

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

# Ruolo della reazione di Water Gas Shift nella produzione di gas di sintesi da bio gas

Tesi di laurea sperimentale

### **CANDIDATO**

Andrea Lo Iacono

### **RELATORE**

**Chiar.mo Prof.** Angelo Vaccari

### **CORRELATORI**

Dr. Nicola Schiaroli

Dr. Carlo Lucarelli

**Sessione III**

---

**Anno Accademico 2017-2018**

---



## **Parole Chiave**

Clean Biogas

Gas di sintesi ( $H_2/CO$ )

Water Gas Shift

Catalizzatori Cu/Zn/Al

Promotori (Ga, Ce e Zr)



*Ai miei Genitori*



## Riassunto

La reazione di Water Gas Shift (WGS) svolge un ruolo chiave nella produzione di  $H_2$  o syngas, ampiamente utilizzati nell'industria chimica. Oltre il 90% dell' $H_2$  è attualmente prodotto per Steam Reforming (SR) del gas naturale o di idrocarburi leggeri, con un continuo aumento della sua produzione da fonti alternative come il clean biogas (CBG), miscela di  $CH_4$  e  $CO_2$  ottenuta depurando dai composti solforati ed azotati il gas ricavato nella fermentazione anaerobica di biomasse. Rispetto alla miscela ottenuta nello SR del gas naturale quella ottenuta dal CBG presenta condizioni più drastiche associate ad una maggiore concentrazione di CO ed un rapporto Steam/Dry Gas (S/DG) inferiore. Nell'ipotesi di un processo a due stadi, le prove ad alta temperatura (HTS, 350-450°C) effettuate alimentando la miscela ottenuta dal CBG hanno evidenziato come i catalizzatori Cu/Zn/Al (Cu 4% p/p) drogati con piccole quantità di Ga (Al/Ga = 50) potevano essere utilmente impiegati considerata la maggiore attività e stabilità rispetto ad un catalizzatore di riferimento non promosso. Il rapporto  $H_2/CO$  dipendeva dalla quantità di CO miscela di alimentazione e dalla quantità di vapore introdotto. Le migliori prestazioni dei catalizzatori drogati con Ga erano attribuibili ad una maggiore dispersione e stabilità della fase attiva, come evidenziato dallo studio di catalizzatori modello e sulla base dell'analisi DRIFTS nell'adsorbimento/desorbimento di CO. Un'alternativa alla reazione in due stadi è un singolo stadio operante a media temperatura (MTS, 250-350°C) con l'utilizzo di un unico reattore. Sulla base di studi precedenti sono stati utilizzati catalizzatori Cu/Zn/Al (Cu 20% p/p) drogati con piccole quantità di promotori (Al/Ce o Al/Zr = 50), utilizzando un rapporto S/DG=0.55. A 350°C Ce e Zr migliorano l'attività catalitica, con una disattivazione in presenza di Zr solo del 4%. Viceversa il catalizzatore contenete Ce è più stabile all'aumentare della temperatura di reazione.

## Abstract

The reaction of Water Gas Shift (WGS) plays a key role in the production of H<sub>2</sub> or syngas, widely employed in the chemical industry. More than 90% of the H<sub>2</sub> is currently produced by Steam Reforming (SR) of the natural gas or low molecular weight hydrocarbons, with an increasing role of its production from alternative sources such as the clean biogas (CBG), mixture of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> obtained by elimination of S- and N-containing compounds from the gas mixture obtained by anaerobic fermentation of biomass. Compared to the mixture obtained in the SR of the natural gas, that obtained from CBG shows more hard conditions related to a higher CO concentration and a lower Steam/Dry Gas (S/DG) ratio. By hypothesizing a 2 steps process, the tests at high temperature (HTS, 350-450 °C) performed feeding the mixture obtained from CBG showed that Cu/Zn/Al catalysts (Cu 4 wt%) doped with small amount of Ga (Al/Ga = 50) can be usefully employed considering the higher activity and stability in comparison to a reference un-doped catalyst. The H<sub>2</sub>/CO ratio depended on the amount of the CO in the feed mixture and amount of steam fed. The best performances of the catalyst doped by Ga can be attributed to a higher dispersion and stability of the active phase, such as evidenced by a study of model catalysts and by the DRIFTS analysis in the adsorption/desorption of CO. An alternative to the two steps process is a single steps process operating at medium temperature (MTS, 250-350 °C) using only one reactor. On the basis of previous studies, Cu/Zn/Al catalysts (Cu 20 wt%) have been investigated doped with small amounts of promoters (Al/Ce or Al/Zr 50), using a S/DG = 0,55 ratio. At 350°C Ce and Zr improve the catalytic activity, with a deactivation in presence of Zr only of 4%. On the contrary the catalyst containing Ce was stable at increasing reaction temperature.

## INDICE

<b>Scopo del Lavoro</b> .....	1
<b>1 Introduzione</b> .....	3
1.1 Idrogeno.....	3
<b>1.2 Processi per la produzione di idrogeno e syngas da fonti rinnovabili</b> .....	4
1.2.1 Reazioni di Steam Reforming e Water Gas Shift.....	5
1.2.2 Reazione di Ossidazione parziale.....	6
1.2.3 Coal Gasification.....	6
<b>1.3 Biogas come fonte di idrogeno e syngas</b> .....	7
1.3.1 Dry Reforming.....	9
1.3.2 Steam e Dry Reforming o Bi-reforming (S/DR) del Biogas.....	10
<b>1.4 Utilizzi Idrogeno</b> .....	11
<b>1.5 Celle a combustibile</b> .....	12
1.6 Bibliografia.....	17
<b>2 Il processo di Water Gas Shift</b> .....	20
2.1 Generalità.....	20
2.2 Reattori.....	23
<b>2.3 Cinetica di reazione</b> .....	25
2.3.1 Studio del meccanismo di reazione nelle condizioni industriali.....	26
<b>2.4 Formule catalitiche</b> .....	28
2.4.1 Formulazione per HTS.....	28
2.4.2 Formulazione per LTS.....	30
2.4.3 Formulazione per MTS.....	31
2.5 Disattivazione e avvelenamento dei catalizzatori.....	34
2.6 Bibliografia.....	37
<b>3 Parte Sperimentale</b> .....	41
3.1.1 Sintesi dei catalizzatori HTS e MTS.....	41
3.1.2 Fasi tipo Idrotalcite.....	41
3.1.3 Preparazione dei precursori tipo Idrotalcite.....	43
3.1.4 Preparazione di fasi tipo spinello via sol-gel.....	45
<b>3.2 Metodi di caratterizzazione</b> .....	47

3.2.1 Diffrazione ai raggi X (XRD).....	47
3.2.2 Analisi dell'area superficiale.....	49
3.2.3 Determinazione dell'area superficiale specifica del rame.....	50
3.2.4 Analisi termogravimetrica (TGA).....	51
3.2.5 Microscopia elettronica a trasmissione.....	52
<b>3.3 Prove catalitiche.....</b>	<b>53</b>
3.3.1 Formatura del catalizzatore.....	53
3.3.2 Attivazione catalizzatori.....	53
3.3.3 Impianto di laboratorio.....	55
3.3.4 Prove catalitiche.....	56
<b>3.4 Analisi quantitative.....</b>	<b>57</b>
3.4.1 Gas Cromatografia.....	57
3.4.2 Elaborazione dati.....	58
<b>3.5 Spettroscopia in riflettanza diffusa nell'infrarosso (DRIFTS).....</b>	<b>59</b>
3.6 Bibliografia.....	62
<b>4 Risultati e Discussione.....</b>	<b>64</b>
4.1.1 Catalizzatori per HTS.....	67
4.1.2 Studio dei catalizzatori HTS in Water Gas Shift da Clean Biogas.....	72
4.1.3 Studio ruolo promotore del Ga.....	78
4.1.4 Sintesi e caratterizzazione sistemi modello.....	85
4.2 Bibliografia.....	93
4.3.1 Catalizzatori per MTS.....	94
4.3.2. Studio dei catalizzatori MTS in Water Gas Shift da clean Biogas.....	95
4.3.3. Studio ruolo dei promotori Ce e Zr.....	98
5 Conclusioni.....	105

## Scopo del lavoro

La crisi energetica mondiale nonché le crescenti restrizioni ambientali hanno portato all'intensificazione della ricerca di fonti alternative, con un incremento dell'interesse nei confronti dell'idrogeno, principale vettore energetico sostenibile, e/o del gas di sintesi ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ), ampiamente utilizzato nell'industria chimica per produrre building blocks o combustibili. Oltre il 90% dell'idrogeno è attualmente prodotto per steam reforming (SR) del gas naturale o di idrocarburi leggeri, anche se è in continuo aumento la sua produzione da fonti alternative. Fra queste ultime di particolare rilevanza appare il "clean biogas", miscela di  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  ottenuta depurando dai composti solforati ed azotati il gas ricavato nella fermentazione anaerobica di biomasse o rifiuti organici. Per ottimizzare la quantità di  $\text{H}_2$  nel gas di sintesi ottenuto e/o il suo rapporto  $\text{H}_2/\text{CO}$ , a valle del processo di SR si utilizza la reazione di Water Gas Shift (WGS), reazione esotermica all'equilibrio, favorita a bassa temperatura.



Considerando l'elevata richiesta globale di  $\text{H}_2$  e/o syngas, ogni miglioramento nel processo di WGS genera un significativo ritorno economico per le industrie, giustificando il persistere dell'interesse per questa reazione.

Industrialmente, la reazione di WGS viene condotta in due stadi: a) impiegando catalizzatori a base di Fe-Cr ed operando a 350-450 °C (High Temperature Shift o HTS); b) operando a 190-250 °C con catalizzatori a base di Cu (Low Temperature Shift o LTS). In questi ultimi anni sono state sviluppate formulazioni catalitiche per processi di WGS a 300-350 °C (Middle Temperature Shift o MTS) che permettono di operare in un solo reattore e con minori rapporti vapore/gas secco (S/DG), con significativi vantaggi economici e gestionali. Tuttavia, attualmente il maggior interesse è per nuovi catalizzatori per HTS, privi di Cr e Fe, con conseguente riduzione della tossicità e possibilità di operare con minori rapporti vapore /C e conseguenti vantaggi economici.

Nella prima parte del lavoro di tesi è stata studiata l'applicazione della reazione di WGS, utilizzando catalizzatori HTS (riportati in un recente brevetto proprietario) a miscele ottenute per SR in differenti condizioni di reazione del clean

biogas, al fine di ottimizzare la composizione del gas di sintesi ottenuto in funzione dell'utilizzo previsto, valutando la stabilità dei catalizzatori in drastiche condizioni di reazione. È stata approfondita la caratterizzazione di questi nuovi sistemi Cu-Zn-Al-Ga a basso contenuto di Cu, finalizzandola all'identificazione della natura della fase attiva ed al ruolo del Ga, la cui presenza in modesta quantità è in grado di modificare sia l'attività che la stabilità dei catalizzatori finali.

Partendo dai risultati ottenuti in precedenti lavori di tesi, è stata inoltre studiata l'applicazione di sistemi Cu-Zn-Al a maggior contenuto di rame (20% p/p) ad un processo di MTS utilizzando una miscela ottenuta per SR del clean biogas. In queste condizioni di reazione è possibile enfatizzare l'effetto di piccole percentuali di promotori come Ce e Zr sull'attività e sulle caratteristiche di questi catalizzatori.

## 1. Introduzione

### 1.1 Idrogeno

L'idrogeno è l'elemento più abbondante dell'universo, essendo presente nell'acqua (11,19 %), in tutti i composti organici e negli organismi viventi. Forma composti con la maggior parte degli elementi, spesso anche per sintesi diretta. Sulla Terra è il terzo elemento più comune, mentre è praticamente assente nell'atmosfera come tale, a causa della sua bassa densità. A pressione atmosferica e a temperatura ambiente (298 K), è un gas biatomico incolore, inodore, insapore ed altamente infiammabile, con un punto di ebollizione di 20,27 K e un punto di fusione di 14,02 K.

L'industria chimica e petrolchimica richiedono grandi quantità di H<sub>2</sub>; le applicazioni principali sono il processo di raffinazione dei combustibili fossili e la sintesi dell'ammoniaca (processo Haber-Bosh). I processi fondamentali che consumano H<sub>2</sub> in un impianto petrolchimico sono l'idrodealchilazione, l'idrodesolforazione e l'idrocracking. L'idrogeno è utilizzato come agente idrogenante per aumentare il grado di saturazione di grassi ed oli insaturi e per la produzione del metanolo (processo BASF o ICI). Infine, viene utilizzato nella sintesi dell'acido cloridrico, nelle reazioni di idrogenolisi e come controllore del peso molecolare dei polimeri.

Negli ultimi anni, ha assunto un notevole interesse la sua applicazione come "vettore energetico pulito" [1]. A seguito delle crescenti problematiche energetiche derivanti dall'esaurimento delle risorse fossili ed ai problemi ambientali correlati al loro utilizzo, oltre agli utilizzi attuali sopracitati, l'idrogeno in prospettiva futura può essere ipotizzato come riserva energetica e combustibile.

## 1.2 Processi per la produzione di idrogeno e syngas da fonti tradizionali

Ad oggi la produzione mondiale di idrogeno è pari a 65 milioni di t/anno, delle quali il 60 % derivante dal reforming di frazioni leggere di idrocarburi, il 30 % dal cracking di idrocarburi pesanti, il 3 % dalla gassificazione del carbone ed il 3 % da elettrolisi dell'acqua [2].

I processi industriali per la produzione dell'idrogeno (Fig. 1.1) da idrocarburi leggeri sono lo steam reforming (SR), la reazione di ossidazione parziale (POX) e la gassificazione del carbone. Attualmente il 96% dell'idrogeno è prodotto da combustibili fossili non rinnovabili (carbone e gas naturale) che portano all'emissione di elevate quantità di CO<sub>2</sub>, aumentando il riscaldamento della terra legato all'effetto serra. Solo una piccola parte dell'idrogeno è prodotta da fonti rinnovabili tramite metodi di produzione quali l'elettrolisi, la termolisi, la foto-elettrolisi ed i bio-processi [3].

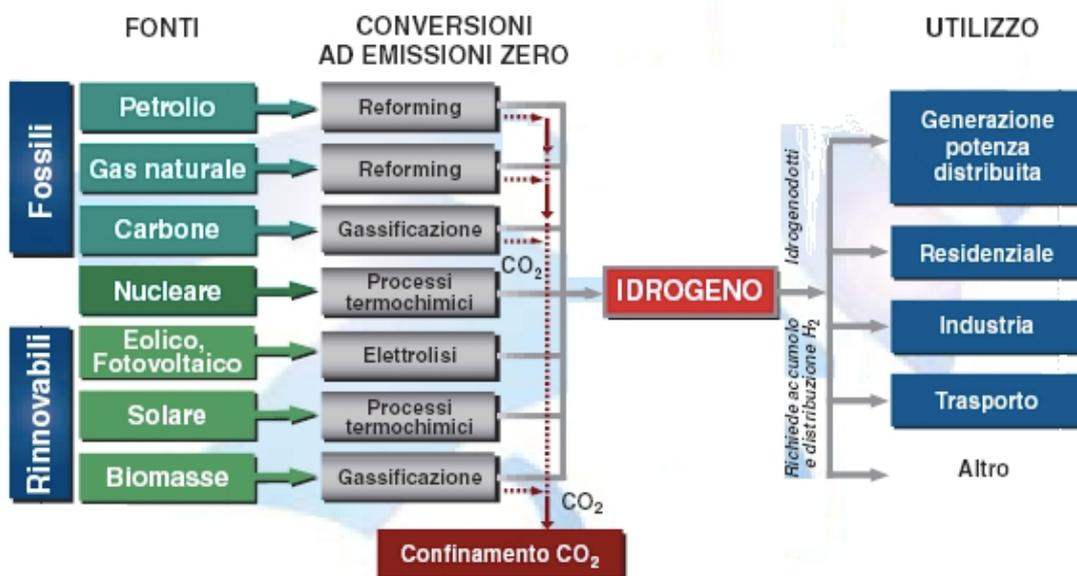
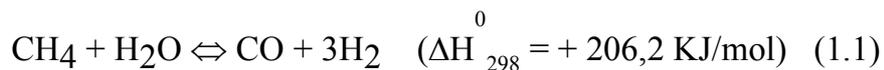


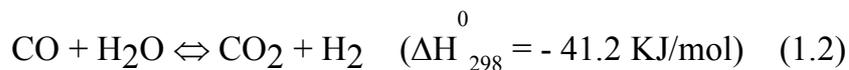
Fig. 1.1 Fonti e processi per la produzione di H<sub>2</sub> e gas di sintesi (CO+H<sub>2</sub>) [3]

### 1.2.1 Reazioni di Steam Reforming e Water Gas Shift

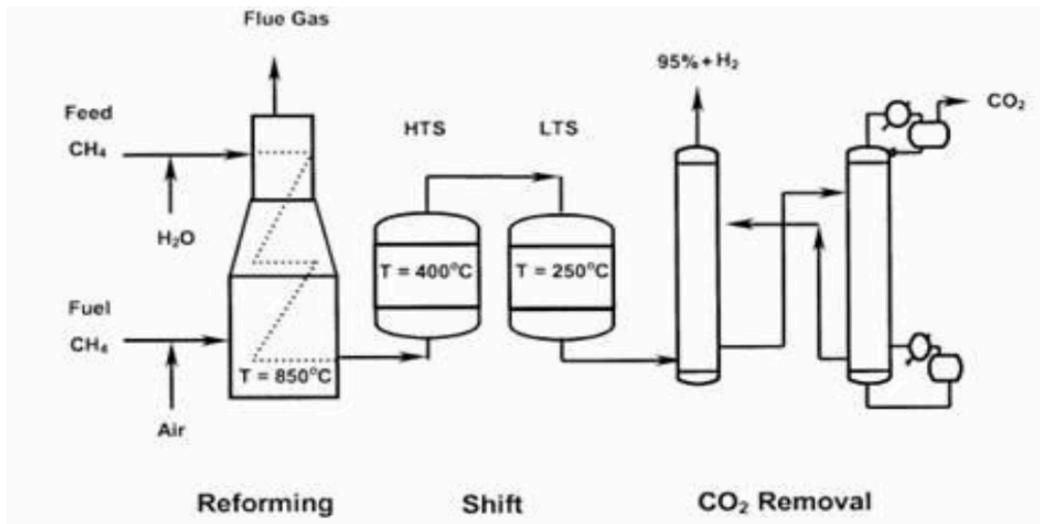
Lo steam reforming (SR) del gas naturale rappresenta attualmente il metodo più conveniente per la produzione di idrogeno, anche se il processo è sempre accoppiato alla reazione di water gas shift (WGS) per convertire il CO in CO<sub>2</sub> ed aumentare la resa in H<sub>2</sub>, correggendo il rapporto H<sub>2</sub>/CO in funzione dell'utilizzo. La reazione di SR che genera il gas di sintesi o syngas (CO ed H<sub>2</sub>) è:



Inizialmente si opera una desolforazione del gas naturale, dove lo zolfo è presente come H<sub>2</sub>S, utilizzando una colonna di assorbimento, che opera in contro-corrente ed utilizza etanolamina. Successivamente il gas è alimentato nel reattore di SR, formato da tubi in lega ceramica contenenti un catalizzatore a base di nichel, nei quali si immette vapore acqueo a circa 800 °C e 30-35 bar. La reazione è fortemente endotermica e l'alta temperatura d'esercizio determina un'elevata spesa energetica [4], La corrente dei prodotti in uscita, costituita principalmente da H<sub>2</sub> e CO, viene raffreddata a 450 °C ed inviata ai reattori di water gas shift (WGS) ad alta (HTS) e bassa temperatura (LTS). In questa fase il CO è convertito a CO<sub>2</sub> (reazione 1.2), ottenendo una percentuale di CO in uscita dello 0,2-0,4 %, con un incremento della resa in H<sub>2</sub> del 2-5 %



La reazione è esotermica, reversibile, favorita a bassa temperatura e avviene senza variazione del numero di moli. La corrente uscente dai reattori WGS, costituita da H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e tracce di CO viene raffreddata ed il vapore acqueo condensato e riciclato al reattore di SR. I gas prodotti passano attraverso un assorbitore dove viene trattenuta la CO<sub>2</sub>. (Fig.1.2)



**Fig. 1.2** Schema dell'impianto per la produzione di idrogeno [4]

### 1.2.2 Reazione di Ossidazione Parziale

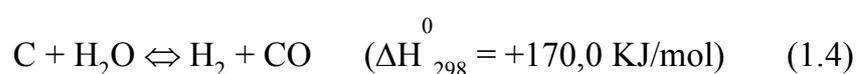
L'ossidazione parziale non catalitica di metano o di idrocarburi pesanti (benzina o nafta) con ossigeno o aria è utilizzata per la produzione di gas di sintesi per il processo di Fischer-Tropsch o la produzione di metanolo. Il processo Texaco opera ad una temperatura di 1300 – 1500 °C, con una perdita di efficienza di circa il 50 % rispetto allo SR. La reazione è debolmente esotermica e poco selettiva:



Una alternativa valida risulta essere l'ossidazione parziale catalitica (CPO) che permette di operare a temperature più basse (800 °C) con un aumento significativo della selettività. [5-7]

### 1.2.3 Coal Gasification

La produzione di idrogeno mediante gassificazione del carbone consiste nell'ossidazione parziale del carbone in CO con vapore acqueo, in presenza di una frazione di ossigeno:

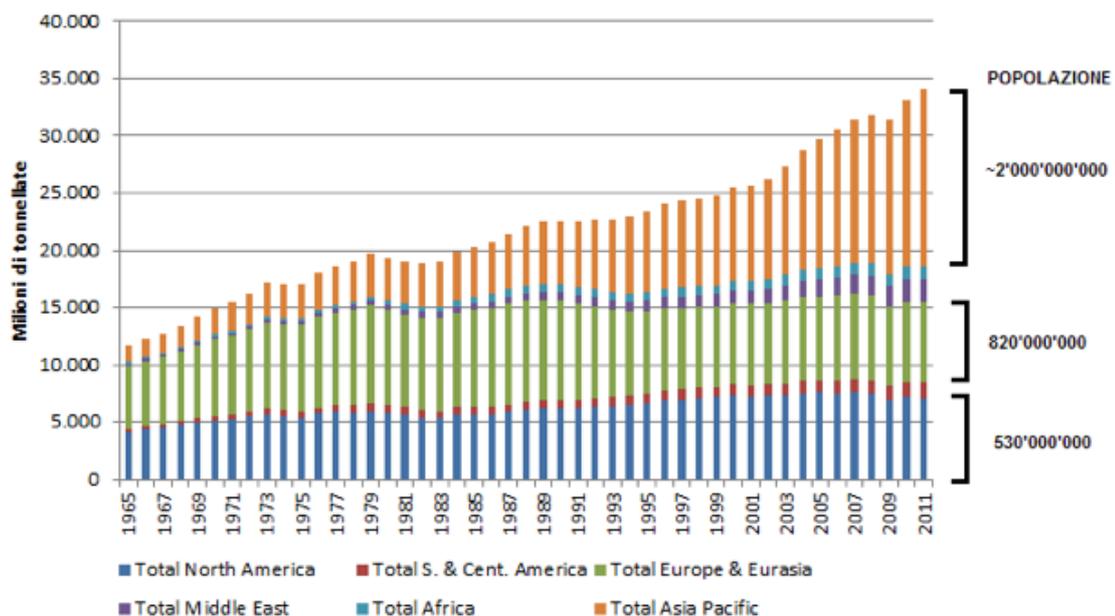


La reazione è endotermica ed il calore richiesto viene fornito dalla

combustione di una parte del carbone con ossigeno per mantenere la temperatura tra i 400 ed i 1200 °C. È fondamentale, ai fini di un corretto svolgimento della reazione, che il tempo di permanenza all'interno del reattore sia adeguato; infatti, se ai vapori delle diverse sostanze non viene dato il tempo di reagire con l'acqua è possibile la formazione di residui carboniosi. [8]

### 1.3 Biogas come fonte di H<sub>2</sub> e syngas

Il Protocollo di Kyoto (1997), prevedeva l'abbattimento del 5 % delle emissioni di CO<sub>2</sub>, rispetto a quelle registrate nel 1990 (Fig. 1.3), da parte dei paesi industrializzati nel quadriennio 2008-2012. In questi anni la ricerca si è focalizzata sulle possibili applicazioni dell'idrogeno come “vettore di energia pulita”.



**Fig. 1.3** Emissioni di anidride carbonica dal 1965 al 2011 [9]

Il ruolo dell'idrogeno è diventato fondamentale in quanto è un elemento in grado di sostituire i combustibili fossili permettendo, nel contempo, una graduale diminuzione delle emissioni inquinanti di CO<sub>x</sub> e NO<sub>x</sub>. Non è però una fonte energetica diretta, ma un vettore energetico, per cui richiede energia per essere prodotto.

Utilizzando i combustibili fossili si possono solo limitare le emissioni

inquinanti, ma è impossibile eliminarle completamente in quanto per produrre una determinata quantità di energia si produce obbligatoriamente una certa quantità di CO<sub>2</sub>. In un futuro non troppo lontano i combustibili fossili dovranno essere sostituiti da altri ottenuti da fonti rinnovabili come frazioni organiche di rifiuti domestici e industriali, fanghi di depurazione o letame. La fermentazione anaerobica di queste sostanze produce una frazione gassosa utilizzabile al posto del gas naturale, il biogas, che si candida come sostituto ideale del metano di origine fossile, tutt'ora utilizzato nei processi di sintesi e produzione del syngas.

Il biogas è una miscela gassosa composta da CH<sub>4</sub> (40-75 %) e CO<sub>2</sub> (15-60 %), con piccole frazioni di altri composti quali N<sub>2</sub> (0-2 %), CO (< 0.5 %), H<sub>2</sub>S (0.005-2 %), O<sub>2</sub> (0-1 %), NH<sub>3</sub> (< 1 %). Il tutto è saturato da vapore acqueo. [9]

L'utilizzo del biogas come fonte per produrre H<sub>2</sub> e syngas comporta degli svantaggi legati alla presenza di impurezze, che non ne consentono l'utilizzo diretto; quindi va purificato in modo da ottenere il "clean-biogas" [10]. Eliminando anche la CO<sub>2</sub> si ottiene il "bio-metano" (> 95 % di metano) che può essere utilizzato come il metano di origine fossile.

La CO<sub>2</sub> può arrivare al 50 % del biogas, pertanto eliminarla significa perdere una consistente frazione dell'alimentazione, aumentando inoltre il costo globale dell'impianto dovendosi considerare anche quello del processo di separazione. Si deve quindi valorizzare il "clean-biogas", convertendolo in syngas mediante processi di reforming con i quali produrre idrogeno, metanolo o idrocarburi. Sulla base di questo scenario, la fattibilità della produzione di idrogeno mediante il processo di SR accoppiato a quello di WGS del biogas è notevole attualità ed interesse scientifico [11,12].

Tutti i processi di reforming del metano fossile possono quindi essere utilizzati per produrre idrogeno da bio-metano. La reazione produce syngas con un rapporto H<sub>2</sub>/CO uguale al reforming del gas naturale, che può essere corretto mediante la reazione di WGS, massimizzando la resa in idrogeno. Rispetto all'utilizzo di metano fossile, il reforming del bio-metano per la produzione di idrogeno permette di avere teoricamente un bilancio nullo sulle emissioni di CO<sub>2</sub>. Però con questo tipo di approccio non si riesce a valorizzare efficientemente il clean biogas. Il processo

più idoneo al completo sfruttamento di questa miscela gassosa è il reforming del CH<sub>4</sub> mediante CO<sub>2</sub> o Dry Reforming (DR).

### 1.3.1 Dry Reforming

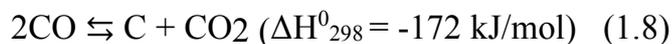
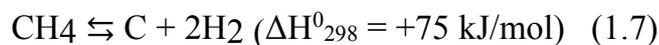
La produzione di syngas mediante Dry Reforming (DR) consiste nella reazione del metano con la CO<sub>2</sub>:



La reazione è vantaggiosa da un punto di vista ambientale perché converte un gas serra come la CO<sub>2</sub>, tuttavia il processo presenta notevoli problematiche per uno sviluppo industriale necessitando una temperatura di esercizio elevata (>8 00°C) [13] con, di conseguenza, una elevata richiesta energetica. Le condizioni di reazione inoltre promuovono la formazione di carbone sulla superficie del catalizzatore, causandone una rapida disattivazione [14]. Nel processo avvengono una serie di reazioni parassite, in particolare la reazione di Water Gas Shift Inversa (RWGS), che abbassa il rapporto H<sub>2</sub>/CO del syngas in uscita dal processo ad un valore inferiore a 1, limitandone il possibile utilizzo in processi successivi. [15,16]

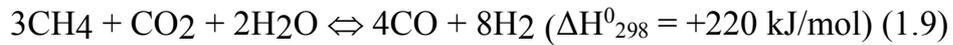


Altre reazioni secondarie sono la decomposizione del metano (1.7) e il disproporzionamento del CO o reazione di Boudouard (1.8). Queste reazioni causano la produzione di coke che disattiva il catalizzatore.



