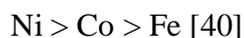
L'attività complessiva del catalizzatore nel DR dipende dal tipo di metallo utilizzato, dalla natura e dalla superficie del supporto, dalla dimensione delle particelle metalliche e dall'interazione tra metallo e supporto. Metalli nobili come Pt, Pd, Ir, Ru e Rh sono catalizzatori molto attivi nel DR, resistenti alla formazione di coke, anche se sono molto costosi [38-40]. Tra i metalli “non nobili” i più attivi sono Ni, Fe e Co [40-42].

Anche se il tipo di supporto gioca un ruolo fondamentale nell'attività del catalizzatore, è comunque possibile stilare una scala di reattività di tipo generale sulle fasi attive. Tra i

metalli nobili la sequenza vale sia per l'attività catalitica, per la reazione di DR, che per la resistenza alla formazione di coke ed è la seguente:



tra i metalli di transizione il migliore è nettamente il Ni:



Ovviamente anche la quantità di metallo presente sul catalizzatore ne determina l'attività, ma se per i metalli nobili è sufficiente una frazione in peso piccola (1-5% p/p), per il Ni servono percentuali maggiori per avere buone conversioni.

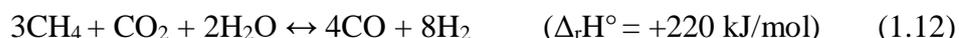
La maggiore economicità rende il Ni l'elemento più utilizzato in questo tipo di reazioni a livello industriale, pur non avendo le stesse prestazioni in termini di stabilità termica e di resistenza al coke dei metalli nobili. Per ovviare a questi difetti sono stati studiati catalizzatori bi- o tri- metallici in cui i metalli nobili (o anche altri elementi) sono presenti in piccole quantità assieme al nichel [43-47].

Anche il tipo di supporto utilizzato e la procedura di sintesi utilizzata hanno effetti sia sulla resistenza al coke che sul sintering della fase attiva.

Sono in fase di studio supporti formati da ossidi misti di Mg e Al, ottenuti da precursori tipo idrotalcite, dopati con l'aggiunta di vari elementi (Ce, Zr, Sr, La, Sm, etc.) anche con lo scopo di abbassare la temperatura di reazione [48,49].

Un'evoluzione del processo di DR permette di correggere il rapporto H_2/CO aggiungendo vapore al biogas, così da combinare il Dry Reforming e lo Steam Reforming (S/DR o bi-reforming).

Il bi-reforming è la combinazione delle reazioni 1.1 e 1.8, sommandole si ottiene la reazione totale [50]:



Il vantaggio principale di questo processo è la possibilità di variare il rapporto H_2/CO in uscita in base al rapporto vapore/metano utilizzato [51]. Aumentando la quantità di vapore il comportamento del sistema si avvicina a quello dello SR puro, la conversione della CO_2 si abbassa e il rapporto H_2/CO si avvicina a 3; se invece la quantità di vapore diminuisce il processo si avvicina ad un DR, si incrementa la conversione della CO_2 e il rapporto H_2/CO si avvicina a 1.

Un ulteriore vantaggio dovuto all'aggiunta del vapore all'alimentazione è che la produzione di coke può essere soppressa grazie alla reazione di gassificazione:



Le condizioni operative del processo sono analoghe a quelle già viste per lo SR ed il DR [48]. Anche il bi-reforming è endotermico e deve essere condotto a temperature elevate (800-1000 °C) [52], a pressioni tra 5 e 30 atm [51] e in reattori a letto fisso.

I metalli attivi per la reazione sono gli stessi già visti nei processi precedenti: Ni, Co, Pt, Ir, Rh, Pd and Ru, ma quello più interessante è il Ni grazie al basso costo [53].

Anche in questo settore è in fase di studio l'utilizzo di catalizzatori bimetallici su differenti supporti per migliorare le criticità del processo dovute a sintering, attività e formazione di coke [54-57]

Aggiungendo ossigeno alla miscela di bi-reforming si ottiene il tri-reforming, in questo modo si sfrutta la reazione di ossidazione parziale (1.4) e totale del metano (1.14) per fornire calore al sistema e aumentarne l'efficienza energetica [58].



La variazione dei rapporti tra $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ permette di modulare il rapporto H_2/CO in base al processo al quale il syngas è destinato; la presenza di ossigeno riduce ulteriormente la deposizione di coke, il quale viene completamente ossidato.



Quindi sia la reazione 1.14 che la 1.15 influenzano l'equilibrio del processo di tri-reforming.

Gli svantaggi sono essenzialmente quelli già visti per l'ATR e sono legati all'utilizzo di ossigeno nel processo. La produzione di ossigeno è costosa e il suo uso pone problemi di sicurezza nel processo, inoltre c'è il rischio di disattivazione del catalizzatore per ossidazione; a tutt'oggi non ne esiste uno commerciale [59].

1.4 - Bibliografia

- [1] BP energy outlook 2017, <https://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/energy-economics/energy-outlook-2017/bp-energy-outlook-2017.pdf>
- [2] Ulf Bossel, Baldur Eliasson, https://www.afdc.energy.gov/pdfs/hyd_economy_bossel_eliasson.pdf
- [3] C. M. Kalamaras, A. M. Efstathiou, Hydrogen Production Technologies: Current State and Future Developments, *Hindawi Conference Paper in Energy* (2013) 1–9
- [4] B. Castro-Dominguez, I. P. Mardilovich, L. C. Ma, R. Ma, A. G. Dixon, N. K. Kazantzis, Y. H. Ma, *Membranes (Basel)*, 2016 Sep 19, 6 (3).
- [5] J. Moulijn, M. Makkee, A. Van Diepen, *Chemical Process Technology – 2nd Ed.*, Wiley, N.Y., 2013
- [6] L. Neiva, L. Gama, <https://www.intechopen.com/books/natural-gas/the-importance-of-natural-gas-reforming>, 2010
- [7] S.Z. Abbas, V. Dupont, T. Mahmud, *Int. J. Hydr. Ener.* **42** (2017) 2889-2903
- [8] P. van Beurden, *ECN* (2004) 1–27
- [9] S. Wang, G.Q.M. Lu, *App. Catal. B-Environ.* **16** (1998) 269-277
- [10] Y. Zhang, W. Wang, Z. Wang, X. Zhou, Z. Wang, C.-J. Liu, *Catal. Today* **256** (2015) 130–136
- [11] V. Arcotumapathy, D.-V. N. Vo, D. Chesterfield, C. T. Tin, A. Siahvashi, F. P. Lucien, A. A. Adesina, *App. Catal.* **A479** (2014) 87–102
- [12] H.-W. Kim, K.-M. Kang, H.-Y. Kwak, J.H. Kim, *Chem. Eng. J.* **168** (2011). 775–783
- [13] R. Mafessanti, Catalysts and processes for next-generation H₂ production, University of Bologna, PhD. Thesis (2014)
- [14] K. Alanne, S. Cao, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **71** (2017) 697–711
- [15] S. Niaz, T. Manzoor, A. H. Pandith, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **50** (2015) 457–469
- [16] A. Züttel, *Naturwissenschaften* **91** (2004)157–172
- [17] R.K. Ahluwalia, T.Q. Hua, J.-K. Peng, S. Lasher, K. McKenney, J. Sinha, M. Gardiner, *Int. J. Hydr. Ener.* **35** (2010) 4171–4184
- [18] H. Barthelemy, M. Weber, F. Barbier, *Int. J. Hydr. Ener.* **42** (2017) 7254-7262
- [19] O. Z. Sharaf, M. F. Orhan, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **32** (2014) 810-853
- [20] G. A. Olah, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44** (2005) 2636-2639

- [21] B. A. V. Santos, J. M. Loureiro, A. M. Ribeiro, A. E. Rodrigues, A. F. Cunha, *The Can. J. Chem. Eng.* **93** (3), 2014
- [22] E. Fiedler, G. Grossmann, D. B. Kersebohm, G. Weiss, C. Witte, UEIC, Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
- [23] P.L. Spath, D.C. Dayton, Preliminary Screening, National Renewable Energy Laboratory, Golden (2003 Dec) Report No.: NREL/TP-510-34929
- [24] J. Schumann, Cu, Zn-based catalysts for methanol synthesis, Technische Universität Berlin, PhD. Thesis (2015)
- [25] G. Chinchin, P. Denny, J. Jennings, M. Spencer, K. Waugh, *Appl. Catal.* **36** (1988) 1-65
- [26] J. B. Hansen, P. E. H. Nielsen, Handbook of Heterogeneous Catalysis, Wiley-VCH, Weinheim, 2nd Ed., 2008, pp 2920–2944.
- [27] K.O. Hinrichsen, J. Strunk, *Nachr. Chem.* **54** (2006) 1080-1084.
- [28] M. E. Dry, *Catal. Today* **71** (2002) 227–241
- [29] Hans Schulz, *App. Catal.* **A186** (1999) 3–12
- [30] S. Lögberg, Development of Fischer-Tropsch Catalysts for Gasified Biomass, School of Chemical Science and Engineering, Stockholm, PhD. Thesis (2007)
- [31] M.E. Dry, J.C. Hoogendoorn, *Catal. Rev.* **23** (1981) 265–278.
- [32] J. van de Loosdrecht, F.G. Botes, I.M. Ciobica, A. Ferreira, P. Gibson, D.J. Moodley, A.M. Saib, J.L. Visagie, C.J. Weststrate, J.W. Niemantsverdriet, *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, J. Reedijk, K. Poepelmeier (Eds.), Vol 7, (2013) pp 525-557
- [33] L.B. Allegue, J. Hinge, Biogas and bio-syngas upgrading, http://www.teknologisk.dk/_root/media/52679_Report-Biogas and syngas upgrading.pdf, (2012)
- [34] E. Ryckebosch, M. Drouillon and H. Vervaeren, *Biomass Bioenergy* **35** (2011) 1633–1645
- [35] D. Pakhare, J. Spivey, *Chem. Soc. Rev.* **43** (2014) 7813-7837
- [36] G. C. de Arauj, S. M. de Lima, J. M. Assaf, M. A. Pena, J. L. Garcia Fierro, M. d. C. Rangel, *Catal. Today* **133** (2008)129–135
- [37] S. B. Wang, G. Q. M. Lu. G. J. Millar, *Energy Fuels* **10** (1996) 896–904
- [38] C. Carrara, J. Munera, E. A. Lombardo, L. M. Cornaglia, *Top. Catal.* **51** (2008) 98–106
- [39] J.R. Rostrup-Nielsen, J.H.B. Hansen, *J. Catal.* **144** (1993) 38-49.

- [40] J.T. Richardson, S.A., Paripatyadar ., *Appl. Catal.* **61** (1990) 293-309
- [41] Y. H. Hu, E. Ruckenstein, *Catal. Lett.* **36** (1996) 145–149.
- [42] U. Olsbye, T. Wurzel, L. Mleczko, *Ind. Eng. Chem. Res.* **36** (1997) 5180–5188
- [43] J. Zhang, H. Wang, A. K. Dalai, *J. Catal.* **249** (2007) 300–310
- [44] C. Crisafulli, S. Scirè, S. Minicò, L. Solarino, *App. Catal.* **A225** (2002) 1–9
- [45] K. Takanabe, K. Nagaoka, K. Nariai, K. Aika, *J. Catal.* **232** (2005) 268–275
- [46] X. Li, J. Ai, W. Li, D. Li, *Front. Chem. Eng. China* **4** (2010), 476–480
- [47] H. Wua, G. Pantaleo, V. La Parola, A. M. Venezia, X. Collard, C. Aprile, L. F. Liotta, *App. Catal. B-Environ.* **156–157** (2014) 350–361
- [48] H. Liu, D. Wierzbicki, R. Debek, M. Motak, T. Grzybek, P. Da Costa, M. E. Gálvez, *Fuel* **182** (2016) 8–16
- [49] R. Debek, M. E. Galvez, Franck Launay, M. Motak, T. Grzybek, P. Da Costa, *Int. J. Hydr. Ener.* **41** (2016) 11616-11623
- [50] G. A. Olah, A. Goepfert, M. Czaun, G. K. Surya Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 648–650
- [51] A. Brush, E. J. Evans Jr., G. M. Mullen, K. Jarvis, C. B. Mullins, *Fuel Process. Technol.*, **153** (2016) 111–120
- [52] N Kumar, A. Roy, Z. Wanga, E. M. L'Abbate, D. Haynes, D. Shekhawat, J.J. Spivey, *App. Catal.* **A517** (2016) 211–216
- [53] G. A. Olah, A. Goepfert, M. Czaun, T. Mathew, R. B. May, G. K. Surya Prakash *J. Am. Chem. Soc.*, **137** (2015) 8720-8729
- [54] P. S. Roy, C. S. Park, A.S.K. Raju, K. Kim, *J. CO₂ Utilization* **12** (2015) 12–20
- [55] S.S. Itkulova, G.D. Zakumbaeva, Y.Y. Nurmakanov, A.A. Mukazhanova, A.K. Yermaganbetova, *Catal Today* **228** (2014) 194–198
- [56] A. Alvarez M., M A. Centeno, J. A. Odriozola, *Top Catal.* **59** (2016) 303–313
- [57] T.-J. Huang, S.-Y. Jhao, *App. Catal.* **A302** (2006) 325–332
- [58] A. J. Majewski, J. Wood, *Int. J. Hydr. Ener.* **39** (2014) 12578-12585
- [59] M. H. Amin, J. Patel, V. Sage, W. J. Lee, S. Periasamy, D. Dumbre, T. Mozammell, VVDN Prasad, C. Samanta, S. K. Bhargava, Conference paper: *APCChE 2015 Congress Incorporating Chemeca 2015*, Melbourne, Victoria, Australia

2 - PARTE SPERIMENTALE

Il catalizzatore utilizzato in questo lavoro di tesi è composto di ossidi misti ottenuti tramite co-precipitazione a partire da precursori di tipo Idrotalcite (HT)

2.1 – Strutture tipo idrotalcite

Le fasi tipo idrotalcite sono strutture anioniche lamellari, chiamate anche idrossidi lamellari doppi (LDH). La loro morfologia deriva dalla brucite $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$, nella quale il catione Mg^{2+} è coordinato in forma ottaedrica con ioni idrossili ed in cui gli spigoli si uniscono a formare strati infiniti, i quali sono impilati gli uni sugli altri e tenuti insieme da legami idrogeno.

La parziale sostituzione del catione M^{2+} con un catione M^{3+} (Al^{3+} nell'idrotalcite) con raggio simile, produce una carica positiva nello strato idrossilico. Questa carica netta viene bilanciata da anioni scambiabili (come ad esempio CO_3^{2-}) presenti tra due strati brucitici (Fig. 2.1). Negli strati interstiziali si ritrova anche l'acqua di cristallizzazione.

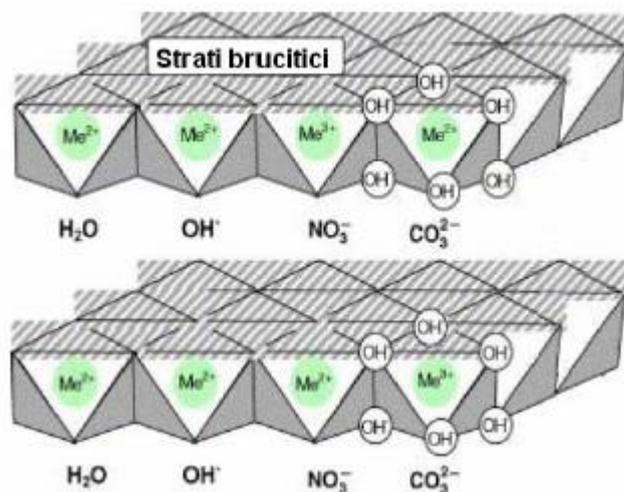


Figura 2.1 – struttura cristallina di una fase tipo idrotalcite.

Questi composti hanno formula generale:



Nella quale M^{2+} è un catione bivalente (Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , etc.), mentre M^{3+} è un catione trivalente (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , etc.) e infine $\text{A}^{n-}_{b/n}$ è un anione (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , etc.).

Le proprietà più interessanti delle fasi HT sono l'omogenea distribuzione dei cationi e la capacità di scambiare gli anioni, inoltre viene spesso utilizzata come precursore per il catalizzatore in quanto ha costi di preparazione contenuti anche a livello industriale, dalla calcinazione si ottengono ossidi misti. Questi hanno numerose proprietà [1-4]:

- Elevata area superficiale;
- Proprietà basiche;
- Formazione di cristalli di piccole dimensioni, stabili termicamente, che in seguito a riduzione danno luogo a cristalliti piccoli e termicamente stabili;

Effetto “memoria di forma”: permettono di ricostruire, in condizioni blande, la struttura originaria tipo-HT, quando il prodotto del trattamento termico viene messo a contatto con una soluzione acquosa contenente diversi anioni.

I composti tipo idrotalcite hanno un valore di x compreso tra 0,1 e 0,5, mentre l'idrotalcite pura si ottiene solo per $0,2 \leq x \leq 0,33$.

Il catione M^{3+} deve avere un raggio simile a Mg^{2+} per formare una fase tipo idrotalcite, nella tabella 2.1 sono riportati i raggi di ioni bivalenti e trivalenti di alcuni metalli [1].

M^{2+}	Mg^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	Zn^{2+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Cd^{2+}
Raggio (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 (Å)	0,5	0,62	0,62	0,63	0,64	0,66	0,69	0,81

Tabella 2.1 – Raggi ionici di alcuni metalli. [1]

Le specie metalliche attive sono distribuite sia sulla superficie che all'interno del catalizzatore, per cui non sono sempre accessibili ai reagenti. In questi catalizzatori il rapporto M^{2+}/M^{3+} modifica il rapporto tra le quantità delle fasi tipo MgO e spinello.

La riducibilità e la stabilità del Ni nella soluzione solida NiO/MgO sono influenzate dai valori del rapporto Mg/Al/Ni [5,6]

Il precursore HT è stato preparato tramite tecnica di co-precipitazione attraverso la procedura illustrata di seguito:

- 1) Preparare una soluzione 2M dei nitrati di M^{2+} e M^{3+} in acqua deionizzata, secondo la composizione scelta;
- 2) Preparare una soluzione 1M di Na_2CO_3 in acqua deionizzata;

- 3) La soluzione contenente i nitrati viene addizionata goccia a goccia alla soluzione dei carbonati, sotto agitazione a 60°C, mantenendo il pH costante ($10,0 \pm 0,5$) con una soluzione di NaOH 3M;
- 4) Al termine dello sgocciolamento si lascia invecchiare il precipitato sotto agitazione a 60°C per 1h;
- 5) Si filtra il precipitato sotto vuoto con Buchner, si lava con abbondante acqua distillata (500 ml/g HT) e si lascia essiccare in stufa 70°C per tutta la notte;
- 6) Il solido ottenuto viene macinato e calcinato a 900°C in muffola per 6h con una rampa di 10°C/min;

La nomenclatura dei catalizzatori utilizzati nel lavoro di tesi è riportata qui di seguito:



Con

10 Ni = 10% in peso di Ni; X = $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ mol/mol; Rh Y = % in peso di Rh

2.2 – Metodi di caratterizzazione

2.2.1 – Diffrazione a raggi X (XRD)

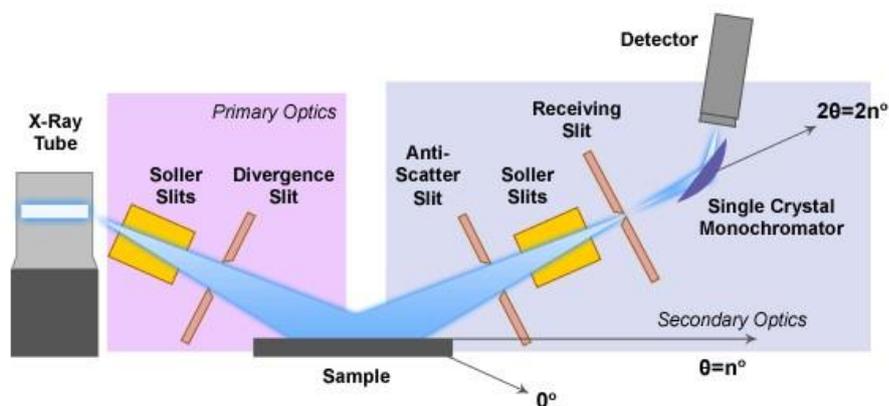


Figura 2.2 – Schema di un diffrattometro per l'analisi XRD

L'analisi XRD è stata effettuata sulle polveri del catalizzatore mediante strumento Philips PW 1050/81, equipaggiato con un monocromatore in grafite per il raggio diffratto ed una sorgente PW 1710 ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 0,15418$ nm). Le analisi sono state effettuate con una scansione 2θ da 10° a 80°, con intervalli di 0,1° e tempo di analisi di 2 secondi per ogni punto acquisito [7].

Le fasi presenti sono state identificate utilizzando la legge di Bragg (equazione 2.3) per calcolare il valore di d , confrontandoli con quelli presenti nel database ICSD del software X'Pert Highscore. In figura 2.2 è riportato lo schema di un diffrattore a raggi X.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (2.3)$$

con:

n = ordine di riflessione (numero intero);

λ = lunghezza d'onda della radiazione incidente;

d = distanza tra due piani cristallini;

θ = angolo di diffrazione

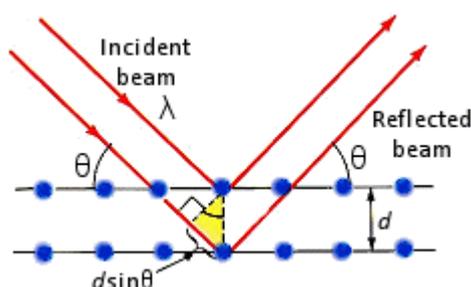


Figura 2.3 – Schema di diffrazione dei raggi X.

2.2.2 – Analisi in programmata di temperatura (TPR/O/R)

I profili di riduzione e ossidazione in programmata di temperatura sono stati ottenuti utilizzando un Micromeritics AutoChem II Chemisorption Analyser, equipaggiato con un rilevatore TCD.