### 1.3.2 Steam e Dry Reforming o Bi-reforming (S/DR) del biogas

Un'alternativa al processo di DR è il Bi-reforming (S/DR), che permette di correggere il rapporto H<sub>2</sub>/CO aggiungendo vapore all'alimentazione [17]. La reazione coinvolta nel S/DR è:



Inoltre l'aggiunta del vapore all'alimentazione sopprime la produzione di coke grazie alla reazione di gassificazione:

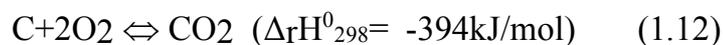


Le condizioni operative del processo sono analoghe a quelle dello SR ed del DR. Anche il S/DR è un processo endotermico e deve essere condotto a temperature elevate (800-1000 °C) [18], a pressioni tra 5 e 30 atm [19] e in reattori a letto fisso.

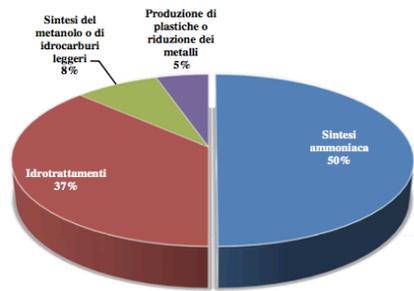
I catalizzatori utilizzati per la reazione sono simili a quelli già visti in precedenza per lo SR. Per fornire calore al processo, aumentandone l'efficienza energetica, si può aggiungere ossigeno alla miscela di bi-reforming. Si ottiene così il processo di tri-reforming che sfrutta anche le reazioni di ossidazione parziale (1.3) e totale del metano (1.11) [20].



La presenza di ossigeno riduce ulteriormente la deposizione di coke, che viene completamente ossidato (1.12).



Infine la variazione dei rapporti tra i reagenti CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> permette di modulare il rapporto H<sub>2</sub>/CO in funzione del processo nel quale il syngas sarà utilizzato.



**Fig. 1.4** Principali utilizzi dell'idrogeno

### 1.4 Utilizzi dell'idrogeno

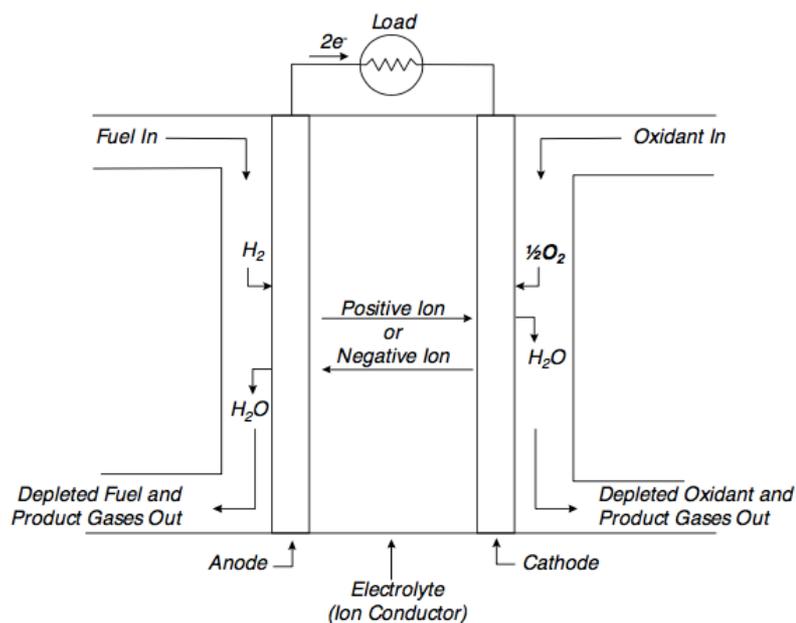
Il 50% dell'idrogeno prodotto a livello globale è impiegato (Fig. 1.4) per la sintesi dell'ammoniaca, principalmente utilizzata per produzione di fertilizzanti, propellenti, esplosivi, fibre polimeriche e nitrati [21]. Il 37% dell'idrogeno è utilizzato nei processi di idrogenazione (Tabella 1.1) di frazioni petrolifere sia non-distruttivi (hydrotreating) che distruttivi (hydrocracking). In particolare l'idrodesolforazione catalitica (HDS), promossa da catalizzatori a base di Co-Mo o Ni-Mo supportati su allumina, porta alla rimozione dello zolfo nei carburanti fino a livelli inferiori a 10 ppm, con formazione di H<sub>2</sub>S tramite l'idrogenazione selettiva degli organo-solfuri [22]. La restante percentuale è utilizzata per la produzione di ferro e acciaio e per la sintesi del metanolo, che fra le dieci molecole più prodotte nel mondo, in quanto viene utilizzato sia per la sintesi di numerose altre specie come l'acido acetico, il metil-terbutiletere (MTBE), il metil-metacrilato (MMA), la formaldeide, il clorometano, ecc. sia come carburante oltre che come immagazzinatore di energia per le celle a combustibile [23-24]. Tuttavia, ad oggi solo una piccola percentuale è utilizzata a fini energetici nelle celle a combustibile.

**Tabella 1.1** Processi non distruttivi e distruttivi che utilizzano l'H<sub>2</sub> [21]

PROCESSO	SCOPO DEL TRATTAMENTO	CONSUMI (Kg <sub>H2</sub> /tonn <sub>aiim</sub> )
IDROTREATING		
Idrotattamento delle benzine	Eliminazione dei contaminanti (principalmente zolfo e azoto) per il reforming catalitico e l'isomerizzazione.  In conformità con le specifiche relative al contenuto di zolfo nei gasoli	0,5-10,0
Idrodesolforazione del cherosene	In conformità con le specifiche relative al contenuto di zolfo nei distillati medi	1,0-3,0
Idrodesolforazione del diesel	In conformità con le specifiche relative al contenuto di zolfo nei distillati medi	3,0-12,0
Idrotattamento dei distillati medi	Pre-trattamento della materia prima per il processi di riqualificazione, come il FCC (Fluid Catalytic Cracking) e l'hydrocracking	5,0-15,0
Dearomatizzazione	In conformità con le specifiche relative al contenuto in aromatici nelle varie frazioni (per esempio nei distillati medi)	3,0-15,0
IDROCRACKING		
Conversione dei distillati medi	Conversione delle frazioni pesanti in prodotti leggeri come GPL, virgin nafta, cherosene, diesel	15,0-25,0
Idrotattamento e conversione degli oli combustibili	Riduzione del contenuto in elementi non desiderati (metalli, zolfo, azoto ecc.) per migliorare la qualità dell'olio combustibile.  Miglioramento parziale dei residui da alimentare	10,0-25,0

## 1.5 Celle a combustibile

Le celle a combustibile sono dispositivi elettrochimici che convertono l'energia chimica di una reazione direttamente in energia elettrica. La struttura di una cella a combustibile consiste di uno strato di elettrolita a contatto con un anodo poroso e un catodo su entrambi i lati. Una rappresentazione schematica di una cella a combustibile con i gas reagenti, prodotti e le direzioni del flusso della conduzione ionica attraverso la cella è mostrata nella figura 1.5 [25].

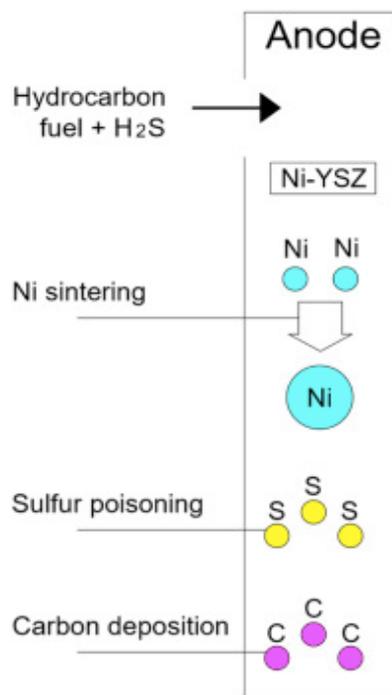


**Fig. 1.5** Rappresentazione schematica di una cella a combustibile [25]

All'anodo il combustibile (idrogeno) viene scisso cataliticamente a dare elettroni e ioni. Gli elettroni si muovono in un circuito esterno per fornire elettricità, gli ioni invece si muovono attraverso l'elettrolita verso il catodo, dove è presente l'ossidante, generalmente ossigeno. Qui avviene la reazione fra gli ioni che porta alla formazione di calore, acqua e anidride carbonica, nel caso si utilizzino idrocarburi come combustibile. Una singola cella a combustibile genera un voltaggio compreso fra 0,5 e 0,9 V, pertanto per produrre un elevato voltaggio si devono mettere insieme più celle. A seconda del tipo di elettrolita, esistono cinque principali tipologie di celle a combustibile (Tabella.1.2)

**Tabella 1.2** Principali tipologie di celle a combustibile (fuel cells)

Celle a combustibile	PEMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
ELETTROLITA	Membrana ione selettiva	$\text{KOH}_{(aq)}$ in amianto	$\text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$	$\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$
TEMPERATURA (°C)	70-90	120-250	180-230	650-700	800-1000
CARICA TRASMESSA	$\text{H}^+$	$\text{OH}^-$	$\text{H}^+$	$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{O}^{2-}$
CATALIZZATORE ALL'ANODO	Pt	Metalli non nobili	Pt	Ni	Ni
COMBUSTIBILE	$\text{H}_2$	$\text{H}_2$	$\text{H}_2$	$\text{CO}/\text{H}_2$	$\text{CH}_4, \text{CO}/\text{H}_2$



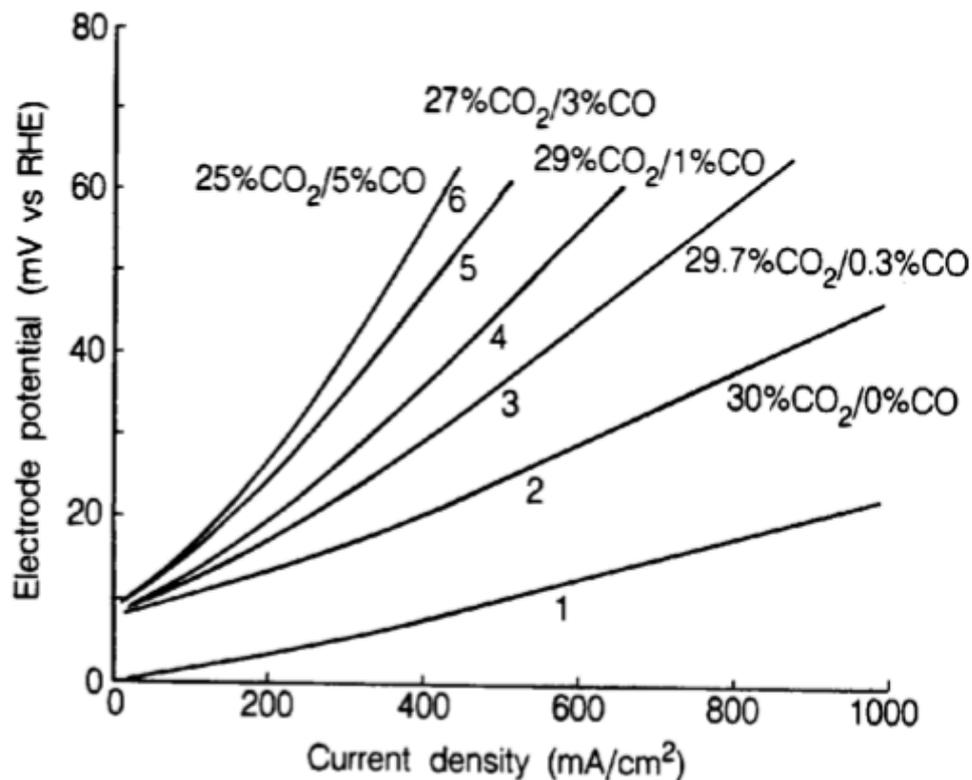
**Fig. 1.5** Processi di sinterizzazione del Ni, di avvelenamento da zolfo e di deposizione del carbone [28].

Le più comuni celle a combustibile sono: Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC) e Solid Oxid Fuel Cells (SOFC). Le SOFC sono celle che funzionano ad elevate temperature, 800-1000 °C, ed utilizzano come anodi l'8 %

molare di  $Y_2O_3$  e lo  $ZrO_2$  stabilizzato (8-YSZ) / Ni, come elettroliti YSZ (zirconia stabilizzata da ittria) e come catodi  $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$  (LSM) [27].

Sebbene gli anodi a base di Ni convenzionali svolgano il ruolo di catalizzatori nel processo di combustione grazie alle eccellenti proprietà elettrochimiche ed al basso costo [28], ci sono ancora alcuni problemi da evitare, come la sinterizzazione di nichel, la deposizione sulla superficie di carbone e l'avvelenamento da zolfo quando vengono utilizzati idrocarburi impuri, portando così alla degradazione dei componenti (Fig 1.6) [26].

Pertanto, è imperativo investire nello sviluppo di nuovi materiali con maggiore tolleranza all'avvelenamento da zolfo e alla deposizione di carbone al fine di produrre SOFC con maggiore robustezza e flessibilità nell'utilizzo del carburante [29]. I materiali da utilizzare per la produzione di anodi devono avere alcune proprietà importanti, come un'elevata conduttività elettrica, compatibilità di espansione termica con il materiale dell'elettrolita e un'elevata porosità [30].



**Fig. 1.6** Variazione del potenziale elettrico/densità di corrente in funzione della % di CO presente nell'alimentazione [26]

Il catalizzatore a base di Ni risulta essere il meno costoso ed ha un'elevata efficienza energetica (55-65 %). Il vantaggio di queste celle, rispetto alle altre riportate in Tabella 1.1, è che sono molto più tolleranti nei confronti della percentuale di CO contenuta nell'alimentazione [40] (Fig. 1.7).

Le PEMFC sono fra le più promettenti celle a combustibile per l'utilizzo nell'autotrazione, grazie a diverse caratteristiche positive come un'elevata densità energetica, tempi di avvio rapidi, un'elevata efficienza a bassa temperatura di esercizio ed una facile gestione. I catalizzatori sono a base di platino (Nps o con  $WO_3$ ) e sono utilizzati negli elettrodi per aumentare la velocità della reazione chimica. La presenza di ossigeno nell'elettrodo catodico provoca la dissoluzione del Pt; questa condizione può esporre il catalizzatore a stress elettrochimico e provocare una degradazione irreversibile nel catalizzatore.

Altre condizioni operative che possono accelerare i guasti della cella sono l'umidità relativa, l'esaurimento del reattivo, l'allagamento del catodo, l'essiccazione della membrana e l'avvelenamento da monossido di carbonio del catalizzatore dell'anodo. [31-32]

## 1.6. Bibliografia

- [1] F. Meshkani and M. Rezaei, *Int. J. Hydr. Ener.* **(40015)** 10867–10875.
- [2] J. D. Holladay, J. Hu, D. L. King, and Y. Wang, *Catal. Today*, **139** (2009) 244–260.
- [3] P. Nikolaidis and A. Poullikkas, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **67** (2017) 597–611.
- [4] N. Van Nhu, R. Deja, R. Peters, L. Blum, *Chem. Eng. J.* **292** (2016) 113–122.
- [5] K. Aasberg-Petersen, J.-H. Bak Hansen, T.S. Christensen, I. Dybkjaer, P. Seier Christensen, C. Stub Nielsen, S.E.L. Winter Madsen, J.R. Rostrup-Nielsen, *Appl. Catal. A* **221** (2001) 379–387.
- [6] P. Arpentinier, F. Basile, P. del Gallo, G. Fornasari, D. Gary, V. Rosetti, A. Vaccari, *Catal. Today*, **117** (2006) 462–467.
- [7] F. Basile, P. Benito, G. Fornasari, D. Gazzoli, I. Pettiti, V. Rosetti, A. Vaccari *Catal. Today* **142** (2009) 78–84.
- [8] T. J. Frankcombe, Sean C. Smith, *Carbon* **42** (2004) 2921-2928
- [9] L.B. Allegue, J. Hinge, Biogas and bio-syngas upgrading, [http://www.teknologisk.dk/\\_root/media/52679\\_Report-Biogas and syngas upgrading.pdf](http://www.teknologisk.dk/_root/media/52679_Report-Biogas_and_syngas_upgrading.pdf), (2012)
- [10] M. Farooq, A. H. Bell, M.N. Almustapha, J.M. Andresen, *Anaerobe* **46** (2017) 33-40.
- [11] E. Martelli, L.O. Nordb, O. Bolland, *Appl. Ener.* **92** (2012) 255–268.

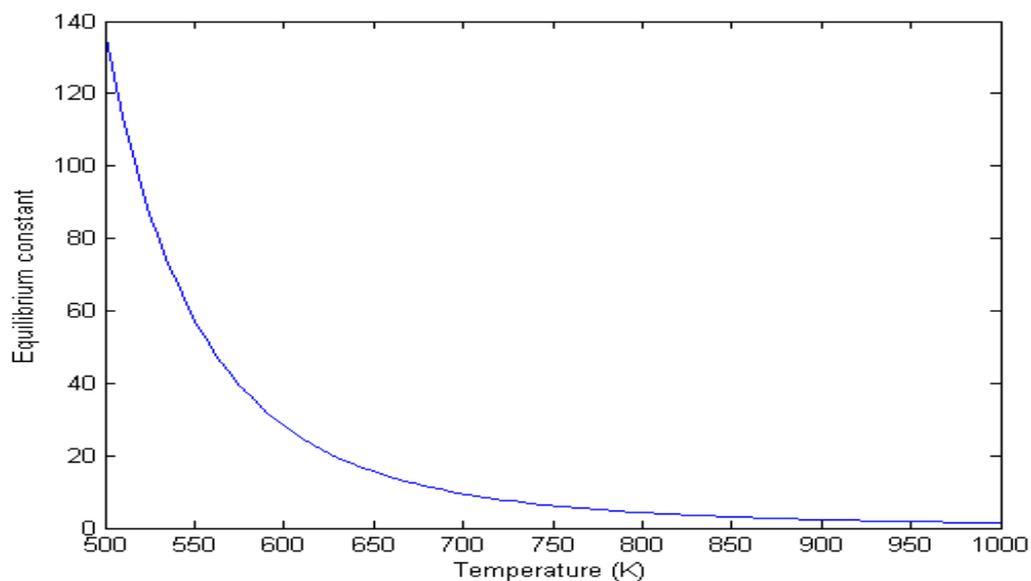
- [12] U. Izquierdo, V.L. Barrio, N. Lago, J. Requies, J.F. Cambra, M.B. Güemez, *Int. J. Hydr. Ener.* **37** (2012) 13829–13842
- [13] K. Alanne, S. Cao, *Renew. Sustain. Ener. Rev.* **71** (2017) 697–711
- [14] K. Rouibah, A. Barama, R. Benrabaa, J. Guerrero-Caballero, T. Kane, R.-N. Vannier, A. Rubbens, A. Lofberg, *Int. J. Hydr. Ener.* **42** (2017) 29725-29734.
- [15] D. Pakhare, J. Spivey, *Chem. Soc. Rev.* **43** (2014) 7813-7837.
- [16] 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.
- [17] A. Brush, E. J. Evans Jr., G. M. Mullen, K. Jarvis, C. B. Mullins, *Fuel Process. Technol.*, **153** (2016) 111–120.
- [18] N Kumar, A. Roya, Z. Wanga, E. M. L'Abbate, D. Haynes, D. Shekhawat, J.J. Spivey, *App. Catal. A* **517** (2016) 211–216.
- [19] G. A. Olah, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44** (2005) 2636-2639.
- [20] A. J. Majewski, J. Wood, *Int. J. Hydr. Ener.* **39** (2014) 12578-12585.
- [21] M. H. Amin, J. Patel, V. Sage, W. J. Lee, S. Periasamy, D. Dumbre, T. Mozammell, VVDN Prasad, C. Samanta, S. K. Bhargava, APCChe 2015, Congress Incorporating Chemical 2015, Melbourne, Victoria, Australia
- [22] A. Hellman, K. Honkala, I.N. Remediakis, A. Logadóttir, A. Carlsson, S. Dahl, C.H. Christensen, J.K. Nørskov, *Surf. Science* **600-18** (2006) 4264-4268.
- [23] T. V. Choudary, D. W. Goodman, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **163** (2000) , 9-18.
- [24] I. Iliuta, F. Larachi Fuel, **186** (2016) 35-49.

- [25] X. Liu, G.Q. Lu, Z. Yan, J. Beltramini, *Ind. Eng. Chem. Res.* **42** (2003) 6518-6530.
- [26] M. Stöcker, *Micropor. Mesopor. Mater.* **29** (1999) 3-48.
- [27] J.H. Hirschenhofer, D.B. Stauffer, R.R. Engleman, M.G. Klett, *Fuel Cell Handbook*, 4th ed., US Department of Energy, Morgantown (USA), FETC, 1998.
- [28] F. Sartorida Silva, *Int. J. Hydr. Ener.* **42** (2017) Pages 26020-26036.
- [29] Y. Akdeniz, B. Timurkutluk, C. Timurkutluk., *Int. J. Hydr. Ener.* **41** (2016), 10021-10029.
- [30] K. Zheng, K. Swierczek, *Solid State Ionics* **288** (2016), 124-129.
- [31] S.P.S. Shaikh, A. Muchtar, M.R. Somalu *Renew. Sustain. Ener. Rev.*, **51** (2015) 1-8.
- [32] T. Sutharssan, D. Montalvao, Y.K. Chen, W.-C. Wang, C. Pisac, H. Elemara *Renew. Sustain. Ener. Rev.* **75** (2017) 440–450.

## 2 Il processo di Water Gas Shift

### 2.1 Generalità

Il processo di water gas shift (WGS) è stato proposto per la prima volta da Felice Fontana nel 1780. La reazione ha suscitato un crescente interesse negli ultimi anni come uno stadio chiave che collega lo SR dell'idrocarburo e la purificazione a valle dell'idrogeno, aumentandone la resa del 2-5% [1] (reazione 2.1). La WGS è una reazione all'equilibrio, debolmente esotermica, quindi favorita a bassa temperatura (Fig 2.1).



**Fig.2.1** Andamento della costante di equilibrio in funzione della temperatura

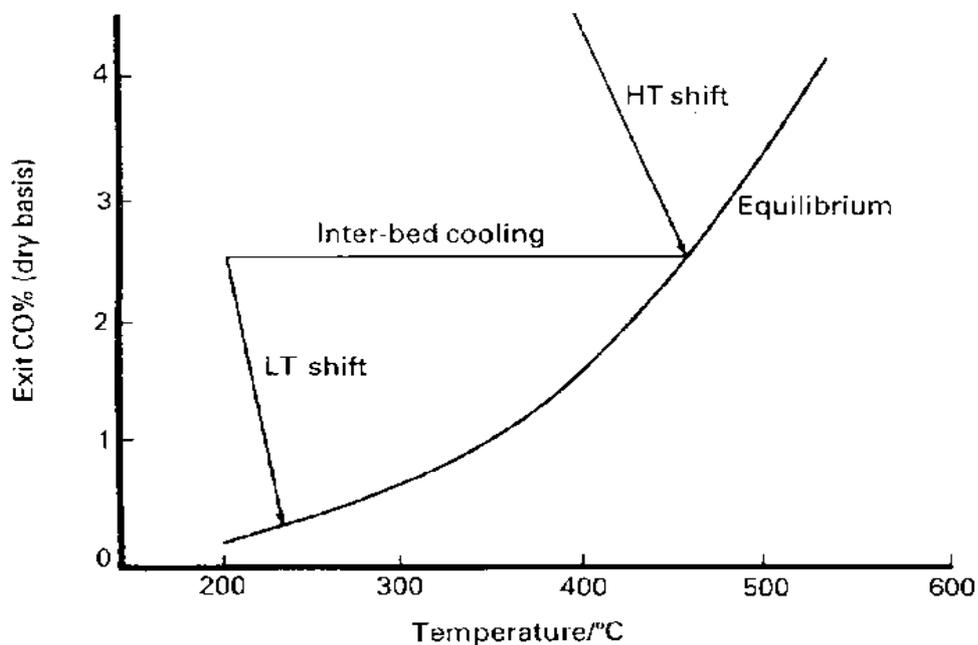
La costante di equilibrio dipende dalle temperature ed è espressa in diversi modi (Tabella 2.1); può essere approssimata al rapporto delle pressioni parziali dei reagenti e dei prodotti. In condizioni adiabatiche, il calore sviluppato dalla reazione porta ad un aumento della temperatura, diminuendo la conversione del CO all'equilibrio [2].

Queste limitazioni termodinamiche vengono minimizzate industrialmente utilizzando più letti catalitici adiabatici in serie (Fig. 2.2), raffreddati, per ridurre la temperatura da 400 a 200 °C (temperatura di esercizio del reattore LTS). In questo modo si realizza una diminuzione della temperatura nel secondo letto che permette

una maggiore conversione, ottimizzando il processo. La temperatura in ingresso al secondo letto è mantenuta la più bassa possibile, venendo in pratica suggerita dal punto di rugiada (Dew point = 200 °C). Una volta ottimizzato lo scambio termico la conversione ottenibile dipende dall'attività del catalizzatore [2].

**Tabella 2.1** Espressioni della costante di equilibrio del processo di WGS [3-4].

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



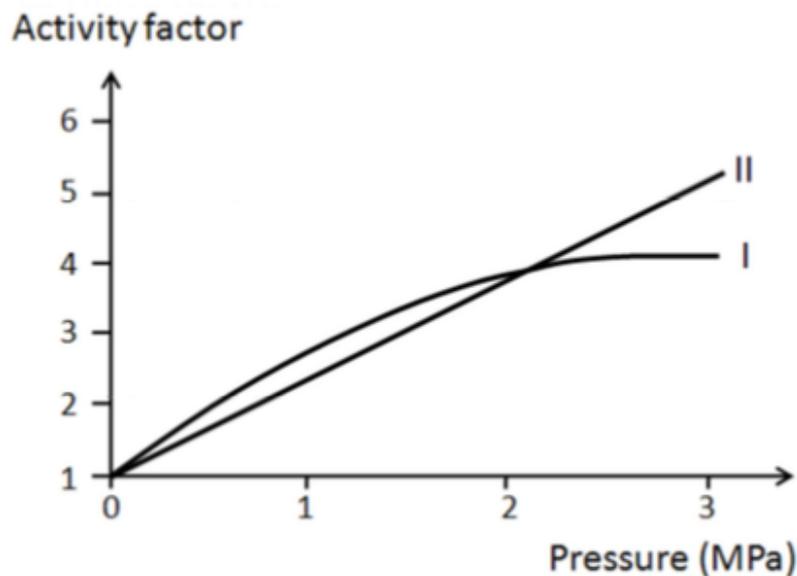
**Fig.2.2** Variazione della concentrazione del CO tra i letti catalitici HTS e LTS [2]

Il primo reattore opera a temperature tra 350-450 °C (High Temperature Shift o HTS), con catalizzatori a base di Fe-Cr più selettivi e resistenti alle alte

temperature, ma meno attivi, ottenendo una quantità di CO in uscita del 2-4 %. Occorre operare ad elevato rapporto vapore/carbonio (Steam to Carbon o S/C) per evitare la formazione di Fe metallico che catalizzerebbe la sintesi di idrocarburi.

Il secondo opera a temperature tra 190-250 °C (Low Temperature Shift o LTS) utilizzando catalizzatori a base di Cu, più attivi dei precedenti, ma meno stabili alla temperatura a causa della sinterizzazione della fase attiva. Si ottiene una concentrazione di CO in uscita dello 0,1-0,3 %, inferiore a quella che si otterrebbe con un sistema a singolo stadio [2] (Fig.2.2).

L'equilibrio non è molto influenzato dalla pressione se si opera a  $P < 4-5$  MPa, anche se questo è un parametro fondamentale nella reazione influenzando l'attività dei catalizzatori (Fig.2.3), che è direttamente proporzionale al tempo di contatto.



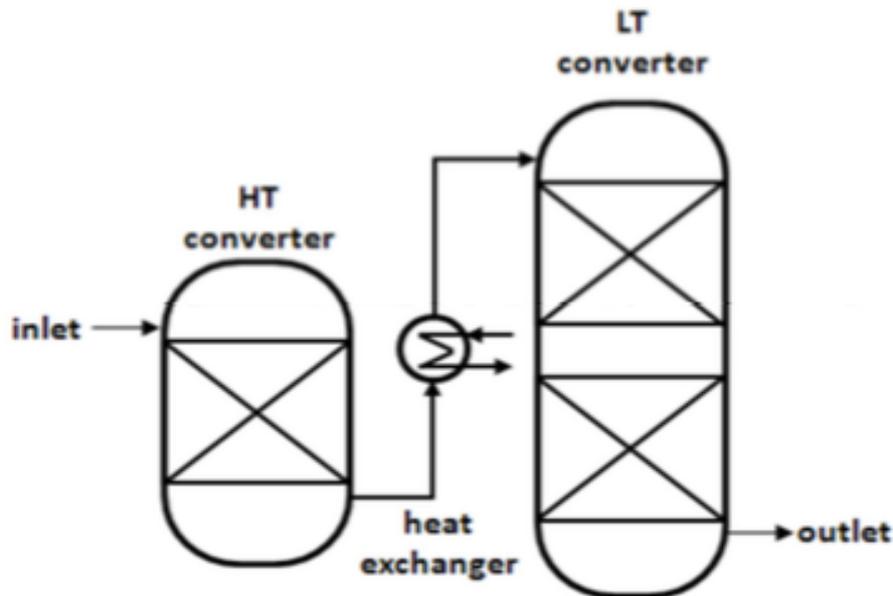
**Fig.2.3** Andamento dell'attività dei catalizzatori HTS (linea I) e LTS (linea II) in funzione della pressione [5].