Le analisi vengono effettuate caricando un campione di 0,1g e secondo la seguente procedura:

- 1) Pre-trattamento: il campione viene pretrattato sotto una corrente di elio (20 ml/min) riscaldandolo da temperatura ambiente a 180°C, mantenendo questa temperatura per 30 min;
- 2) Riduzione: dopo il raffreddamento a 50°C, si effettua la riduzione utilizzando una miscela H₂/Ar 5% v/v (20 ml/min), riscaldando fino a 900°C (10° C/min) e mantenendo l'isoterma per 30 min;
- 3) Ossidazione: dopo il raffreddamento a 50°C, si effettua l'ossidazione utilizzando una miscela O₂/He 5% v/v (20 ml/min), riscaldando fino a 900°C (10° C/min) e mantenendo l'isoterma per 30 min;

- 4) Riduzione: dopo il raffreddamento a 50°C, si effettua una seconda riduzione utilizzando una miscela H₂/Ar 5% v/v (20 ml/min), riscaldando fino a 900°C (10° C/min) e mantenendo l'isoterma per 30 min;

2.2.3 – Analisi dell'area superficiale (BET)

L'area superficiale dei catalizzatori è stata determinata per fisisorbimento di azoto a -196°C utilizzando uno strumento Carlo Erba Sooty 1750 con il metodo Brunauer-Emmet-Teller (BET) [8]. Il campione viene sottoposto a trattamento preliminare per eliminare le impurezze e l'acqua adsorbita in superficie, in seguito viene analizzato in un bagno di azoto liquido.

L'equazione di BET è lineare in un intervallo di pressione relativa compreso tra 0,05 e 0,35, V_m e C vengono calcolati dalla pendenza (C-1/V_mC) e dall'intercetta della retta (1/V_mC) espressa dall'equazione 2.4. Infine la superficie specifica (S_{BET} [m²/g]) è stata calcolata utilizzando l'equazione 2.5.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} * \frac{P}{P_0} \quad (2.4)$$

$$S_{BET} = \frac{V_m}{V_0} N_A \frac{k}{g_{CAT}} \quad (2.5)$$

Dove:

- C = (E₁ - E_L/RT) è la costante di BET. E₁ è il calore di adsorbimento per il primo strato e E_L quello per gli altri strati, assunto pari al calore di liquefazione;
- P = pressione di equilibrio;
- P₀ = pressione di saturazione dell'adsorbato alla temperatura di adsorbimento;
- V = quantità di gas adsorbito;
- V_m = quantità di gas adsorbito dal monolayer;
- V₀ = volume molare del gas;
- N_A = numero di Avogadro (6,022*10²³ 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 (0,1-0.2 g) sono stati prima trattati sotto vuoto a 150°C, fino al raggiungimento di una pressione di 4Pa. In seguito il campione viene spostato nella sezione di analisi dove avviene l'adsorbimento/desorbimento dell'azoto a -196°C.

Lo strumento restituisce l'area superficiale del campione attraverso le equazioni 2.4 e 2.5, in seguito il valore viene normalizzato in base al peso di catalizzatore utilizzato per l'analisi.

2.2.4 – Spettroscopia Raman

La spettroscopia Raman misura lo scattering di un raggio monocromatico incidente sul campione che può avere lunghezza d'onda nel visibile, nell'ultravioletto o nell'infrarosso. Quando la radiazione monocromatica arriva sulla superficie di un oggetto questa può essere **assorbita, riflessa o diffusa**.

La spettroscopia Raman rileva quest'ultimo tipo di radiazioni, le quali possono essere diffuse in tre modi: Stokes, anti-stokes e Rayleigh. La diffusione Stokes e anti-Stokes è di tipo anelastico, la radiazione diffusa possiede energia rispettivamente minore e maggiore della radiazione incidente grazie al trasferimento di energia dal fotone ad una particella o viceversa. La diffusione Rayleigh è di tipo elastico, quindi la radiazione diffusa ha la stessa energia di quella incidente (è l'evento più frequente).

L'effetto Raman è dato quindi dai fenomeni di diffusione anelastica. La radiazione anti-Stokes è troppo debole per essere rilevata, mentre quelle Stokes sono più intense e forniscono informazioni sul campione.

Invece la radiazione Rayleigh non fornisce alcun tipo di informazione utile e viene rimossa mediante apposito filtro.

Lo strumento utilizzato è un microspettrometro Renishaw RM1000. L'esperimento viene condotto mettendo a fuoco l'obiettivo 50x del campione nella zona di interesse, si procede facendo incidere il laser ed effettuando la misura. Il laser utilizzato è un laser verde (Ar⁺ 514,5 nm) con potenza del 10%. Gli spettri sono stati registrati tra 4000 e 200 cm⁻¹ con 10 accumuli e tempo di acquisizione di 10 secondi.

2.2.5 – Microscopia elettronica a trasmissione (TEM)

L'analisi al microscopio elettronico a trasmissione con sonda EDX (Fig. 2.4) è basata sull'interazione elettrone-materia e permette di ottenere informazioni relative a

composizione, tipologia di fasi, grado di cristallinità, dimensioni delle particelle, morfologia del solido con una risoluzione di circa 0,2 nm (con strumenti ad alta definizione).

Durante l'analisi un fascio di elettroni, accelerato tramite un potenziale elettrico in alto vuoto, viene focalizzato mediante l'utilizzo di lenti magnetiche sul campione. Il fascio di elettroni attraversa uno strato sottile di campione e viene in parte diffratto, mentre una parte non subisce alcuna deviazione. Successivamente entrambi i fasci giungono ad uno schermo fluorescente, il quale permette di vedere una proiezione bidimensionale del campione fortemente ingrandita.

Le analisi sono state effettuate con microscopio TEM/STEM FEI TECNAI F20 operante a 200 keV.

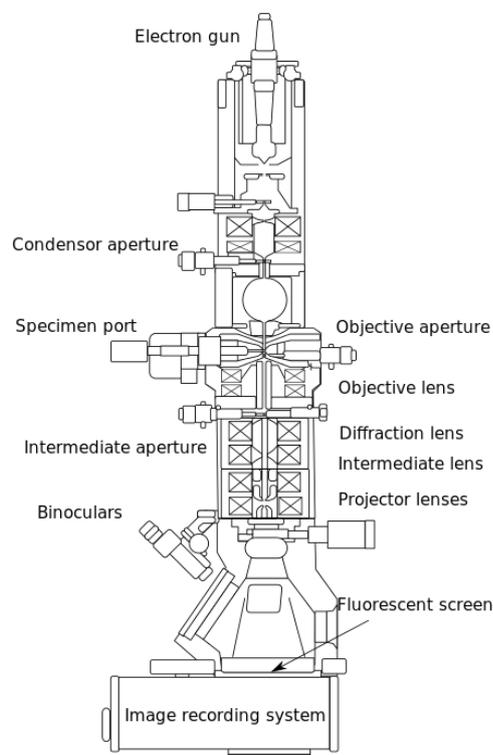


Figura 2.4 – Schema di un TEM

2.2.6 – Analisi termogravimetrica (TGA)

L'analisi termo-gravimetrica permette di registrare la variazione di peso di un campione in funzione della temperatura, questa può avvenire in atmosfera inerte (azoto) o ossidante (aria). I prodotti liberati durante la decomposizione/combustione del campione possono essere analizzati mediante uno spettrofotometro IR posto all'uscita del forno.

Le analisi sono state effettuate tramite TA Instrument Q600 con TGA dotato di FT-IR su una quantità di campione compresa tra 8 e 10 mg. Per verificare la presenza di carbone sul catalizzatore le analisi sono state effettuate con rampa di 10°C/min fino a 900°C e isoterma di 10 min in flusso d'aria (100 ml/min).

2.3 – Prove catalitiche

2.3.1 – Formatura ed attivazione del catalizzatore

Le polveri degli ossidi misti, ottenuti per calcinazione dei precursori HT, vengono pressate in un pasticcatore in acciaio inox sotto una pressione omogenea di 10 ton. Trascorsi 30 minuti viene rimossa la pressione, la pasticca viene setacciata per ottenere granuli delle dimensioni di 30-40 mesh, così da ottimizzare il gradiente di temperatura e la concentrazione riducendo i fenomeni diffusivi. Perché questo accada il rapporto tra il diametro del reattore e quello della particella deve essere ≥ 10 .

Terminata la fase di formatura il catalizzatore viene caricato nel reattore, si esegue quindi l'attivazione attraverso una fase di riduzione, che avviene utilizzando una programmata di temperatura.

Si parte da una temperatura di 300°C e pressione di 5 bar all'interno del reattore, quindi si manda la miscela riducente e si scalda con una rampa di 5°C/min fino a 900°C. Infine si tiene il reattore in isoterma a 900°C per 1 ora. La miscela riducente è composta dal 10% H₂ in N₂. Il processo dura circa tre ore.

Terminata la fase di riduzione il catalizzatore è pronto per i test catalitici.

2.3.2 – Impianto di laboratorio

I test sono stati condotti in un impianto di laboratorio (figura 2.5) schematizzabile in tre sezioni: alimentazione, reazione, separazione/analisi.

- La sezione di alimentazione comprende quattro linee di gas e una linea per l'acqua distillata. Le linee di N₂ e H₂ vengono utilizzate per la fase di attivazione, le linee di CO₂, CH₄ e acqua vengono utilizzate nei test catalitici.

Tutti i gas sono collegati a dei controllori di portata e calibrati mediante flussimetro a bolle, mentre il flusso di acqua è regolato tramite pompa HPLC. Prima di essere

miscelata ai gas l'acqua viene riscaldata e vaporizzata, così da alimentare al reattore una miscela gassosa contenente vapore.

Sulle linee di alimentazione dei gas è presente una linea di by-pass che permette di misurare e/o analizzare il flusso in ingresso al reattore, così da conoscere con accuratezza la composizione della miscela alimentata.

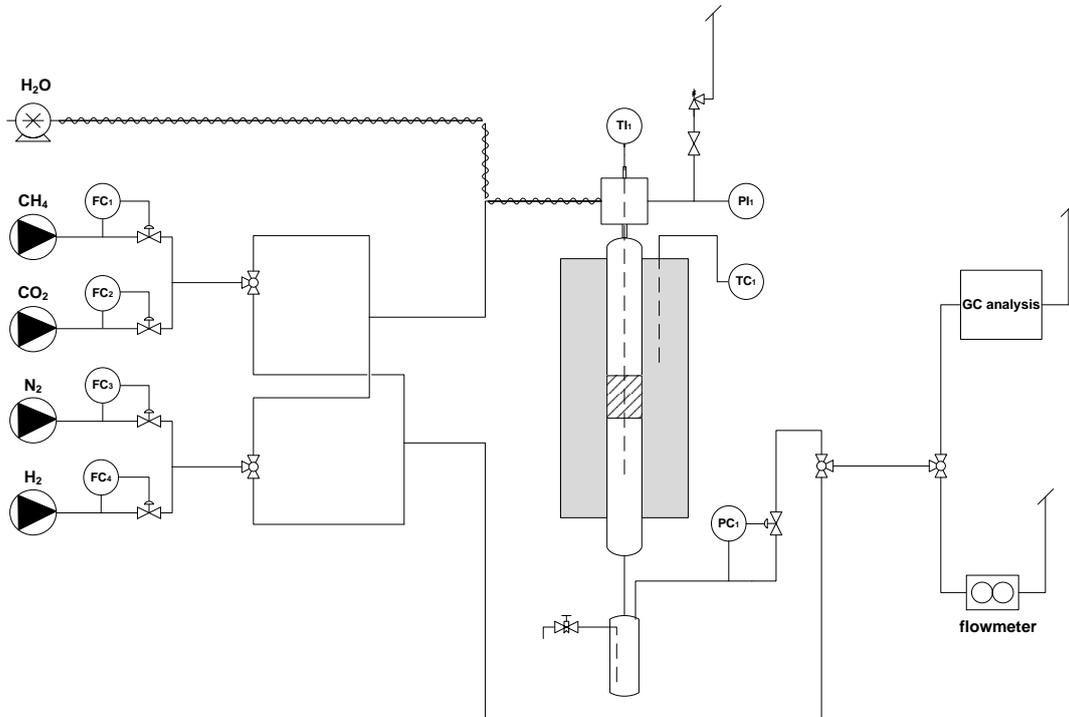


Figura 2.5 – Flow sheet dell'impianto di laboratorio

- La sezione di reazione è composta da un reattore tubolare a letto fisso con diametro interno di 0,8 cm, questo viene posizionato verticalmente all'interno di un forno. All'interno del reattore è alloggiata una termocoppia con lo scopo di misurare la temperatura del letto catalitico.

Il letto va collocato nella zona isoterma del reattore, ragion per cui prima di caricare il catalizzatore deve essere misurato il profilo termico. Si alimenta azoto nel reattore nelle condizioni di reazione e si misura la temperatura ad intervalli di 0,5 cm.

Il reattore è di INCOLOY 800 HT, lega composta da cromo (19-23 %), nichel (30-35 %) e ferro (> 39,5 %) con un contenuto di carbonio dello 0,06-0,10% (p/p), inerte nei confronti del CO presente nella miscela di reazione.

Il volume di reattore non occupato dal catalizzatore viene riempito con graniglia di quarzo (inerte). La pressione di esercizio dell'impianto è controllata all'uscita del reattore dopo il separatore gas/liquido grazie ad un controllore di pressione.

- In uscita dal reattore la miscela gassosa entra in un condensatore posto a 1°C per condensare il vapore non reagito, successivamente il flusso arriva ad una valvola a tre vie dove può essere indirizzato verso un flussimetro a bolle, per misurare la portata del gas in uscita, o verso la sezione di analisi. La portata di gas inviata al gas cromatografo viene regolata tramite una valvola a spillo.

2.3.3 – Prove catalitiche

L'attività dei catalizzatori è stata valutata in funzione di: Temperatura (T), Pressione (P), rapporto vapore/metano (S/CH₄ - per la reazione di steam/dry reforming) e tempo di contatto (τ). La miscela di reazione è composta da CH₄ e CO₂ al 50%. Tutti i test vengono effettuati su 1,5 cm³ di catalizzatore.

Le condizioni operative dei test sono elencate nelle tabelle 2.2 e 2.3

T (°C)	P (bar)	τ (s)
900	5	0,2
800	5	0,2
700	5	0,2

Tabella 2.2 – Condizioni di reazione per Dry Reforming

T (°C)	P (bar)	S/CH₄	τ (s)
900	5	2	0,1
900	5	1	0,1
900	5	0,5	0,1
800	5	2	0,1
800	5	1	0,1
800	5	0,5	0,1
700	5	2	0,1

Tabella 2.3 – Condizioni di reazione per Steam/Dry Reforming

Alla fine di ogni serie di test viene eseguito un test di disattivazione a 900°C con S/C = 2 per valutare il grado di disattivazione del catalizzatore.

2.3.4 – Elaborazione dati

I dati ottenuti dall'analisi gas-cromatografica della miscela gassosa in uscita dal reattore permettono di calcolare conversione (χ), rapporto H₂/CO, bilancio al carbonio (C_{out}/C_{in}) utilizzando le seguenti formule:

Conversione CH₄
$\chi_{CH_4} = \left(1 - \frac{F_{DG}^{OUT} * \%CH_4^{OUT}}{F_{DG}^{IN} * \%CH_4^{IN}} \right) * 100$
Conversione CO₂
$\chi_{CO_2} = \left(1 - \frac{F_{DG}^{OUT} * \%CO_2^{OUT}}{F_{DG}^{IN} * \%CO_2^{IN}} \right) * 100$
Rapporto H₂/CO
$H_2/CO = \frac{\%H_2^{OUT}}{\%CO^{OUT}}$
Bilancio al carbonio
$\%C_{OUT/IN} = \frac{F_{DG}^{OUT}}{F_{DG}^{IN}} * \frac{(\%CH_4^{OUT} + \%CO_2^{OUT} + \%CO^{OUT})}{100}$

Nomenclatura	
%CH ₄ ^{IN} = Percentuale di CH ₄ in ingresso	F _{DG} ^{IN} = Flusso di Dry Gas di in ingresso
%CH ₄ ^{OUT} = Percentuale di CH ₄ in uscita	F _{DG} ^{OUT} = Flusso di Dry Gas di in uscita
%CO ₂ ^{IN} = Percentuale di CO ₂ in ingresso	%H ₂ ^{OUT} = Percentuale di H ₂ in uscita
%CO ₂ ^{OUT} = Percentuale di CO ₂ in uscita	%CO ^{OUT} = Percentuale di CO in uscita

2.4 - Bibliografia

- [1] F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, *Catal. Today*, **11** (1991) 173-301.
- [2] J.I. Di Cosimo, V.K. Diez, M. Xu, E. Iglesia, C.R. Apesteguia, *J. Catal.*, **178** (1998) 499-510.
- [3] M.J. Cliement, A. Corma, S.Iborra, J. Primo, *J. Catal* **151** (1995) 60-66.
- [4] K. Takehira, *Catal Surv. Japan* **6** (2003) 19-32.
- [5] F. Basile, L. Basini, M. D'Amore, G. Fornasari, A. Guarinoni, D. Matteuzzi, G. Del Piero, F. Trifirò, A. Vaccari, *J. Catal.* **173** (1998) 247-256.
- [6] F. Basile, G. Fornasari, E. Poluzzi, A. Vaccari, *App. Clay Sci.* **13** (1998) 329-345.
- [7] H.P. Klug, L.E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures*, Wiley, New York (USA), 1974
- [8] J.S. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface area and Porosity*, New York (USA) 1982.

3 – RISULTATI E DISCUSSIONE

Questo capitolo è strutturato in due sezioni: nella prima viene trattata la reazione di Dry Reforming e nella seconda la reazione di Steam/Dry Reforming. All'interno di ogni sezione verranno illustrati i risultati ottenuti nelle prove catalitiche e nelle analisi di caratterizzazione.

3.1 – Catalizzatori per la reazione di Dry Reforming

I catalizzatori a base di Ni, come già illustrato nel capitolo 1.3.2, sono quelli di maggior interesse per il Dry Reforming (DR) in quanto sono più economici rispetto a quelli a base di metalli nobili, pur mostrando una elevata attività.

Lo studio del DR è stato effettuato utilizzando come riferimento un catalizzatore a base di Ni-Mg-Al/O sintetizzato a partire da un precursore di tipo idrotalcite (HT), essendo note le prestazioni di questo tipo di materiale (Ni supportato su ossidi misti di Mg e Al) [1,2].

Per migliorare le prestazioni di questo tipo di catalizzatori è stato preparato un campione contenente piccole quantità di Rh, valutandone in dettaglio le proprietà chimico-fisiche e la loro influenza sui parametri di reazione. Sono stati pertanto studiati due catalizzatori preparati da precursori tipo idrotalcite (HT) con un contenuto di Ni del 10% (p/p), utilizzando un rapporto molare M^{2+}/M^{3+} pari a 3. Uno dei due precursori contiene anche lo 0,5% (p/p) di Rh.

I catalizzatori vengono indicati secondo la nomenclatura descritta nel capitolo 2: 10NiMgAl3 e 10NiMgAl3 Rh0,5 e la loro formulazione è riportata nella Tabella 3.1

	Ni (%wt)	Mg (%wt)	Al (%wt)	Rh (%wt)
10NiMgAl3	10	15	36	/
10NiMgAl3 Rh0,5	10	15	36	0,5

Tabella 3.1 – Composizione dei catalizzatori provati nella reazione di Dry Reforming

3.1.1 – Caratterizzazione chimico-fisica dei catalizzatori

L'analisi dei diffrattogrammi dei precursori (Fig. 3.1-a) conferma la presenza della sola fase HT (Ref. Code: 98-000-6185); l'assenza di altre fasi cristalline conferma

l'ottenimento di un materiale altamente omogeneo con i differenti cationi dispersi all'interno dello stesso reticolo cristallino. Dopo la calcinazione a 900°C (Fig. 3.1-b) si osserva un riarrangiamento strutturale, con la scomparsa della fase HT e la formazione di uno spinello di Mg e Al ($MgAl_2O_4$; Ref. Code: 98-007-6443) e MgO (Ref. Code: 98-002-2008).

I picchi della fase periclase (MgO) risultano shiftati ad angoli 2θ più elevati, tipici dei picchi del NiO (Ref. Code: 98-004-9131), indicando l'inserimento del Ni all'interno della struttura periclasica. Non sono distinguibili fasi contenenti Ni, come ad esempio $NiAl_2O_4$ (Ref. Code: 98-007-6443), probabilmente a causa della sovrapposizione dei relativi picchi con quelli delle fasi contenenti Mg presenti [3,4].

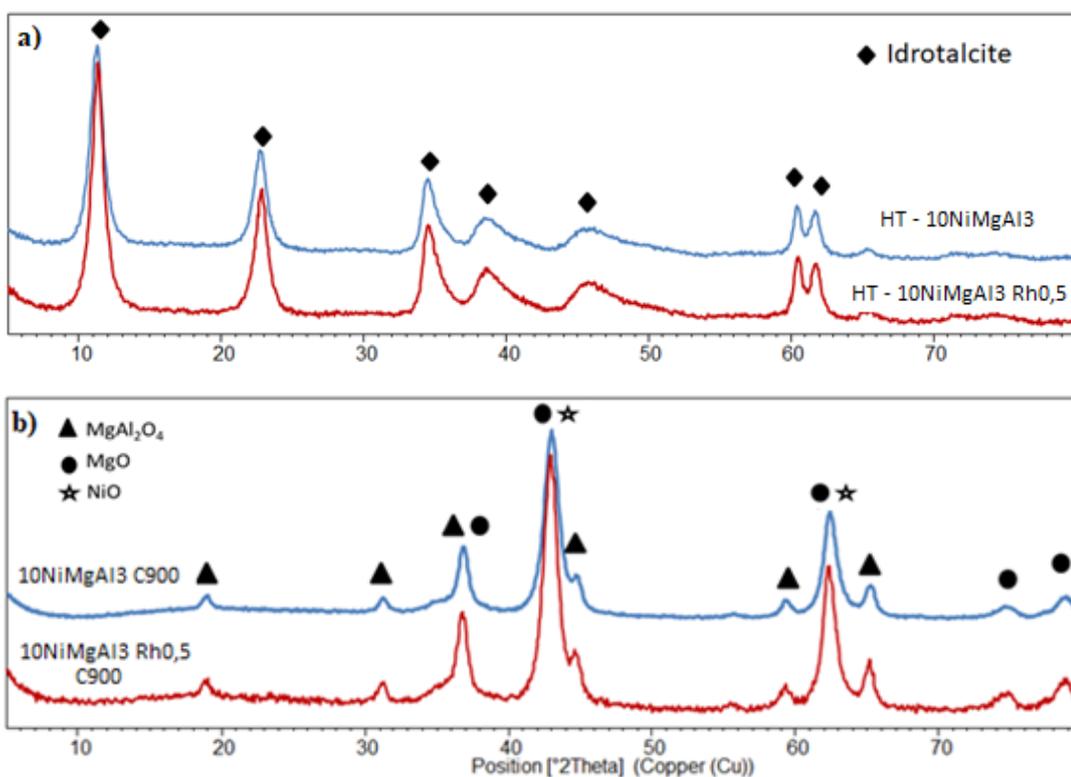


Figura 3.1 – Diffrattogrammi XRD dei precursori HT essiccati (a) e dei relativi campioni calcinati a 900°C per 6h (b)

Si può inoltre notare come il campione contenente Rh non presenti variazioni strutturali rispetto a quello contenente solo Ni e non si osservino picchi relativi a fasi cristalline contenenti rodio a causa della quantità troppo piccola per poter essere rivelata.

Ai fini dell'attività catalitica risulta importante valutare la superficie specifica e l'evoluzione strutturale che subiscono questi materiali durante la calcinazione.

	Area superficiale BET (m ² /g) - HT	Area superficiale BET (m ² /g) – C900
10NiMgAl3	80	100
10NiMgAl3 Rh0,5	90	107

Tabella 3.2 – Area superficiale specifica dei precursori HT essiccati e dei catalizzatori calcinati a 900°C per 6h.

L'analisi BET (Tabella 3.2) rivela come la calcinazione porti ad un aumento dell'area superficiale specifica in entrambi i catalizzatori, mentre l'aggiunta del Rh nel catalizzatore non produce alcun effetto significativo in termini di area superficiale.

Considerando che la fase attiva nella reazione in oggetto è il metallo, risulta di fondamentale importanza conoscere le proprietà redox dei catalizzatori sintetizzati per poterle correlare alla struttura ed al comportamento nei confronti della reazione di DR. Studiando la riducibilità dei campioni in programmata di temperatura (TPR-O-R) è possibile ottenere indicazioni indirette sulla dispersione del metallo e sulla sua interazione con il supporto, oltre ad ottenere informazioni dirette sulle temperature di riduzione e le quantità di fase ridotta che sono correlabili alle temperature di attivazione e di reazione dei campioni.

Il catalizzatore 10NiMgAl3 mostra in entrambe le riduzioni un unico picco a circa 900°C, ascrivibile alla riduzione del Ni²⁺. La prima riduzione del catalizzatore 10NiMgAl3 Rh0,5 (Fig. 3.2) mostra la presenza di due picchi: il primo a 467°C associato alla riduzione di ioni Rh³⁺ altamente dispersi, il secondo a 894°C relativo alla riduzione del Ni²⁺. Nella seconda riduzione (Fig 3.3) si osserva un solo picco di riduzione a una temperatura leggermente inferiore rispetto a quella del campione senza Rh, indice dell'effetto del metallo nobile nella riduzione del Ni. Il Rh potrebbe svolgere due funzioni:

- catalizzare la riduzione del NiO mediante spillover [5];
- formare particelle metalliche più piccole e quindi più facilmente riducibili.

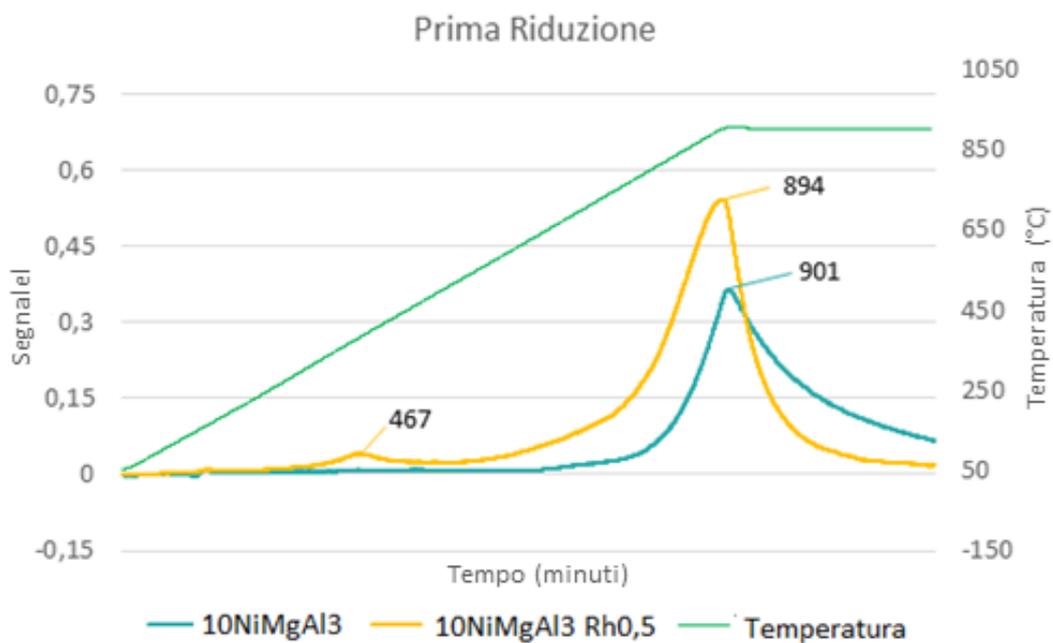


Figura 3.2 – Analisi TPR-O-R sui catalizzatori calcinati: prima riduzione

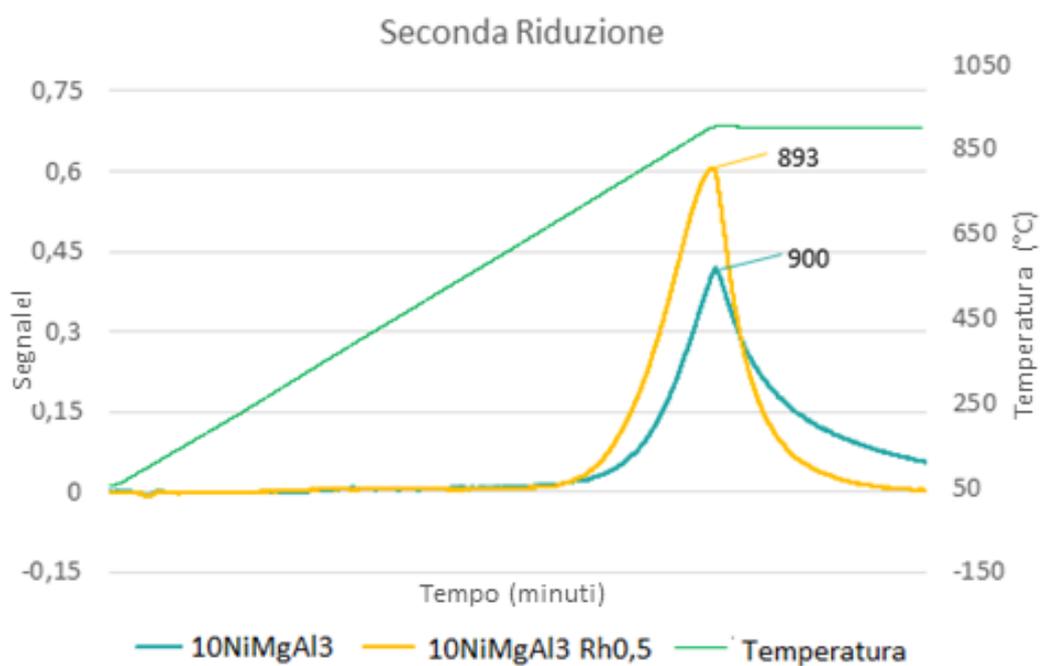


Figura 3.3 – Analisi TPR-O-R sui catalizzatori calcinati: seconda riduzione

3.1.2 – Attività catalitica, produzione di coke e sintering

Di seguito vengono riportati i dati relativi alla conversione del biogas modello nelle prove eseguite secondo le modalità descritte nella Tabella 2.2. Le prove sono state

condotte a temperatura crescente (700°C e 800°C), valutando l'andamento della reazione in funzione della temperatura.

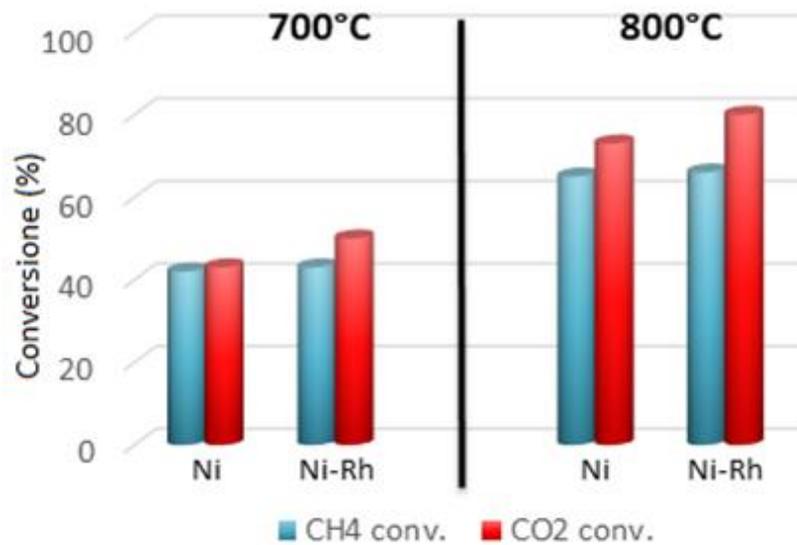


Figura 3.4 – Conversione del biogas a 700°C e 800°C per i catalizzatori 10NiMgAl₃ (Ni) e 10NiMgAl₃ Rh_{0,5} (Ni-Rh)

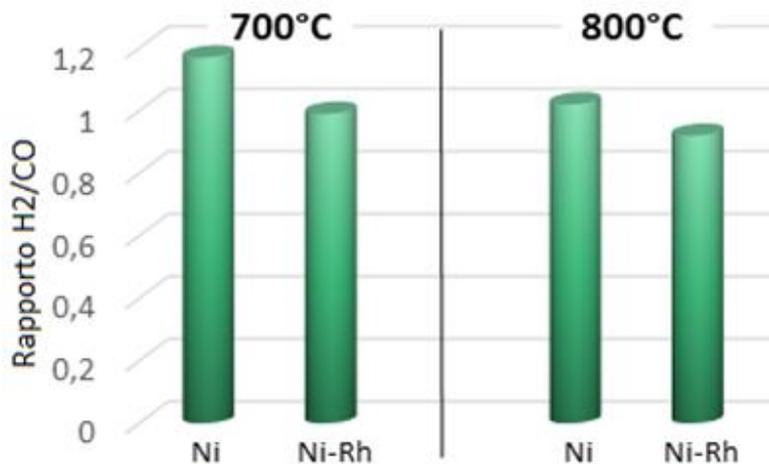


Figura 3.5 – Rapporto H₂/CO nel syngas ottenuto a 700°C e 800°C per i catalizzatori 10NiMgAl₃ (Ni) e 10NiMgAl₃ Rh_{0,5} (Ni-Rh)

Le prove effettuate sui catalizzatori 10NiMgAl₃ e 10NiMgAl₃ Rh_{0,5} (Fig 3.4) mostrano in entrambi i casi una scarsa attività a 700°C con una conversione del CH₄ di poco superiore al 40%. A 800°C la conversione migliora sensibilmente, ma restando

comunque intorno al 65%. La conversione della CO_2 è sempre superiore a quella del CH_4 , per entrambi i catalizzatori, arrivando al 72% per il catalizzatore 10NiMgAl3 a 800°C , in relazione all'effetto della reazione di Reverse Water Gas Shift (RWGS - reazione 1.9). L'aggiunta di Rh nella fase attiva incrementa ulteriormente la conversione della CO_2 (arrivando al 52% a 700°C e al 79% a 800°C), mentre ha un effetto minore sulla conversione del CH_4 .

La RWGS abbassa anche il rapporto H_2/CO nel syngas, come si può osservare nella figura 3.5. Questa reazione è quindi favorita sia dall'aumento della temperatura che dalla presenza di Rh nel catalizzatore e porta a rapporti $\text{H}_2/\text{CO} < 1$ a 800°C .

Un grosso problema riscontrato nelle prove catalitiche è l'occlusione del reattore, dovuta all'elevata produzione di coke in queste condizioni, con un aumento della pressione all'interno del reattore che ha reso necessaria l'interruzione delle prove. L'accumulo di carbone ha anche provocato la polverizzazione dei granuli di catalizzatore. Questi problemi si sono verificati per entrambi i catalizzatori dopo la prova a 800°C .

I catalizzatori dopo reazione sono stati caratterizzati mediante analisi XRD per valutare l'evoluzione strutturale durante la reazione. Il diffrattogramma (Fig. 3.6) conferma la presenza del carbone con un picco caratteristico a $26,166^\circ 2\theta$ (Ref. Code: 98-006-2870), inoltre sono visibili i picchi del Ni ridotto (Ref. Code: 98-004-9131), la cui presenza è indice di particelle di Ni di grosse dimensioni formatesi per sintering.

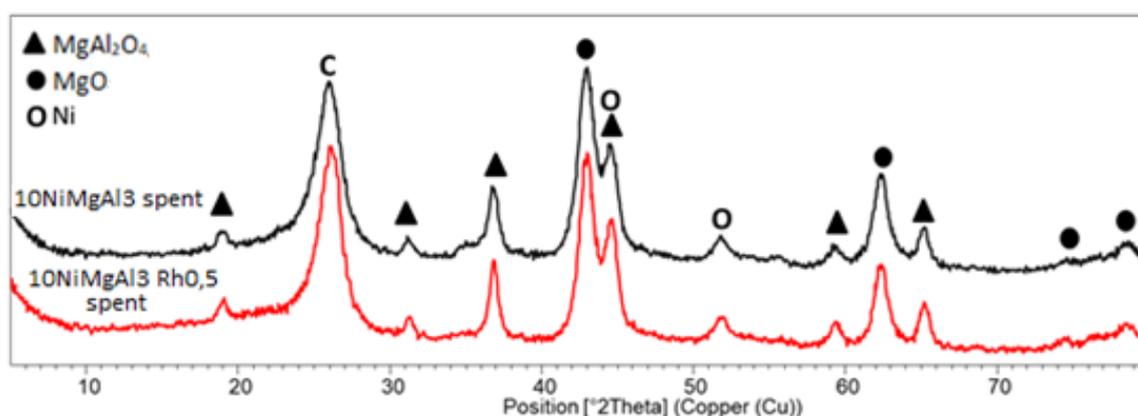


Figura 3.6 - Diffrattogrammi XRD dei catalizzatori dopo DR a 700 e 800°C

Per caratterizzare il tipo di deposito carbonioso sui catalizzatori dopo reazione, e valutare se il Rh potesse avere un effetto sulla quantità e sul tipo di carbone prodotto durante la reazione, il coke è stato analizzato mediante la spettroscopia Raman (Fig. 3.7 e 3.8), osservando la presenza di due bande, denominate G e D.

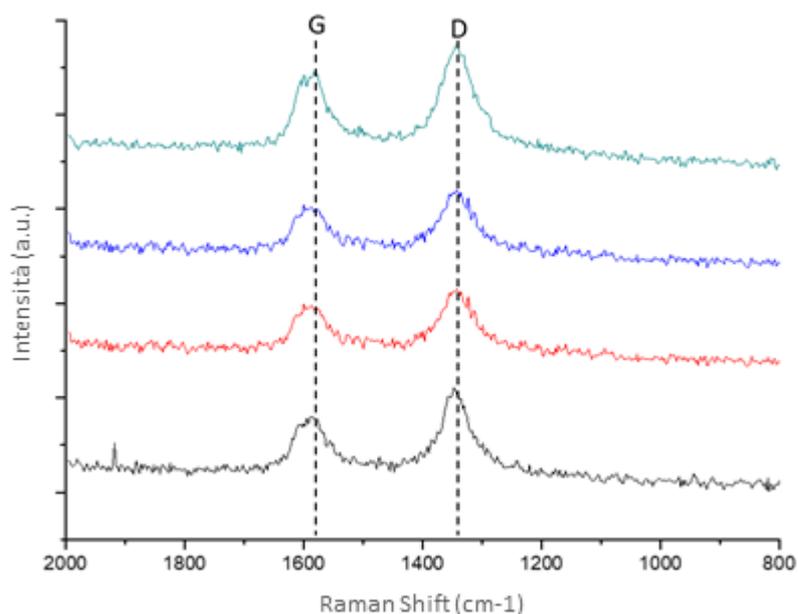


Figura 3.7 – Spettri Raman del catalizzatore 10NiMgAl3 dopo DR a 700 e 800°C

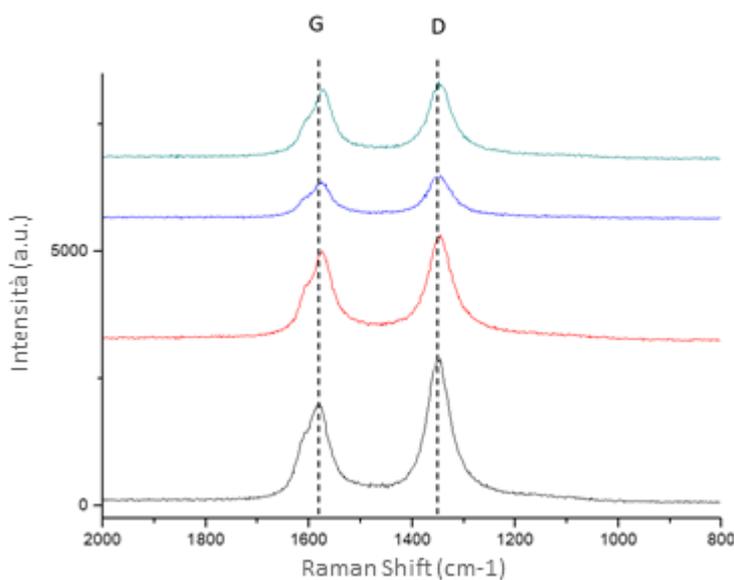


Figura 3.8 – Spettri Raman del catalizzatore 10NiMgAl3 Rh0,5 dopo DR a 700 e 800°C

La banda G (1580 cm^{-1}) indica la presenza di carbone di tipo grafítico, con gli atomi di C ibridizzati sp^2 , mentre la banda D (1350 cm^{-1}) si riferisce alla presenza di un carbone “diamond-like” con gli atomi di C ibridizzati sp^3 . In entrambi gli spettri la banda D sembra avere un’intensità maggiore di quella della banda G, indicando una maggiore formazione di carbone ibridizzato sp^3 .

Considerando che l'aumento della temperatura favorisce la termodinamica della reazione e riduce la formazione di carbone, si è scelto di proseguire le prove con un test di 5h a 900°C.

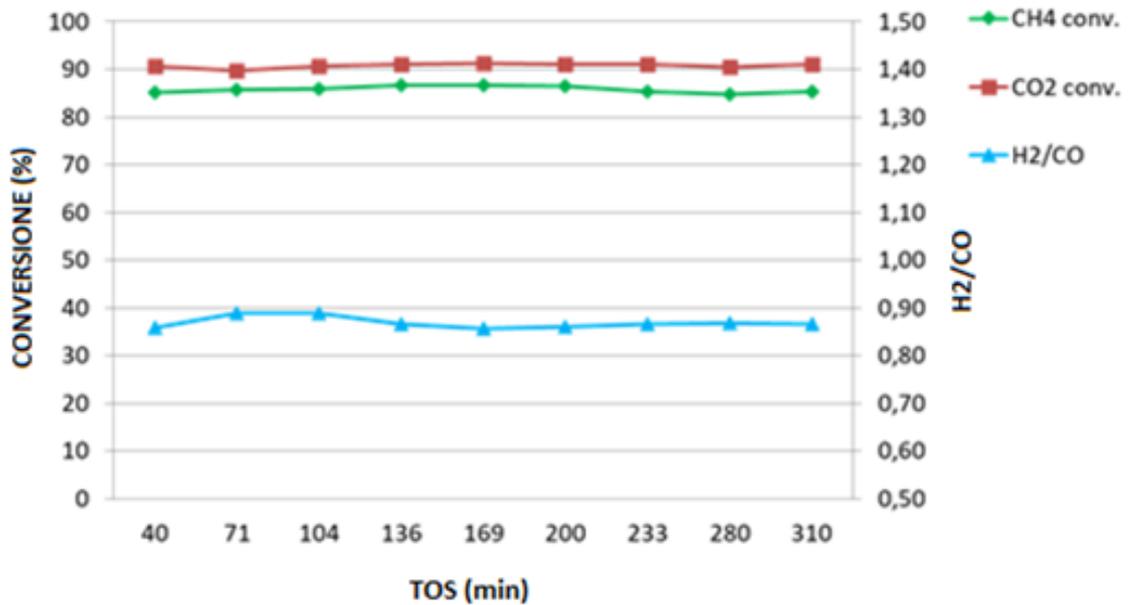


Figura 3.9 – Conversione di CH₄ e CO₂ e rapporto H₂/CO, nella prova di 5h a 900°C per il catalizzatore 10NiMgAl3

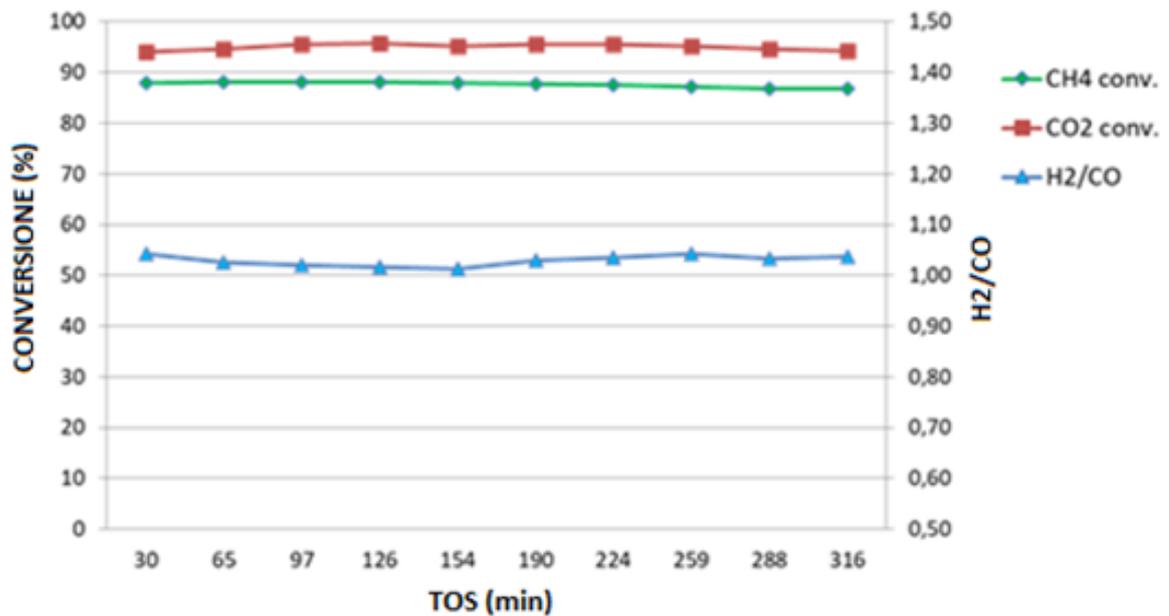


Figura 3.10 – Conversione di CH₄ e CO₂ e rapporto H₂/CO, nella prova di 5h a 900°C per il catalizzatore 10NiMgAl3 Rh0,5

Le prove confermano che la conversione aumenta all'aumentare della temperatura, confermando quanto osservato nelle prove precedenti.