La linea I rappresenta l'andamento dei catalizzatori HTS, che come si vede hanno un incremento di attività di 4 volte passando dalla pressione atmosferica a 2,2 MPa, mostrando poi un andamento costante per valori superiori [5]. Per i catalizzatori LTS (linea II) la pressione ha invece una proporzionalità diretta con l'attività fino a 3,0 MPa. La velocità di reazione è influenzata dalla diffusione dei gas sulla superficie del catalizzatore; alle pressioni di esercizio degli impianti

industriali (3,0 - 4,5 MPa) la velocità di diffusione è notevolmente superiore a quella della reazione condotta a pressione atmosferica [6].

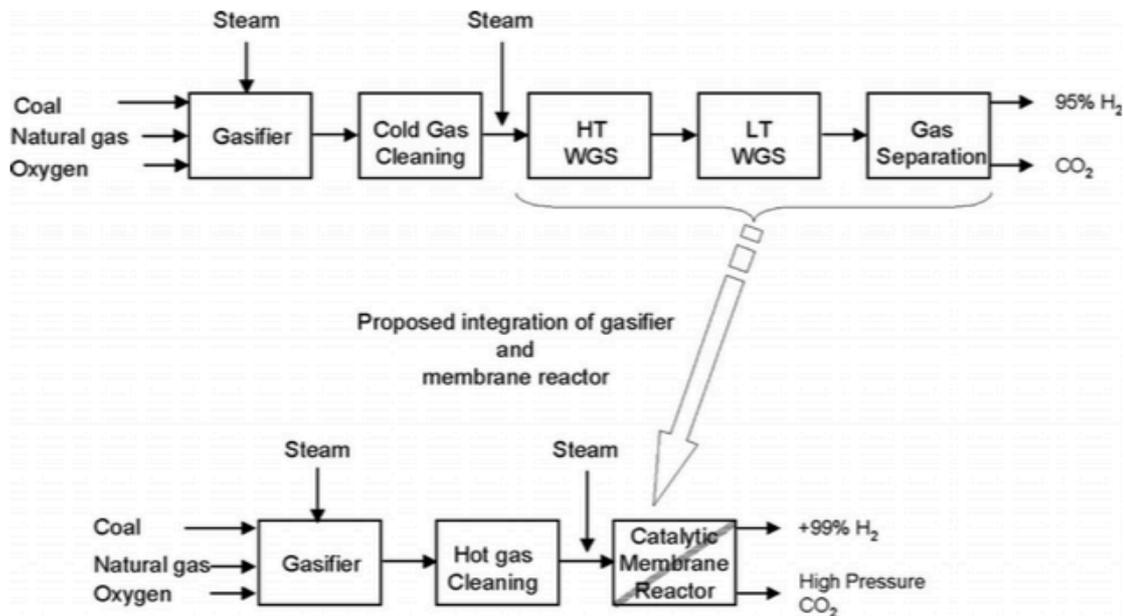
## 2.2 Reattori

Il processo di WGS prevede l'impiego di un reattore a letto catalitico multiplo che, tramite uno scambiatore di calore collocato tra i 2 letti catalitici (Fig.2.4), permette di raffreddare la corrente gassosa in uscita dal primo stadio (HTS) e minimizzare di conseguenza i limiti termodinamici [7]. In testa al reattore LTS è presente un letto di guardia a base di ZnO per adsorbire gli eventuali residui di S e Cl, che avvelenerebbero il catalizzatore. Lo ZnO essendo una base adsorbe chimicamente le due impurità acide attraverso le reazioni 2.2 e 2.3:

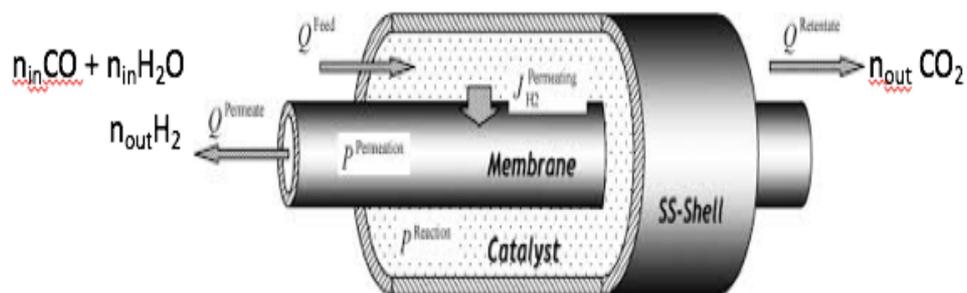


**Fig. 2.4** Reattori per la conversione del gas in uscita dallo SR [7]

Altri processi prevedono l'utilizzo di reattori a membrana (MR). Questi dispositivi sono promettenti per produrre idrogeno puro al 95 %, che prevedono la combinazione in un unico stadio del processo reazione/separazione (Fig.2.5)



**Fig.2.5** Reattori a membrana per la produzione di H<sub>2</sub> puro, privo di CO<sub>x</sub> [8]



**Fig.2.6** Schema di un reattore a membrana [9-10]

Il sistema consiste in un reattore multi-tubolare, dove il letto catalitico è situato all'interno o all'esterno dei tubi. Una membrana permeabile, selettiva all'idrogeno, consente la separazione del prodotto di reazione (Fig.2.6).

In letteratura è riportato che le membrane a base di Pd sono le più permeabili e selettive all' $H_2$  [2,9,10], con ottime prestazioni anche ad elevati valori di GHSV (Gas Hourly Space Velocity), raggiungendo una conversione del CO tre volte superiore a quella dei reattori convenzionali [11]. In particolare, la lega Pd-Ag è considerata una potenziale candidata per la reazione di WGS grazie alla sua elevata permeabilità all' $H_2$ , la buona selettività, l'elevata stabilità idrotermale e l'integrità meccanica.

Visto che il processo di WGS è controllato a livello cinetico e regolato termodinamicamente, le previsioni suggeriscono che la conversione di CO possa essere migliorata fino all'83 % utilizzando reattori a membrana. Questo può essere principalmente attribuito all'intensificazione della permeabilità della membrana con l'aumento della temperatura, anche se le temperature elevate sfavoriscono la conversione di CO. Il limite termodinamico della conversione del CO può essere ottenuta quando la temperatura del gas di alimentazione è superiore a 500 °C. La conversione di CO nel reattore a membrana può risultare superiore all'equilibrio termodinamico, raggiungendo il 61 % [12].

### **2.3 Cinetica di reazione**

Il meccanismo della reazione di WGS è ancora soggetto a numerosi studi, in quanto non è stato completamente chiarito quale sia il reale andamento del processo. Infatti, variando di poco le condizioni di reazione ed i catalizzatori, si osserva una variazione del meccanismo [2]. Ad oggi sono stati proposti due meccanismi di reazione:

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

Nel meccanismo associativo l'acqua e il CO si adsorbono sulla superficie del catalizzatore, dove reagiscono formando intermedi tipo formiato ( $HCOO$ ) e carbossile ( $HOCO$ ), che decompongono per dare  $CO_2$  e  $H_2$ , desorbendo poi dalla superficie.

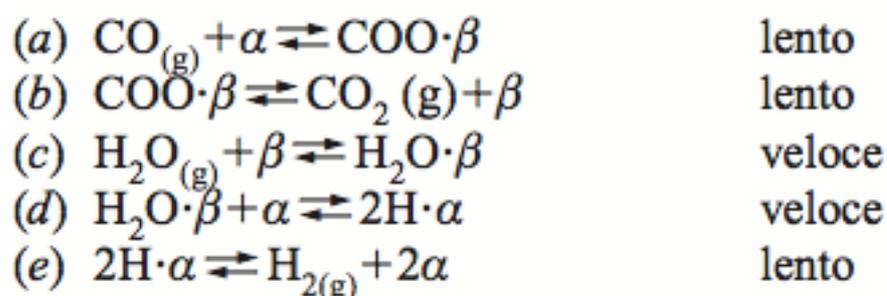
Nel meccanismo rigenerativo l'acqua si adsorbe e si dissocia su un sito

catalitico, ossidandolo e producendo H<sub>2</sub>. Successivamente il CO viene ossidato a CO<sub>2</sub> dall'ossigeno atomico adsorbito sulla superficie, rigenerandolo.

### 2.3.1 Studio del meccanismo di reazione nelle condizioni industriali

La cinetica della reazione di WGS su differenti letti catalitici, nelle condizioni industriali HTS-LTS è stata oggetto di molti studi, nei quali sono stati discussi i possibili meccanismi. Bohlbro *et al.* [13] sono giunti alla formulazione di un'espressione esponenziale della velocità, in grado di coprire un ampio spettro di temperature e con un discreto grado di accuratezza, con l'aggiunta di alcune equazioni supplementari per tener conto degli effetti della pressione, della presenza di quantità variabili di H<sub>2</sub>S nel gas di alimentazione e del contenuto alcalino del catalizzatore. Si è trovato che la reazione è quasi del primo ordine rispetto al CO, di ordine circa un mezzo rispetto all'H<sub>2</sub>O e di ordine negativo rispetto alla CO<sub>2</sub>, con un'energia di attivazione di 114 kJ/mol [14].

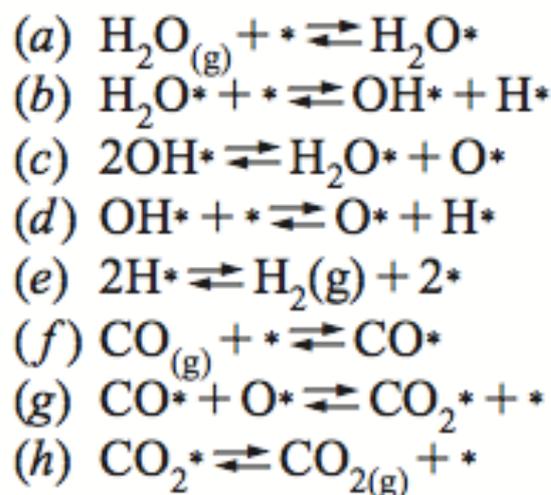
Per la reazione di WGS ad alta temperatura (HTS), con catalizzatori tipo Fe-Cr [15], sono state raccolte numerose evidenze che supportano un meccanismo rigenerativo di tipo Redox, che comprende l'ossidazione di un sito catalitico da parte dell'H<sub>2</sub>O e la successiva riduzione a opera del CO. Questo meccanismo è coerente con gli studi in spettroscopia Mössbauer, che evidenziano l'esistenza di un rapido trasferimento elettronico tra i siti ottaedrici Fe<sup>II</sup> e Fe<sup>III</sup> della struttura della magnetite. In base a misure dello scambio isotopico e dell'adsorbimento, è stato proposto un modello micro-cinetico (Fig.2.7) che comprende i seguenti stadi:



**Fig.2.7** Stadi del modello micro-cinetico per catalizzatori Fe-Cr per HTS [15]

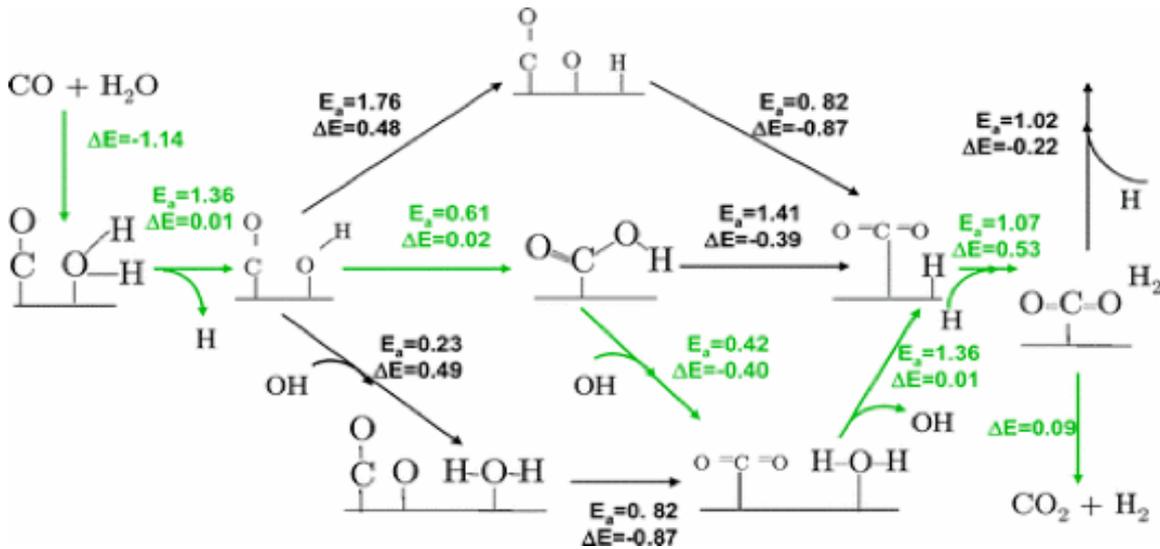
Nello schema sopra riportato (Fig. 2.7) [15],  $\alpha$  rappresenta i siti con ossigeno in coppia al metallo (OMO) e  $\beta$  indica i siti con una lacuna di ossigeno (MO). Per adsorbimento su un sito con ossigeno in coppia (Reazione a), il CO forma una specie carbonato bidentata (COO) e viene desorbito come CO<sub>2</sub> lasciando una lacuna di ossigeno (Reazione b). Entrambe le reazioni a e b sono lente. Nella reazione c l'acqua viene adsorbita sui siti con una lacuna di ossigeno e reagisce con un sito con ossigeno in coppia, formando due atomi di H adsorbiti, che in seguito si combinano con una reazione lenta e sono desorbiti come idrogeno molecolare. La reazione netta diventa così: CO + H<sub>2</sub>O  $\rightleftharpoons$  CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>.

Anche per la reazione di shift a bassa temperatura (LTS), con catalizzatori a base di Cu, sono stati discussi diversi meccanismi di tipo associativo o rigenerativo. È stato inoltre formulato un modello micro-cinetico sulla base dei parametri cinetici e termodinamici stabiliti in seguito a ricerche sulle reazioni elementari su un singolo cristallo di rame [16]. Come nella reazione ad elevata temperatura, è stato proposto un meccanismo di tipo Redox rigenerativo (Fig.2.8) nel quale il CO adsorbito reagisce con gli atomi di ossigeno adsorbiti provenienti dalla dissociazione dell'acqua, formando CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>.



**Fig.2.8** Stadi nel modello micro-cinetico per catalizzatori a base di Cu per LTS [16].

Da questi studi si conclude che, nelle condizioni industriali per la conduzione della reazione di WGS, lo stadio lento è l'ossidazione del CO, mentre a basse concentrazioni di vapore lo stadio lento diviene la dissociazione dell'acqua, mentre le altre reazioni elementari sono all'equilibrio. La specie superficiale più abbondante è il formiato,  $^*HCOO$ , che però non agisce da intermedio attivo nella reazione complessiva di WGS (Fig.2.9) [17]



**Fig.2.9** Schema meccanismo reazione complessiva WGS [17]

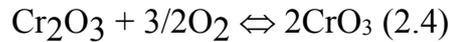
## 2.4 Formulazione catalitiche

### 2.4.1 Formulazione per HTS

Tutti i catalizzatori utilizzati nel processo industriale di WGS ad elevata temperatura (HTS) sono a base di ferro con aggiunta di cromo fino a circa il 8-10% in peso [18], con funzioni di stabilizzazione strutturale, e di piccole quantità di rame, che agisce da promotore [19,20]. La fase principale del catalizzatore prima dell'attivazione è costituita da  $Fe_2O_3$  nelle forme (ematite) e/o (maghemite), contenente quantità variabili di fasi amorfe nelle quali il ferro è parzialmente sostituito da Cr(III).

La preparazione di questi catalizzatori consiste in una co-precipitazione di una soluzione acquosa dei precursori con una base (idrossidi o carbonati alcalini). La sintesi viene condotta a 30-80 °C ad un pH compreso tra 6 e 9.

Il precipitato viene filtrato, lavato ed essiccato sotto i 200 °C per prevenire l'ossidazione dell'Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [21]. Durante la fase finale di calcinazione è necessario evitare la formazione di grande quantità di CrO<sub>3</sub> per ossidazione in aria di Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Il Cr (IV), in tracce, costituisce un pericolo per gli operatori e l'ambiente in quanto molto tossico, cancerogeno e corrosivo. Per ovviare a questi problemi, prima dell'avviamento del processo l'Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> viene convertito a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ed il CrO<sub>3</sub> a Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> per riduzione con H<sub>2</sub> [2]



Industrialmente l'attivazione viene effettuata con il normale gas di processo (CO/H<sub>2</sub>) ad una temperatura di 400 °C e con elevati rapporti Steam/Dry Gas (S/DG) [22,23]. In questo modo si previene la formazione di Fe metallico, che promuoverebbe la metanazione degli ossidi di carbonio, con l'aumento della temperatura e la riduzione della resa in H<sub>2</sub>.

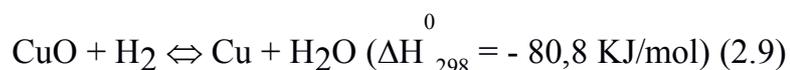
La magnetite, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, è la fase stabile del catalizzatore nelle condizioni operative ed ha la struttura di uno spinello invertito, Fe<sup>III</sup>{Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>}O<sub>4</sub>, in cui i siti tetraedrici del reticolo cristallino dell'ossido sono occupati da ioni ferro trivalenti, mentre i siti ottaedrici sono popolati da ioni ferro bivalenti e trivalenti in uguale misura. Dal momento che, nelle condizioni della reazione di HTS, la magnetite pura andrebbe incontro a un rapido processo di sinterizzazione, l'aggiunta di Cr(III) serve a stabilizzare la sua struttura, formando una soluzione solida nella quale una parte degli ioni Fe(III) è sostituita da ioni Cr(III), la forte propensione per la

coordinazione ottaedrica di questi ultimi stabilizza la magnetite. La presenza di Cr(VI) all'interno dei catalizzatori HTS ha motivato un'intensa ricerca di nuovi sistemi catalitici a base di ossidi non tossici, quali  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  [24].

#### 2.4.2 Formulazione per LTS

I catalizzatori industriali per la LTS sono costituiti principalmente  $\text{CuO}$  (40-60 %),  $\text{ZnO}$  (20-30 %) e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (per il resto). Nel catalizzatore attivato l'Al funge da stabilizzante dei cristalliti di rame, promuovendone l'attività catalitica [25], mentre la presenza di zinco promuove la formazione di piccoli cristalliti di fase attiva.

La sintesi del sistema catalitico è effettuata per precipitazione dei precursori (nitrati) con una soluzione di sodio carbonato a una temperatura di  $70\text{ }^\circ\text{C}$  a  $\text{pH} = 7-9$ . I precipitati, dopo lavaggio, vengono calcinati a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  per 4 h [26,27]. A causa dell'elevato contenuto di  $\text{CuO}$ , l'attivazione dei catalizzatori per LTS rappresenta un passaggio critico ed una corretta procedura di avvio è essenziale per raggiungere prestazioni e durata ottimali del catalizzatore. La procedura standard di attivazione dei catalizzatori tipo  $\text{Cu/ZnO/Al}$  prevede la loro riduzione con una bassa concentrazione di  $\text{H}_2$  in  $\text{N}_2$ ; la reazione è fortemente esotermica ed una concentrazione elevata di  $\text{H}_2$  causerebbe un innalzamento rapido della temperatura del letto catalitico, portando a una perdita di area superficiale ed attività, legata a fenomeni di sinterizzazione [2].



La riduzione del catalizzatore è considerata completa quando le concentrazioni di  $\text{H}_2$  in entrata ed uscita non si differenzino per più dello 0,5 % in volume per 4 h, con una temperatura di  $225-230\text{ }^\circ\text{C}$ , cioè ad una temperatura più bassa del processo di calcinazione.

Questi sistemi presentano una elevata attività e selettività permettendo di raggiungere la conversione di equilibrio già a bassa temperatura.

Per contro sono molto sensibili all'avvelenamento da H<sub>2</sub>S e maggiormente soggetti a fenomeni di sinterizzazione. Risulta perciò di fondamentale importanza il controllo delle condizioni operative di reazione, cioè di parametri quali il rapporto steam/carbon (S/C), la temperatura, la pressione, il tempo di contatto e la composizione dell'alimentazione gassosa [28-30]. I catalizzatori sono prodotti sotto forma di granuli di 4-6 per 3-4 mm. Queste piccole dimensioni rappresentano un compromesso tra la necessità di minimizzare la diffusione intraparticellare e di evitare un'eccessiva perdita di carico. La porosità supera in genere il 60 % e il diametro medio dei pori è inferiore a 100 nm.

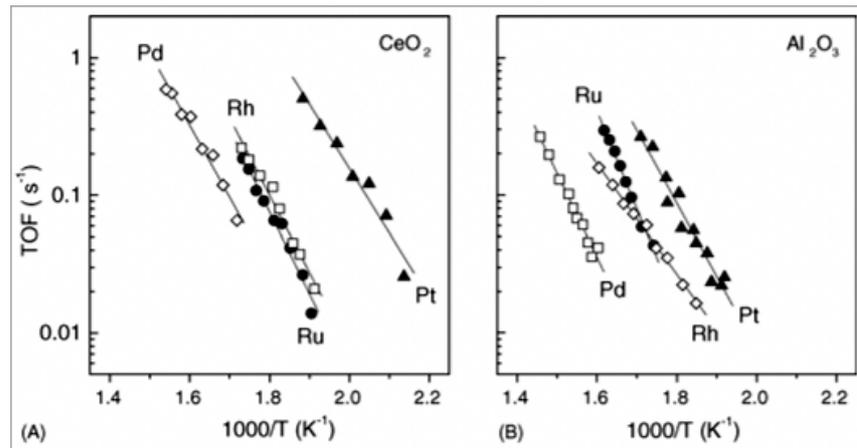
### 2.4.3 Formulazioni per MTS

I catalizzatori per la reazione di WGS a media temperatura (MTS) (300-350 °C) permettono di operare in un unico reattore con riduzione dei costi operativi e di gestione [31]. Il processo, operando con un basso rapporto S/C, impone l'uso di catalizzatori non ferrosi, a base di rame. Questi catalizzatori sono più attivi rispetto ai quelli contenenti metalli preziosi, ma meno stabili all'ossidazione da parte del gas di processo [32]. I catalizzatori MTS a base metalli nobili sono sintetizzati per impregnazione ed è stato studiato il ruolo della fase metallica: (Pt, Rh, Ru, e Pd) supportata su CeO<sub>2</sub> [33-34], Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [31,36], ZrO<sub>2</sub> [35] e TiO<sub>2</sub> [37-38], permettendo di definire la seguente scala di attività (Fig.. 2.10):



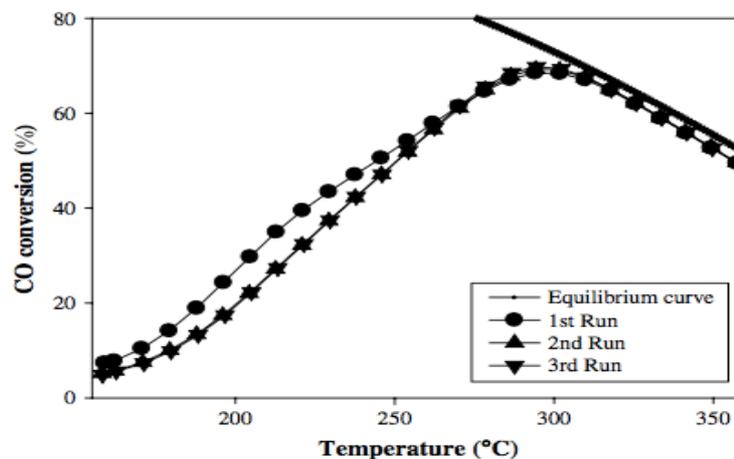
I risultati ottenuti mostrano come le differenze siano attribuibili alla natura del supporto utilizzato; la riducibilità del supporto risulta essere determinante per le prestazioni catalitiche dei sistemi contenenti metalli nobili [39]. In particolare, i catalizzatori a base di Pt mostrano attività significativamente più elevate quando sono supportati su ossidi "riducibili" (TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e YSZ) rispetto a quelli "non riducibili". È stato riportato che i catalizzatori Pt/CeO<sub>2</sub> [40] possiedono un'elevata attività nell'intervallo 325-400 °C. I catalizzatori Pt/CeO<sub>2</sub> risultano 15 volte più attivi dei catalizzatori Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [41]. L'attività dei catalizzatori a base di Pt supportati nella reazione di MTS decrescono nell'ordine [42]:

Pt/CeO<sub>2</sub> > Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Pt/ZrO<sub>2</sub> > Pt/MgO > Pt/MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > catal. commerciale



**Fig. 2.10** Valori di TOF della conversione del CO ottenuti per catalizzatori contenenti Pt, Rh, Ru e Pd (0.5 % in peso) su (A) CeO<sub>2</sub> e (B) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [37-38].

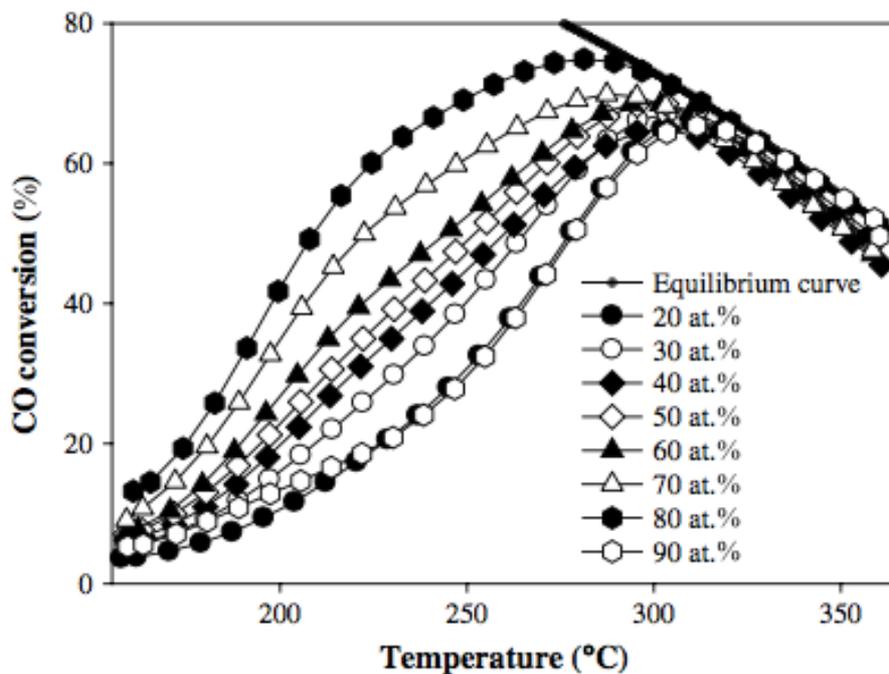
I sistemi costituiti da metalli nobili supportati su CeO<sub>2</sub> contengono difetti superficiali che promuovono la decomposizione degli intermedi di reazione [19], risultando potenziali catalizzatori per MTS. Sono stati studiati numerosi sistemi catalitici supportati su ceria base di metalli di transizione [43-45,46-57]. Il sistema Cu-Ceria (con contenuto di Cu compreso tra 20-90 %) è stato identificato come uno dei più promettenti e convenienti. Il catalizzatore mostra buone prestazioni nell'HTS e nel LTS [58]. Poiché è attivo in entrambi gli intervalli di temperatura si prevede che mostri prestazioni elevate anche nell'MTS.



**Fig.2.11** Stabilità del catalizzatore Cu-Ceria al 60 % durante tre cicli consecutivi di WGS a 150-360 °C [43-45,46,57].

I catalizzatori sono stati provati nell'intervallo 150-360 °C (Fig 2.11), evidenziando una stabilizzazione dopo il primo ciclo di prove. Il profilo di conversione del secondo ciclo è leggermente inferiore a quello della prima, mentre le curve della seconda e della terza serie si sovrappongono.

La figura 2.12 mostra come la conversione di CO aumenti con il contenuto di rame nell'intervallo 20-80 % in peso; il catalizzatore con l'80 % di rame mostra le migliori prestazioni. Le prestazioni del catalizzatore col 90 % di rame sono inferiori a quelle di tutti gli altri catalizzatori, indicando un contributo attivo del supporto (Ceria). Quiney e Schuurman hanno confrontato le energie di attivazione per l'ossidazione del CO di catalizzatori tipo Cu/ Zn /Al e Cu /Ce /Al, confermando come il rame ridotto agisce come fase attiva per l'ossidazione dei CO nella reazione di WGS. Hanno anche confermato il ruolo del cerio ridotto che abbassa l'energia di attivazione dell'acqua, promuovendone decomposizione in idrogeno.

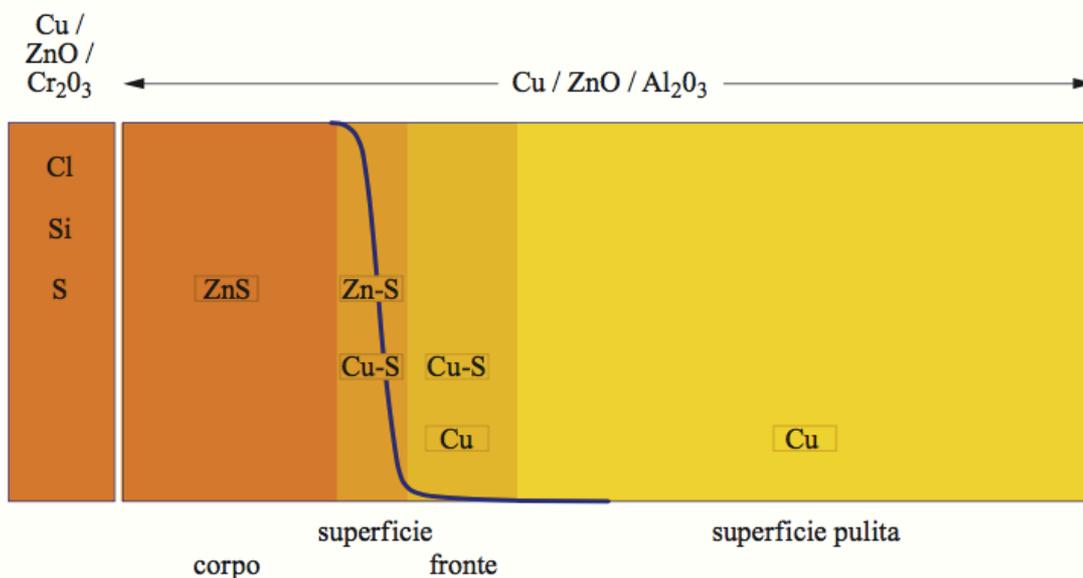


**Fig.2.12** Conversione del CO in funzione della temperatura per catalizzatori Cu-Ceria con vari contenuti di rame nell'intervallo 150-360 °C [57].

## 2.5 Disattivazione e avvelenamento dei catalizzatori

La disattivazione osservata nella pratica industriale può essere chimica, meccanica e termica. Questi differenti meccanismi sono tuttavia reciprocamente dipendenti: la resistenza meccanica è influenzata dall'avvelenamento e dalla sinterizzazione termica, la sinterizzazione è influenzata dalla presenza dei veleni e dai cambiamenti di fase nel catalizzatore. L'origine della disattivazione termica è stata individuata principalmente nella perdita di area superficiale del rame legata alla sinterizzazione dei cristalliti di Cu [59]. L'effetto benefico dell'allumina nei catalizzatori a base di rame è stato attribuito a un effetto meccanico di intersezione, grazie al quale allumina e l'ossido di zinco impediscono i processi di sinterizzazione.

La composizione chimica, il metodo di preparazione, la procedura di attivazione, e la quantità di vapore sono determinanti per la resistenza alla sinterizzazione. In particolare, un'elevata pressione parziale di vapore accelera la sinterizzazione del Cu e provoca un'accelerazione della crescita dei cristalli di ZnO, con una perdita della resistenza meccanica [60].



**Fig.2.13** Modello di avvelenamento nel LTS, con letto di guardia Cu-ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e profilo dello zolfo nel letto catalitico

I catalizzatori Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sono molto più sensibili all'avvelenamento dei catalizzatori HTS. I veleni più comuni sono i composti dello zolfo e del cloro e la silice, composti presenti in diverse quantità nel gas naturale, nell'acqua e nell'aria. Inoltre, dato che molti catalizzatori HTS contengono piccole quantità di questi composti, spesso si verificano perdite limitate di questi veleni verso il letto del catalizzatore LTS (Fig.2.13).

La causa più frequente di avvelenamento è lo zolfo, che provoca la disattivazione del catalizzatore per solfurazione della superficie del rame. La perdita di attività è definitiva e si manifesta con lo sviluppo di una 'zona morta' che si estende gradualmente lungo il letto catalitico [61].



Con il progredire dell'avvelenamento, per mantenere il livello di conversione è necessario aumentare la temperatura; questo, a sua volta, accelera il processo di invecchiamento termico, fino a che la riduzione della fase attiva non consente più di effettuare un'adeguata conversione del CO, rendendo necessaria la sostituzione del catalizzatore. Se i livelli di zolfo nel gas di alimentazione superano le 5-10 ppb, la presenza di ossido di zinco libero nel catalizzatore costituisce un'eccellente barriera, legata all'equilibrio favorevole alla formazione di ZnS:



Il cloro aumenta notevolmente la mobilità sia del rame sia dello zinco, accelerando la crescita dei cristalli. Si pensa che intervenga un meccanismo di trasporto basato sulla formazione di cloruri con un basso punto di fusione. I catalizzatori a base di Cu-Zn-Cr hanno una resistenza al cloro maggiore di quelli a base di Cu-Zn-Al e possono essere usati efficacemente come letti di guardia, contribuendo anche alla conversione del CO.

Un altro ben noto veleno è la silice, che può avere origine dagli strati refrattari e inerti. La silice è un cosiddetto 'veleno turapori' perché, reagendo con lo ZnO in eccesso in superficie, forma silicati di zinco che bloccano fisicamente i pori. Infine, il ferro ed il nichel dalle parti interne del reattore possono venir trasportati sotto

forma di carbonili metallici e depositarsi sul catalizzatore.

Il tempo di vita dei catalizzatori dipende principalmente dalla purezza del gas di alimentazione e dall'efficacia dei letti di guardia. Se una durata operativa di 3-6 anni rientra nella norma, con l'installazione di mezzi di protezione adeguati e la frequente sostituzione dei letti di guardia è possibile estendere notevolmente la vita operativa del catalizzatore.

## 2.6. Bibliografia

- [1] L. Zhang, J.-M. M. Millet, U. S. Ozkan *Appl. Catal.* A357 (2008) 1-114.
- [2] M. V. Twigg, *Catalyst Handbook*, Wolfe, London (UK) 1996.
- [3] J.M.Moe, *Chem.Eng.Prog.* **58** (1962) 33.
- [4] C. Chinchén, P. J. Denny, J. R. Jennings, *Appl. Catal.* **198** (2001).
- [5] P. de Molliens, In: *Traité Génie des Procédés*; J4080, Technique de l'Ingénieur, Paris (F), 1996, p 1
- [6] P. Middleton P. *et al.* (2002) Montreal (Canada), 9-13 June, 45 *Coference*
- [7] A. L. Ahmad, A. R. Sunarti, K. T. Lee, W. J. N. Fernando, *Int. J. Greenh. Gas Control*, **4** (2010) 441-582.
- [8] J. Galuszka T. Giddings, G. Iaquaniello, *Chem. Eng. J.* **213** (2012) 363–370.
- [9] P. de Molliens, In: *Technique de l'Ingénieur, Traité Génie des Procédés*, **J4080** (1993)
- [10] M. L. Fontaine, T. A. Peters, M. T. P. McCann, I. Kumakiri, R. Bredesen, *Ener. Procedia*, **37** (2013).
- [11] W. A. de J. T. Van Herwijnen, *J. Catal.* **63** (1980) 1-269.
- [12] W.-H. Chen, C.-W. Tsai, Y.-L. Lin, R.-Y. Chein, C.-T. Yu, *Fuel* **199** (2017) 358–371
- [13] Bohlbro H. *An investigation on the kinetics of the conversion of carbon monoxide with water vapour over iron oxide based catalysts*, København: Gjellerup. (1969) 1-9
- [14] Rhodes C., *Catal. Today*, **23** (1995) 43-58.
- [15] J.H. Carstensen, *Am. Inst. Chem. Eng. New York*, **139** (1990) 57-62.
- [16] C.V. Ovesen, P. Stolze, J.K. Norskovand, C.T.A. Campbell, *J. Catal.* **134** (1992) 445

- [17] N. Schumacher N., *J. Catal.* **229** (2005) 265-275.
- [18] Y. Choi, H.G. Stenger, *J. Power Sources* **124** (2003) 432-439
- [19] D.S. Newsome, *Catal. Rev.* **21** (1980) 275-318
- [20] M.A. Edwards, D.M. Whittle, C. Rhodes, A.M. Ward, D. Rohan, M.D. Shannon, *Phys. Chem.* **4** (2002) 390
- [21] J.W. Geus, *Appl. Catal.*, **25** (1986) 313-333.
- [22] D.S. Newsome, *Catal. Rev.* **21** (1980) 275-318.
- [23] E. Fiolitakis, H. Hofmann, *J. Catal.* **80** (1983) 328-339.
- [24] M.S. Batista, E.M. Assaf, J.M. Assaf, E.A. Ticianelli, *Int. J. Hydr. Ener.* **31** (2006) 1204-1209.
- [25] R.T. Figueiredo, A.L.D. Ramos, H.M.C. de Andrade, J.L.G. Fierro, *Catal. Today* **107–108** (2005) 671
- [26] Q. Tang, Z. Chen, X. He, *Surf. Sci.* **603** (2009) 2138-2144.
- [27] P. Gawade, B. Mirkelamoglu, B. Tan, L. Zhang, U. Ozkan, In: *Conf. Proc. 09AIChE*, Tennessee (USA), 2009.
- [28] L. Zhang, J.M. Millet, U.S. Ozkan, *Appl. Catal.* **A357** (2009) 66.
- [29] P. Gawade, B. Mirkelamoglu, B. Tan, U.S. Ozkan, *J. Mol. Catal. A:Chemical* **321** (2010) 61-70.
- [30] T. Tabakova, *Appl. Catal.* **A451** (2013) 184–191.
- [31] Y. Li, Q. Fu, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Appl. Catal.* **27** (2000) 179–191.
- [32] L. Zhang, J.M. Millet, U.S. Ozkan, *Appl. Catal.* **A357** (2009) 66.
- [33] A. Budiman, *Appl. Catal.* **A462** (2013) 220–226.
- [34] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, *Catal. Today* **112** (2006) 49.
- [35] P. Kowalik, W. Pröchniak, M. Konkol, T. Borowiecki, *Appl. Catal.* **A423** (2012) 15-20.

- [36] T. Tabakova, M. Manzoli, D. Paneva, F. Boccuzzi, V. Idakiev, I. Mitov, *Appl. Catal. B: Environm.* **101** (2011) 266-274.
- [37] T. Tabakova, G. Avgouropoulos, J. Papavasiliou, M. Manzoli, F. Boccuzzi, K. Tenchev, F. Vindigni, T. Ioannides, *Appl. Catal. B: Environm.* **101** (2011) 256-265.
- [38] C. Mei, Y. Yeung, S.C. Tsang, *J. Phys. Chem.* **C44** (2009) 6074
- [39] A. Budiman, *Appl. Catal.* **A462** (2013) 220–226.
- [40] K. Nishida, *Appl. Clay Sci.* **44** (2009) 211–217.
- [41] R.L. Keiski, T. Salmi, *Appl. Catal.* **A87** (1992) 185-203
- [42] H.-S. Roh, D.-W. Jeong, K.-S. Kim, I.-H. Eum, K. Young, *Catal. Lett.* **141** (2011) 95.
- [43] H. Kus̃ar, S. Hoc̃evar, J. Levec *Appl Catal B: Environ* **63** (2006) 194–200.
- [44] A.F. Ghenciu, O. Curr, *Solid State Mater Sci* **6** (2002) 389–399.
- [45] D.L. Trimm, . *Appl Catal* **A296** (2005) 1–11.
- [46] J.B. Ko, C.M. Bae, Y.S. Jung, D.H. Kim, *Catal. Lett.* **105** (2005) 157–161.
- [47] H. Yahiro, K. Murawaki, K. Saiki, T. Yamamoto, H. Yamaura, *Catal. Today* **126** (2007) 436–440.
- [48] A. Luengnaruemitchai, S. Osuwan, E. Gulari, *Catal Commun* **4** (2003) 215–221.
- [49] H. Iida, A. Igarashi, *Appl Catal* **A298** (2006) 152–160.
- [50] S. Hilaire, X. Wang, T. Luo, R.J. Gorte, J. Wagner, *Appl Catal* **A215** (2001) 271–278.
- [51] Y. Li, Q. Fu, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Appl Catal B: Environ* **27** (2000) 179–191.
- [52] A.M.D. de Farias, A.P.M.G. Barandas, R.F. Perez, M.A. Fraga, *J Power Sources* **165** (2007) 854–860.

- [53] X. Du, D. Gao, Z. Yuan, N. Liu, C. Zhang, S. Wang, *Int. J. Hydr. Ener.* **33** (2008) 3710–3718.
- [54] A.S. Quiney, Y. Schuurman, *Chem. Eng. Sci.* **62** (2007) 5026–5032.
- [55] X. Zheng, S. Wang, S. Zhang, W. Huang, S. Wu, *Catal. Commun.* **5** (2004) 729–732.
- [56] T. Tabakova, V. Idakiev, J. Papavasiliou, G. Avgouropoulos, T. Ioannides *Catal Commun.* **8** (2007) 101–106.
- [57] A. Pintar, J. Batista, S. Hoċevar S. *J Coll. Interf. Sci.* **307** (2007) 145–157.
- [58] X. Qi, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Ind. Eng. Chem. Res* **43** (2004) 3055–3062.
- [59] M.V. Twigg., M.S. Spencer, *Topics in Catal.* **22** (2003) 191-203.
- [60] M.V. Twigg, M.S. Spencer M.S., *Appl. Catal.* **A212** (2001) 161-174.
- [61] J.R. Rostrup-Nielsen, *Am. Inst. Chem. Eng. New York*, **184** (1993)

### 3 Parte sperimentale

#### 3.1.1 Sintesi dei catalizzatori HTS e MTS

I catalizzatori HTS utilizzati, sono stati preparati per calcinazione di precursori idrotalcitici (Ht) ottenuti per coprecipitazione [1-4]. Si tratta di sistemi catalitici contenenti Zn, Al, Cu e Ga con un contenuto di Cu pari al 4% in peso, un rapporto molare  $M^{2+}/M^{3+}$  pari a 1 ed un rapporto molare Al/Ga= 0 o 50. I catalizzatori sono stati indicati con la sigla ZAC041cGaX, dove: ZAC = Zn/Al/Cu, 04 = Cu % (p/p), 1 = rapporto molare  $M^{2+}/M^{3+}$ , c = carbonati, X = rapporto molare Al/Ga (Tabella 3.1).

I catalizzatori MTS sono stati preparati da precursori idrotalcitici (Ht) Cu/Zn/Al, con contenuto di Cu pari al 20% (p/p), un rapporto  $M^{2+}/M^{3+} = 3$  ed un rapporto molare Al/X (X=Ce o Zr) = 0 o 50. I catalizzatori sono indicati con la sigla ZAC23cX50 dove: ZAC = Zn/Al/Cu; 2= 20% (p/p) di Cu, 3 = rapporto molare  $M^{2+}/M^{3+}$ , c = carbonati, X= Ce o Zr, 50 = rapporto molare Al/X (Tabella 3.1)

**Tabella 3.1** Catalizzatori sintetizzati in questo lavoro di tesi

Catalizzatori HTS	Catalizzatori MTS
ZAC041C	ZAC23c
ZAC041cGa50	ZAC23cCe50
	ZAC23cZr50

#### 3.1.2 Fasi tipo idrotalcite (Ht)

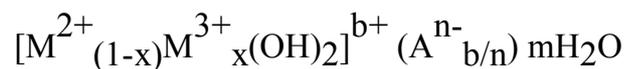
Composti tipo Hydrotalcite (Ht), noti anche come argille anioniche o idrossidi lamellari doppi (Layered Double Hydroxide o LDH), sono solidi con struttura brucitica  $[Mg(OH)_2]$  caratterizzati da una parziale sostituzione dei cationi bivalenti con cationi trivalenti con il corretto raggio ionico (Tabella 3.2).

La carica positiva acquisita dallo strato viene bilanciata da anioni negli spazi interstiziali ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SiO}_4^{4-}$ , ecc.) [1], dove si trova anche l'acqua di cristallizzazione.

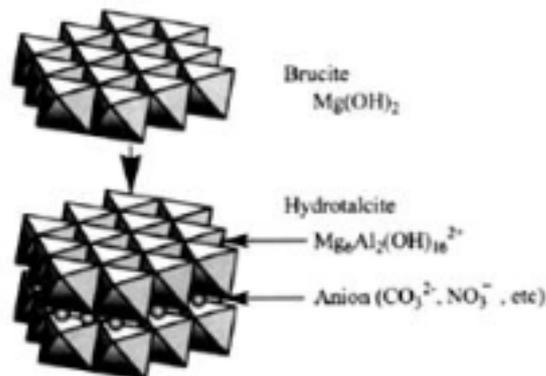
**Tabella 3.2** Raggio ionico di alcuni cationi bivalenti [1]

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

La loro formula generale è:



ed i cationi hanno una coordinazione ottaedrica, dove gli spigoli si uniscono formando degli strati, impilati uno sull'altro e tenuti insieme da legami tipo ponti ad idrogeno [1-4] (Fig. 3.1):



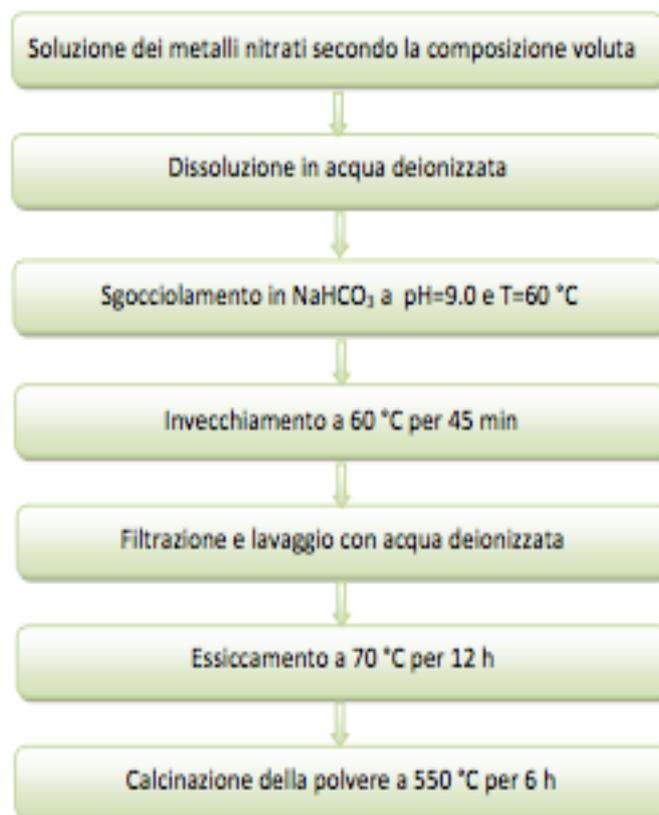
**Fig. 3.1** Struttura cristallina delle fasi tipo idrotalcite (Ht) [1].

Le fasi Ht possono essere usate come precursori di catalizzatori, la cui fase attiva si ottiene per riduzione del composto calcinato. È stato riportato in letteratura l'utilizzo di catalizzatori così sintetizzati per i processi di produzione di gas di sintesi, con Ni, Ru, Rh o Ni/Rh come fase attiva [5-7].

Le specie attive sono distribuite sia sulla superficie che all'interno del catalizzatore, per cui non sono sempre accessibili. In questi catalizzatori il rapporto  $M^{2+}/M^{3+}$ , modifica il rapporto fra le quantità delle fasi tipo MgO (periclasi) e spinello. Fasi con struttura Ht possono essere ottenute anche con la sostituzione degli ioni  $Mg^{2+}$  con molti altri cationi divalenti. Questo metodo permette di ottenere una omogenea distribuzione dei cationi nella struttura, formando fasi attive disperse e stabili. La semplicità ed il costo di preparazione contenuto rende questa via di sintesi molto interessante anche a livello industriale.

### 3.1.3 Preparazione dei precursori tipo idrotalcite (Ht)

I precursori Ht Cu/Zn/Al/Ga sono stati preparati per co-precipitazione seguendo la procedura illustrata in figura 3.2 [8] e descritta successivamente.



**Fig. 3.2** Procedura di preparazione dei precursori Ht.

- 1) preparazione di una soluzione 2 M dei nitrati di Cu, Zn, Al, Ga in acqua deionizzata;
- 2) preparazione di una soluzione 1 M di  $\text{NaHCO}_3$  in acqua deionizzata;
- 3) la soluzione contenente i nitrati è addizionata goccia a goccia alla soluzione dei carbonati, sotto agitazione a  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , mantenendo il pH costante ( $9,0 \pm 0,1$ ) con una soluzione di NaOH (3 M). Al termine dello sgocciolamento, si mantiene il precipitato sotto agitazione a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  e  $\text{pH} = 9$  per 45 min;
- 4) il precipitato viene quindi filtrato sotto vuoto, lavato con abbondante acqua a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  ( $500\text{ mL/gHT}$ ) ed essiccato in stufa per 12 h a  $70\text{ }^\circ\text{C}$ ;
- 5) il solido così ottenuto è calcinato a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  ( $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ) per 6 h;
- 6) il solido viene infine macinato e setacciato alla frazione 30-40 mesh.

Dopo calcinazione, si ottengono dei solidi caratterizzati da proprietà molto interessanti [1-4]:

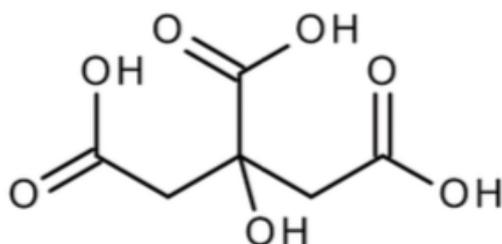
- 1) elevata area superficiale
- 2) proprietà basiche
- 3) formazione di ossidi misti con cristalliti di piccole dimensioni, stabili ai trattamenti termici e che, in seguito a riduzione, danno luogo a cristalliti metallici piccoli e stabili termicamente;
- 4) "effetto memoria", cioè la possibilità di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

### 3.1.4 Preparazione di fasi tipo spinello via sol-gel

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

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

Esistono diversi metodi di preparazione, che si differenziano per il tipo di agente gelificante; nel presente caso è stato utilizzato l'acido citrico, il più utilizzato per la sua versatilità e facilità di utilizzo. L'acido citrico (Fig. 3.3) agisce da agente complessante delle soluzioni acquose di metalli (solitamente nitrati) disciolti in acqua.



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

**Fig. 3.3** Formula e pKa Acido citrico

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

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



**Fig.3.4** Schema della procedura di preparazione di fasi tipo spinello via sol-gel

### 3.2 Metodi di caratterizzazione

Sui catalizzatori scaricati sono state effettuate le seguenti caratterizzazioni: a) diffrazione raggi X (XRD); b) analisi dell'area superficiale (BET); c) chemisorbimento del protossido di azoto per la determinazione dell'area superficiale specifica del rame; d) analisi termo-gravimetrica (TGA); e) microscopia elettronica in trasmissione (TEM).

#### 3.2.1 Diffrazione ai raggi X (XRD)

Le analisi XRD sulle polveri sono state effettuate con uno strumento Philips PW 1050/81 equipaggiato con un monocromatore in grafite per il raggio diffratto ed una sorgente PW 1710 (Cu  $K\alpha$ ,  $\lambda = 0,15418$  nm). Le analisi sono state effettuate con una scansione di  $2\theta$  da  $10^\circ$  a  $80^\circ$ , con intervalli di  $0,1^\circ$  e un tempo di analisi di 2 s per ogni punto acquisito (Fig. 3.3) [11].

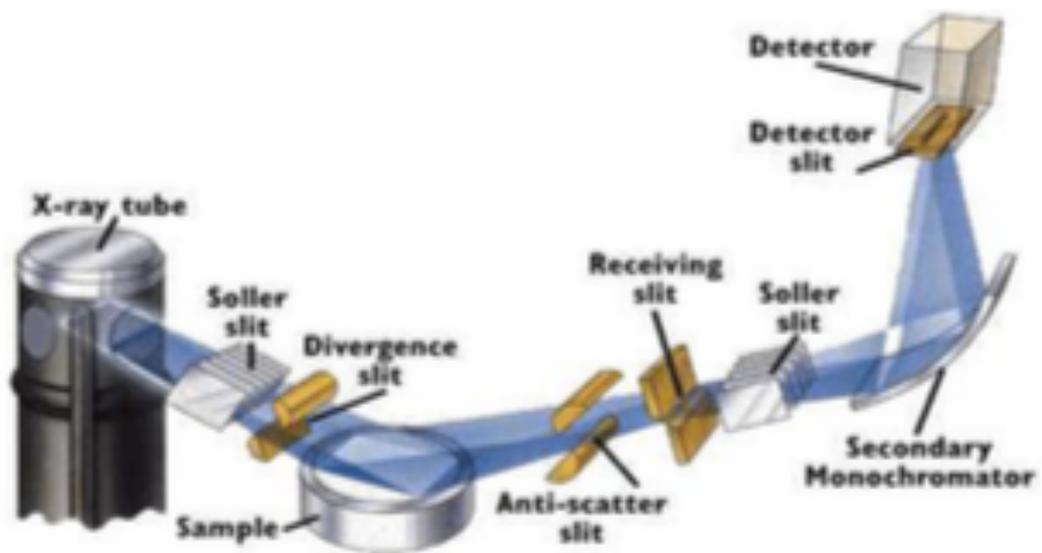
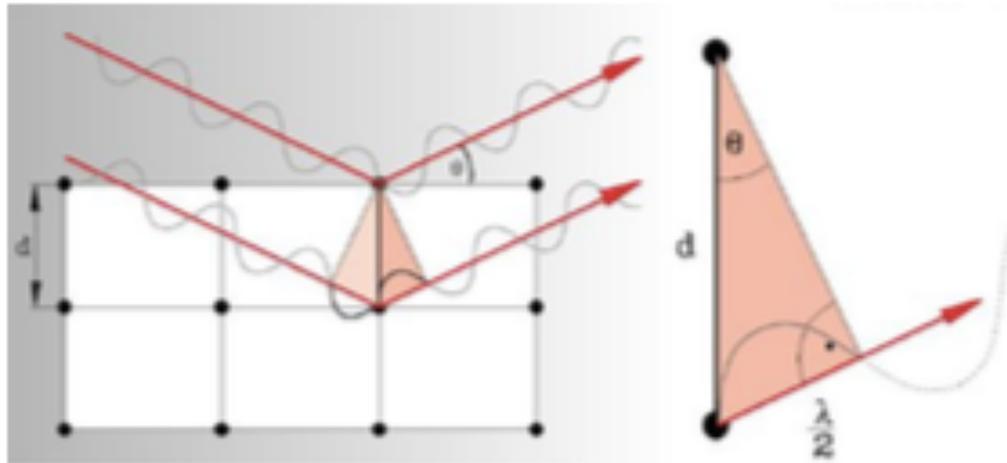


Fig. 3.3 Schema di un diffrattometro XRD [9].



**Fig. 3.4** Schema della diffrazione dei raggi X [12].

Le fasi presenti sono state identificate utilizzando la legge di Bragg per calcolare i valori di  $d$ , confrontandoli con quelli riportati in letteratura [12] e presenti nel database ICSD del software X'Pert Highscore.

In figura 3.4 è riportato lo schema della diffrazione dei raggi X, dove:

- $n$  = ordine di riflessione (numero intero);
- $\lambda$  = lunghezza d'onda della radiazione incidente;
- $d$  = distanza interatomica fra due piani cristallini;
- $\theta$  = angolo di diffrazione.

### 3.2.2 Analisi dell'area superficiale

L'area superficiale dei catalizzatori è stata determinata per fisiadsorbimento di azoto a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ , utilizzando uno strumento Carlo Erba Sopty 1750 e l'equazione di Brunauer-Emmet-Teller (BET) [13]. L'equazione BET è lineare in un intervallo di pressione relativa compreso fra 0.05 e 0.35;  $V_m$  e  $C$  vengono calcolati dalla pendenza ( $C-1/V_mC$ ) e dall'intercetta ( $1/V_mC$ ) della retta. La superficie specifica ( $S_{\text{BET}} [\text{m}^2 \text{g}^{-1}]$ ) è stata calcolata utilizzando la seguente equazione:

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

dove:

$C = (E_1 - E_L/RT)$  è la costante BET;  $E_1$  è il calore di adsorbimento per il primo strato e  $E_L$  quello per gli strati successivi, assunto uguale al calore di liquefazione;

$P$  = pressione di equilibrio;

$P_0$  = pressione di saturazione dell'adsorbato alla temperatura di adsorbimento;

$V$  = quantità di gas adsorbito;

$V_m$  = quantità di gas adsorbito dal monostrato;

$V_0$  = volume molare di gas adsorbito;

$N_A$  = numero di Avogadro ( $6.0221418 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ );

$k$  = fattore di conversione, che tiene conto della densità e del peso molecolare del gas adsorbito;

$CAT$  = peso del campione (g)

I campioni (0.30 g) sono stati dapprima degasati sottovuoto a  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  fino al raggiungimento di una pressione residuale di 4 Pa. Dopo il pretrattamento, il

campione era collocato nella sezione di analisi, dove l'adsorbimento/desorbimento dell'azoto veniva condotto a - 196 °C con l'acquisizione dei punti a valori di pressione pre-impostati. Si utilizza l'equazione BET per valutare l'adsorbimento e il desorbimento dalle curve isoterme.