La conversione del metano è influenzata in misura inferiore dalla presenza di Rh nel catalizzatore, mentre la conversione della CO₂ aumenta in presenza di Rh ed è in generale più elevata rispetto a quella del CH₄ (figure 3.9 e 3.10). In entrambe le prove non si è osservato il blocco del reattore dovuto alla formazione di carbone.

I diffrattogrammi XRD dei catalizzatori dopo reazione mostrano comunque i picchi relativi alla presenza di carbone sui catalizzatori (Fig. 3.11). In particolare, il catalizzatore 10NiMgAl₃ mostra il picco del carbone a 26,166°2θ (Ref. Code: 98-006-2870), come nella prova a 800°C, mentre per il campione 10NiMgAl₃ Rh_{0,5} si osserva una banda allargata indice della presenza di carbonio amorfo. Per caratterizzare e quantificare il coke si procede con una analisi Raman e una TGA.

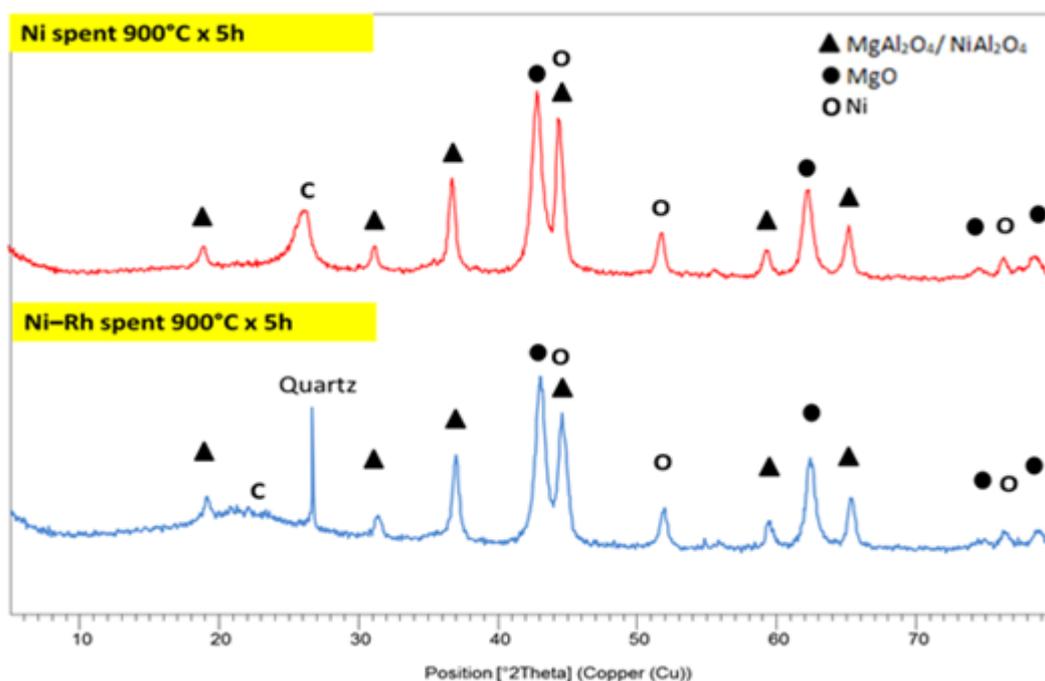


Figura 3.11 - Diffrattogrammi XRD dei catalizzatori dopo DR a 900°C per 5h

La spettroscopia Raman sul catalizzatore 10NiMgAl₃ (Fig. 3.12) evidenzia la presenza delle bande G e D caratteristiche di carbone, rispettivamente di tipo sp² ed sp³. Un'altra informazione deducibile dalla figura riguarda l'intensità delle bande. A differenza di quanto osservato in precedenza nelle prove a 700 e 800°C, in questa prova è la banda G ad essere più intensa, indicando che il carbone formato è in prevalenza di tipo sp², ad esempio come nanotubi [6]

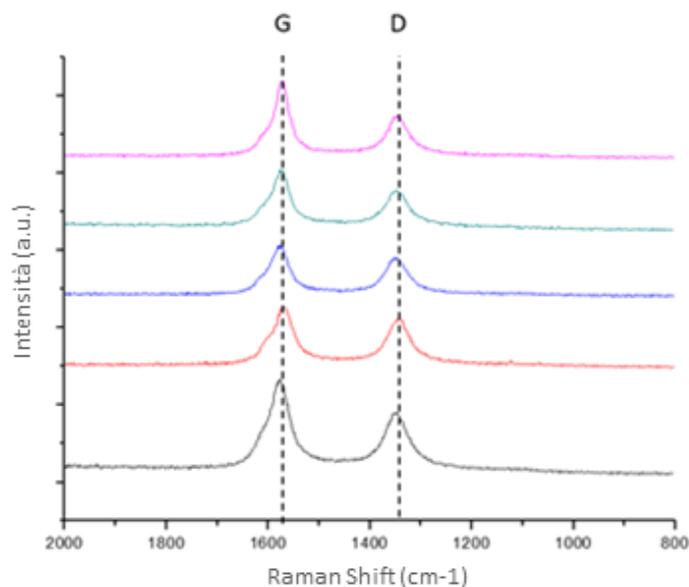


Figura 3.12 – Spettro Raman del catalizzatore 10NiMgAl3 dopo DR a 900°C per 5h

La TGA (Fig. 3.13) mostra una perdita in peso del 24,86% causata dall'ossidazione del carbone, come confermato dal segnale IR dovuto allo stretching asimmetrico della CO₂.

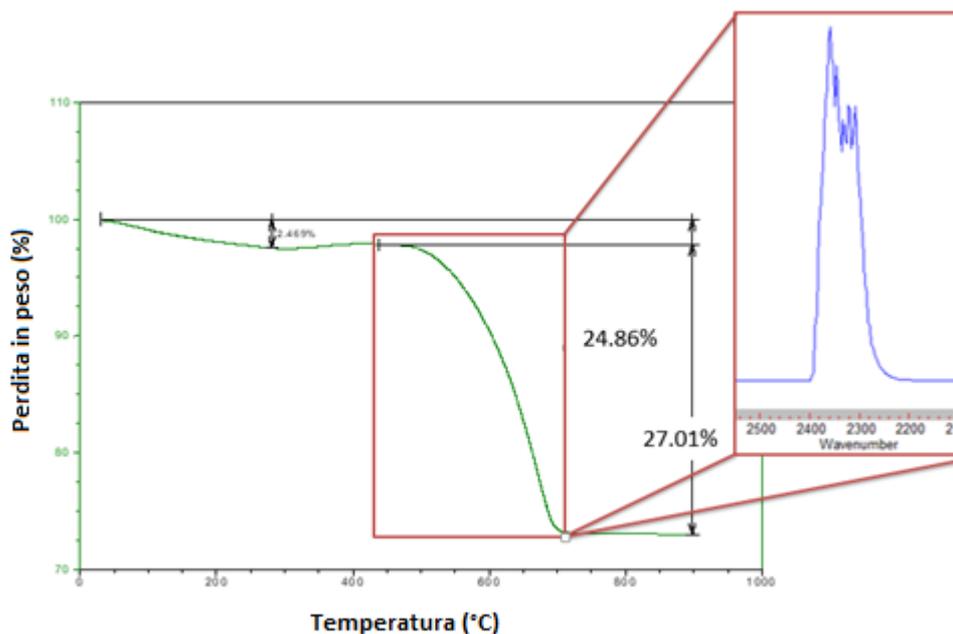


Figura 3.13 – TGA del catalizzatore 10NiMgAl3 dopo reazione e spettro IR registrato durante l'analisi.

Nelle immagini TEM del catalizzatore dopo reazione sono visibili le diverse strutture carboniose presenti (Fig. 3.14). Si può notare la presenza di nanotubi che si diramano dalla superficie del catalizzatore (Fig. 3.14a), mentre la figura 3.14b mostra le particelle di Ni (più scure) inglobate in un guscio carbonioso.

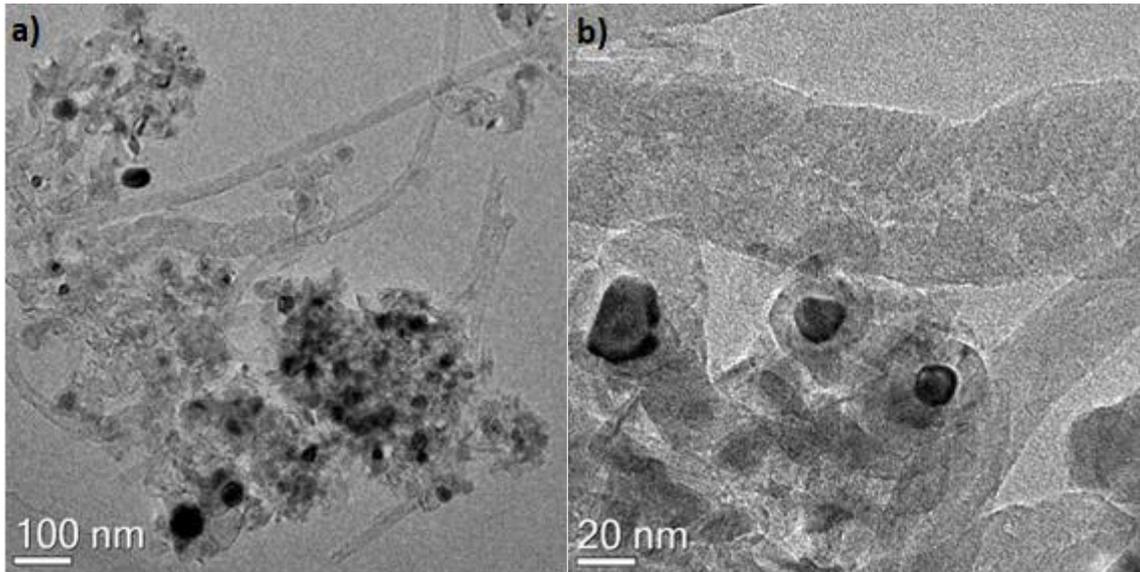


Figura 3.14 a/b – Immagini TEM del catalizzatore 10NiMgAl3 dopo DR a 900°C per 5h:
 a) nanotubi di carbonio, b) particelle di Ni incapsulate dal carbonio

La formazione dei nanotubi di carbonio sul catalizzatore avviene secondo il meccanismo illustrato in figura 3.15. Il processo inizia con l'adsorbimento del metano sulla fase attiva di Ni, seguito dalla sua decomposizione a idrogeno e carbonio. Il carbonio può essere gassificato, può incapsulare la superficie della particella di Ni o può essere disciolto all'interno di cristalliti di Ni. Quando il carbonio rimane sulla superficie forma una serie di strati di grafite che ricoprono la particella di catalizzatore e inattivandola, invece il carbonio disciolto diffonde all'interno della particella metallica e va a precipitare tra questa e il supporto portando alla formazione di nanotubi. La crescita di queste strutture può portare alla rottura del catalizzatore senza che la particella di Ni venga disattivata [7,8]. La formazione dei nanotubi è favorita ad elevate temperature, mentre l'incapsulamento è favorito a temperature inferiori.

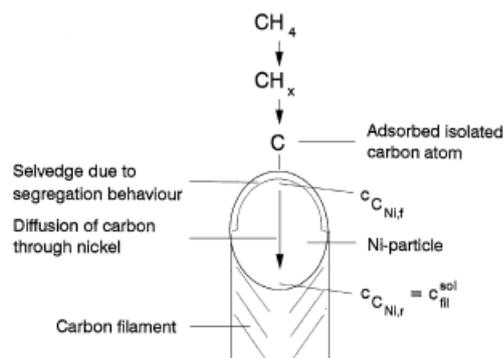


Figura 3.15 – Meccanismo di formazione dei nanotubi di carbonio su particelle di Ni [8]

La continua deposizione di coke porta, ad un certo punto, allo sviluppo di carbonio pirolitico (sp^3), che consiste in un ammasso di tubi e depositi di carbonio che va a riempire i vuoti tra le particelle, provocando la rottura dei granuli e la disattivazione del catalizzatore [9].

Osservando i risultati ottenuti nella distribuzione dimensionale della fase attiva (Fig. 3.16), si può notare che circa il 90% delle particelle ha un diametro compreso tra 11 e 40 nm, anche se di queste circa il 50% si trovano in un range di 21-30 nm. Si osserva comunque che la distribuzione nell'intervallo 11-40 nm è molto eterogenea.

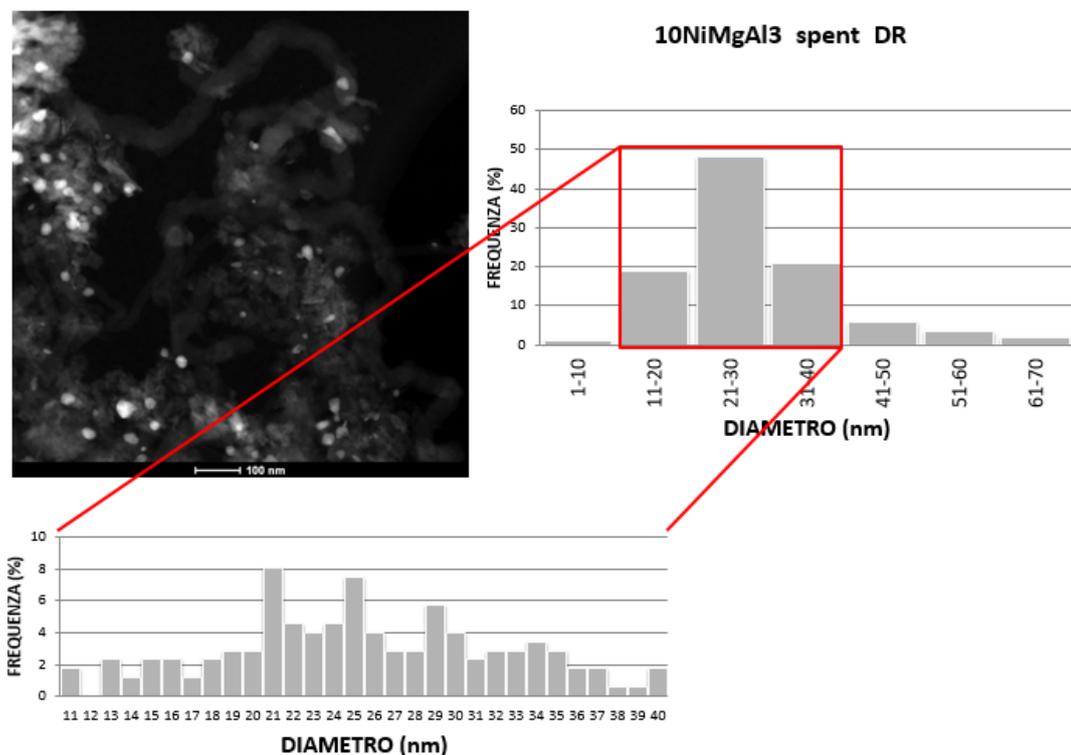


Figura 3.16 – Immagine STEM-HAADF e distribuzione dimensionale del catalizzatore 10NiMgAl3 dopo DR a 900°C per 5h

Per quanto riguarda il catalizzatore 10NiMgAl3 Rh0,5, lo spettro Raman (Fig. 3.17) mostra che le bande relative alla presenza di carbonio superficiale sono appena accennate, indicando che in questo caso la produzione di coke è molto modesta.

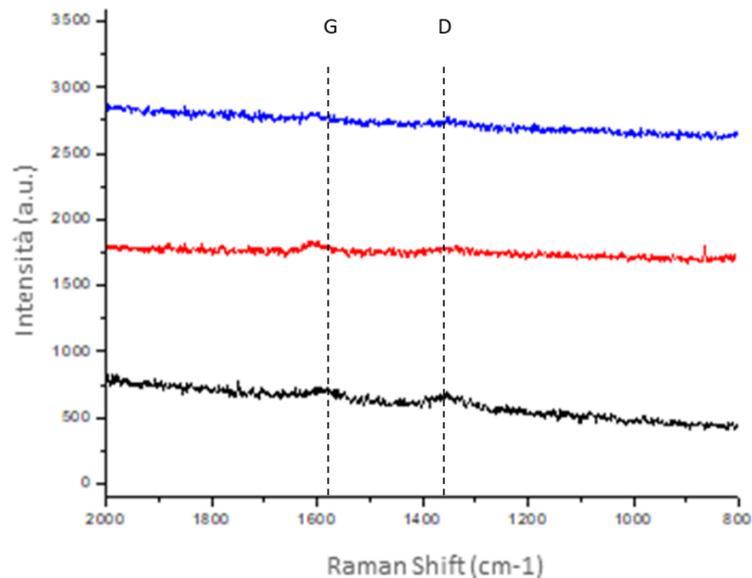


Figura 3.17 – Spettri Raman del catalizzatore 10NiMgAl₃ Rh 0,5 dopo DR a 900°C per 5h

Questo dato è confermato dall'analisi TGA, che mostra una perdita in peso del 3.34% (Fig. 3.18).

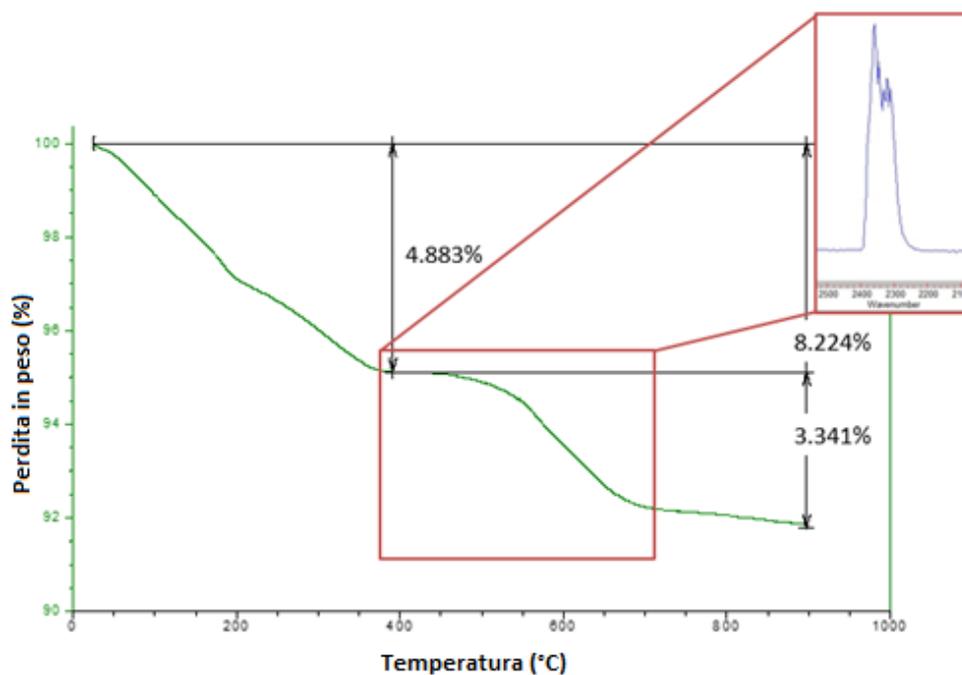


Figura 3.18 – TGA del catalizzatore 10NiMgAl₃ Rh0,5 dopo reazione e spettro IR registrato durante l'analisi.

Le immagini TEM del catalizzatore mostrano comunque la formazione di nanotubi di carbonio, che staccano le particelle di fase attiva dalla superficie lasciandole tuttavia

ancora attive nella reazione (Fig. 3.19 a-b). Nell'ingrandimento della figura 3.19c è visibile invece una particella di Ni staccata dal supporto ed inglobata all'interno del nanotubo.

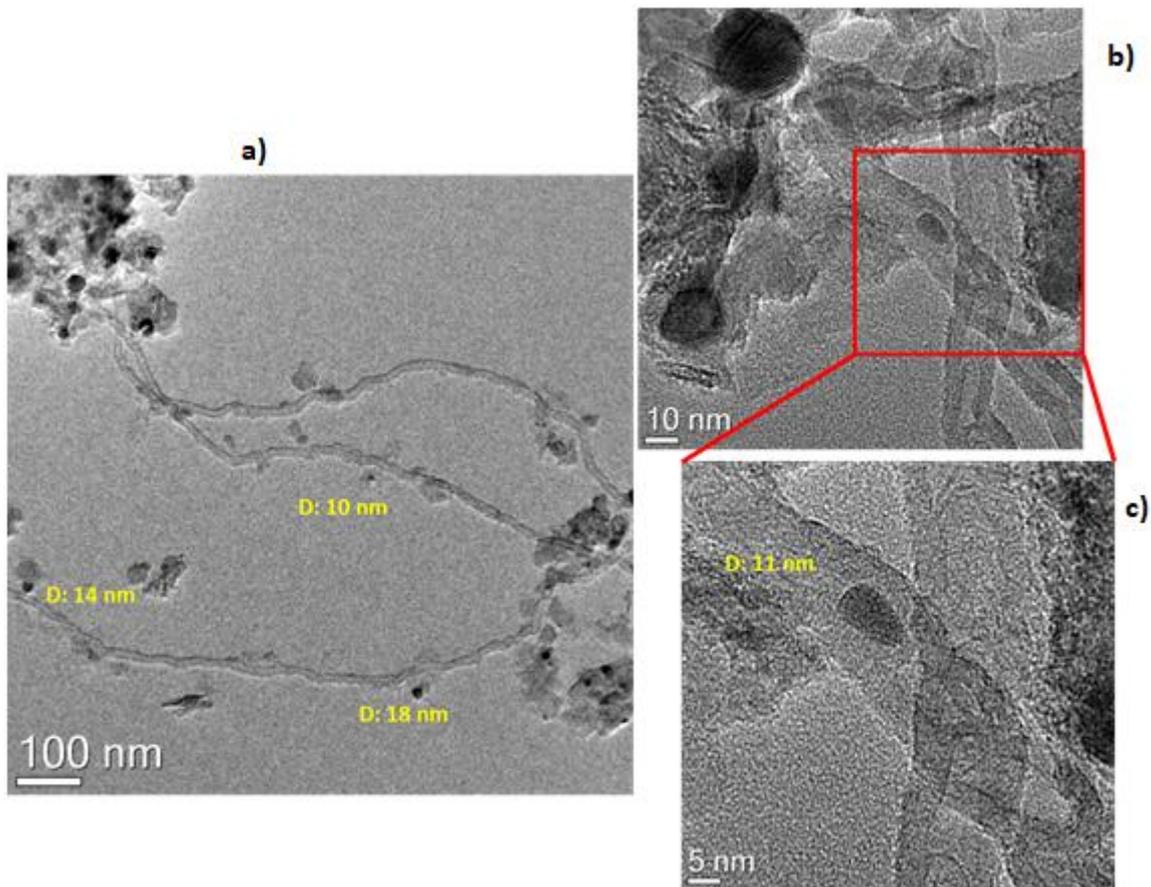


Figura 3.19 a/b – Immagini TEM del catalizzatore 10NiMgAl₃ Rh_{0,5} dopo DR a 900°C per 5h;
3.19 c – Dettaglio dell'immagine 3.19 b: nanotubi di carbonio.

L'analisi dimensionale realizzata per il catalizzatore 10NiMgAl₃ Rh_{0,5} (Fig. 3.20) mostra la presenza di particelle con dimensioni fino a 200 nm. E' anche visibile un intervallo ristretto (11-30 nm) nel quale sono presenti più del 50% delle particelle. Nell'ingrandimento è riportato l'andamento della distribuzione delle particelle, con un profilo di distribuzione che somiglia a una gaussiana, con il massimo centrato a circa 20 nm. Quindi la presenza del Rh nel catalizzatore porta alla formazione di particelle mediamente più piccole e con una distribuzione più stretta.

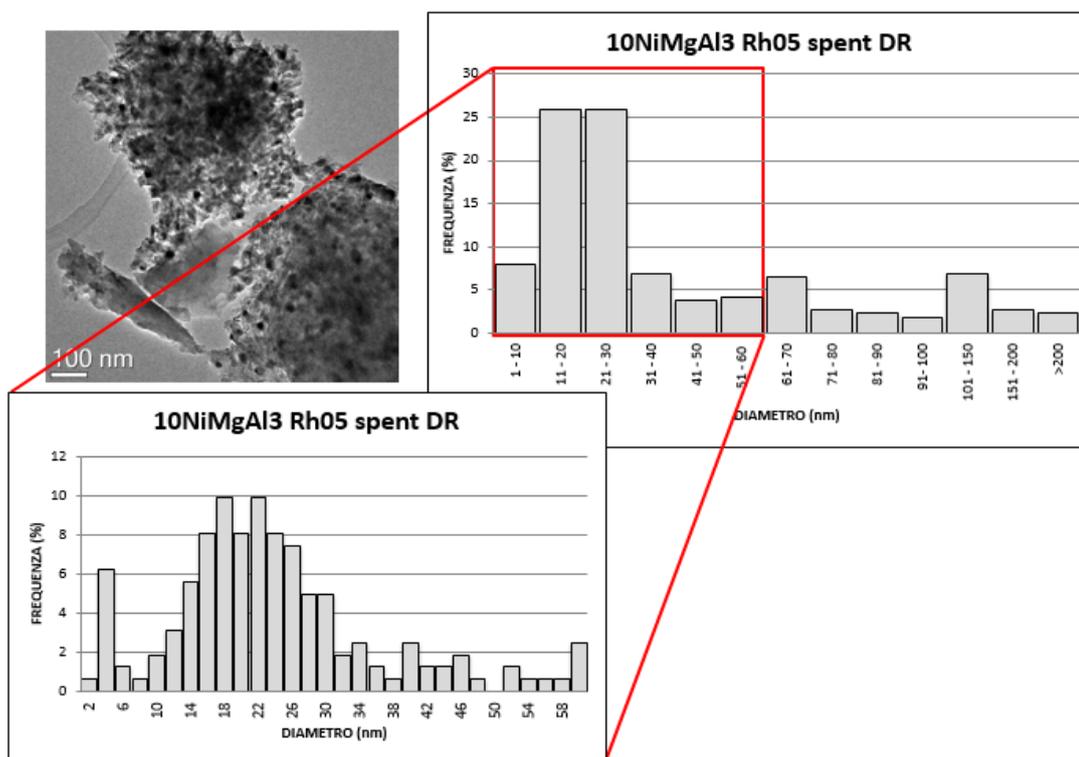


Figura 3.20 – Immagini TEM e distribuzione dimensionale del catalizzatore 10NiMgAl₃ Rh_{0,5} dopo DR a 900°C per 5h.

Questa ipotesi è confermata dalla mappatura di alcune particelle, di differenti dimensioni, effettuata per valutarne la composizione al variare del diametro. In figura 3.21 è raffigurata una mappatura EDX di un'area del catalizzatore, le particelle contenute all'interno del quadrato rosso sono state analizzate determinandone la composizione in termini di Ni e Rh.

Nei due riquadri più piccoli sono evidenti i contenuti di Ni (riquadro centrale) e Rh (riquadro a destra) all'interno di alcune particelle di fase attiva.

Nel riquadro centrale sono state evidenziate due particelle: una più grande e di un rosso più intenso (cerchio giallo), l'altra un po' più piccola con un colore meno intenso (cerchio blu). Entrambe le particelle contengono esclusivamente Ni, come evidente dalle tabelle dei rispettivi colori, nelle quali è indicata la composizione atomica ed in peso. Nel riquadro a destra invece sono evidenziate due particelle più piccole, una cerchiata in verde l'altra in rosso. Entrambe contengono prevalentemente Rh, ma mentre la particella più piccola (in verde) è composta esclusivamente da Rh, l'altra (in rosso) contiene sia Ni che Rh.

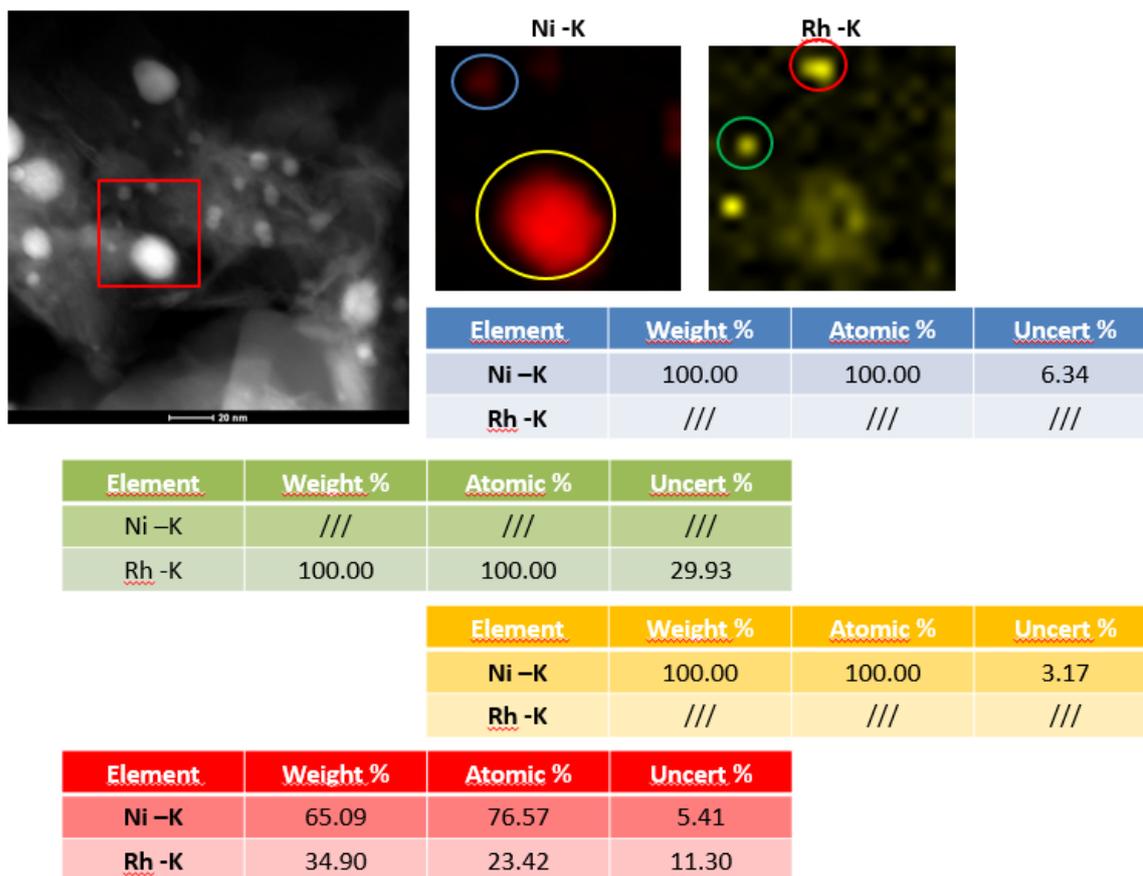
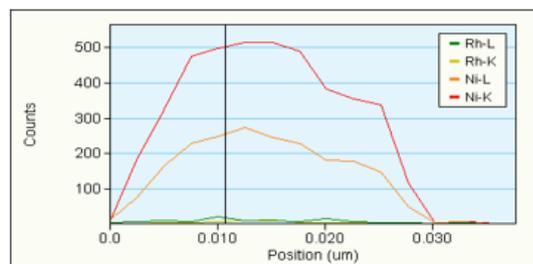
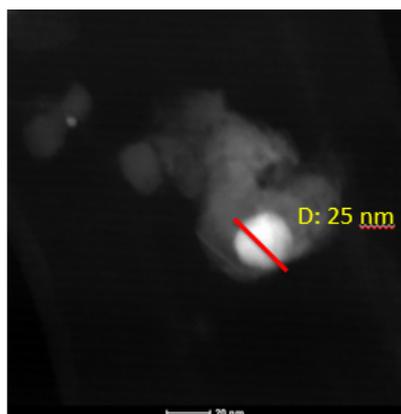


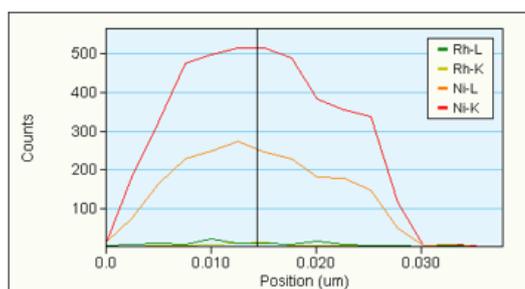
Figura 3.21 – Mappe EDX del catalizzatore 10NiMgAl₃ Rh_{0,5} dopo DR a 900°C per 5h

Quindi le particelle più piccole contengono una quantità maggiore di Rh, mentre in quelle più grandi la presenza del metallo nobile è minima o del tutto assente.

Dalle analisi composizionali dei profili di concentrazione di tre particelle a dimensione decrescente (25,10 e 3 nm), è possibile osservare come i metalli si distribuiscono al loro interno (Fig. 3.22, 3.23 e 3.24). La figura 3.22 mostra il profilo di una particella di fase attiva con diametro di 25 nm, che contiene soprattutto Ni con una percentuale di Rh dell'ordine del 5% circa, composizione che non varia sensibilmente scorrendo il profilo della particella. Nelle figure 3.23 e 3.24 vengono prese in esame particelle a diametro inferiore rispettivamente 10 nm e 3 nm. La particella di 10 nm contiene una quantità superiore di Rh, circa il 16%, ma questa percentuale cala spostandosi dal centro verso l'esterno; la particella di 3 nm è invece composta quasi interamente da Rh (circa 77%) al centro.

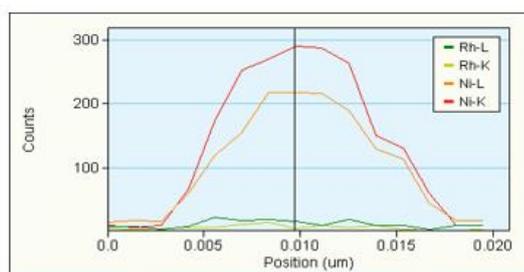
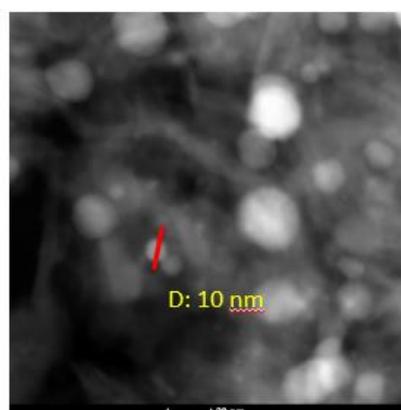


Element	Weight %	Atomic %	Uncert %
Ni -K	95.99	97.67	5.14
Rh -K	4.00	2.32	7.20

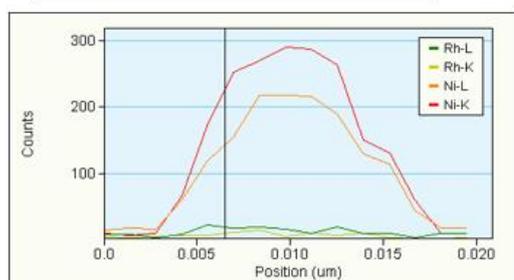


Element	Weight %	Atomic %	Uncert %
Ni -K	94.50	96.78	4.32
Rh -K	5.49	3.21	5.13

3.22 – Profilo di composizione di una particella di 25 nm del catalizzatore 10NiMgAl₃ Rh_{0,5} dopo DR a 900°C per 5h

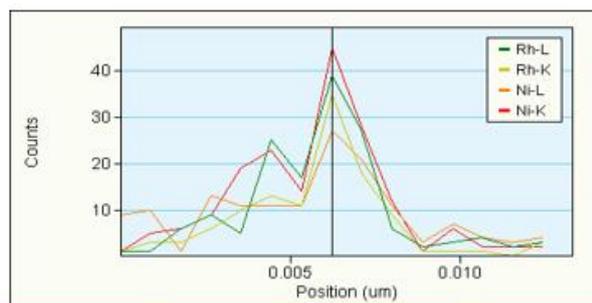
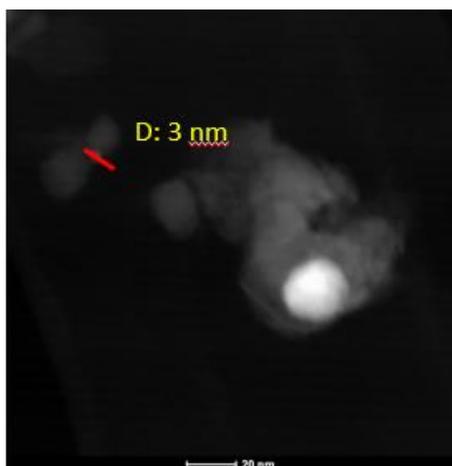


Element	Weight %	Atomic %	Uncert %
Ni -K	83.10	89.60	5.33
Rh -K	16.89	10.39	8.75

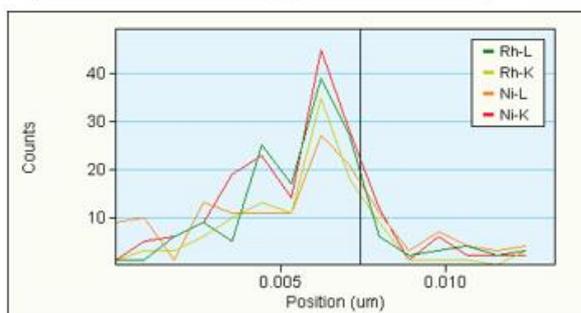


Element	Weight %	Atomic %	Uncert %
Ni -K	88.48	93.09	7.29
Rh -K	11.51	6.90	15.00

3.23 – Profilo di composizione di una particella di 10 nm del catalizzatore 10NiMgAl₃ Rh_{0,5} dopo DR a 900°C per 5h



Element	Weight %	Atomic %	Uncert %
Ni -K	22.63	33.89	4.90
Rh -K	77.36	66.10	20.21



Element	Weight %	Atomic %	Uncert %
Ni -K	84.76	90.69	11.67
Rh -K	15.23	9.30	36.61

3.24 – Profilo di composizione di una particella di 3 nm del catalizzatore 10NiMgAl₃Rh_{0,5} dopo DR a 900°C per 5h

I profili di concentrazione confermano quanto già evidenziato nelle mappe: le particelle più grandi contengono quasi esclusivamente Ni, mentre con il ridursi delle dimensioni aumenta la percentuale di Rh presente, fino ad arrivare a particelle molto piccole composte quasi esclusivamente dal metallo nobile. Le mappe permettono inoltre di affermare che Ni e Rh interagiscono tra di loro, formando una lega.

3.1.3 – Conclusioni preliminari

In questa prima parte del lavoro di tesi è stata studiata la reazione di Dry Reforming del biogas eseguita utilizzando catalizzatori a base di Ni supportato su ossidi misti di Mg e Al. Sono state studiate le criticità del processo al variare della temperatura ed è stato esaminato l'effetto dell'aggiunta di piccole quantità di Rh.

Le prove catalitiche hanno evidenziato come la temperatura rappresenti il parametro chiave del processo: aumentandola viene promossa l'attività del catalizzatore e si riduce la produzione di carbone, in quanto viene sfavorita la reazione di Boudouard.

In tutte le prove la conversione della CO₂ tende ad essere più elevata rispetto a quella del CH₄, nelle condizioni in cui è favorita la reazione di RWGS, abbassando il rapporto H₂/CO. La presenza del Rh aumenta ulteriormente la conversione della CO₂ e diminuisce sensibilmente la formazione di coke, mentre ha effetti meno significativi sulla conversione del CH₄.

Il Rh favorisce la riducibilità del Ni e diminuisce le dimensioni delle particelle di fase attiva, formando una lega Ni-Rh.

Anche se il catalizzatore 10NiMgAl₃ Rh_{0,5} mostra migliori prestazioni rispetto all'analogo 10NiMgAl₃, permane l'aspetto negativo che per ottenere buone prestazioni catalitiche è necessario operare ad elevata temperatura.

3.2 – Catalizzatori per la reazione combinata di Steam/Dry Reforming

Le reazioni di Dry Reforming e Steam/Dry Reforming presentano caratteristiche comuni sia dal punto di vista termodinamico che per le problematiche che presentano, per questo lo studio della reazione è iniziato studiando i due catalizzatori già utilizzati nel DR, per valutare le differenze di prestazioni nelle due reazioni.

Un altro parametro importante per l'attività del catalizzatore sono le proprietà acido/base del supporto, quindi sono stati sintetizzati due nuovi catalizzatori Ni-Rh, nei quali è stato modificato esclusivamente il rapporto M²⁺/M³⁺ variando le quantità di Mg e Al presenti. I due nuovi campioni vengono indicati come: 10NiMgAl₂ Rh_{0,5} e 10NiMgAl₄ Rh_{0,5}, la formulazione dei catalizzatori studiati è riportata nella Tabella 3.3

	Ni (%mol)	Mg (%mol)	Al (%mol)	Rh (%mol)
10NiMgAl₃	7,78	67,22	25	/
10NiMgAl₂ Rh_{0,5}	7,97	58,70	33,12	0,22
10NiMgAl₃ Rh_{0,5}	7,81	67,19	24,78	0,22
10NiMgAl₄ Rh_{0,5}	7,71	72,29	19,78	0,22

Tabella 3.3 – Composizione dei catalizzatori provati nella reazione di Steam/Dry Reforming

3.2.1 – Caratterizzazione chimico-fisica dei catalizzatori

L'analisi dei diffrattogrammi dei precursori (Fig. 3.25) conferma come unica fase presente l'idrotalcite (Ref. Code: 98-000-6185). Dopo la calcinazione (Fig. 3.26a) si osserva l'atteso riarrangiamento strutturale della fase HT con formazione dello spinello di Mg e Al ($MgAl_2O_4$; Ref. Code: 98-007-6443) e della periclase (MgO ; Ref. Code: 98-002-2008).

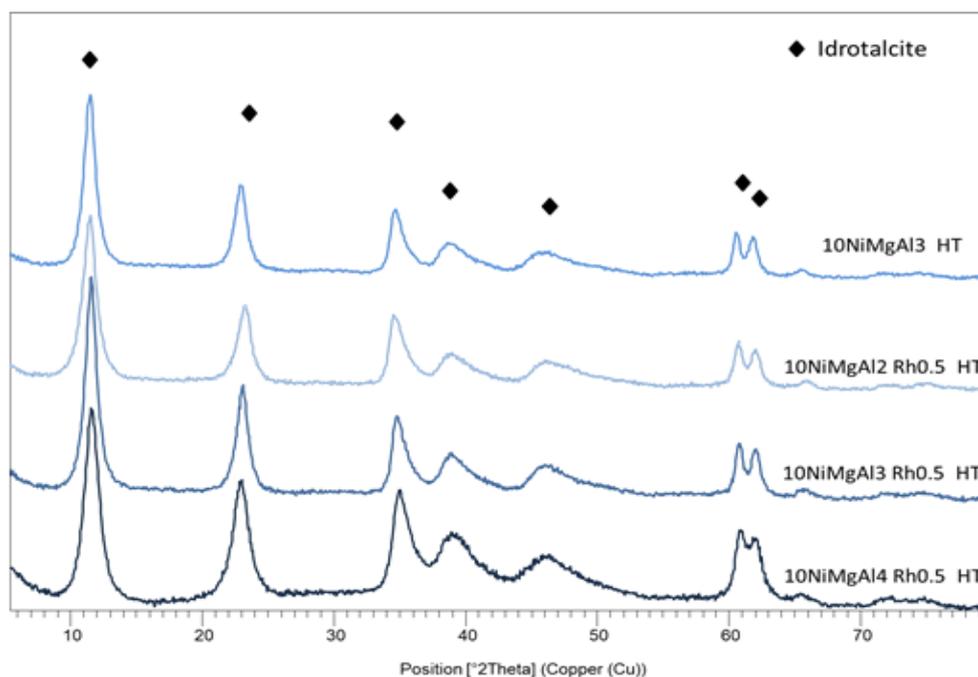


Figura 3.25 – Diffrattogrammi XRD dei precursori HT essiccati

Analizzando i picchi caratteristici della periclase e i diffrattogrammi di figura 3.26a risulta che i picchi della fase MgO sono leggermente shiftati ad angoli 2θ più elevati, in posizione intermedia rispetto a quelli della fase NiO (Ref. Code: 98-004-9131). L'effetto è particolarmente visibile nell'ingrandimento di figura 3.26b: aumentando la quantità di Mg presente il picco della fase MgO si sposta verso il valore tipico della fase NiO , indicando la presenza di Ni all'interno del reticolo cristallino della periclase.