### 3.2.3 Determinazione dell'area superficiale specifica di rame

L'area superficiale specifica del rame metallico è stata misurata per reazione con N<sub>2</sub>O, mediante cromatografia a pulsii (PC) [14-21]:

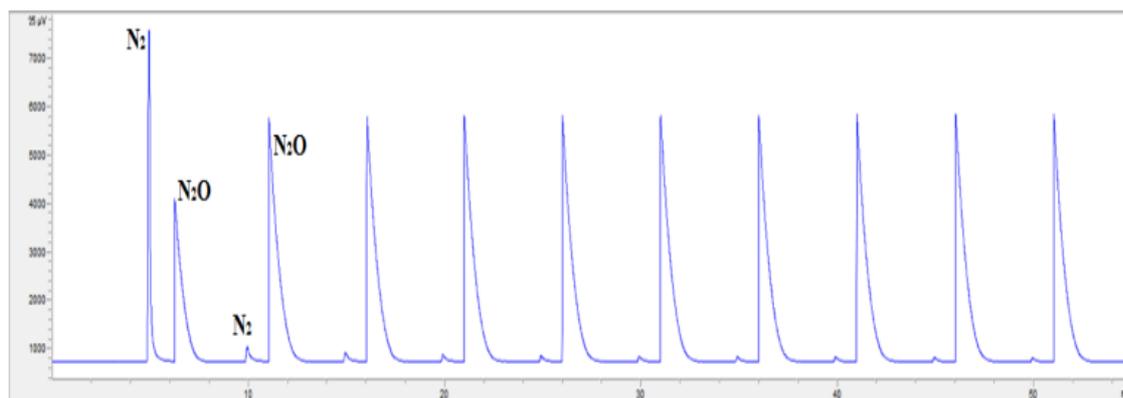


dove con "s" si indicano gli atomi superficiali. Le analisi sono state effettuate caricando 0,10 g di campione in un reattore inserito all'interno di un cromatografo Agilent Technologies 7890B GC System, utilizzando una colonna GS-CARBONPLOT (30mm x 0,53mm x 3 µm) per la separazione di N<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O. Il metodo prevede i seguenti trattamenti:

- a) riduzione del campione con una miscela H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 5:95 (v/v) ed una programmata di temperatura di 10 °C/min in un intervallo da 40 a 350 °C per le formulazioni HTS e da 40 a 220 °C per le formulazioni MTS, con successiva isoterma di 1 h;
- b) desorbimento dell'H<sub>2</sub>, eventualmente presente sulla superficie mediante un flusso di He per 20 min e successivo raffreddamento (10 °C/min) a 60 °C;
- c) analisi del campione a 40 °C, inviando pulsii di 0,25 ml di N<sub>2</sub>O, mediante una valvola a 6 vie (gas di trasporto = He), fino a che il quantitativo di N<sub>2</sub>O in uscita differiva da quello in entrata per meno dell'1 %.

L'analisi quali-quantitativa di N<sub>2</sub>O e N<sub>2</sub> in uscita era realizzata utilizzando un TCD, calcolando l'area specifica del rame metallico sulla base della quantità di N<sub>2</sub>O decomposto e di N<sub>2</sub> formato, assumendo una densità del Cu pari a 1,46x10<sup>19</sup> atomi Cu/m<sup>2</sup> ed un fattore stechiometrico Cu/N<sub>2</sub>O = 2.

L'analisi è stata effettuata inviando 10 pulsuri di  $N_2O$  sul campione. Il primo picco di ogni pulso era relativo alla quantità di  $N_2$  prodotto, mentre il secondo picco si riferiva al quantitativo di  $N_2O$  non reagito (Fig. 3.5).

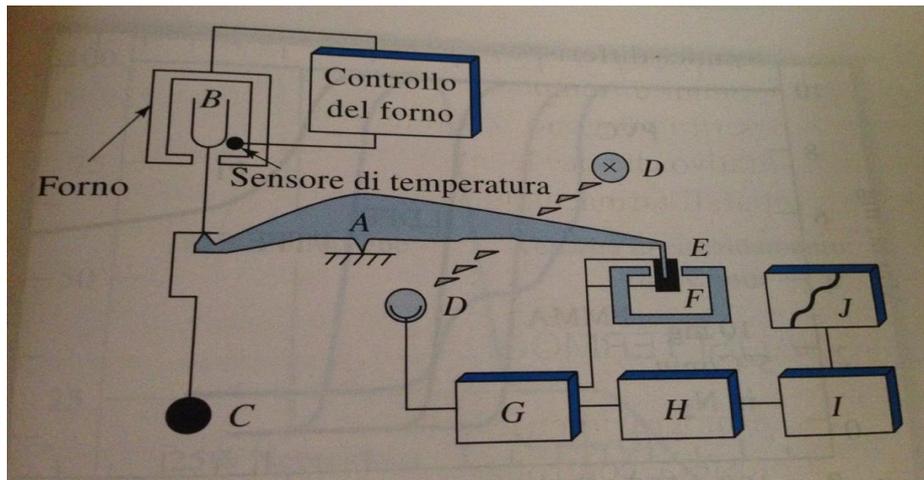


**Fig. 3.5** Gas-cromatogramma relativo al chemisorbimento di  $N_2O$  su un catalizzatore Zn/Al/Cu

### 3.2.4 Analisi termogravimetrica (TGA)

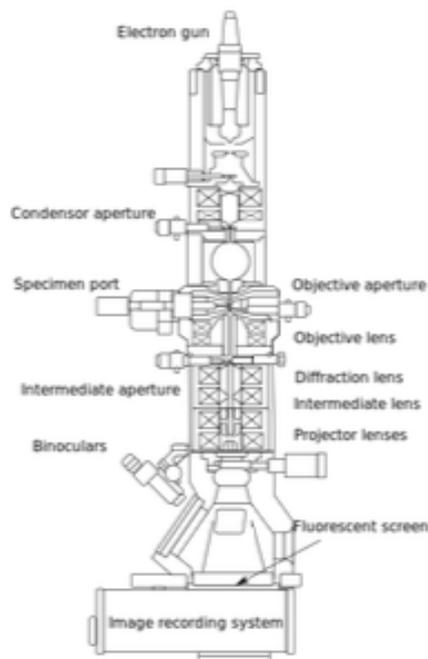
L'analisi termo-gravimetrica [20] permette di registrare la variazione di peso di un campione in funzione della temperatura; può essere effettuata in atmosfera inerte (azoto) o ossidante (aria) (Fig.3.6). I prodotti liberati nella decomposizione/combustione del campione possono essere analizzati mediante uno spettrofotometro IR posto all'uscita del forno.

Le analisi termogravimetriche (TGA) dei campioni sono state eseguite con una TA Instruments SDT-Q600. Le misure sono state effettuate all'interno di crogioli di allumina, utilizzando una quantità di campione di 8-10 mg. Per verificare la presenza di carbone sul catalizzatore le analisi sono state effettuate in aria, con una velocità di riscaldamento di  $10^{\circ}C/min$  fino alla temperatura di  $800^{\circ}C$  per 10 min e successivo raffreddamento alla temperatura ambiente.



**Fig. 3.6** Rappresentazione schematica di una termobilancia [22]

### 3.2.5 Microscopia elettronica a trasmissione (TEM)



**Fig. 3.7** Schema di un microscopio a trasmissione [23]

L'analisi al microscopio elettronico a trasmissione con sonda EDX [21] (Fig. 3.7) 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 mediante un potenziale elettrico in alto vuoto, viene focalizzato utilizzando 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, che 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.

### **3.3 Prove catalitiche**

#### **3.3.1 Formatura del catalizzatore**

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

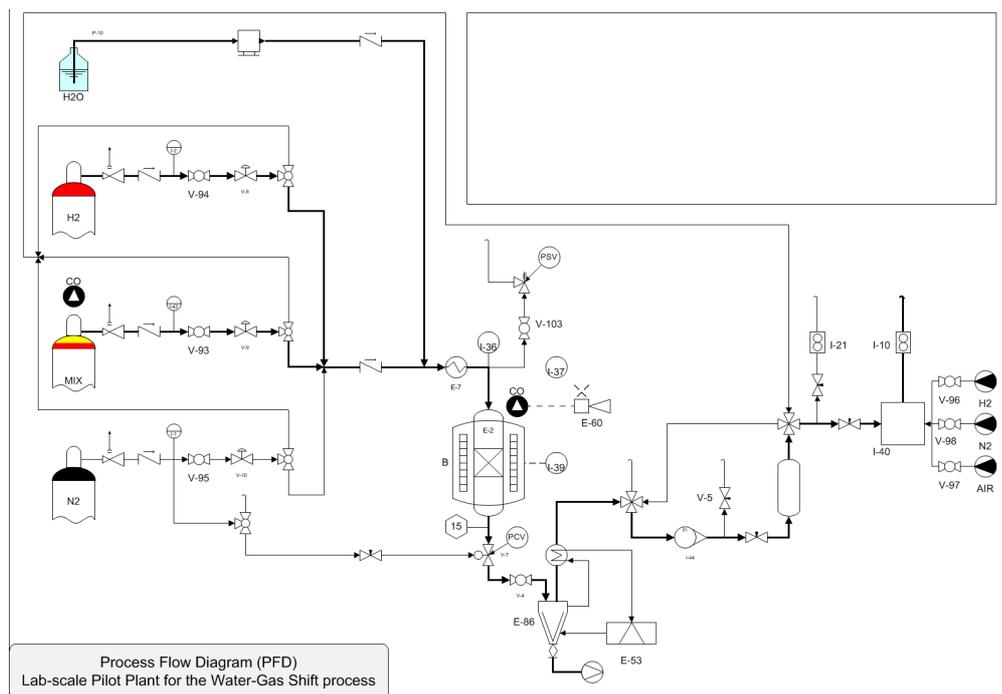
#### **3.3.2 Attivazione del catalizzatore**

I catalizzatori HTS calcinati sono stati attivati per riduzione nel reattore dell'impianto di laboratorio, utilizzando la miscela di reazione (28,7% CO, 0,6 % CH<sub>4</sub>, 11,7 % CO<sub>2</sub> e 59,0 % H<sub>2</sub> v/v) e vapore (S/DG= 0.55). La pressione d'esercizio era di 10 bar e la velocità spaziale del flusso gassoso (GHSV) in ingresso di 1200 h<sup>-1</sup>. Di seguito è riportata in dettaglio la procedura utilizzata:

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

Per i catalizzatori MTS, la riduzione è stata effettuata utilizzando una miscela all'1,2% v/v di H<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>, operando ad una pressione di esercizio 10 bar e con una GHSV in ingresso compresa tra 300-400 h<sup>-1</sup>. La procedura è riportata in dettaglio di seguito.

- 1) si invia dapprima un flusso di azoto, scaldando il reattore fino a 175 °C (1 °C/min).
- 2) una volta raggiunta questa temperatura, si aggiunge l'1,2 % di H<sub>2</sub> alla corrente di N<sub>2</sub> e si mantiene la temperatura costante per 2 h.
- 3) si incrementa la temperatura fino a 220 °C (1 °C/min, senza variare la composizione gassosa).
- 4) raggiunta la temperatura di 220 °C, si aumenta la concentrazione di H<sub>2</sub> fino al 4 % (v/v), mantenendo costante la temperatura per le successive 20 h

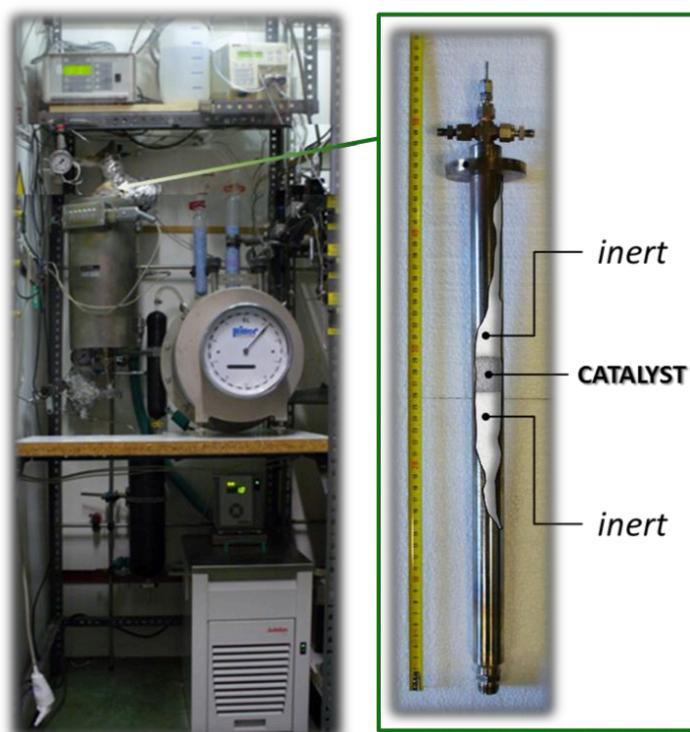


**Fig. 3.8** Flow sheet dell'impianto pilota da laboratorio.

### 3.3.3 Impianto di laboratorio

Le prove catalitiche sono state effettuate utilizzando l'impianto da laboratorio riportato in figura 3.8, suddivisibile in quattro sezioni.

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



**Fig. 3.9** Immagini dell'impianto di laboratorio e del reattore tubolare utilizzati.

La sezione di reazione era composta da un reattore tubolare a letto fisso, con diametro interno di 1.0 cm, posizionato verticalmente all'interno di un forno. All'interno del reattore era inserita una termocoppia cromel/alumel ( $d = 0.8$  mm)

per misurare il profilo di temperatura assiale.

Il letto catalitico era posto in una zona isoterma compresa tra gli strati di riempimento costituiti da un inerte (corindone o graniglia di quarzo) (Fig. 3.9). Il reattore era di INCOLOY 800 HT, lega composta da Cr (19 – 23 %), Ni (30 – 35 %) e Fe (> 39.5 %) con un contenuto in carbonio dello 0.06 – 0.10 % (p/p), inerte nei confronti del CO presente nella miscela di reazione. La pressione era controllata all'uscita del reattore, dopo il separatore gas/liquido.

All'uscita dal reattore il gas entrava in un separatore gas/liquido a 0 °C per condensare il vapore non reagito; successivamente il flusso era misurato utilizzando un conta-litri meccanico (WGM). I gas di sintesi erano infine essiccati in una trappola riempita con drierite 4-6 mesh (CaSO<sub>4</sub> impregnato con il 3% di CoCl<sub>2</sub> come indicatore), per rimuovere l'acqua residua presente nel gas. Infine, una valvola a spillo regolava il flusso di gas da inviare al gas cromatografo (GC).

### 3.3.4 Prove catalitiche

**Tabella 3.3** Elenco delle condizioni HTS utilizzate

T(°C)	P (bar)	S/DG	t(s)
350	15	0,55	0,25
350	15	0,55	0,5
350	15	0,55	1
400	15	0,55	0,5
400	15	0,55	1
450	15	0,55	0,5
450	15	0,55	1

**Tabella 3.4** Elenco delle condizioni MTS utilizzate

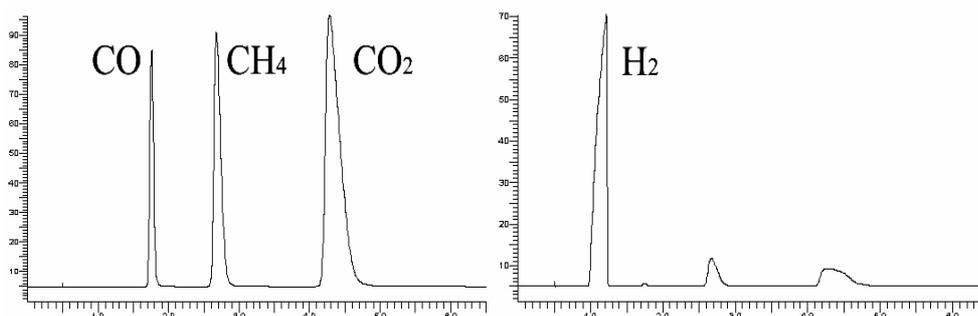
T(°C)	P (bar)	S/DG	t(s)
250	15	0,55	0,25
250	15	0,55	0,5
300	15	0,55	0,25
300	15	0,55	0,5
350	15	0,55	0,25
350	15	0,55	0,5

L'attività dei catalizzatori è stata valutata in funzione della pressione (P), Temperatura (T), rapporto vapore/gas secco (Steam to Dry Gas, S/DG) e tempo di contatto ( $\tau$ ). Prima di ogni prova catalitica è stata effettuata una prova a  $T = 430^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 3\text{s}$  e  $P = 20\text{ bar}$  su i campioni HTS per stabilizzarne l'attività. Le condizioni operative investigate sono elencate nelle Tabelle 3.3 e 3.4.

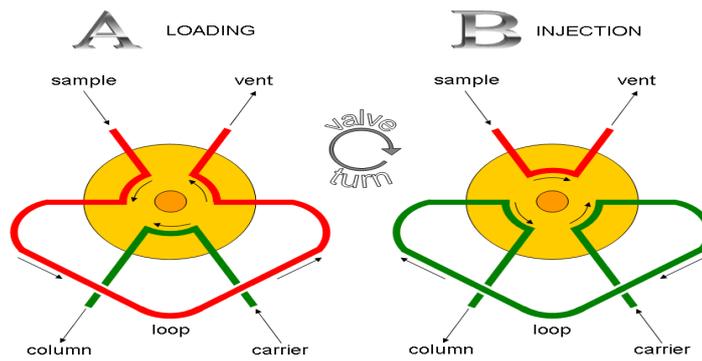
### 3.4 Analisi quantitative

#### 3.4.1 Gas Cromatografia

I prodotti gassosi sono stati analizzati utilizzando un gas cromatografo Agilent Technologies 7890B GC System. Per separare  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ , sono state utilizzate due colonne: GS-CARBONPLOT (30mm x 0,53mm x 3  $\mu\text{m}$ ) e CP-MOLSIEVE UM (25m x 0,53mm x 50  $\mu\text{m}$ ). La prima colonna permetteva di separare  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  utilizzando come gas di trasporto  $\text{H}_2$ ; mentre nella seconda si separava  $\text{H}_2$  utilizzando come gas di trasporto  $\text{N}_2$ . La temperatura del forno era di  $40^\circ\text{C}$  e si utilizzava un detector a termocoducibilità (TCD) (Fig. 3.10). Una valvola a 6 vie era utilizzata per il campionamento, munita di un loop campionatore di 0,25 ml (Fig 3.11).



**Fig. 3.10** Tipici cromatogrammi TCD dei gas in uscita dal reattore.



**Fig. 3.11** Schema della valvola a 6 vie per l'iniezione nella colonna cromatografica: (A) fase di caricamento; (B) fase di iniezione.

### 3.4.2 Elaborazione dei dati

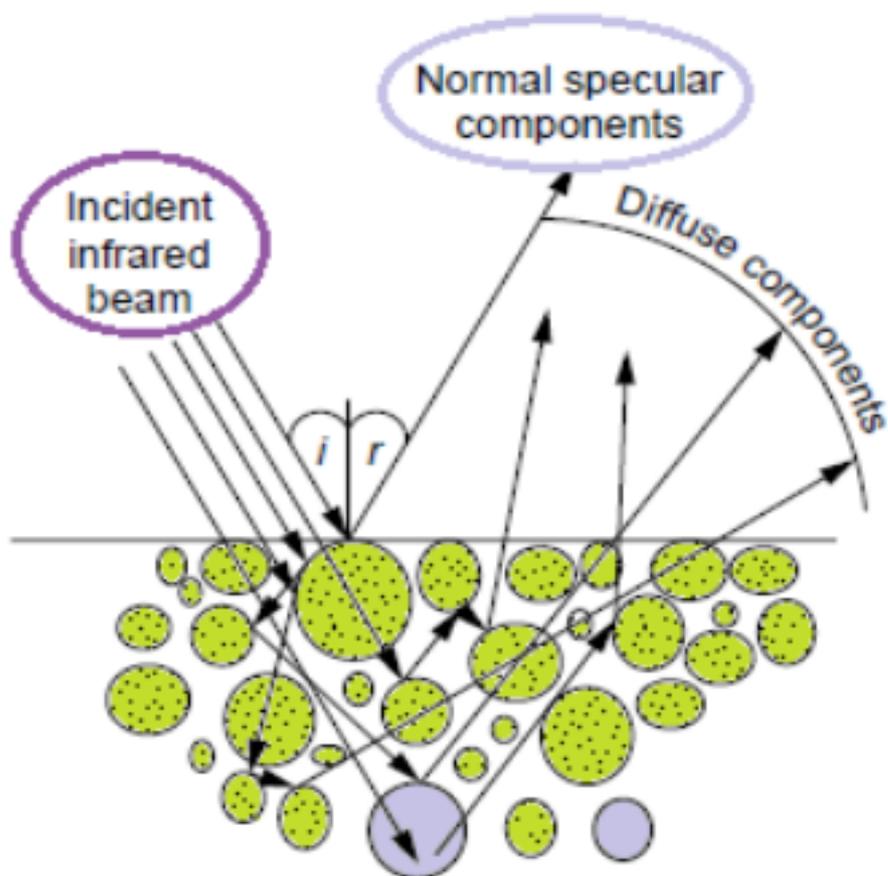
I dati ottenuti dall'analisi gas cromatografica dei gas dopo reazione insieme all'acqua condensata, permettono di calcolare la conversione ( $\chi$ ), la selettività (S), la resa ( $\gamma$ ) ed il bilancio di massa al carbonio ( $C_{OUT/IN}$ ) utilizzando le seguenti formule:

<b>Conversione del CO</b>
$X_{CO} = \frac{[CO]^{IN} - [CO]^{OUT}}{[CO]^{IN}} 100 = 1 - \frac{[CO]^{OUT}}{[CO]^{IN}} 100$ $= \left( 1 - \frac{\%CO^{OUT} F_{DG}^{OUT}}{\%CO^{IN} F_{DG}^{IN}} \right) 100$
<b>Conversione di H<sub>2</sub>O</b>
$X_{H_2O} = \frac{[H_2O]^{IN} - [H_2O]^{OUT}}{[H_2O]^{IN}} 100 = 1 - \frac{[H_2O]^{OUT}}{[H_2O]^{IN}} 100$ $= \left( 1 - \frac{V_{H_2O}^{OUT} 1,006}{F_{H_2O}^{IN} t_{FLUSSO}} \right) 100$
<b>Selettività</b>
$S_j = \frac{[j]}{[CO]^{IN} - [CO]^{OUT}} 100 = \frac{[j]^{OUT} - [j]^{IN}}{[CO]^{IN} - [CO]^{OUT}} 100$ $= \left( \frac{\%j^{OUT} F_{DG}^{OUT} - \%j^{IN} F_{DG}^{IN}}{\%CO^{IN} F_{DG}^{IN} - \%CO^{OUT} F_{DG}^{OUT}} \right) 100$
<i>dove j = CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub></i>
<b>Resa in H<sub>2</sub></b>
$Y_{H_2} = \frac{[H_2]}{[CO]^{IN}} 100 = \frac{[H_2]^{OUT} - [H_2]^{IN}}{[CO]^{IN}} 100$ $= \left( \frac{\%H_2^{OUT} F_{DG}^{OUT} - \%H_2^{IN} F_{DG}^{IN}}{\%CO^{IN} F_{DG}^{IN}} \right) 100$
$Y_{H_2} = \frac{[H_2]}{[CO]^{IN}} 100 = \frac{[H_2]}{[CO]^{IN} - [CO]^{OUT}} \frac{[CO]^{IN} - [CO]^{OUT}}{[CO]^{IN}} 100 = \frac{X_{CO} S_{H_2}}{100}$

<b>Bilancio al C</b>	
$\%C_{OUT/IN} = \frac{[CO]^{OUT} + [CH_4]^{OUT} + [CO_2]^{OUT}}{[CO]^{IN} + [CH_4]^{IN} + [CO_2]^{IN}} 100$ $= \left( \frac{\%CO^{OUT} + \%CH_4^{OUT} + \%CO_2^{OUT} \frac{F_{DG}^{OUT}}{F_{DG}^{IN}}}{\%CO^{IN} + \%CH_4^{IN} + \%CO_2^{IN}} \right) 100$	
<b>Nomenclatura</b>	
$\%CO^{IN}$ = percentuale di CO in ingresso	$\%CO^{OUT}$ = percentuale di CO in uscita
$\%CH_4^{IN}$ = percentuale di CH <sub>4</sub> in ingresso	$\%CH_4^{OUT}$ = percentuale di CH <sub>4</sub> in uscita
$\%CO_2^{IN}$ = percentuale di CO <sub>2</sub> in ingresso	$\%CO_2^{OUT}$ = percentuale di CO <sub>2</sub> in uscita
$\%H_2^{IN}$ = percentuale di H <sub>2</sub> in ingresso	$\%H_2^{OUT}$ = percentuale di H <sub>2</sub> in uscita
$F_{DG}^{IN}$ = flusso di Dry Gas	$F_{DG}^{OUT}$ = flusso di Dry Gas in uscita
$F_{H_2O}^{IN}$ = flusso di H <sub>2</sub> O in ingresso	$V_{H_2O}^{OUT}$ = volume di H <sub>2</sub> O in uscita
$t_{FLUSSO}$ = tempo del flusso	

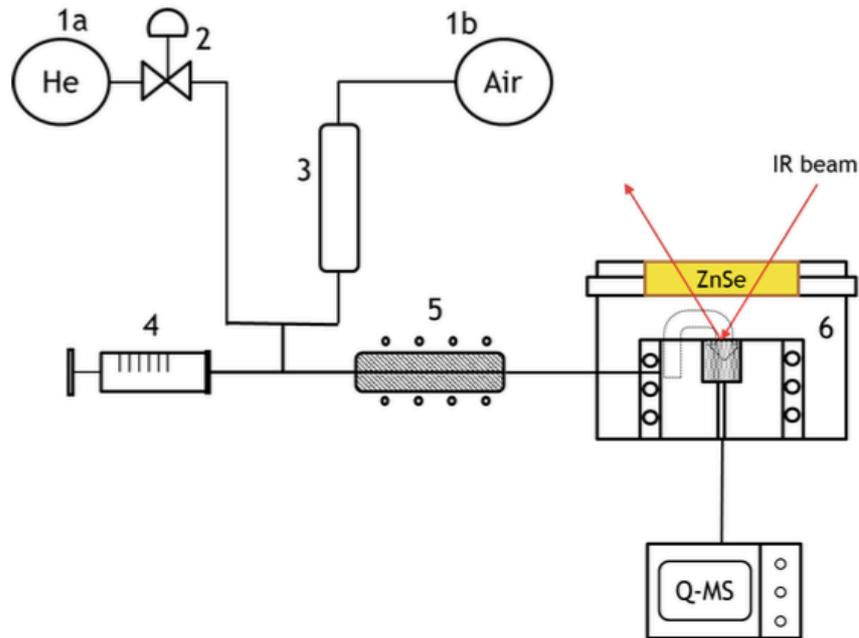
### 3.5 Spettroscopia in riflettanza diffusa nell'infrarosso (DRIFTS)

La spettroscopia in riflettanza diffusa nell'infrarosso (DRIFTS) permette l'analisi di campioni solidi sotto forma di polveri, rendendola particolarmente idonea per studi *in situ* di catalizzatori in atmosfera reattiva. La tecnica si basa sul fenomeno della riflessione diffusa delle radiazioni da parte di una superficie. Quando una radiazione infrarossa colpisce la superficie del campione può essere parzialmente riflessa (riflessione speculare) o penetrare per una profondità corrispondente alla lunghezza d'onda dando origine a una radiazione diffusa in tutte le direzioni. La radiazione che lascia la superficie, che è stata parzialmente assorbita durante le molteplici dispersioni, fornisce informazioni sul materiale analizzato (Fig.3.12) [24]



**Fig.3.12** Rappresentazione schematica della diffusione di una radiazione da parte di una superficie [22]

Nella DRIFTS non vi è alcuna relazione lineare tra l'intensità della radiazione riflessa e la concentrazione delle specie, non consentendo una diretta analisi quantitativa; l'analisi quantitativa dei gas in uscita dalla cella DRIFTS possono essere effettuate per gascromatografia o per spettrometria di massa. Gli spettri DRIFTS sono stati registrati con un sistema Bruker Vertex 70 dotato di attacco per cella Pike DiffusIR e rilevatore MCT (HgCdTe) raffreddato a 77 K con N<sub>2</sub> liquido, collegato ad un analizzatore di massa a quadrupolo EcoSys-P di European Spectrometry Systems. (Fig.3.13)



**Fig.3.13** Schema del sistema Bruker Vertex 70 collegato all'analizzatore di massa a quadrupolo EcoSys-P di European Spectrometry Systems

Il campione è stato inizialmente ridotto in polvere poi pre-trattato a 120°C (10°C/min) in He e poi ridotto a 350°C (1°C/min) in H<sub>2</sub>.

Gli esperimenti in situ sono stati condotti nelle seguenti condizioni:

- 1) pretrattamento in H<sub>2</sub> (6 ml/min) /He (2 ml/min), 10°C/min fino a 200°C
- 2) registrazione dello spettro IR del catalizzatore a tutte le temperature
- 3) assorbimento di CO a 50°C (8 ml/min) per 10 min, CO 10% v/v in He
- 4) flusso di 8 ml/min He per 30 min (sempre a 50°C)
- 5) registrazione di uno spettro ogni 50°C fino a 350°C per i catalizzatori HTS e MTS per seguire il desorbimento.
- 6) registrazione delle seguenti masse: 1, 4, 2, 18, 16, 28, 44, 29, 46, 45, 17, 59, 31, 15.

### 3.6 Bibliografia

- [1] F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, *Catal. Today* **11** (1991) 173.
- [2] J.I. Di Cosimo, V.K. Diez, M. Xu, E. Iglesia, C.R. Apesteguia, *J. Catal.* **178** (1998) 499.
- [3] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, J. Primo, *J. Catal.* **151** (1995) 60.
- [4] K. Takehira, *Catal. Surv. Jpn* **6** (2003) 19.
- [5] F. Basile, G. Fornasari, A. Vaccari, in “*Encyclopedia of Surface and Colloid Science*”, (A. Hubbard, Ed.), Dekker, N.Y., (2002) 909.
- [6] F. Basile, A. Vaccari, in; *Layer Double Hydroxides – Present and Future* (V. Rives, Ed.), Nova Publisher, New York (2001) 285.
- [7] L. Basini, G. Fornasari, F. Trifirò, A. Vaccari, *Eur. Pat.* EP 725,038 B1 (1996) assegnato a SNAMPROGETTI.
- [8] G. Brenna, A. Vaccari, F. Basile, G. Fornasari, R. Faure, D. Gary, *Eur. Pat. Appl.* EP 11306604.7 (2011) assegnato a Air Liquide.
- [9] Q. Xu, D. Huang, W. Chen, J. Lee, H. Wang, R. Yuan, *Scripta Materialia* **50** (2004) 165-170.
- [10] M. M. Patil, V. V. Deshpande, V. Ravi, “Synthesis of nanocrystalline Sn<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.8</sub>TiO<sub>4</sub> by the citrate gel method”, *Ceramics International* **32** (2006) 345-347.
- [11] H.P. Klug, L.E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures*, Wiley, New York (USA), 1974.
- [12] *Powder Diffraction File, Inorganic Phases*, International Centre for Diffraction Data, Swarthmore PA (USA), 1991.
- [13] J.S. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption Surface Area and Porosity*, Academic Press, New York, 1982.
- [14] T.J. Osinga, B.G. Linsen, W.P. van Beek, *J. Catal.* **7** (1967) 277.
- [15] B. Dvořák, J. Pašek, *J. Catal.* **18** (1970) 108.

- [16] J.J.F. Scholten, J.A. Konvalinka, *Trans. Farad. Soc.* **65** (1969) 2465.
- [17] J.W. Evans, N.W. Cant, D.L. Trimm, M.S. Wainwright, *Appl. Catal.* **6** (1983) 355.
- [18] K. Narita, N. Takezawa, H. Kobayashi, I. Toyoshima, *React. Kinet. Catal. Lett.* **19** (1982) 91.
- [19] G. Sengupta, D.K. Gupta, M.L. Kundu, S.P. Sen, *J. Catal.* **67** (1981) 223.
- [20] G.C. Chinchin, C.M. Hay, H.D. Vandervell, K.C. Waugh, *J. Catal.* **103** (1987) 79.
- [21] D. Sanfilippo, *Catal. Today* **34** (1997) 259.
- [22] Douglas A. Skoog, F James Holler and Stanley R. Crouch, *Principles of Instrumental analysis*, EdiSES, IV Ed. (2007) 894
- [23] M. von Heimendahl, *Electron Microscopy of Materials*, Academic Press, New York, (1980).
- [24] T. Armaroli, T. Bécue and S. Gautier, *Oil & Gas Science and Technology*, vol. 59, no. 2, pp. 215-237, 2004.

## 4 Risultati e discussione

Questo lavoro si pone l'obiettivo di valorizzare la miscela di gas ottenuta per Steam Reforming (SR) del *clean biogas* al fine di massimizzare la produttività in idrogeno mediante la reazione di Water Gas Shift (WGS). Considerando che i processi di WGS vengono generalmente utilizzati per trattare miscele di gas provenienti da impianti di SR del gas naturale, è opportuno confrontare la composizione delle differenti miscele e valutarne le conversioni teoriche di equilibrio in funzione della temperatura e del rapporto Steam/Dry Gas (S/DG).

La composizione tipica della corrente in uscita da un impianto di SR del gas naturale, riferita al gas secco, è: 16,8% CO, 4,1% CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, 75,0% H<sub>2</sub> v/v. Questa corrente viene processata direttamente nella sezione di WGS mediante l'aggiunta di una opportuna quantità di vapore, separando a fine processo la CO<sub>2</sub> e il CH<sub>4</sub> non reagiti. Se si vuole massimizzare la produttività in idrogeno si opera generalmente con due sezioni di WGS, una ad alta temperatura (HTS) seguita da una a bassa temperatura (LTS), ma è possibile utilizzare anche con un solo reattore che opera a media temperatura (MTS). In condizioni standard si utilizza un rapporto S/DG che è compreso tra 0,29 e 0,55 in modo da ottenere, in funzione della temperatura, le conversioni di equilibrio riportate in Tabella 4.1. Come è deducibile dalla termodinamica della reazione le conversioni di equilibrio diminuiscono all'aumentare della temperatura, mentre aumentano all'aumentare del rapporto S/DG.

**Tabella 4.1** Conversioni di equilibrio nello SR del gas naturale

HTS					
OUTLET CONCENTRATIONS					
S/DG			350°C	400°C	450°C
0,29	H2		77,8	77,4	77,1
	CO		3,8	5,4	7,0
	CO2		14,7	13,5	12,2
	CH4		3,6	3,7	3,8
	H2/CO		20,5	14,3	11,0
0,55	H2		78,2	78,0	77,7
	CO		1,8	2,8	4,0
	CO2		16,4	15,6	14,6
	CH4		3,6	3,6	3,7
	H2/CO		43,4	27,7	19,3

MTS					
OUTLET CONCENTRATIONS					
S/DG			250°C	300°C	350°C
0,29	H2		78,3	78,1	77,8
	CO		1,3	2,4	3,8
	CO2		16,8	15,9	14,7
	CH4		3,6	3,6	3,6
	H2/CO		60,2	32,5	20,5
0,55	H2		78,5	78,4	78,2
	CO		0,5	1,0	1,8
	CO2		17,5	17,1	16,4
	CH4		3,5	3,5	3,6
	H2/CO		157,0	78,4	43,4

Considerando, invece, una corrente uscente da un impianto di SR del clean biogas (composizione riferita al gas secco: 28,7% CO; 0,6 % CH<sub>4</sub>; 11,7% CO<sub>2</sub> e 59,0% H<sub>2</sub> v/v), si può osservare come la sua composizione sia notevolmente differente rispetto a quella discussa in precedenza, con concentrazioni del CO e della CO<sub>2</sub> di diversi punti percentuali superiori, che influiscono sulle conversioni di equilibrio. La miscela di gas uscenti dalla sezione di SR del *clean biogas* contiene, oltre ai componenti sopraccitati, una quantità di vapore tale da ottenere un rapporto S/DR=0,29. Alimentando ad una sezione di WGS una corrente con questa composizione si otterrebbero, al variare della temperatura, le conversioni di

equilibrio riportate in Tabella 4.2 in funzione del rapporto S/DG. In questo caso le conversioni massime raggiungibili sono più basse rispetto a quelle ottenute alimentando una miscela di gas ottenuta nello SR del gas naturale.

**Tabella.4.2** Conversioni di equilibrio nello SR del *clean-biogas*

HTS				
OUTLET CONCENTRATIONS				
S/DG		350°C	400°C	450°C
0,29	H <sub>2</sub>	64,2	63,4	62,6
	CO	9,3	11,7	14,2
	CO <sub>2</sub>	25,9	24,3	22,6
	CH <sub>4</sub>	0,5	0,5	0,6
	H <sub>2</sub> /CO	6,9	5,4	4,4
0,55	H <sub>2</sub>	66	65,3	64,6
	CO	3,9	5,9	8,0
	CO <sub>2</sub>	29,6	28,3	26,8
	CH <sub>4</sub>	0,5	0,5	0,5
	H <sub>2</sub> /CO	16,9	11,1	8,1

MTS				
OUTLET CONCENTRATIONS				
S/DG		250°C	300°C	350°C
0,29	H <sub>2</sub>	65,6	66	65,3
	CO	5,1	6,6	8,9
	CO <sub>2</sub>	28,8	26,8	25,3
	CH <sub>4</sub>	0,5	0,5	0,5
	H <sub>2</sub> /CO	12,9	10,0	7,3
0,55	H <sub>2</sub>	66,9	67,4	66,9
	CO	1,2	2,2	3,8
	CO <sub>2</sub>	31,4	29,9	28,8
	CH <sub>4</sub>	0,5	0,5	0,5
	H <sub>2</sub> /CO	55,8	30,6	17,6

Dall'analisi di questi dati preliminari è possibile ipotizzare due strategie per massimizzare la resa in idrogeno: operare ad alta temperatura ottimizzando il rapporto S/DG oppure utilizzare un processo che operi a media temperatura. La fattibilità del processo a livello industriale non può prescindere da una valutazione del bilancio di energia, che a parità di funzionalità catalitica, può essere l'elemento discriminante fra i due processi. Tuttavia, le considerazioni energetiche non sono

oggetto di questo lavoro di tesi, che invece è focalizzato sulla valutazione dei due processi da un punto di vista prettamente catalitico ed alla comprensione dei meccanismi che regolano la reattività dei differenti sistemi proposti.

Questo lavoro è strettamente connesso agli studi eseguiti precedentemente dal

gruppo di ricerca, nei quali erano stati messi a punto dei sistemi catalitici a base di Zn/Al/Cu/O con differenti dopanti sia per il processo HTS [1-3] sia per quello MTS [4-5]. Tuttavia, in questi lavori non erano stati studiati gli effetti della composizione del gas in ingresso e non era ancora stato del tutto chiarito il ruolo dei differenti promotori in termini di miglioramento dell'attività e della stabilità. Quindi, oltre alla determinazione delle migliori condizioni di reazione volte a massimizzare la resa in idrogeno a partire da miscele ottenute da SR di clean biogas, in questo lavoro di tesi è stato affrontato il ruolo dei promotori nel meccanismo di azione di questi catalizzatori.

Al fine di consentire una lettura più agevole, i processi di HTS ed MTS verranno trattati in due sezioni distinte.

#### **4.1.1 Catalizzatori per HTS**

Come riportato nel precedente paragrafo, i catalizzatori sono il frutto di lavori di tesi precedenti, quindi, per meglio comprenderne le caratteristiche e per riportare i dati che saranno utilizzati per discuterne il meccanismo di azione, di seguito vengono riassunti i principali risultati ottenuti. I catalizzatori messi a punto per la reazione di HTS erano sistemi ternari Zn/Al/Cu (ZAC) drogati o meno con un modesto contenuto di Ga, sintetizzati partendo da precursori di tipo idrotalcite (Ht) con un contenuto di Cu pari al 4% in peso, un rapporto molare  $M^{2+}/M^{3+} = 1$ , un rapporto molare  $Al/Ga = 0$  o  $50$ . L'elenco dei campioni preparati e le loro caratteristiche chimico fisiche principali sono riportati in Tabella 4.3.

**Tabella 4.3.** Catalizzatori e loro principali caratteristiche chimico-fisiche

Catalizzatore	Ga/Cu	Al/Ga	Area supef. Calcinato	Area supef. Esausto	Dimensioni particelle Cu Calcinato	Dimensioni particelle Cu Esausto
ZAC041c	0	0	72	52	24	29
ZAC041cGa200	0,06	200	79	48	3	4
ZAC041cGa50	0,23	50	87	53	5	4
ZAC041cGa28	0,41	28	70	56	6	4
ZAC041cGa14	0,78	14	56	46	2	4
ZAC041cGa11	0,98	11	55	47	9	12

I diversi campioni erano stati studiati variando le condizioni operative riportate in Tabella 4.4. Sono stati valutati gli effetti della temperatura, del tempo di contatto e del rapporto S/DG, alimentando una miscela di reazione con una composizione analoga a quella in uscita da un impianto di SR del gas naturale (16,8% CO, 4,1%CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, 75% H<sub>2</sub> v/v).

**Tabella 4.4** Condizioni operative nelle prove di attività catalitica nell'HTS

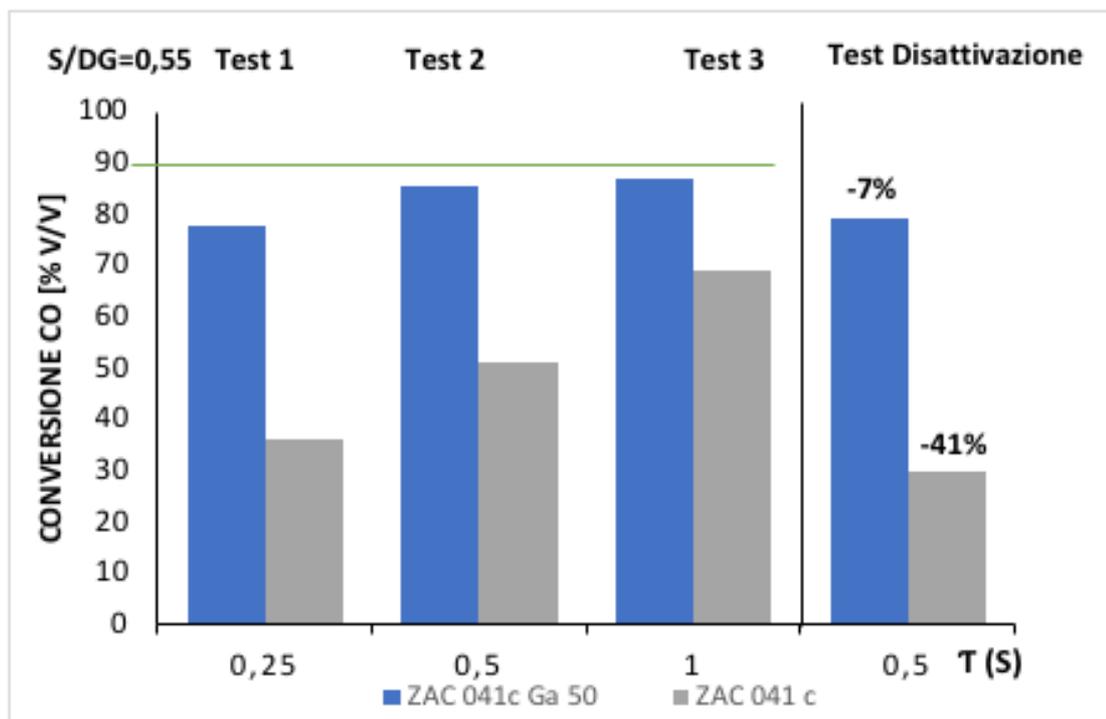
Test	T(°C)	t(s)	S/DG
1	350	0,25	0,55
2	350	0,5	0,55
3	350	1	0,55
4	400	0,5	0,55
5	400	1	0,55
6	450	0,5	0,55
7	450	1	0,55
Disattivazione	350	0,5	0,55

L'obiettivo di questa serie di prove era di valutare le prestazioni dei catalizzatori in funzione dei parametri di reazione, soprattutto in condizioni maggiormente stressanti rispetto a quelle utilizzate industrialmente, al fine di esaltarne le differenze ed avere una stima attendibile della loro stabilità. Infatti, l'ultima prova della serie riproduceva le condizioni della prova per valutare la disattivazione del campione in termini di diminuzione della conversione del CO. In questa sezione, a titolo riassuntivo, vengono riportati i risultati delle prove per

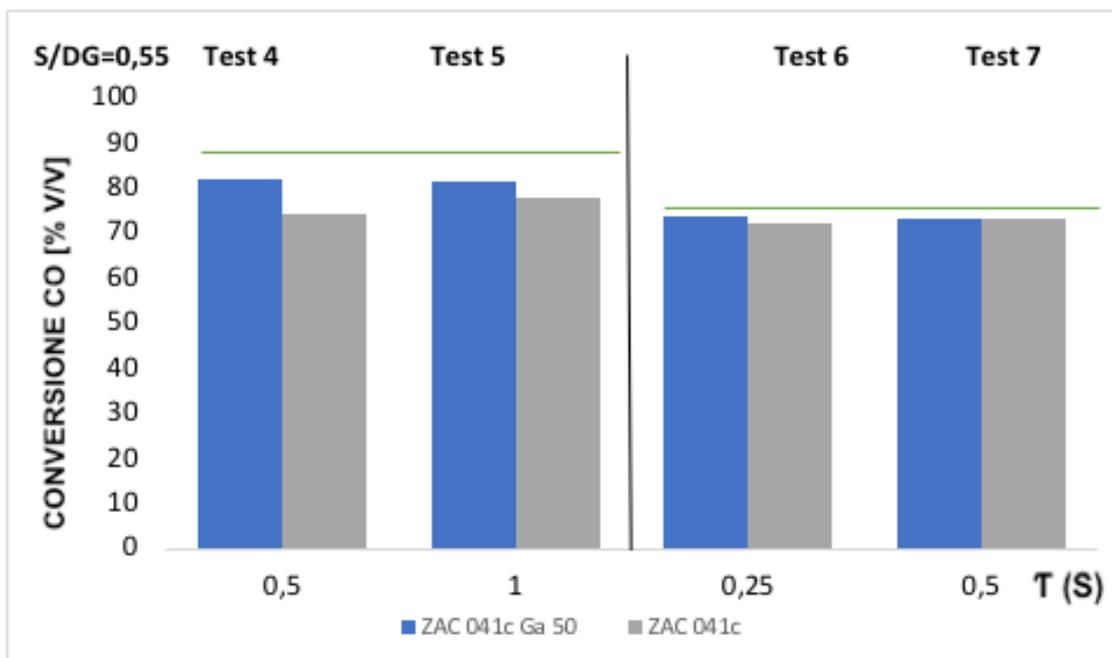
soli due campioni della serie:

- i) ZAC041c (catalizzatore privo di promotori utilizzato come riferimento);
- ii) ZAC041cGa50 (catalizzatore con un rapporto Al/Ga = 50, che aveva evidenziato le migliori prestazioni).

I valori di conversione del CO riportati in Fig.4.1 e 4.2 mostrano come ad elevata temperatura (400 e 450°C) i due campioni abbiano un'attività pressoché identica, raggiungendo entrambi il valore di conversione all'equilibrio (Fig. 4.2). A temperatura inferiore (350 °C) il campione promosso con Ga mostra un'attività marcatamente più superiore a quella del campione di riferimento, sfiorando la conversione di equilibrio anche per bassi valori del rapporto S/DG (Fig. 4.1).



**Fig.4.1** Conversione percentuale del CO nelle prove effettuate a 350°C con i catalizzatori ZAC con Al/Ga = 0 o 50.



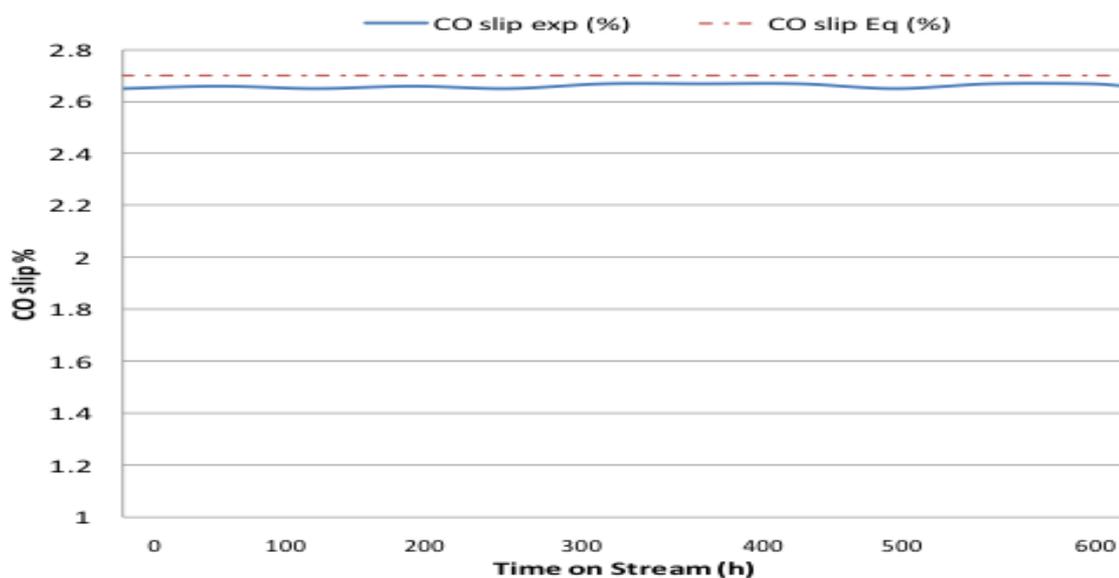
**Fig.4.2** Conversione percentuale del CO nei catalizzatori ZAC con Al/Ga = 0 o 50. (Prove 4 e 5 effettuate a 400 °C; prove 6 e 7 effettuate a 450°C).

Di particolare interesse è il risultato della prova di disattivazione che mostra come il campione non promosso evidenzia una diminuzione della conversione del CO del 41%, mentre quello che contiene una piccola quantità di gallio presenta una disattivazione di soli 7 punti percentuali. E' evidente come l'aggiunta di una modesta quantità di Ga influenzi notevolmente le prestazioni non solo dal punto di vista dell'attività, ma in maniera molto incisiva della stabilità. Il ruolo del Ga sarà oggetto di approfondimento nel prossimo paragrafo.

I sistemi ternari ZAC promossi con Ga sono stati oggetto di brevetto in collaborazione con l'Air Liquide [1], che ha ulteriormente provato la stabilità del campione ZAC041cGa50 in un impianto pilota, per due valori di S/DG (0,55 e 0,35) ed utilizzando le condizioni riportate in Tabelle 4.5

**Tabella 4.5** Condizioni operative nelle prove HTS a lunga durata

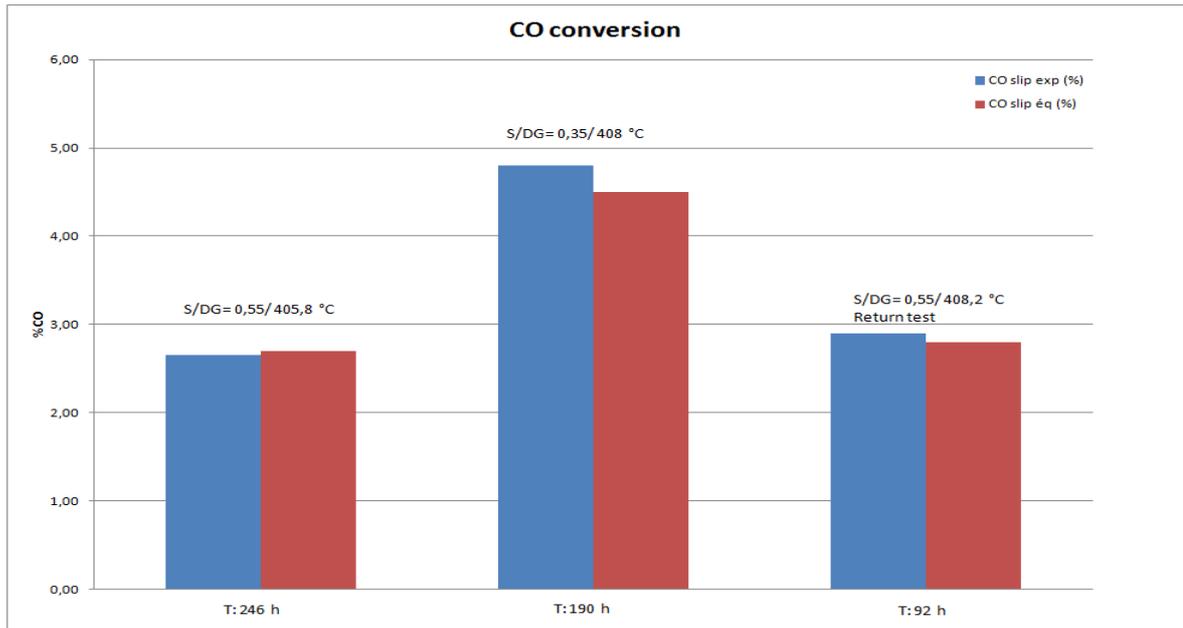
Test	T(°C)	t(s)	S/DG	Durata Test (h)
1	400	3	0,55	246
2	400	3	0,35	190
Disattivazione	400	3	0,55	92



**Fig.4.3** Conversione percentuale del CO in funzione del time-on-stream

Il catalizzatore, oltre ad avere una notevole attività catalitica vicina all'equilibrio (Fig.4.3), si mantiene stabile nelle 518 ore di prove, nelle quali non

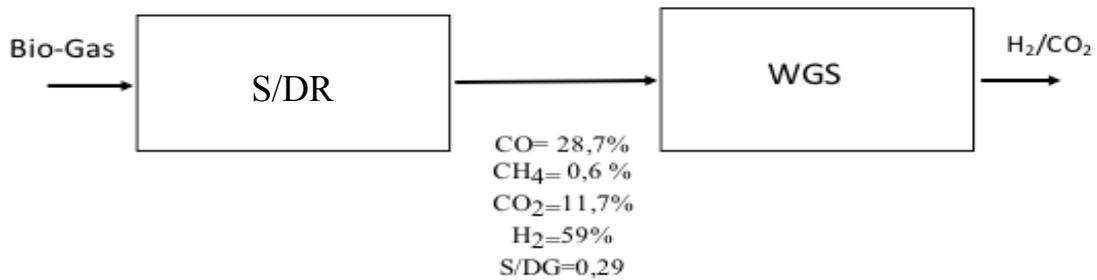
si rilevavano sottoprodotti nella fase gas. La stabilità era confermata dalla prova finale nelle stesse condizioni di quella iniziale (return test), dopo aver operato in condizioni drastiche ( $S/DG = 0,35$  per 190 h) (Fig. 4.4).



**Fig.4.4** Conversione percentuale del CO in funzione del rapporto S/DG

#### 4.1.2. Studio dei catalizzatori HTS in Water Gas Shift da clean-biogas

Alla luce dei risultati del paragrafo precedente e dell'obiettivo del presente lavoro di tesi, i due campioni ZAC041c e ZAC041cGa50 sono stati provati nell'HTS utilizzando la miscela di gas ottenuta nello steam reforming/dry reforming (SR/DR) del clean biogas (28,7% CO; 0,6 % CH<sub>4</sub>; 11,70% CO<sub>2</sub> e 59% H<sub>2</sub> v/v; S/DG=0,29). (Fig.4.5)



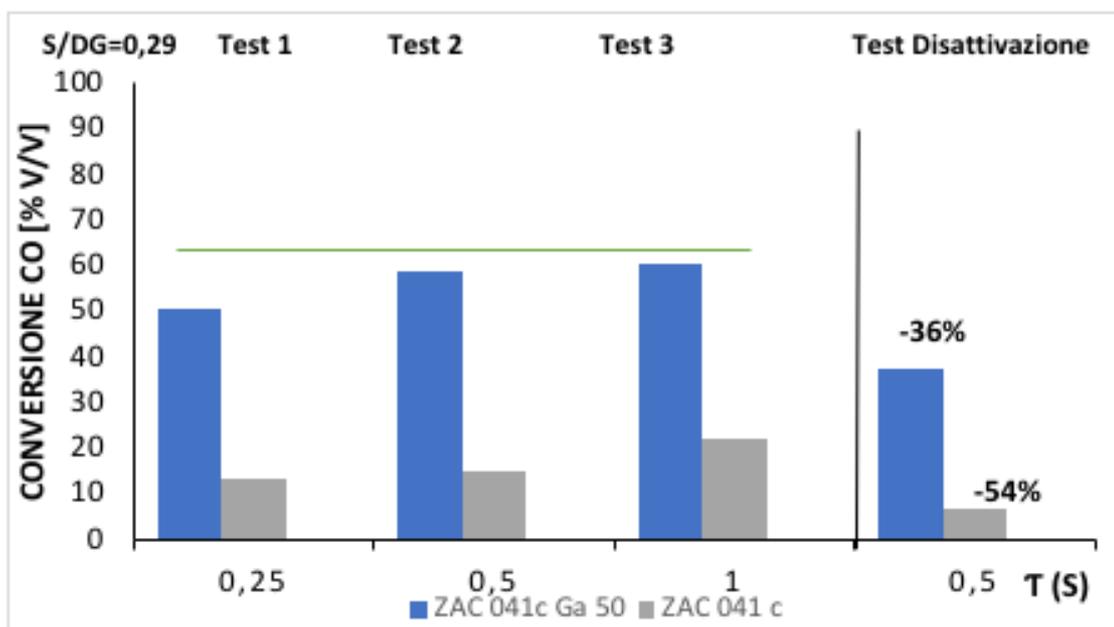
**Fig.4.5** Schema a blocchi dei processi di SR/DR e WGS

Sono stati quindi eseguite le prove catalitiche con lo stesso protocollo seguito in precedenza, tranne che in questo caso non è stato variato il rapporto S/DG (Tab.4.6). Per valutare la disattivazione dei catalizzatori è stato ripetuto alla fine della serie la prova 2.