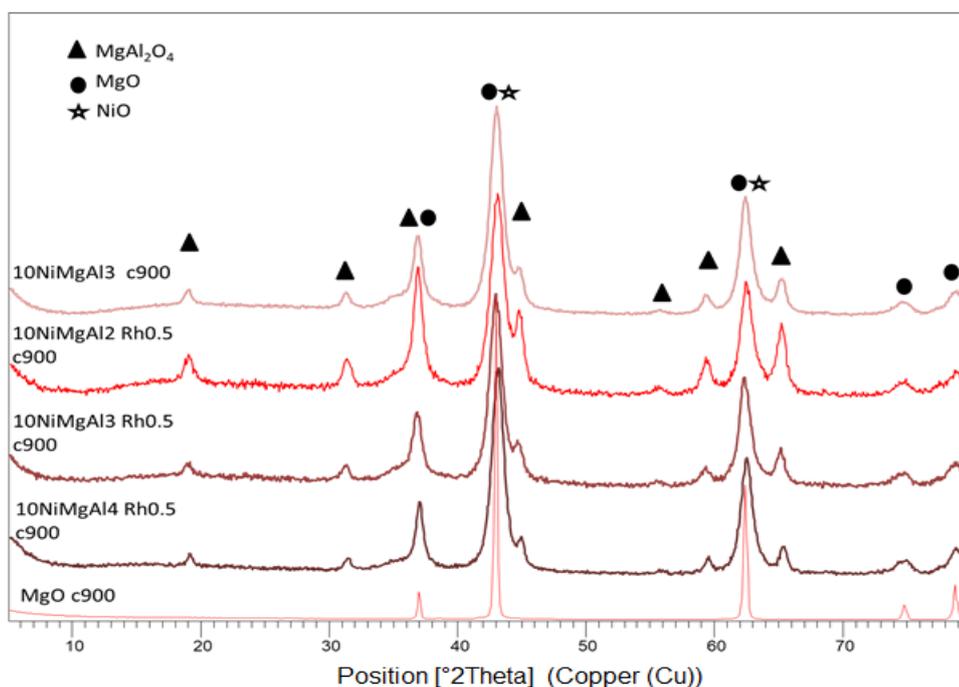


Figura 3.26a – Diffratogrammi XRD dei catalizzatori calcinati a 900°C pe 6h

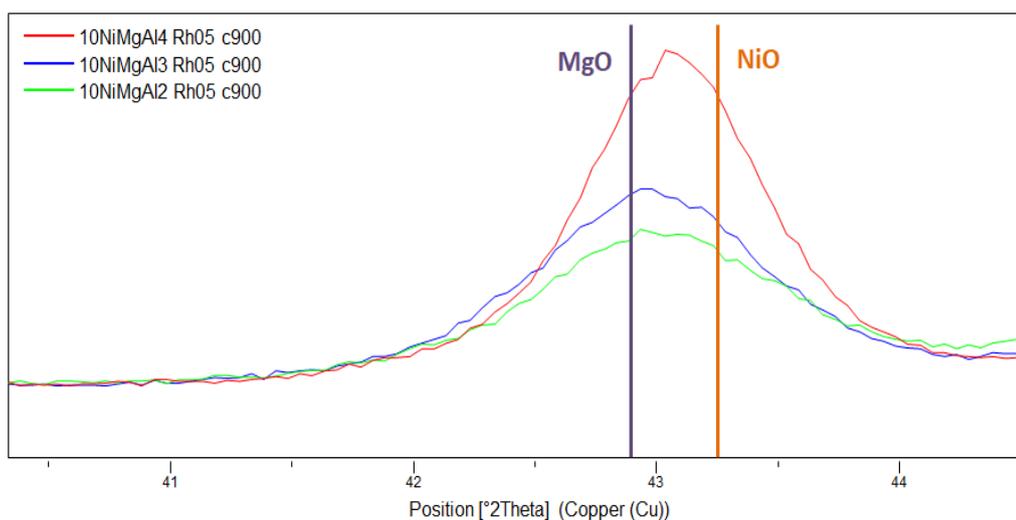


Figura 3.26b – Particolare della figura 26a, con l'ingrandimento del diffratogramma tra 40,4°2θ e 44,5°2θ

Non si osserva la formazione dello spinello NiAl_2O_4 (Ref. Code: 98-007-6443), anche all'aumentare della quantità di alluminio presente nel catalizzatore.

Passando dal catalizzatore con meno Mg a quello con più Mg si osserva l'aumento di intensità dei picchi riconducibili alla periclase, mentre decresce l'intensità di quelli dello spinello di Mg e Al.

All'interno della periclase si ha la parziale sostituzione del Mg con il Ni; probabilmente una parte di questo metallo si trova sulla superficie del catalizzatore come NiO, ma nella figura 3.26a non sono visibili i picchi caratteristici di questa fase sia perché le particelle

sono molto piccole sia perché i picchi sono sovrapposti a quelli dell'MgO. Anche in questo caso l'inserimento del rodio nella struttura del catalizzatore non è rilevabile dallo strumento data la quantità esigua.

L'analisi BET (Tabella 3.4) rivela che l'area superficiale dei catalizzatori diminuisce drasticamente dopo reazione, con cali superiori al 50%, mentre l'aggiunta del Rh nella formulazione non porta a sostanziali variazioni dell'area superficiale.

	Area superficiale BET (m ² /g) – C900	Area superficiale BET (m ² /g) – spent
10NiMgAl3	100	43
10NiMgAl2 Rh0,5	91	30
10NiMgAl3 Rh0,5	107	40
10NiMgAl4 Rh0,5	107	29

Tabella 3.4 – Area superficiale specifica dei precursori HT e dei catalizzatori calcinati a 900°C per 6h.

3.2.2 – Attività catalitica, produzione di coke e sintering

Di seguito vengono riportati i dati relativi alla conversione del biogas modello nelle prove effettuate secondo le modalità descritte nella Tabella 2.3.

Sulla base dell'esperienza acquisita nel DR, si è deciso di condurre le prove a temperatura decrescente partendo da 900°C, variando il rapporto S/CH₄, proseguendo a 800°C e 700°C. Abbassando la quantità di vapore immessa nel reattore ci si avvicina alle condizioni del DR, per questo motivo la prova a 700°C è condotta esclusivamente con un rapporto S/CH₄=2 per evitare una produzione elevata di coke ed il possibile blocco del reattore.

Alla fine dei cicli di prove catalitiche è stato eseguito un test a 900°C con S/CH₄=2 per valutare l'eventuale disattivazione del catalizzatore nelle diverse condizioni di reazione investigate.

In figura 3.27 è illustrato l'andamento delle conversioni di CH₄ e CO₂ nelle prove catalitiche per il catalizzatore 10NiMgAl3; la prova a 900°C con rapporto S/CH₄=2 mostra un'elevata conversione del CH₄ (98%) ed una molto bassa per la CO₂ (34%). Le condizioni di reazione sono molto vicine allo SR piuttosto che al DR e questo giustifica il divario di conversione tra i due reagenti.

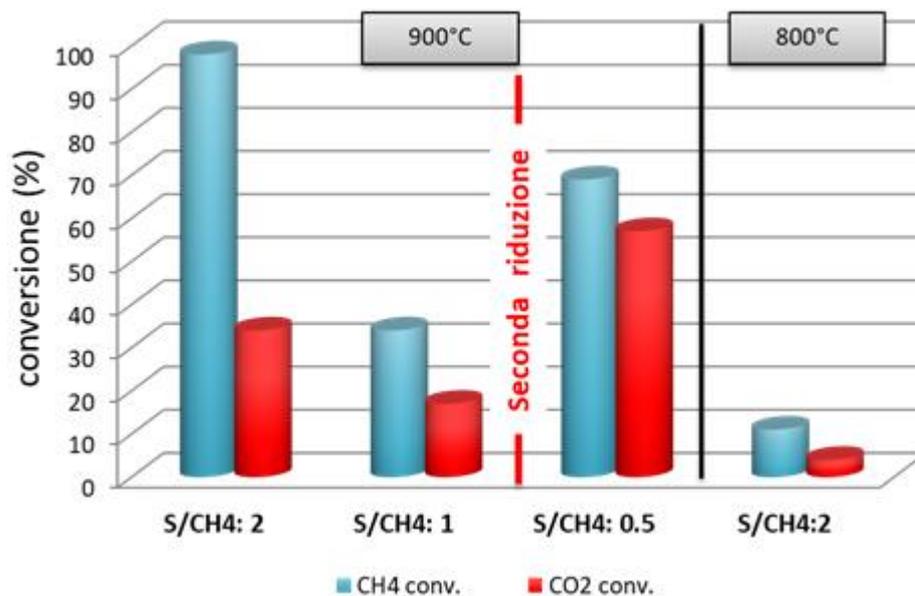


Figura 3.27 – Conversione del biogas per il catalizzatore 10NiMgAl₃ in funzione della temperatura e del rapporto S/CH₄.

Nella prova con rapporto S/CH₄=1 si è riscontrata una elevata ed inattesa disattivazione del catalizzatore, quindi prima di proseguire con ulteriori prove si è sottoposto il campione ad un secondo ciclo di riduzione. Dopo la riattivazione si è eseguita la prova a 900°C con S/CH₄ = 0,5 nella quale si osserva il ripristino dell'attività catalitica. Nelle successive prove a 800°C si osserva il crollo dell'attività per S/CH₄=2, fino alla completa disattivazione nella prova a S/CH₄=1. La disattivazione del catalizzatore è dovuta alla presenza del vapore nel reattore alla fine di ogni test, che riossida le particelle di Ni metallico sulla superficie disattivandole. L'ipotesi è confermata dal recupero dell'attività in seguito al secondo ciclo di riduzione (Fig. 3.27).

I risultati delle prove catalitiche sui catalizzatori Ni-Rh (Fig. 3.28 – 3.29) non mostrano una riduzione dell'attività tra una prova e l'altra, evidenziando come il Rh stabilizzi la fase attiva ed aumenti la riducibilità del Ni impedendone l'ossidazione, con un comportamento imputabile all'effetto di spillover dell'H₂ esercitato dal Rh sulle particelle di Ni [5].

La conversione del metano (Fig. 3.28) diminuisce con la temperatura, con un andamento analogo a quello osservato al diminuire del rapporto S/CH₄.

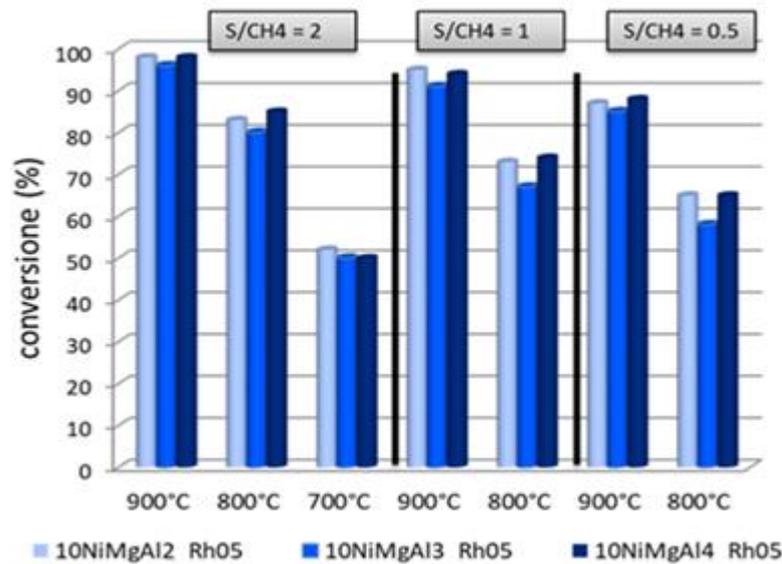


Figura 3.28 – Conversione del CH₄ per i catalizzatori 10NiMgAl₂ Rh_{0,5}, 10NiMgAl₃ Rh_{0,5}, 10NiMgAl₄ Rh_{0,5} in funzione della temperatura e del rapporto S/CH₄.

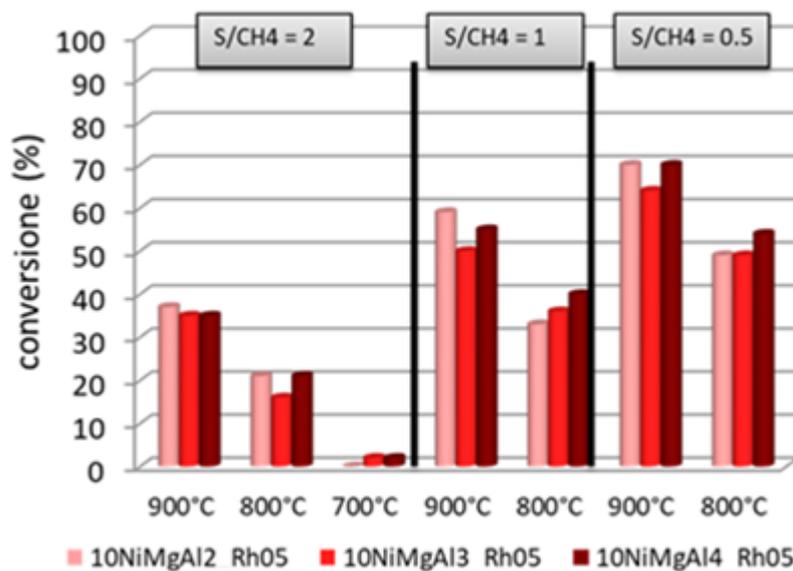


Figura 3.29 – Conversione della CO₂ per i catalizzatori 10NiMgAl₂ Rh_{0,5}, 10NiMgAl₃ Rh_{0,5}, 10NiMgAl₄ Rh_{0,5} in funzione della temperatura e del rapporto S/CH₄.

Anche per la CO₂ (Fig. 3.29) si registra una diminuzione della conversione abbassando la temperatura, mentre al diminuire del rapporto S/CH₄ la conversione cresce.

Variando il rapporto S/CH₄ l'andamento per i due reagenti è differente, in quanto la conversione del metano rimane favorita in condizioni di SR, mentre la conversione della CO₂ aumenta avvicinandosi alle condizioni di DR. Confrontando l'attività dei tre

catalizzatori si evidenzia un andamento della conversione di entrambi i reagenti che presenta un minimo in corrispondenza del catalizzatore con $M^{2+}/M^{3+}=3$.

Le prove di disattivazione (Fig. 3.30) non mostrano alcuna variazione della conversione del metano, mentre la conversione della CO_2 si riduce del 16% per il catalizzatore con più alluminio. Dei tre catalizzatori investigati, 10NiMgAl2 Rh0,5 e 10NiMgAl4 Rh0,5 hanno attività simili nella reazione di S/DR, ma il campione con rapporto $M^{2+}/M^{3+}=4$ non mostra alcuna disattivazione della conversione della CO_2 .

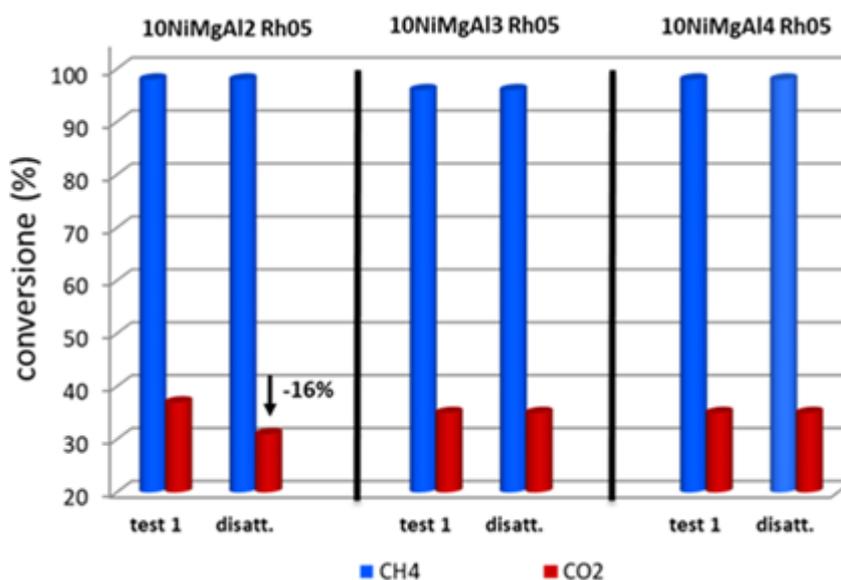


Figura 3.30 – Risultati delle prove di disattivazione per i catalizzatori 10NiMgAl2 Rh0,5, 10NiMgAl3 Rh0,5, 10NiMgAl4 Rh0,5, la percentuale indica la variazione nella conversione della CO_2 .

Il rapporto H_2/CO in uscita dal reattore aumenta al diminuire della temperatura per elevati rapporti S/ CH_4 . La reazione di SR è meno endotermica del DR, quindi è favorita a temperature più basse, con rapporti H_2/CO prossimi a 3. Per rapporti S/ CH_4 più bassi le condizioni di reazione si avvicinano al DR diminuendo il rapporto H_2/CO , che si avvicina a 1; la temperatura invece non ha un impatto importante e causa solo una lieve diminuzione del rapporto (Fig. 3.31). E' possibile quindi modulare il rapporto H_2/CO variando la temperatura di reazione e la quantità di vapore utilizzata; in figura 3.31 è evidenziato l'intervallo utile per l'utilizzo industriale del syngas nel processo F-T e nella produzione di metanolo. Per questi processi il rapporto H_2/CO ottimale è circa 2 [10, 11], ma è comunque possibile valorizzare rapporti più bassi utilizzando uno stadio di WGS dopo la reazione di S/DR, per aggiustare la stechiometria del gas di sintesi.

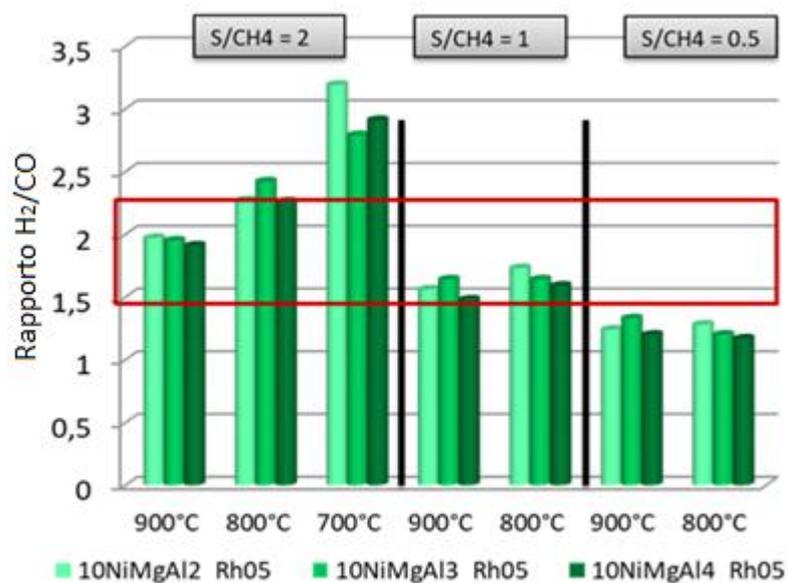


Figura 3.31 – Rapporto H₂/CO nel syngas ottenuto nelle prove condotte sui catalizzatori 10NiMgAl₂ Rh_{0,5}, 10NiMgAl₃ Rh_{0,5}, 10NiMgAl₄ Rh_{0,5}.

I catalizzatori dopo reazione sono stati caratterizzati mediante analisi XRD per valutare possibili cambiamenti strutturali durante la reazione. I diffrattogrammi (Fig. 3.32) non mostrano sostanziali differenze rispetto a quelli dei campioni calcinati (Fig. 3.26); con solo un aumento della cristallinità.

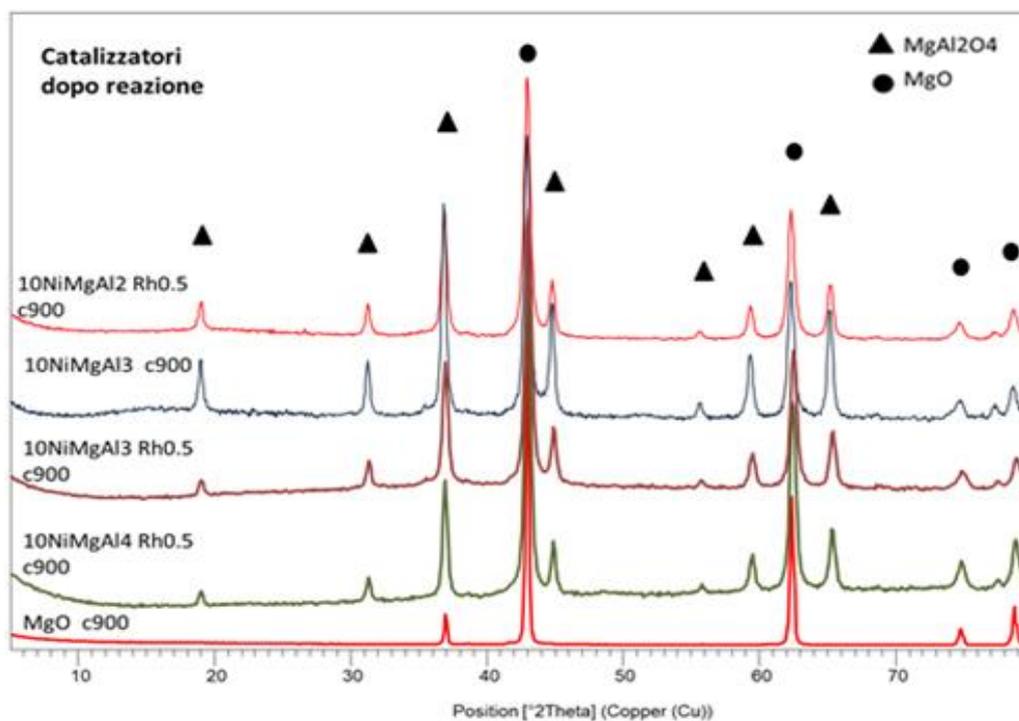


Figura 3.32 – Diffrattogrammi XRD dei catalizzatori dopo reazione di S/DR.

Il diffrattogramma del catalizzatore senza Rh mostra una banda molto debole attribuibile al Ni ridotto, legata alla presenza di particelle di grosse dimensioni che hanno resistito all'ossidazione durante le prove catalitiche.

Per gli altri catalizzatori il Ni metallico non è rilevabile in quanto finemente disperso sulla superficie come particelle di dimensioni nanometriche. Non è visibile neppure il picco caratteristico del coke, tuttavia per escluderne la presenza si è proceduto all'analisi Raman e TGA.