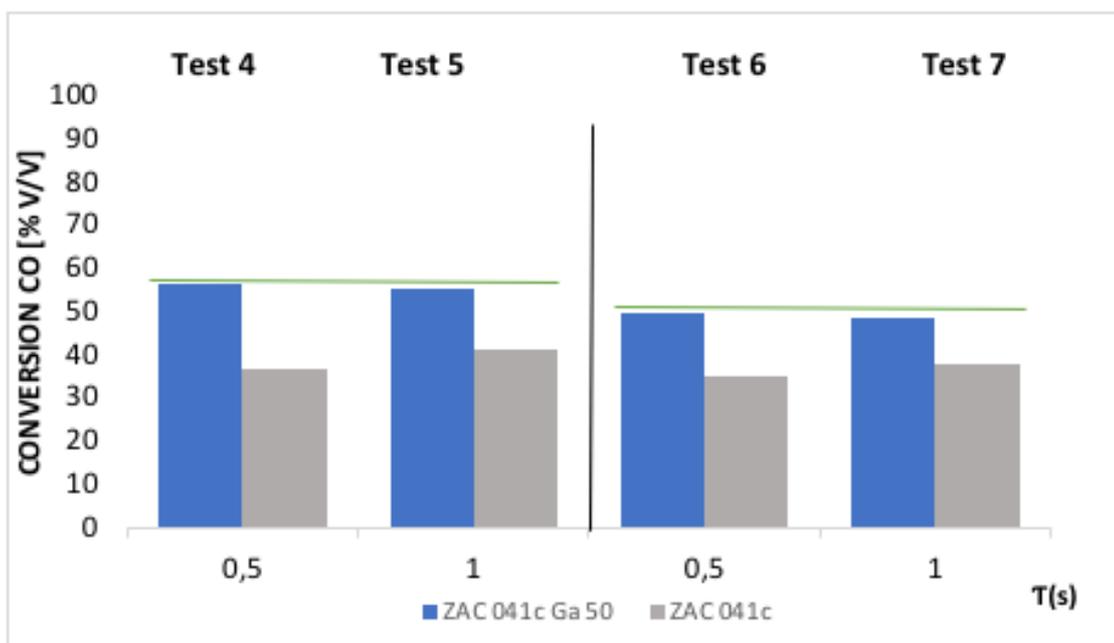
**Tabella 4.6** Condizioni operative nelle prove di attività catalitica.

Test	T(°C)	t(s)	S/DG
1	350	0,25	0,29
2	350	0,5	0,29
3	350	1	0,29
4	400	0,5	0,29
5	400	1	0,29
6	450	0,5	0,29
7	450	1	0,29
Disattivazione	350	0,5	0,29

Alimentando questa miscela le condizioni di reazione sono più drastiche rispetto a quelle con un'alimentazione tipica dello SR del gas naturale, esaltand le differenze di attività fra i due catalizzatori (Fig. 4.6 e 4.7). Mentre il campione contenente Ga mantiene prestazioni molto simili a quelle illustrate in precedenza, raggiungendo la conversione all'equilibrio in quasi tutti le prove, il campione non promosso evidenzia una disattivazione importante anche ad elevati valori della temperatura e del tempo di contatto. Inoltre, la prova di disattivazione in funzione del tempo di reazione mostra come il campione non promosso si disattivi del 54%, mentre quello contenente Ga pur disattivandosi in maniera più marcata rispetto al caso precedente, conserva comunque un buon livello di attività. La maggiore quantità di CO e il minor contenuto di acqua nella miscela di reazione influiscono notevolmente sull'evoluzione strutturale di questi sistemi: il CO che partecipa attivamente alla reazione è un riducente che favorisce, ad alte concentrazioni alla riduzione spinta della fase attiva, a questo si somma la scarsità di vapore che ad elevate temperature oltre a partecipare alla reazione di WGS contribuisce a tenere parzialmente ossidata la fase attiva. (Fig.4.6 e 4.7)

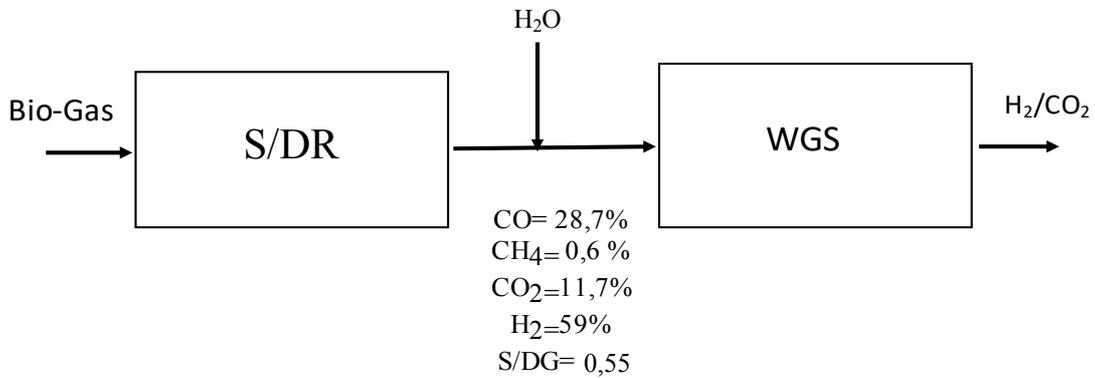


**Fig.4.6** Conversione percentuale del CO a 350 °C e con S/DG= 0.29 per i catalizzatori ZAC con Al/Ga = 0 e 50, alimentando una miscela proveniente dallo SR/DR del clean biogas



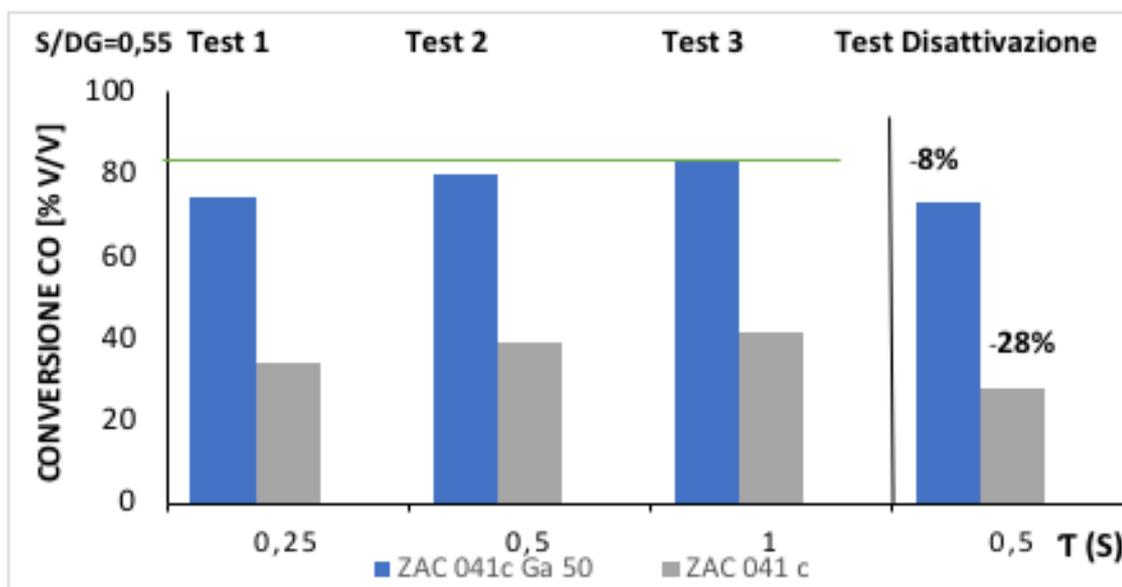
**Fig.4.7** Conversione percentuale del CO a 400 (prove 4 e 5) e 450 °C (prove 6 e 7) e con S/DG = 0.29 per i catalizzatori ZAC con Al/Ga = 0 e 50, alimentando una miscela proveniente dallo SR/DR del clean biogas

Operando in queste condizioni, la percentuale di CO in uscita risulta essere troppo elevata a causa dei bassi valori di conversione raggiunti. Per ovviare a questo inconveniente è possibile aggiungere una maggiore quantità di vapore raggiungendo un rapporto S/DG pari a 0,55. (Fig.4.8)

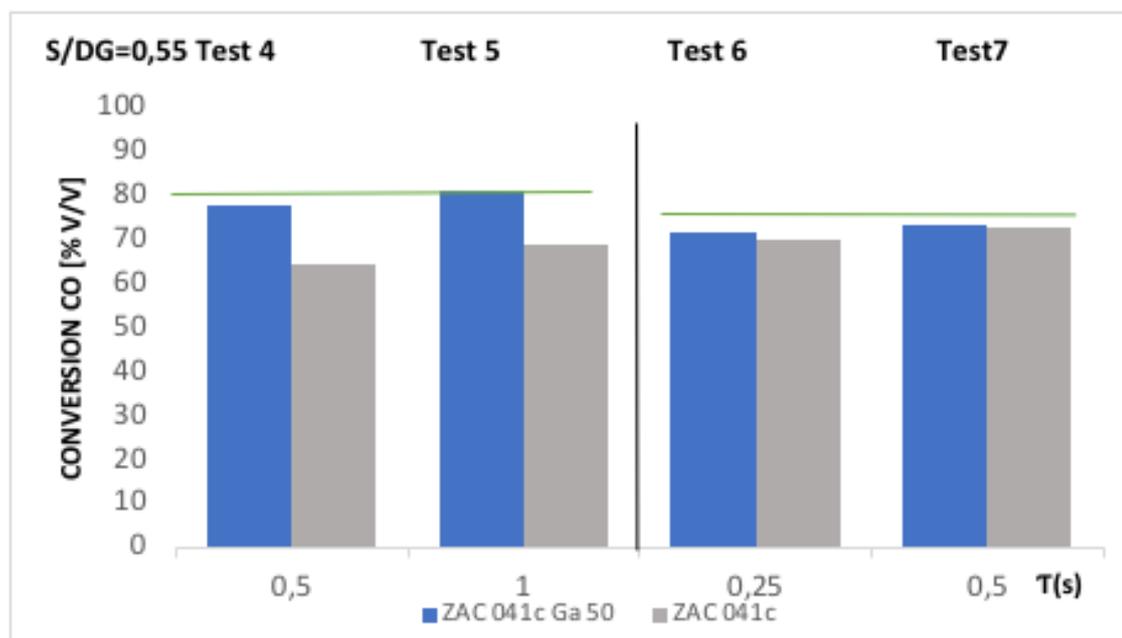


**Fig.4.8** Schema a blocchi dei processi di SR/DR e WGS con iniezione intermedia di vapore

In queste condizioni l'attività catalitica di entrambi i campioni migliora, infatti ad elevata temperatura anche il campione non promosso raggiunge valori di conversione del CO prossimi a quelli all'equilibrio (4.9 e 4.10). Come nel caso precedente a temperature inferiori la differenza fra i due catalizzatori resta marcata, confermando il ruolo fondamentale del Ga nella formulazione di questi campioni. Operando con un rapporto S/DG=0,55 le prestazioni del campione contenente Ga sono stabili, con una disattivazione al termine della serie di prove di soli 8 punti percentuali; decisamente più marcata è la disattivazione del campione non dopato che raggiunge il 30%.



**Fig.4.9** Conversione percentuale del CO a 350 °C e con S/DG= 0.55 per i catalizzatori ZAC con Al/Ga = 0 e 50, alimentando una miscela proveniente dallo SR/DR del clean biogas



**Fig.4.10** Conversione percentuale del CO a 400 (prove 4 e 5) e 450 °C (prove 6 e 7) e con S/DG = 0.55 per i catalizzatori ZAC con Al/Ga = 0 e 50, alimentando una miscela proveniente dallo SR/DR del clean biogas

Prima di affrontare lo studio del meccanismo di azione del Ga e di illustrare i risultati della caratterizzazione di questi campioni, si riportano alcune conclusioni preliminari. Le prove effettuate alimentando la miscela proveniente dallo SR/DR del clean biogas hanno evidenziato come i catalizzatori proposti, soprattutto quelli promossi con Ga, possano essere convenientemente impiegati. Il rapporto H<sub>2</sub>/CO dipende non solo dalla percentuale di CO in ingresso, ma anche dalla quantità di vapore introdotta. Nell'ipotesi di una possibile applicazione industriale, non è possibile pensare all'utilizzo di un solo reattore operante ad elevata temperatura per massimizzare la produttività in idrogeno ma, come del resto accade nella produzione di idrogeno da gas naturale, bisognerebbe pensare ad un processo che preveda una unità HTS seguita da una unità LTS.

Dall'analisi dei valori di disattivazione ottenuti utilizzando i due valori di S/DG, si nota come entrambi i campioni presentino una diminuzione di attività nel tempo, con un effetto nettamente più marcato per il campione non promosso, che dipende in maniera significativa dal rapporto S/DG. Le minori prestazioni catalitiche e la disattivazione più elevata possono essere imputate ad una evoluzione della fase attiva, ma anche ad una massiva formazione di carbone sulla superficie. La formazione di carbone dipende sia dalla quantità di CO che dalla quantità di acqua nell'alimentazione. Nell'alimentazione proveniente dallo SR/DR del clean biogas, rispetto a quelle provenienti dallo SR del gas naturale, la percentuale di CO è notevolmente più alta e quella di acqua più bassa.

**Tabella 4.7** Analisi termo-gravimetriche eseguite sui catalizzatori ZAC con Al/Ga = 0 o 50

Catalizzatori	Perdita peso (%) S/DG=0,29	Perdita peso (%) S/DG=0,55
ZAC041c	10,89	7,95
ZAC041cGa 50	4,36	4,05

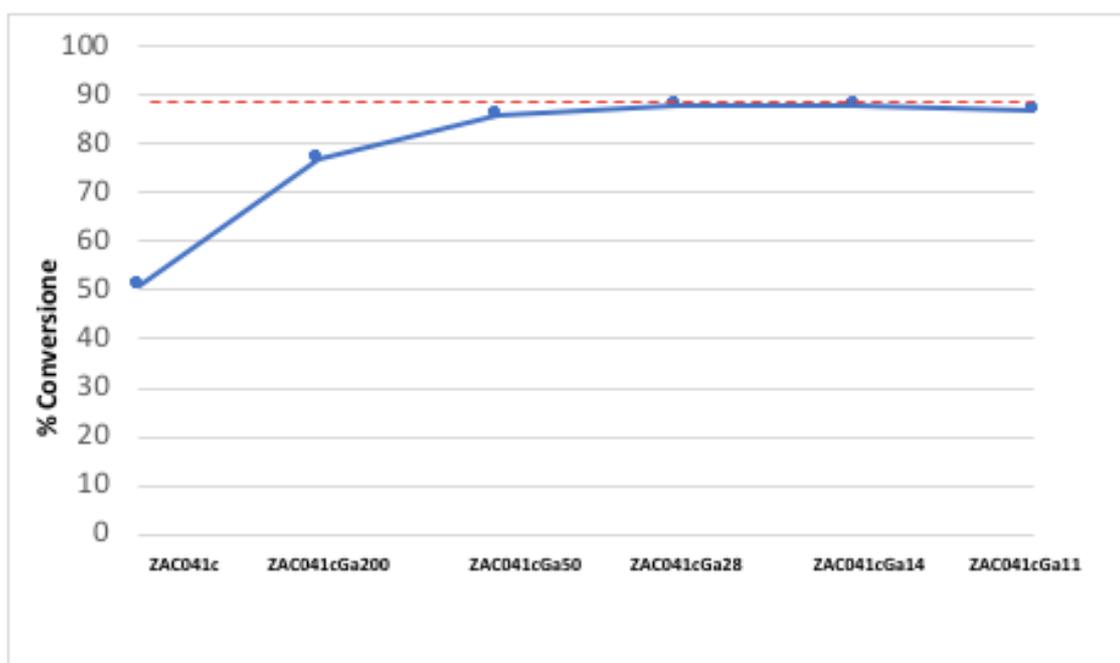
Al fine di verificare la possibile formazione di carbone sulla superficie sono state effettuate sui campioni esausti analisi termogravimetriche (TGA) e misure

spettroscopiche Raman. I risultati ottenuti (Tab 4.7) mostrano come la formazione di carbone sul catalizzatore contenente Ga sia minore rispetto a quella sul

catalizzatore di riferimento privo di Ga. Inoltre, per S/DG minori, la quantità di carbone dovrebbe essere più elevata, invece, per il catalizzatore contenente Ga, rimane praticamente costante, evidenziando come l'aggiunta di Ga influisca non solo sull'attività e la stabilità della fase attiva, ma anche sulla formazione dei sottoprodotti.

#### 4.1.3 Studio del ruolo promotore del Ga

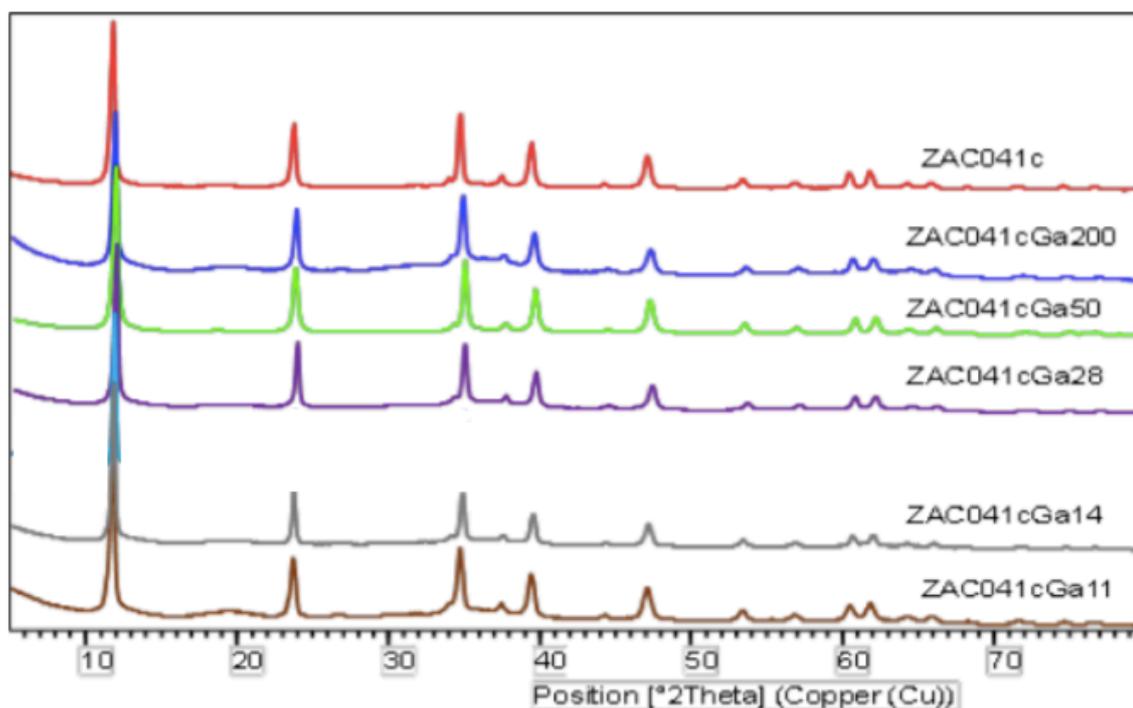
Alla luce dei risultati ottenuti nelle prove catalitiche appare chiaro come il Ga rivesta un ruolo fondamentale nella formulazione di questi catalizzatori, conferendo una maggiore attività e resistenza alla disattivazione. La figura 4.11 riporta l'andamento della attività catalitica a 350°C in funzione della percentuale di Ga presente.



**Fig.4.11** Conversione percentuale del CO in funzione del contenuto di Ga (350°C; S/DG = 0,55; tempo di contatto = 0,5 sec).

Il catalizzatore privo di Ga (ZAC041c) ha una conversione del CO del 51% ed è sufficiente una minima aggiunta di promotore per aumentare sensibilmente la conversione del CO (ZAC041cGa200), raggiungendo valori di conversione del CO prossimi a quelli di equilibrio (86%) già per il catalizzatore ZAC041cGa50, con un rapporto Al/Ga = 50.

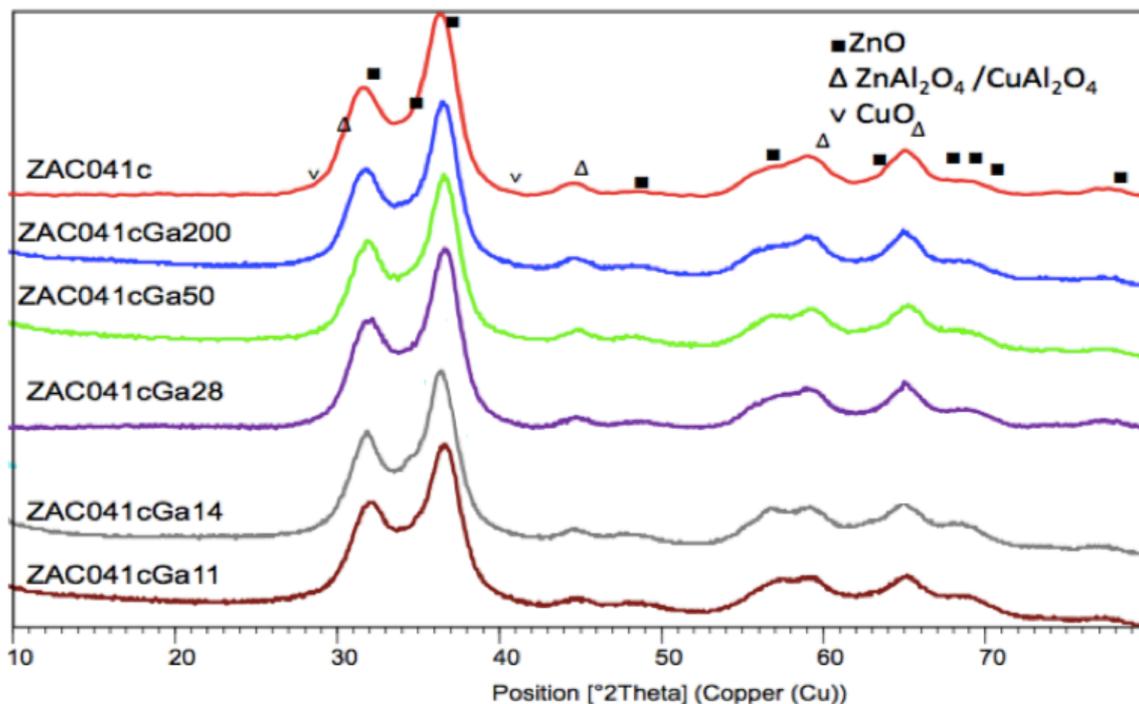
Per comprendere come il Ga influisca in maniera così marcata sulle prestazioni catalitiche dei campioni è opportuno analizzare dapprima le fasi cristalline presenti nei campioni freschi e la loro evoluzione dopo calcinazione e reazione. Tutti i campioni essiccati, indipendentemente dalla quantità di promotore introdotto, presentano pattern di diffrazione (Fig.4.12) tipici di composti tipo idrotalcite, permettendo di escludere la presenza di fasi cristalline secondarie.



**Fig.4.12** Diffratogrammi RX dei precursori essiccati

Dopo calcinazione, a 550°C per 6 h, (Fig.4.13) il precursore si decompone formando ZnO (presente in eccesso rispetto alla stechiometria dello spinello) e fasi tipo spinello ( $ZnAl_2O_4$  e/o  $CuAl_2O_4$  e/o  $CuGa_2O_4$ ) impossibili da discriminare avendo parametri di cella molto simili. La presenza di  $Ga_2O_3$  non si osserva anche nei campioni più ricchi in Ga (ad esempio ZAC041cGa11). Quest'ultimo dato

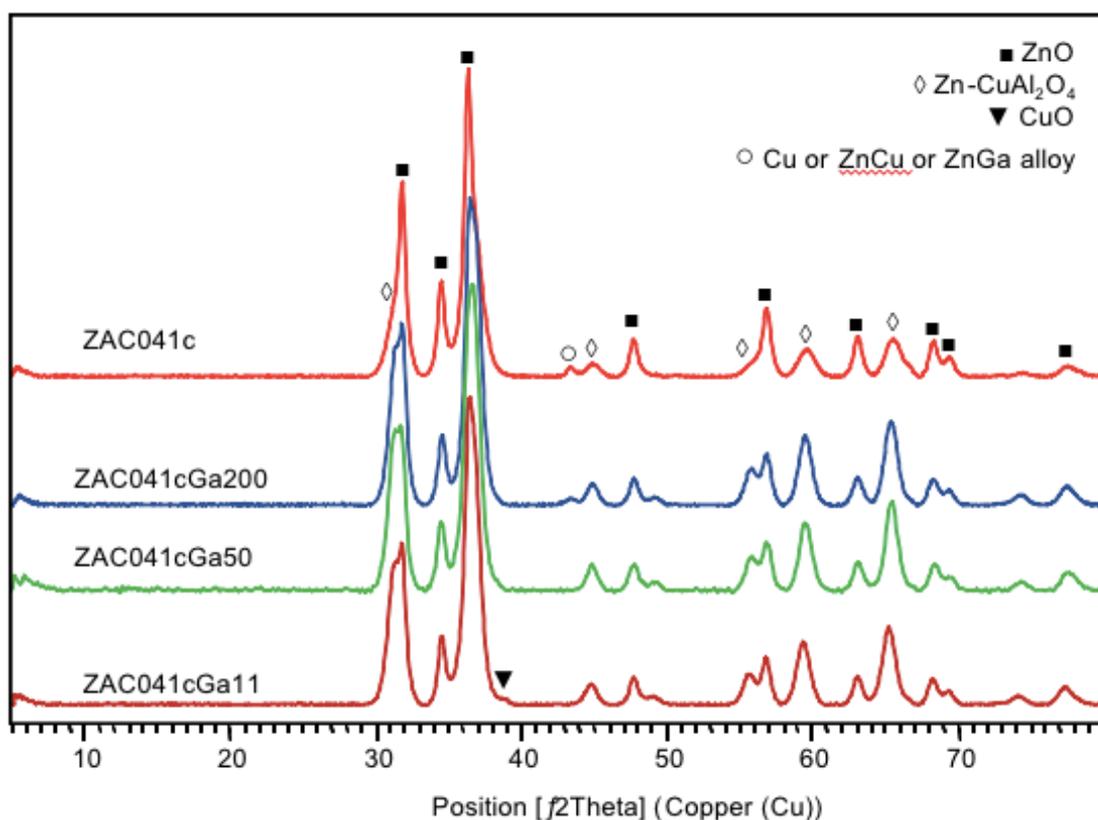
associato all'incremento di attività suggerisce che il Ga interagisca con il CuO formando una fase tipo spinello o sostituendo parte dell'alluminio nel  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ .



**Fig.4.13** Diffratogrammi RX dei campioni calcinati a 550°C

Di particolare rilevanza è l'evoluzione strutturale che i catalizzatori subiscono durante la reazione; anche se le fasi ossidate (ossidi o spinelli) sono stabili anche a temperature elevate in ambiente ossidante, lo stesso può non avvenire se questi campioni subiscono il trattamento termico in un ambiente riducente, come quello della miscela di reazione. I diffratogrammi dei campioni scaricati dopo reazione (Fig.14) confrontati con quelli dei campioni calcinati, mostrano che:

- i) tutti i campioni subiscono un'evoluzione strutturale con un aumento della cristallinità evidenziato dall'incremento di intensità dei riflessi e dal loro restringimento, in accordo con la diminuzione dei valori dell'area superficiale (Tabella 4.3);
- ii) solo il campione privo di Ga presenta i picchi relativi al CuO, mentre all'aumentare del suo contenuto aumenta la quantità di fasi tipo spinello rispetto allo ZnO.