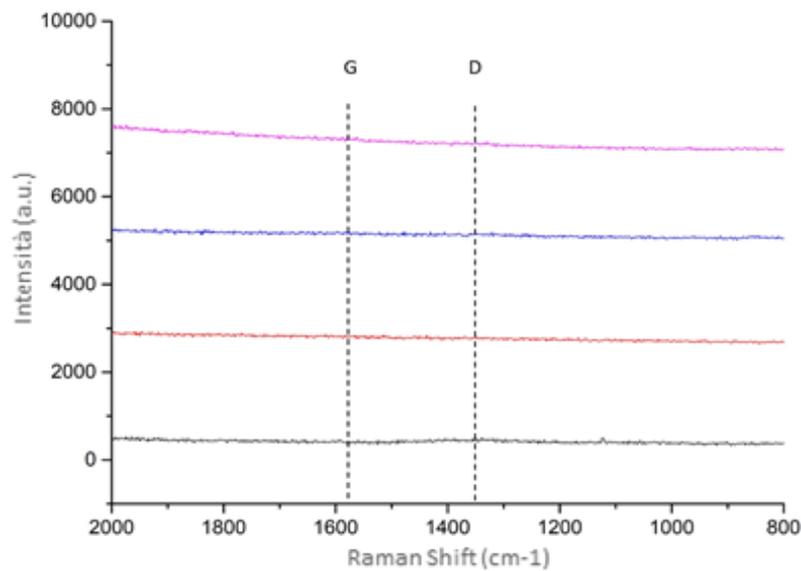


Figura 3.33 – Spettri Raman del catalizzatore 10NiMgAl₂ Rh_{0,5} dopo reazione di S/DR

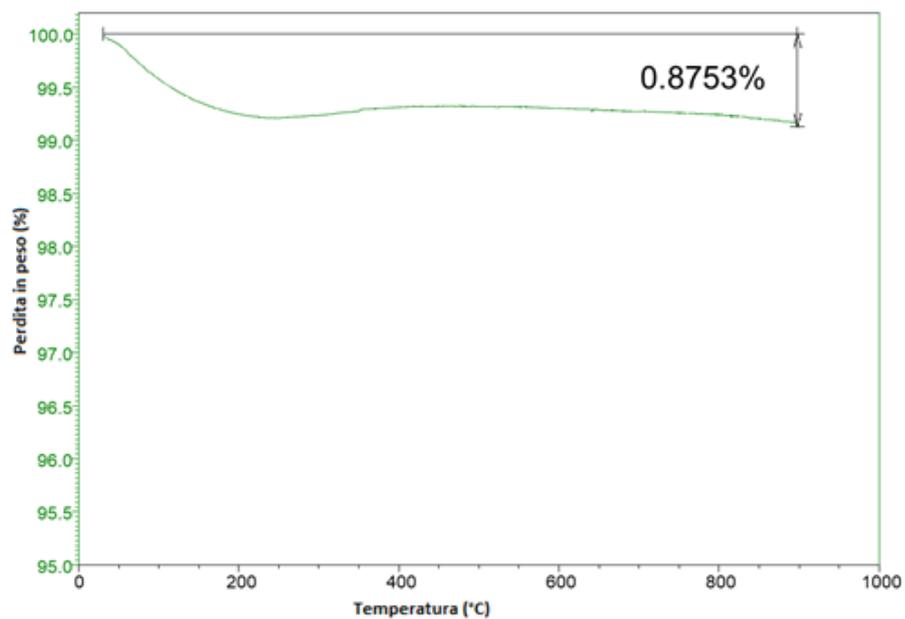


Figura 3.34 - TGA del catalizzatore 10NiMgAl₂ Rh_{0,5} dopo reazione di S/DR

Lo spettro Raman (Fig. 3.33) non mostra la presenza di carbone sul catalizzatore 10NiMgAl₂ Rh_{0,5}, mentre l'analisi TGA evidenzia una perdita in peso <1% (Fig. 3.34) che avviene a temperature inferiori a 200°C; pertanto non può essere causata dall'ossidazione del carbone, ma è invece imputabile alla presenza di piccole quantità di acqua sul catalizzatore.

Gli spettri nelle figure 3.35 e 3.36 mostrano invece le bande caratteristiche G e D che evidenziano la formazione di coke per i catalizzatori 10NiMgAl₃ Rh_{0,5} e 10NiMgAl₄ Rh_{0,5}. Il carbone presente è comunque poco ed è visibile solo in alcuni punti del campione.

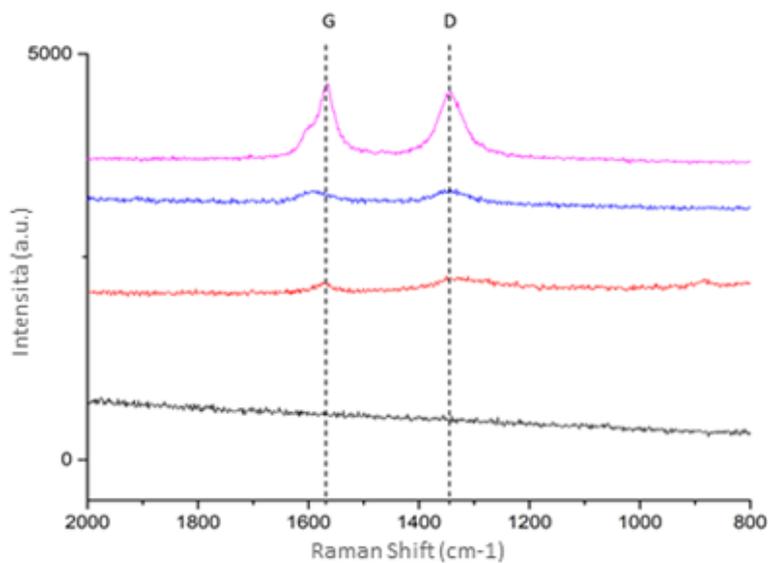


Figura 3.35 – Spettro Raman del catalizzatore 10NiMgAl₃ Rh_{0,5} dopo reazione di S/DR

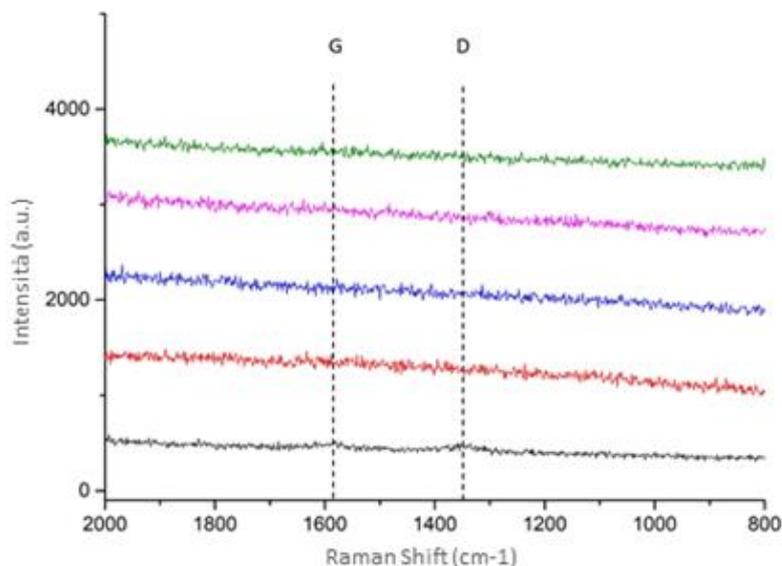


Figura 3.36 – Spettro Raman del catalizzatore 10NiMgAl₄ Rh_{0,5} dopo reazione

Anche in questo caso la TGA conferma la scarsa presenza di coke sui catalizzatori con perdite percentuali in peso minime, in particolare 1,2% per il catalizzatore con rapporto $M^{2+}/M^{3+}=3$ e <1% per il catalizzatore con rapporto $M^{2+}/M^{3+}=4$.

Studiando la riduzione in programmata in temperatura dei catalizzatori è possibile ottenere informazioni sull'interazione tra fase attiva e supporto, nelle figure 3.37 e 3.38 sono riportati i profili di riduzione dei tre catalizzatori Ni-Rh. La prima riduzione (figura 3.37) mostra i picchi riconducibili alla riduzione del Rh^{3+} e Ni^{2+} , come già illustrato nel paragrafo 3.1.1. Confrontando le diverse temperature dei profili di riduzione è possibile notare come la temperatura di riduzione del Rh^{3+} diminuisca all'aumentare del rapporto M^{2+}/M^{3+} , mentre per il Ni^{2+} la tendenza è opposta.

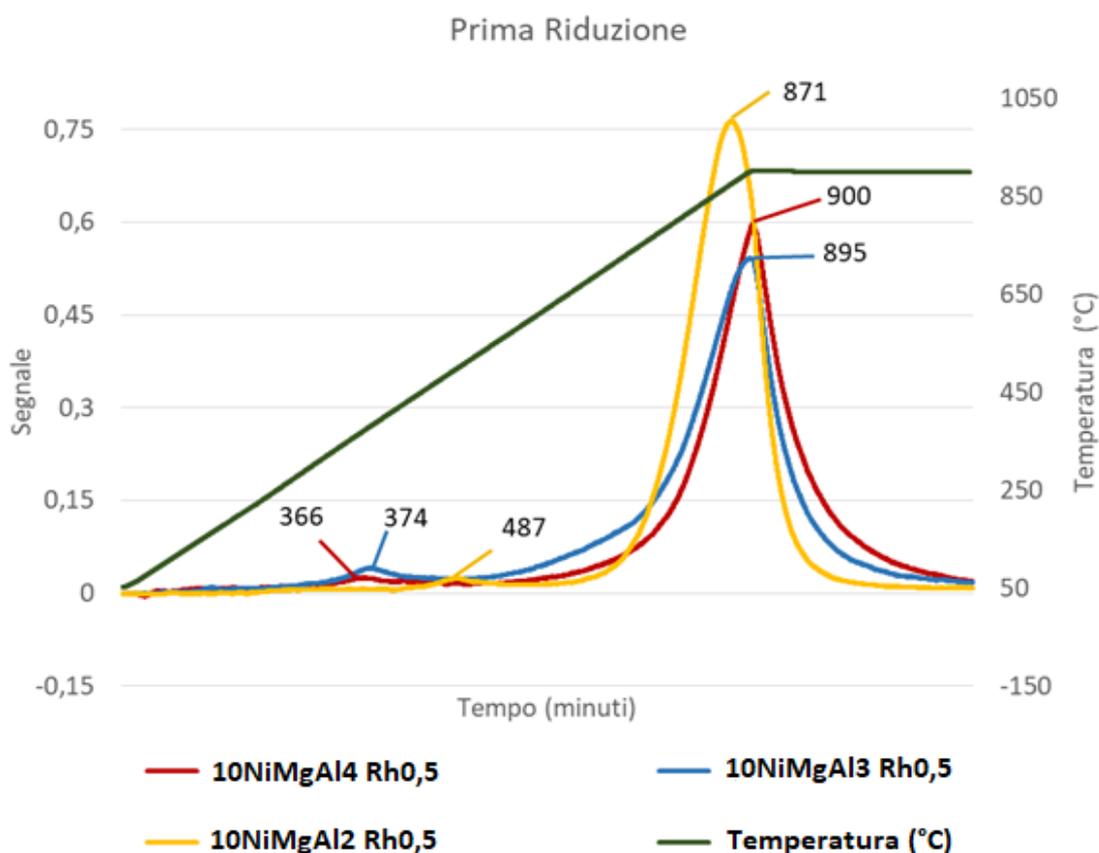


Figura 3.37 – Analisi TPR-O-R sui catalizzatori calcinati: prima riduzione

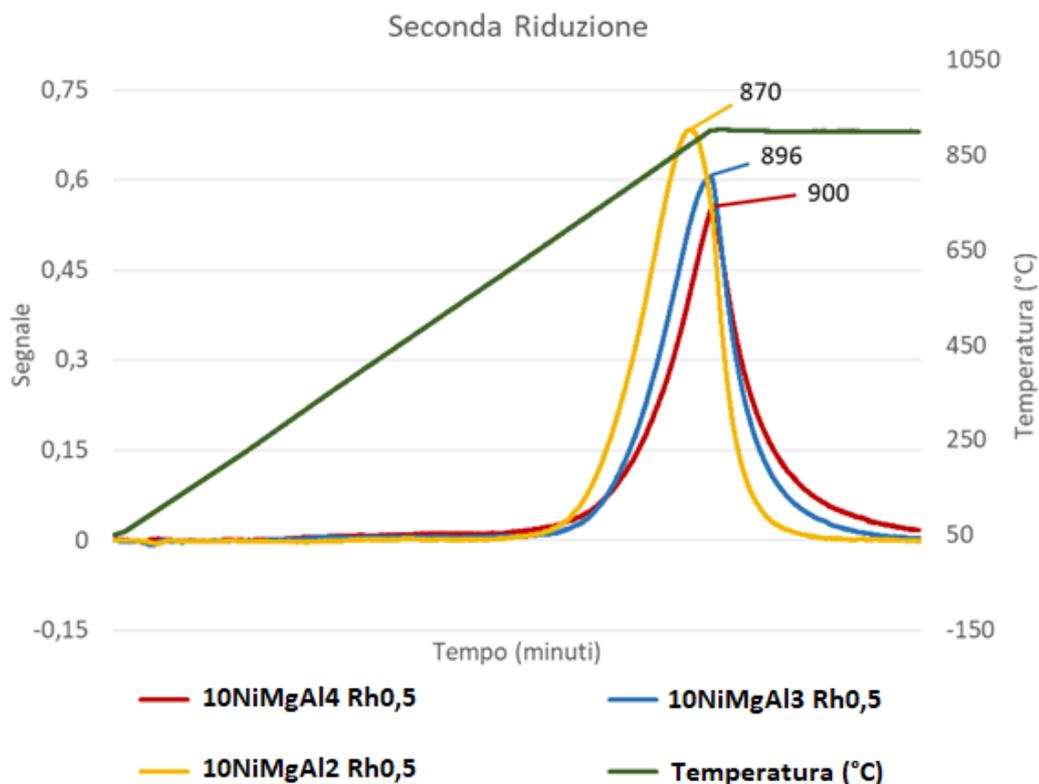


Figura 3.38 – Analisi TPR-O-R sui catalizzatori calcinati: seconda riduzione

Questo comportamento indica una differente interazione tra il supporto e le particelle di fase attiva nei tre catalizzatori.

La presenza di Mg può portare alla formazione di soluzioni solide NiO-MgO, stabilizzando le particelle di fase attiva rendendone più difficile la riduzione; pertanto all'aumentare della quantità di Mg nel supporto (e di conseguenza del rapporto M^{2+}/M^{3+}) questo effetto di stabilizzazione diventa più forte e la temperatura di riduzione del NiO aumenta. Questo fenomeno permette di spiegare l'andamento delle conversioni del biogas, già discusse in precedenza ed illustrate nelle figure 3.29 - 3.30.

E' stato osservato come le conversioni di CO₂ e CH₄ siano quasi identiche per i catalizzatori 10NiMgAl₂ Rh_{0,5} e 10NiMgAl₄ Rh_{0,5}, mentre il catalizzatore 10NiMgAl₃ Rh_{0,5} mostri conversioni più basse per entrambi i reagenti. Questo è probabilmente dovuto a due effetti che agiscono in maniera opposta rispetto al rapporto M^{2+}/M^{3+} : la stabilità della fase attiva e la basicità del supporto.

La quantità di Mg presente nel supporto porta ad una maggiore stabilità delle particelle di NiO che ne rende difficile la riduzione, quindi all'aumentare del rapporto M^{2+}/M^{3+} diminuisce la quantità di Ni metallico presente sulla superficie con un effetto negativo

sull'attività catalitica. E' quindi possibile stabilire una scala di attività in base a questo parametro:



L'aumento del Mg incrementa però anche la basicità del supporto, favorendo l'adsorbimento dei due reagenti sulla superficie del catalizzatore e ne incrementa quindi l'attività catalitica. In base a questo parametro la scala di attività cresce con il rapporto M^{2+}/M^{3+} :



Il catalizzatore con rapporto M^{2+}/M^{3+} di 3 presenta una minore quantità di fase attiva sulla superficie rispetto al catalizzatore con rapporto 2 ed una minore basicità del supporto rispetto al catalizzatore con rapporto 4, giustificando il minimo di attività nelle prove catalitiche.

Una minore interazione tra supporto e fase attiva potrebbe condurre al sintering delle particelle durante la reazione; per verificare questa ipotesi e valutare un eventuale ruolo del Rh in questo fenomeno, sono state effettuate delle scansioni TEM dei catalizzatori prima e dopo reazione; i campioni prima della reazione erano ridotti mediante H_2 -TPR.

In figura 3.39 sono riportate le scansioni TEM del catalizzatore 10NiMgAl_3 ridotto, con l'analisi dimensionale delle particelle di fase attiva. La distribuzione delle particelle è relativamente ampia con un intervallo compreso tra 6 e 27 nm, anche se la maggior parte di esse si colloca in un intervallo più stretto tra 8 e 15 nm.

Le scansioni TEM dell'analogo catalizzatore contenente lo 0,5% (p/p) di Rh sono riportate in figura 3.40. Si nota che in questo campione le particelle sono molto più piccole e disperse, con dimensioni comprese tra 3 e 10 nm e la distribuzione è una gaussiana con il massimo centrato tra 6 e 7 nm.

A parità di composizione del supporto, la presenza di Rh nel catalizzatore riduce le dimensioni delle particelle di fase attiva migliorandone la dispersione sulla superficie.

Le analisi TEM condotte sul catalizzatore $10\text{NiMgAl}_3 \text{ Rh}_{0,5}$ dopo reazione (Fig. 3.41) non mostrano alcun cambiamento significativo nelle dimensioni delle particelle.

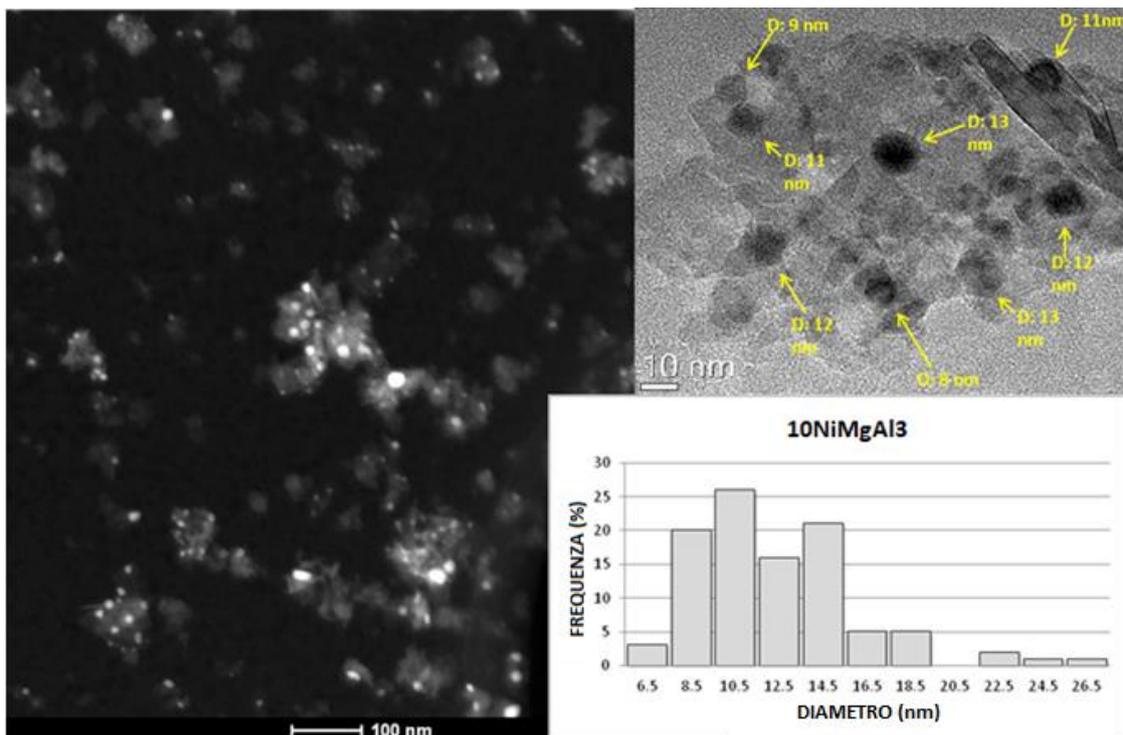


Figura 3.39 – Immagini TEM e STEM-HAADF e distribuzione dimensionale del catalizzatore 10NiMgAl₃ precedentemente ridotto mediante H₂-TPR

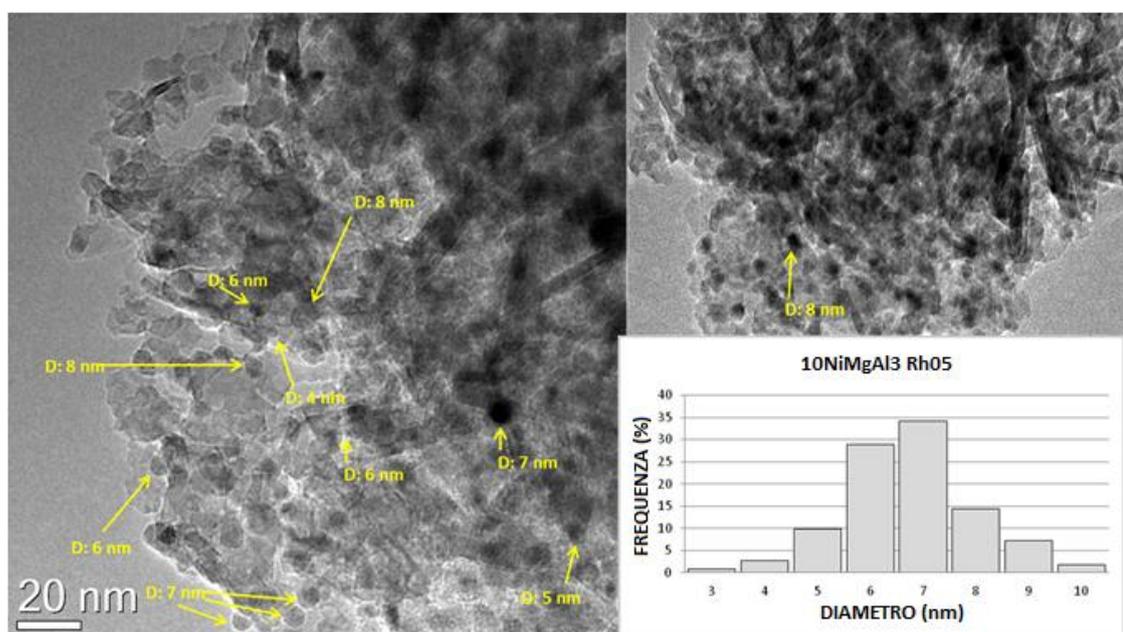


Figura 3.40 – Immagini TEM e distribuzione dimensionale del catalizzatore 10NiMgAl₃ Rh_{0,5} precedentemente ridotto mediante H₂-TPR

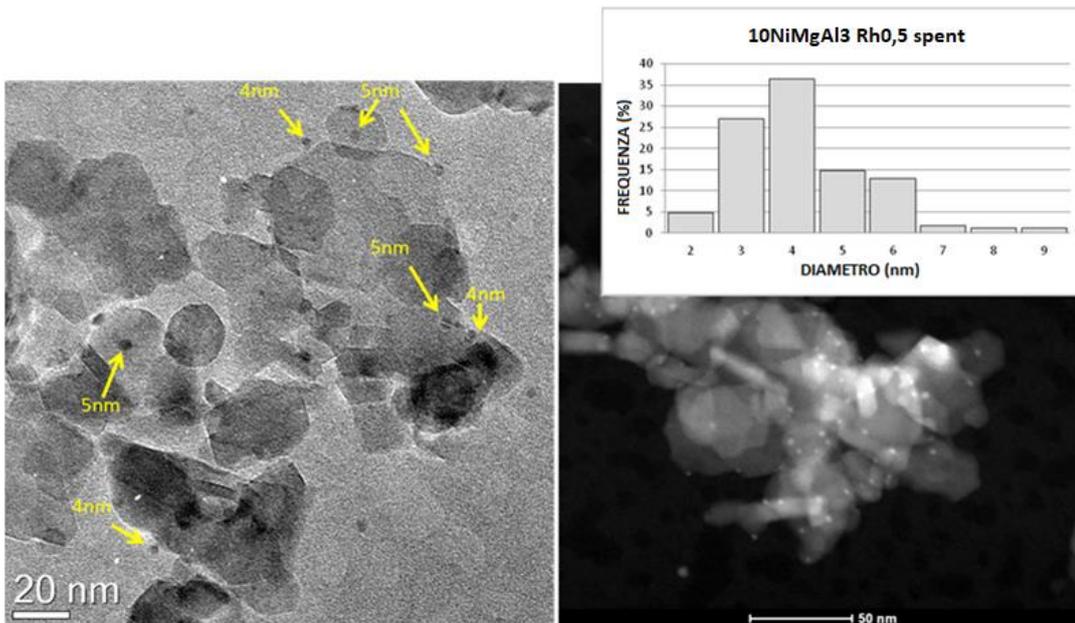


Figura 3.41 – Immagini TEM e STEM-HAADF e distribuzione dimensionale del catalizzatore 10NiMgAl3 Rh0,5 dopo le prove catalitiche di S/DR

Confrontando i catalizzatori 10NiMgAl2 Rh0,5 e 10NiMgAl4 Rh0,5 (Fig. 3.42 e 3.43) si osserva che il catalizzatore con rapporto $M^{2+}/M^{3+}=4$ presenta, dopo riduzione, particelle molto piccole (tra 2 e 9 nm) e ben disperse, le cui dimensioni restano pressoché costanti anche dopo la reazione.

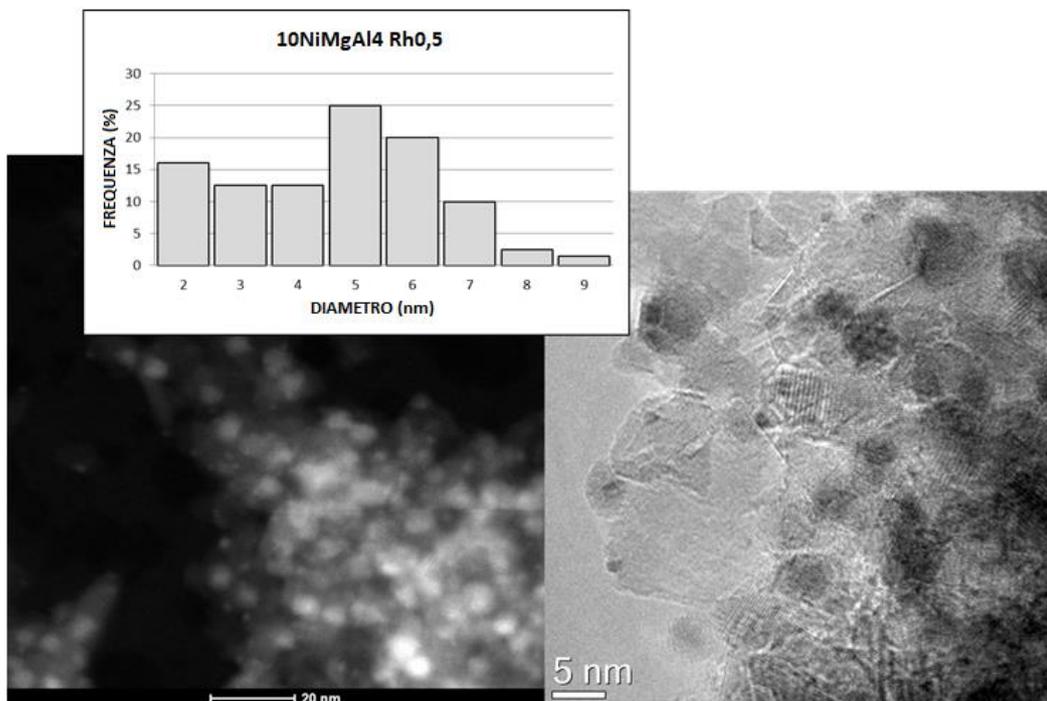


Figura 3.42 – Immagini TEM e STEM-HAADF e distribuzione dimensionale del catalizzatore 10NiMgAl4 Rh0,5 precedentemente ridotto mediante H₂ –TPR

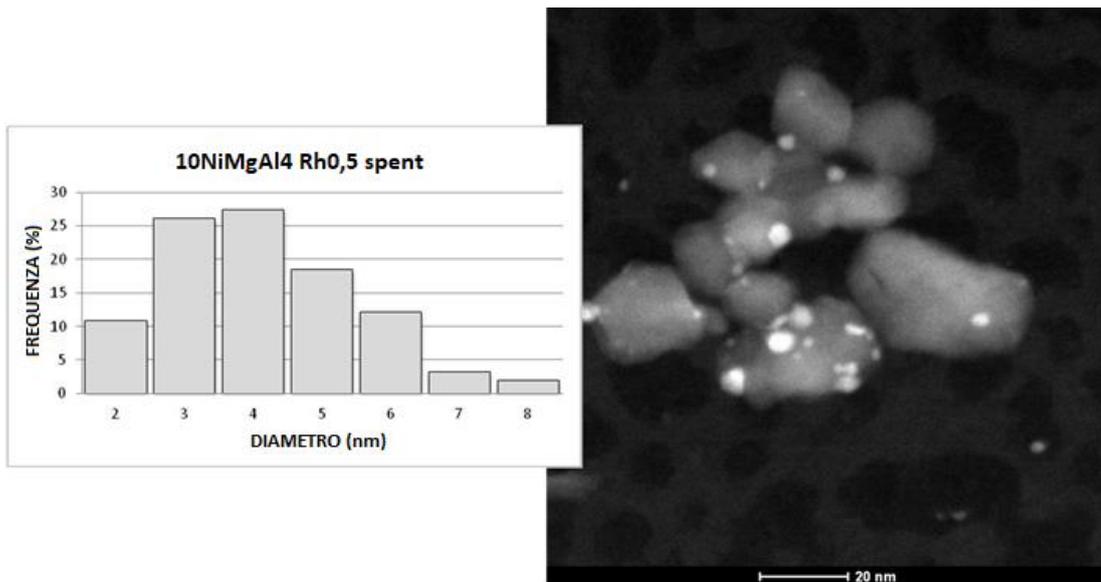


Figura 3.43 – Immagine STEM-HAADF e distribuzione dimensionale del catalizzatore 10NiMgAl4 Rh0,5 dopo le prove catalitiche di S/DR

Anche il catalizzatore con rapporto $M^{2+}/M^{3+} = 2$ prima della reazione ha una distribuzione dimensionale delle particelle molto stretta (Fig 3.44), anche se dopo reazione si osserva la formazione di particelle decisamente più grandi, con un diametro di oltre 30 nm (Fig. 3.45).

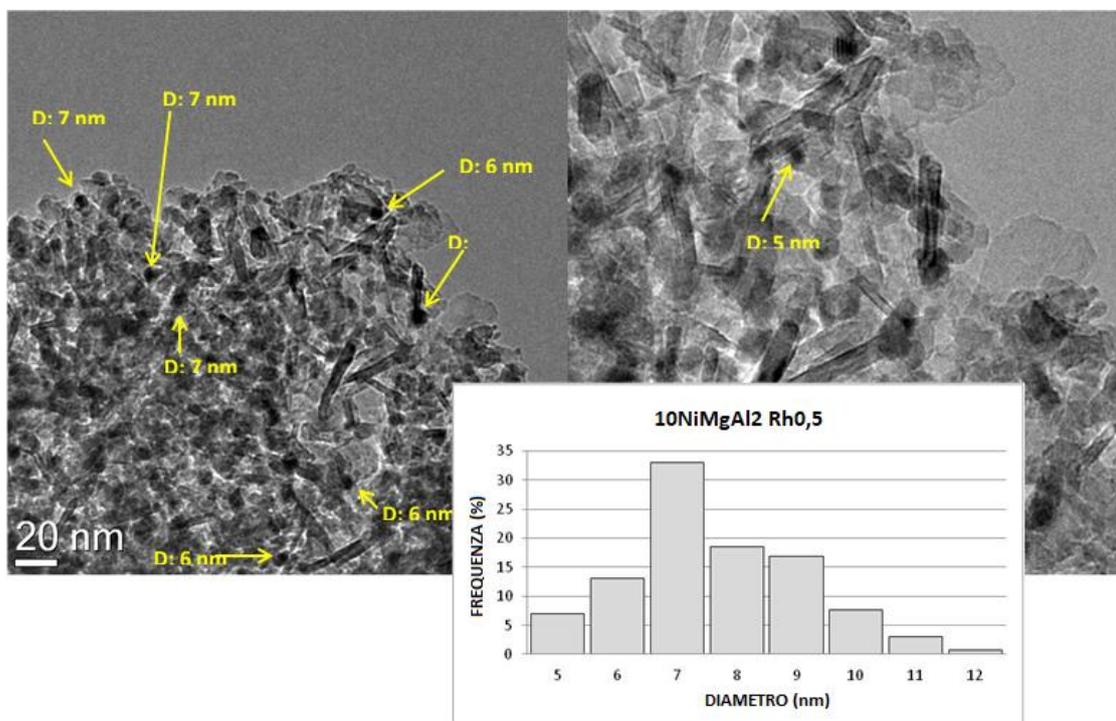


Figura 3.44 – Immagini TEM e distribuzione dimensionale del catalizzatore 10NiMgAl2 Rh0,5 precedentemente ridotto mediante H_2 -TPR

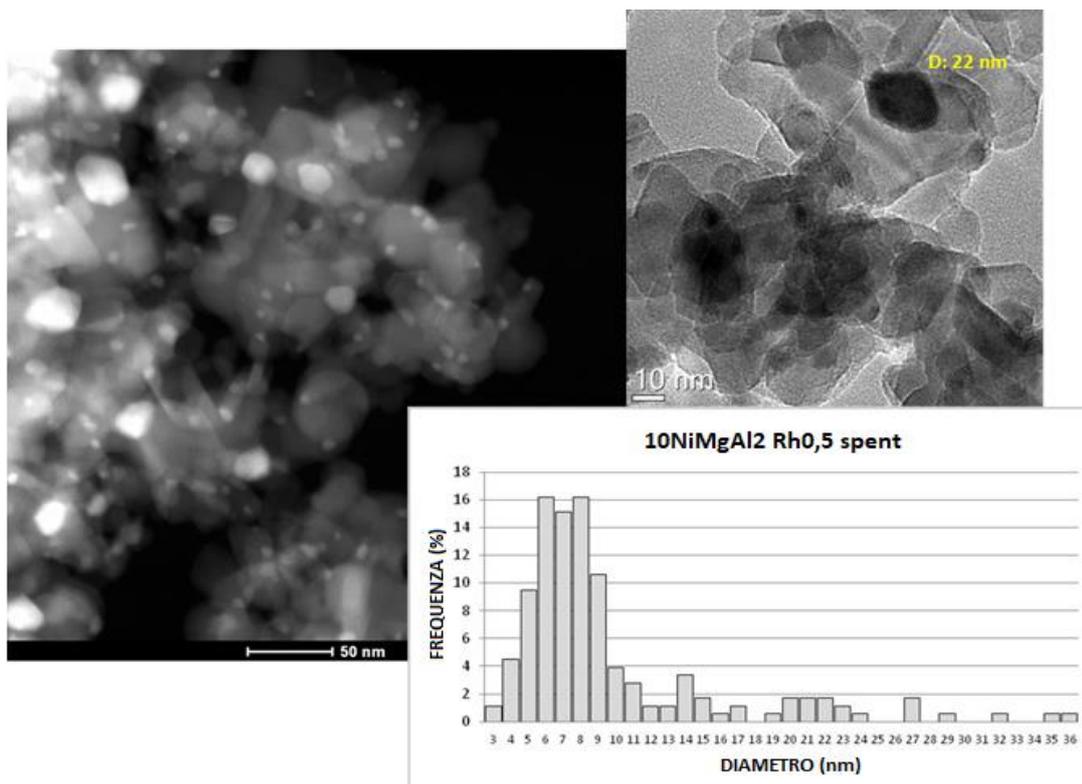


Figura 3.45 – Immagini TEM e STEM-HAADF e distribuzione dimensionale del catalizzatore 10NiMgAl₂ Rh_{0,5} dopo le prove catalitiche di S/DR

Questo conferma come al crescere della quantità di Mg aumenti l'interazione tra fase attiva e catalizzatore, le particelle sono maggiormente stabilizzate e viene inibito il processo di sintering nelle condizioni di reazione. L'aumento delle dimensioni delle particelle del catalizzatore 10NiMgAl₂ Rh_{0,5} può giustificare la disattivazione nelle prove catalitiche, anch'essa correlata alla composizione del supporto.

Quando diminuisce la quantità di Mg nel catalizzatore si abbassa l'interazione tra la fase attiva ed il supporto, con un vantaggio in termini di conversione, in quanto aumenta la quantità di fase attiva ridotta sulla superficie, tuttavia la minore stabilizzazione favorisce il sintering delle particelle con la disattivazione del catalizzatore.

In nessuna delle immagini TEM è stata riscontrata la presenza di strutture carboniose, quali nanotubi o particelle di Ni incapsulate, confermando i risultati ottenuti nell'analisi Raman e TGA.

Su tutti i campioni sono state realizzate anche delle mappature EDX; in figura 3.46 è riportato un esempio relativo al catalizzatore 10NiMgAl₂ Rh_{0,5}.

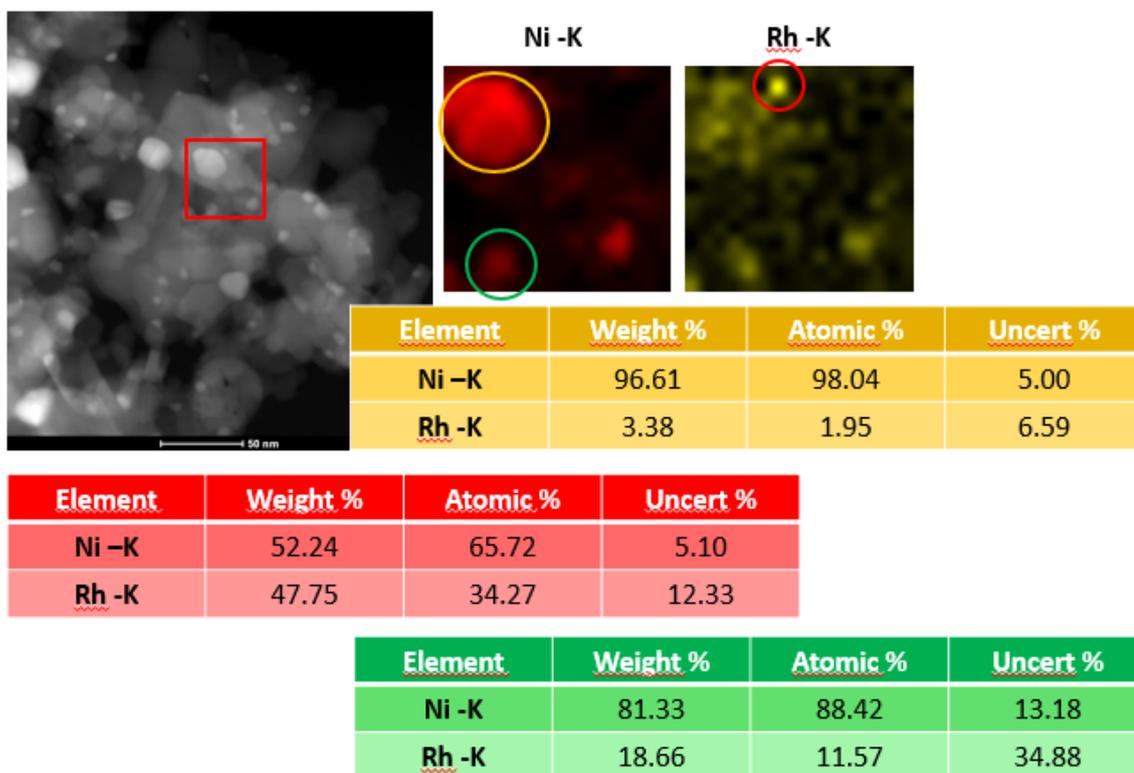


Figura 3.46 – Mappatura EDX del catalizzatore 10NiMgAl₂ Rh_{0,5} dopo S/DR.

Tutte le mappe composizionali confermano quanto già visto nel DR: le particelle più piccole contengono una quantità maggiore di Rh mentre quelle più grandi sono più ricche in Ni. Dalle mappe si evince anche la formazione di una lega Ni-Rh.

3.2.3 – Conclusioni preliminari

Nella seconda parte di questo studio è stato riscontrato come il drogaggio con Rh dei catalizzatori a base di Ni supportato su ossidi misti, favorisca la riduzione delle dimensioni delle particelle di fase attiva sulla superficie del catalizzatore. Come secondo effetto stabilizza le particelle di Ni formando una lega, che impedisce la ri-ossidazione nelle condizioni di reazione.

I parametri operativi influenzano notevolmente l'attività catalitica e il rapporto S/CH₄ permettendo di modulare la composizione del syngas prodotto. Nelle condizioni di S/DR i catalizzatori Ni-Rh mostrano una produzione trascurabile di carbone ed una buona attività catalitica.

E' stata inoltre evidenziata l'influenza della composizione del supporto sull'attività e sulla stabilità dei diversi catalizzatori. Aumentando la quantità di Mg cresce la basicità del supporto, favorendo l'adsorbimento dei gas e promuovendo una maggiore attività

catalitica. Il Mg aumenta l'interazione tra supporto e fase attiva, favorendone la stabilità e inibendo il sintering delle particelle e la conseguente disattivazione del catalizzatore.

Diminuendo invece la concentrazione di Mg l'interazione tra supporto e fase attiva diminuisce, rendendo le particelle metalliche più attive (grazie alla maggiore riducibilità del Ni), ma meno stabili nelle condizioni di reazione, portando alla disattivazione del catalizzatore 10NiMgAl₂ Rh_{0,5}.

I due effetti opposti sono responsabili della minore attività catalitica osservata per il catalizzatore 10NiMgAl₃ Rh_{0,5}.

3.3 - Bibliografia

- [1] S. B. Wang, G. Q. M. Lu. G. J. Millar, *En. Fuels* **10** (1996) 896–904
- [2] T. Shishido, M. Sukenobu, H. Morioka, R. Furukawa, H. Shirahase, K. Takehira, *Catal. Lett.* **73** (2001) 21-26
- [3] K. Mette, S. Kühn, H. Düdder, K. Kähler, A. Tarasov, M. Muhler, M. Behrens, *ChemCatChem* **6** (2014) 100 – 104
- [4] A. Djaidja, H. Messaoudi, D. Kaddeche, A. Barama, *Int. J. Hydr. En.* **40** (2015) 4989-4995
- [5] D. Li, T. Shishido, Y. Oumi, T. Sano, K. Takehira, *App. Catal.* **A332** (2007) 98–109
- [6] T. Belin, F. Epron, *Mat. Sci. Eng.* **B 119** (2005) 105-118
- [7] D.L. Trimm, *Catal Today* **37** (1997) 233-238
- [8] J.W. Snoeck, G. F. Froment, M. Fowlesy, *J. Catal.* **169** (1997) 250–262
- [9] J. Sehested, *Catal. Today* **111** (2006) 103–110
- [10] B. A. V. Santos, J. M. Loureiro, A. M. Ribeiro, A. E. Rodrigues, A. F. Cunha, *The Can. J. Chem. Eng.* **93** (3), 2014
- [11] M. E. Dry, *Catal. Today* **71** (2002) 227–241

CONCLUSIONI

Il processo di Dry Reforming (DR) è una soluzione promettente per la produzione di syngas da biogas, tuttavia la sua forte endotermicità e l'elevata produzione di coke rappresentano problemi importanti per la sua applicazione industriale. La temperatura di processo risulta essere un parametro chiave della reazione, in quanto promuove l'attività catalitica e riduce la produzione di carbone.

La presenza di piccole quantità di Rh all'interno dei catalizzatori a base di Ni/Mg/Al influenza l'attività catalitica, aumentando la conversione della CO₂ e riducendo significativamente la produzione del coke sulla superficie. Il Rh forma una lega con il Ni, favorendone la riducibilità e diminuendo le dimensioni delle particelle di fase attiva; questa interazione tra i due metalli incrementa la stabilità del catalizzatore.

Attraverso il processo combinato di Steam/Dry Reforming (S/DR) è stato possibile superare le criticità del DR. La presenza di vapore nella miscela di alimentazione permette di condurre il processo a temperature più basse e di modulare la composizione del syngas in uscita dal reattore.

I catalizzatori Ni/Mg/Al mostrano problemi legati all'ossidazione della fase attiva ma l'aggiunta di Rh alla formulazione catalitica stabilizza il catalizzatore impedendone la ri-ossidazione nella reazione. Nelle condizioni di S/DR i catalizzatori Ni-Rh mostrano una produzione trascurabile di carbone e a una buona attività catalitica.

La quantità di Mg nella formulazione catalitica (e di conseguenza la sua basicità) influisce notevolmente sulle prestazioni dei catalizzatori. Dalle prove catalitiche e di caratterizzazione svolte, la sua concentrazione sembra ha due effetti contrapposti nelle proprietà del catalizzatore. Da un lato un aumento della quantità di Mg nel supporto favorisce l'adsorbimento dei reagenti sulla superficie del catalizzatore e stabilizza l'attività incrementando l'interazione metallo supporto, dall'altra diminuisce l'attività intrinseca delle particelle di Ni. Al diminuire della quantità di Mg infatti, le particelle metalliche sono più attive, ma anche maggiormente suscettibili a fenomeni di sintering nelle condizioni di reazione con conseguente disattivazione.