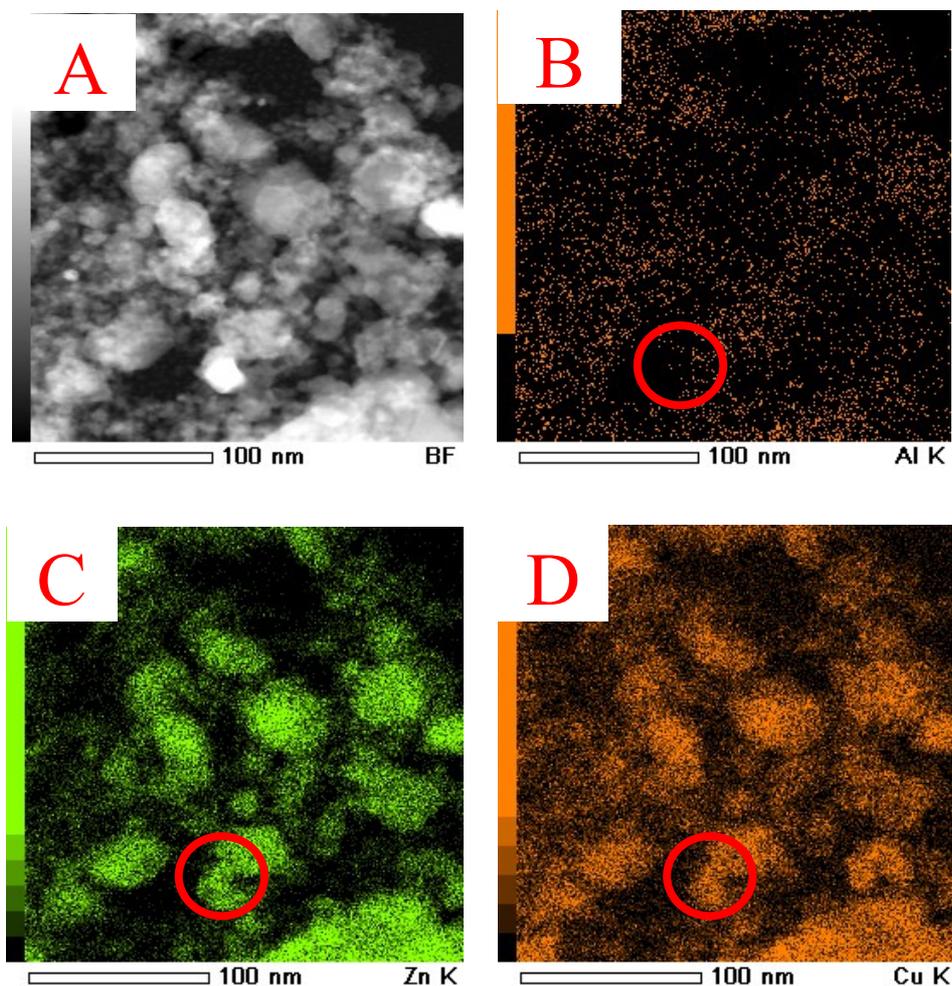


**Fig.4.14** Diffratogrammi RX dei campioni scaricati dopo reazione

Su queste basi, è possibile affermare che il ruolo del Ga sia da attribuire principalmente alla sua capacità di formare spinelli più stabili rispetto a quelli che si formano con l'alluminio. Pertanto, quando si aggiunge il Ga ad una formulazione a base di Zn, Al e Cu si dovrebbero formare, oltre allo  $ZnAl_2O_4$  che non partecipa in maniera diretta alla reazione, una miscela di due spinelli ( $CuAl_2O_4$  e  $CuGa_2O_4$ ) oppure lo spinello misto  $CuAl_{2-x}Ga_xO_4$ , con un comportamento catalitico differente rispetto allo spinello puro  $CuAl_2O_4$ . Infatti, spinelli più stabili dovrebbero decomporsi più difficilmente durante la reazione, favorendo la formazione di una minore quantità di rame metallico, ma con dimensioni delle particelle inferiori e, pertanto, più reattivo, resistente alla sinterizzazione ed alla disattivazione. L'evoluzione strutturale di uno spinello in ambiente riducente porta infatti alla formazione dell'ossido più stabile e del metallo ridotto, in questo caso  $Cu^0$ ,  $Al_2O_3$

o  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  rispettivamente.

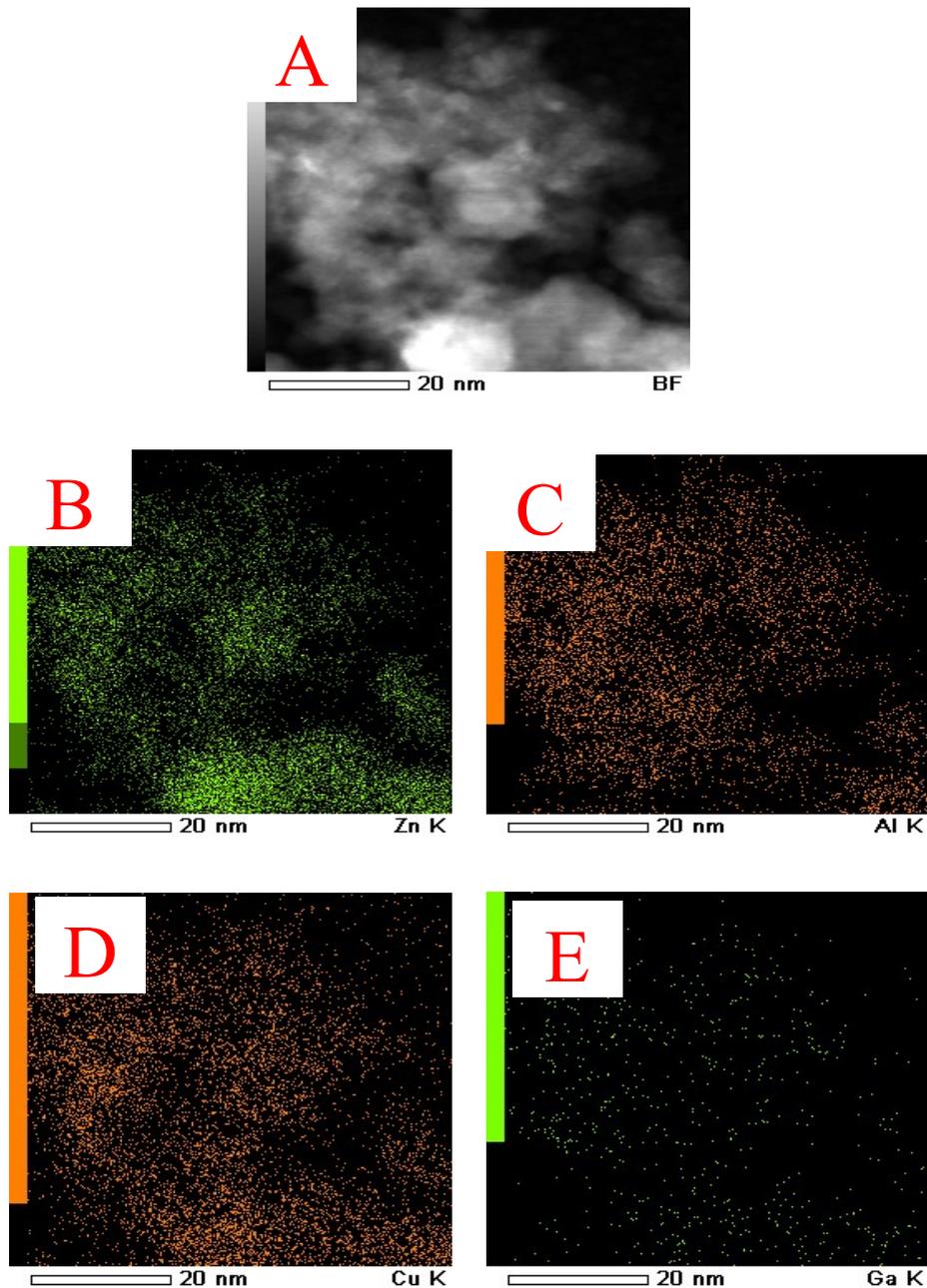
Una conferma a quanto ipotizzato deriva dalle misure effettuate per titolazione con l' $\text{N}_2\text{O}$  per valutare la dispersione e le dimensioni delle particelle del  $\text{Cu}^0$ . I dati riportati in Tabella 4.3 confermano che il campione privo di Ga mostra una dimensione media delle particelle di Cu di circa 24 nm, che dopo reazione tende ad aumentare leggermente. I campioni che contengono Ga presentano particelle di  $\text{Cu}^0$  molto più piccole (circa 3-5 nm), che non mostrano segni di sinterizzazione dopo reazione.



**Fig.4.15** Microfotografie TEM e mappature EDX del catalizzatore ZAC041c scaricato dopo reazione

Nella stessa direzione vanno i risultati ottenuti mediante microscopia HR-TEM accoppiata ad analisi EDX. Considerando le quantità esigue di Cu e Ga presenti in questi campioni rispetto allo Zn e all'Al è risultato particolarmente difficoltoso ottenere delle micrografie soddisfacenti, ma dalle mappature EDX è comunque possibile osservare delle differenze significative fra i ZAC041c e ZAC041cGa50. Nel primo caso (Fig.4.15 A), si osserva che la maggior parte del

Cu è distribuito in corrispondenza dello Zn (cfr Fig.4.15 C e D) mentre l'Al è distribuito in maniera più omogenea, con minimi di distribuzione in corrispondenza delle zone più ricche in Zn e Cu. Questo risultato è in accordo con quanto discusso: durante la reazione la maggior parte dello spinello di  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  microcristallina ed una relativamente elevata quantità  $\text{Cu}^0$  che si dispone preferenzialmente sulla matrice ZnO, sinterizzando più facilmente



**Fig.4.16** Micrografie TEM e mappature EDX del catalizzatore ZAC041cGa50 scaricato dopo reazione

Viceversa, nel caso del catalizzatore ZAC041cGa50 la distribuzione del  $\text{Cu}^0$  appare sensibilmente differente (Fig.4.16), con una dispersione degli elementi presenti abbastanza sovrapponibile. Infatti, le zone ricche in Cu sono anche ricche in Al e Zn, mentre il Ga si rileva in tracce su tutta l'area analizzata. Pertanto, in questo caso il Cu non migra completamente sullo ZnO, ma resta disperso in maniera più marcata anche dove è presente l'Al, non solo perché lo spinello non si è evoluto

completamente a  $\text{Cu}^0$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ma anche perché il Ga ne sfavorisce la migrazione sullo  $\text{ZnO}$ , favorendo la formazione di uno spinello termodinamicamente più stabile.

#### 4.1.4 Sintesi e caratterizzazione di sistemi modello.

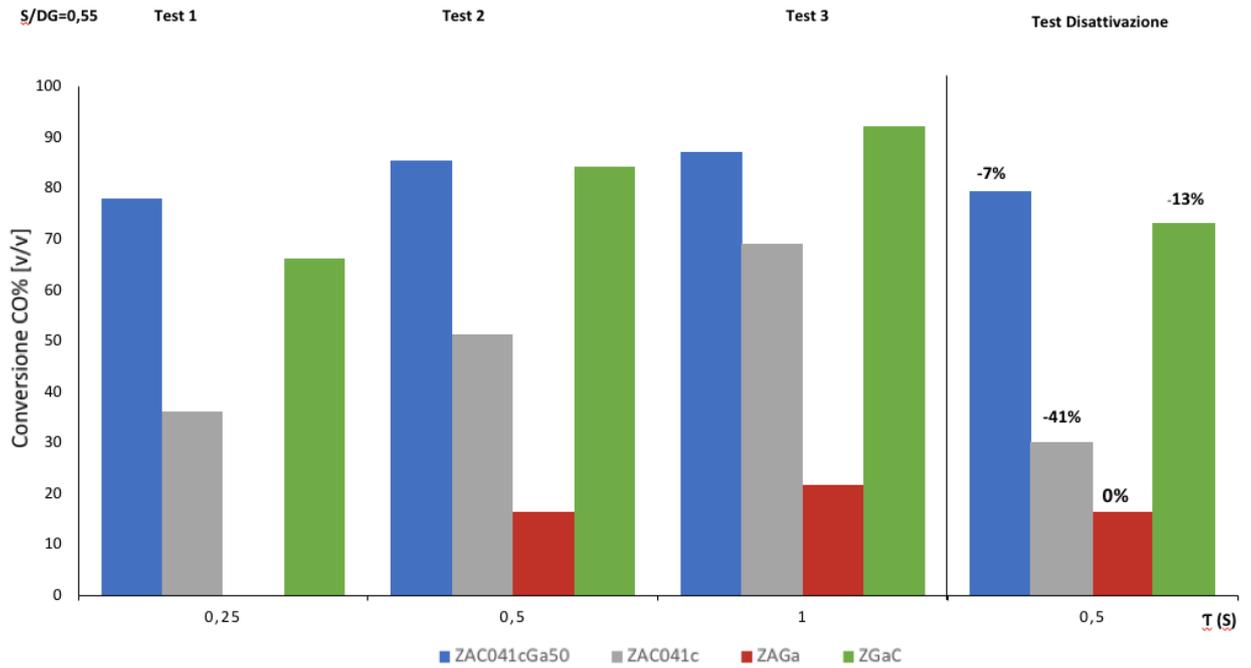
Considerando le modeste quantità di Cu e di Ga presenti nei catalizzatori utilizzati in questo lavoro di tesi, al fine di comprendere in maniera più chiara e rafforzare le ipotesi fatte, sono stati sintetizzati dei sistemi modello volti ad esaltare particolari effetti sia strutturali che catalitici. I sistemi modello preparati sono stati i seguenti:

- i) ZAGa: avendo come riferimento i rapporti molari del catalizzatore ZAC041c, si è sostituito completamente il Cu con il Ga per valutare se questo elemento oltre ad avere un ruolo sulla stabilità del Cu fosse anche attivo nella reazione di WGS, giustificando in parte la maggiore attività dei sistemi promossi.
- ii) ZGaC: avendo come riferimento i rapporti molari del catalizzatore ZAC041c, è stato sostituito l'Al con il Ga per valutare se la percentuale di spinello formato fosse la stessa e se, in assenza di Al, lo spinello risultasse più stabile ed attivo.
- iii)  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ : fase spinello presente nell'XRD dello ZAC041cGa50 (Fig.4.4).
- iv)  $\text{CuGa}_2\text{O}_4$ : fase spinello presente solo nel campione ZGaC (cfr, punto ii).

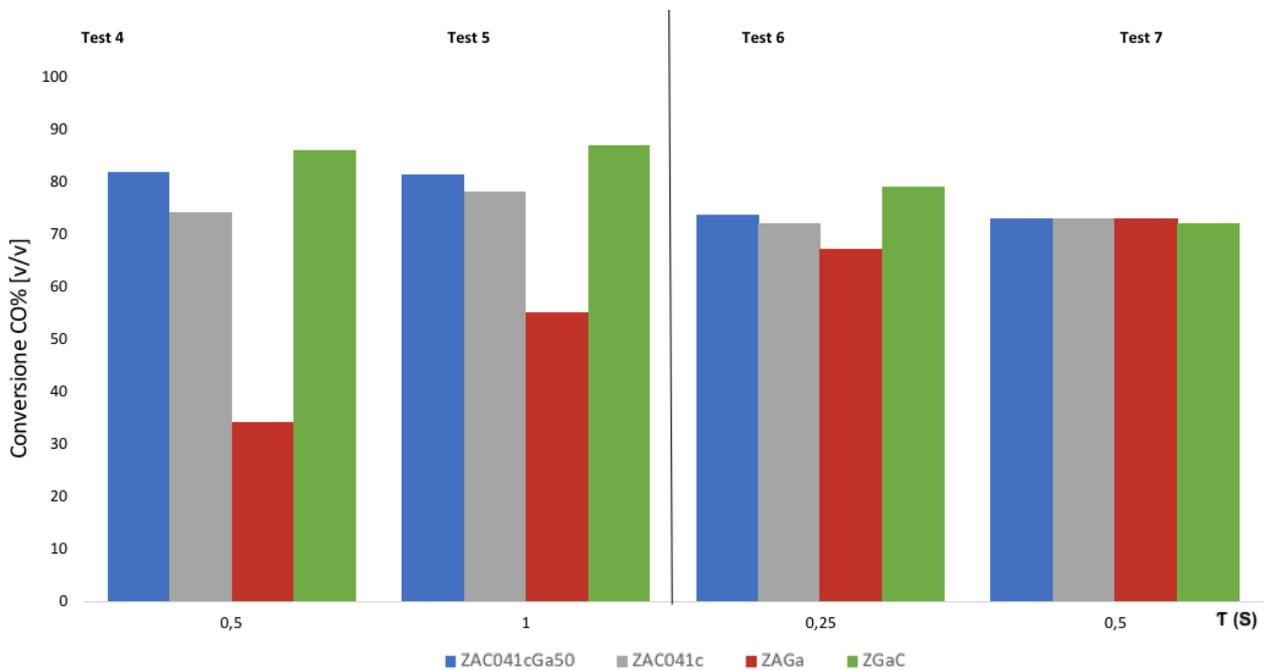
I sistemi i) e ii) sono stati sintetizzati per co-precipitazione (paragrafo 3.1.3) e calcinati a  $550^\circ\text{C}$ . Il diffrattogramma dello ZGaC mostra la presenza di zincite e di una fase spinello tipo  $\text{CuGa}_2\text{O}_4$ , mentre il diffrattogramma dello ZAGa mostra la presenza di zincite e degli spinelli  $\text{ZnAl}_2\text{O}_3$  e/o  $\text{GaAl}_2\text{O}_4$ . I campioni iii) e iv) sono stati sintetizzati via Sol-Gel a partire da precursori nitrati (paragrafo 3.1.4). Il precursore è stato calcinato a  $800^\circ\text{C}$  e caratterizzato mediante XRD, osservando oltre al  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ , la formazione di  $\text{CuO}$ ; mentre non si rilevava la presenza di  $\text{Al}_2\text{O}_3$  indicando un suo basso grado di cristallinità. Per eliminare completamente il  $\text{CuO}$  e l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  e valutare l'attività della sola fase spinello, il catalizzatore è stato trattato

con ammoniaca. Anche questi quattro nuovi catalizzatori sono stati provati nelle medesime condizioni operative riportate in precedenza, monitorando sia la conversione del CO che la disattivazione al termine delle prove catalitiche.

Confrontando le prestazioni catalitiche dei campioni ZGaC e ZAGa con quelle del campione non drogato ZAC041c e quelle del campione contenente Ga ZAC041cGa50 (Fig.4.17 e 4.18) si è osservata per il campione ZGaC un'attività del tutto simile a quella del campione promosso con Ga, indicando come la totale sostituzione dell'Al abbia inciso in maniera marcata sulle prestazioni catalitiche. Solo a bassi valori del tempo di contatto e della temperatura, il campione contenente anche Al mostra una conversione del CO più elevata. Questo risultato è in accordo con quanto ipotizzato; lo spinello contenente Ga è più stabile di quello contenente Al e quindi si decompone in maniera meno significativa, formando una quantità inferiore di  $\text{Cu}^0$  sulla superficie. Nel caso del campione privo di Al questo si traduce in una attività inferiore nelle prove condotte a bassi tempi di contatto e bassa temperatura, in quanto la stabilità dello spinello non favorisce la formazione di una quantità di  $\text{Cu}^0$  sufficientemente elevata per ottenere conversioni del CO paragonabili a quelle dei campioni contenenti sia Al che Ga.



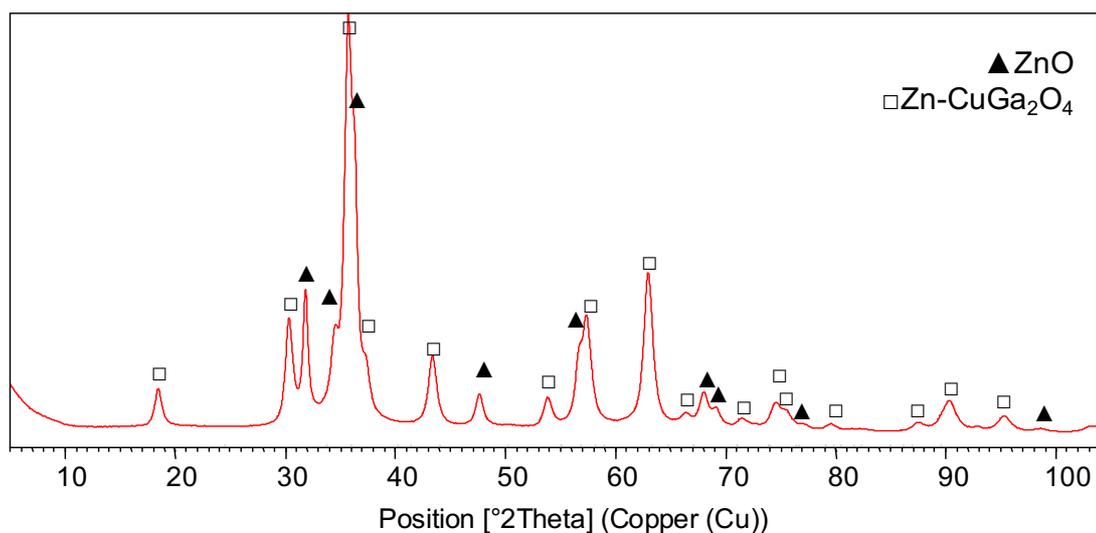
**Fig.4.17** Conversione del CO per i catalizzatori modello investigati (350 °C, S/DG = 0,55, tempo di contatto 0.5 sec)



**Fig.4.18** Conversione del CO per i catalizzatori modello investigati (prove 4 e 5 400 °C e prove 6 e 7 450 °C, S/DG = 0,55, tempo di contatto 0.5 sec)

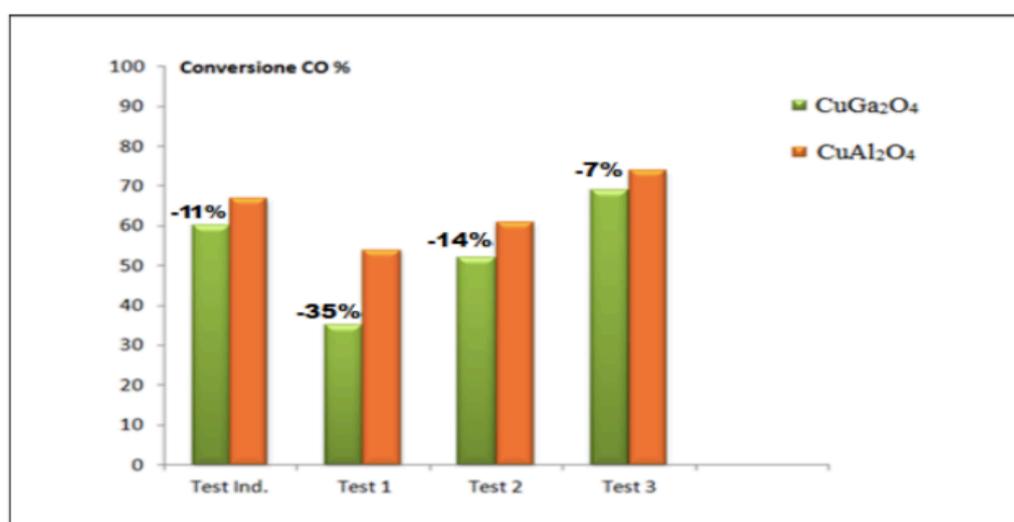
Risultano sorprendenti i risultati ottenuti con il catalizzatore privo di Cu, che mostra un'attività catalitica, molto bassa nelle prove a 350°C, che aumenta con la temperatura arrivando a valori paragonabili quelle degli altri campioni nella prova a 450°C e con un tempo di contatto di 1 s. L'attività di questo campione è da attribuire sicuramente al Ga in quanto Zn e Al non sono attivi in questa reazione. Il fatto che anche il Ga sia attivo potrebbe far ipotizzare che l'incremento di attività osservato nei campioni promossi con questo elemento sia dovuta alla sua attività intrinseca e non alla tendenza a formare fasi più stabili con il Cu. Considerando però l'esigua quantità di Ga nei campioni promossi rispetto a quella presente nel campione ZAGa e considerando l'aumento di attività che subisce lo ZAC041c dopo l'aggiunta del Ga, l'ipotesi più attendibile per il ruolo del Ga è quella della formazione di spinelli più stabili di Cu, che ne regolano la quantità superficiale e la dimensione delle particelle.

I diffrattogrammi RX del campione ZGaC dopo reazione (Fig.4.19) mostrano una evoluzione della fase attiva simile a quelle dei campioni ternari drogati con Ga ZAC041cGax, con un aumento della cristallinità e la presenza dello spinello, mentre non si osservano fasi segregate contenenti Cu.

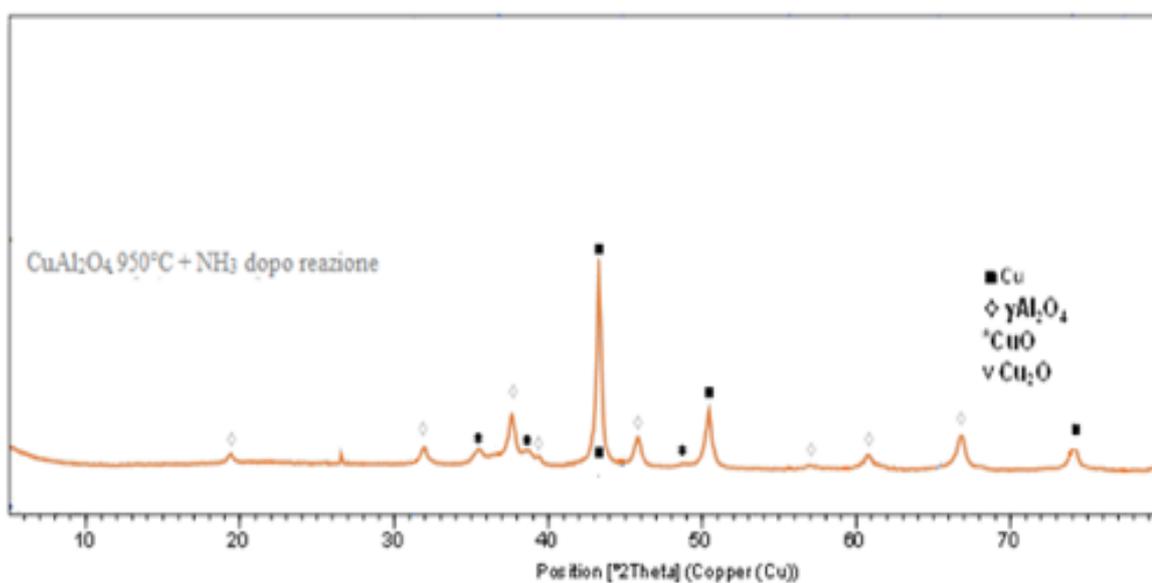


**Fig 4.19** Diffrattogrammi RX del catalizzatore modello ZGaC dopo reazione

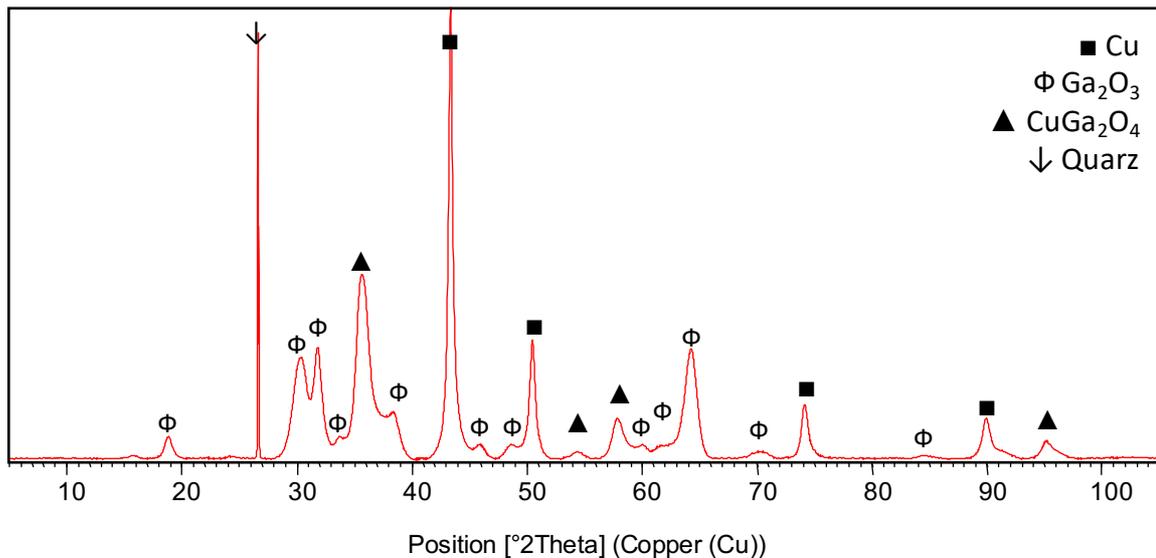
I risultati ottenuti dalle prove catalitiche per i due spinelli  $\text{CuGa}_2\text{O}_4$  e  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  (Fig.4.20) mostrano come lo spinello di alluminio sia decisamente più attivo di quello di Ga. Questo dato, apparentemente in contrasto con quanto fino ad ora ipotizzato, può essere interpretato alla luce dell'evoluzione della fase attiva dopo reazione mostrata dai diffrattogrammi RX riportati nelle figure 4.21 e 4.22



**Fig.4.20** Confronto fra le attività catalitiche dei campioni modello  $\text{CuGa}_2\text{O}_4$   $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  (350 °C; S/DG = 0,55; tempo di contatto = 0,5 sec.)



**Fig.4.21** Diffrattogramma RX del catalizzatore modello  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  dopo reazione



**Fig.4.22** Diffrattogramma RX del catalizzatore modello  $\text{CuGa}_2\text{O}_4$  dopo reazione

Il  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  si decompone completamente durante la reazione in  $\text{Cu}^0$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mentre il  $\text{CuGa}_2\text{O}_4$  è più stabile, evolvendo solo in parte a  $\text{Cu}^0$  a  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Nel caso dello spinello di alluminio la sua rapida decomposizione porta alla formazione di una notevole quantità  $\text{Cu}^0$  libero, molto attivo nella reazione ma poco stabile. Nel caso dello spinello di Ga, la sua maggiore stabilità porta ad una minore quantità di  $\text{Cu}^0$  e quindi una attività minore. Questi dati non possono essere confrontati direttamente con quelli dei campioni tipo ZAC in quanto nei sistemi modello la quantità di rame presente è estremamente più elevata.

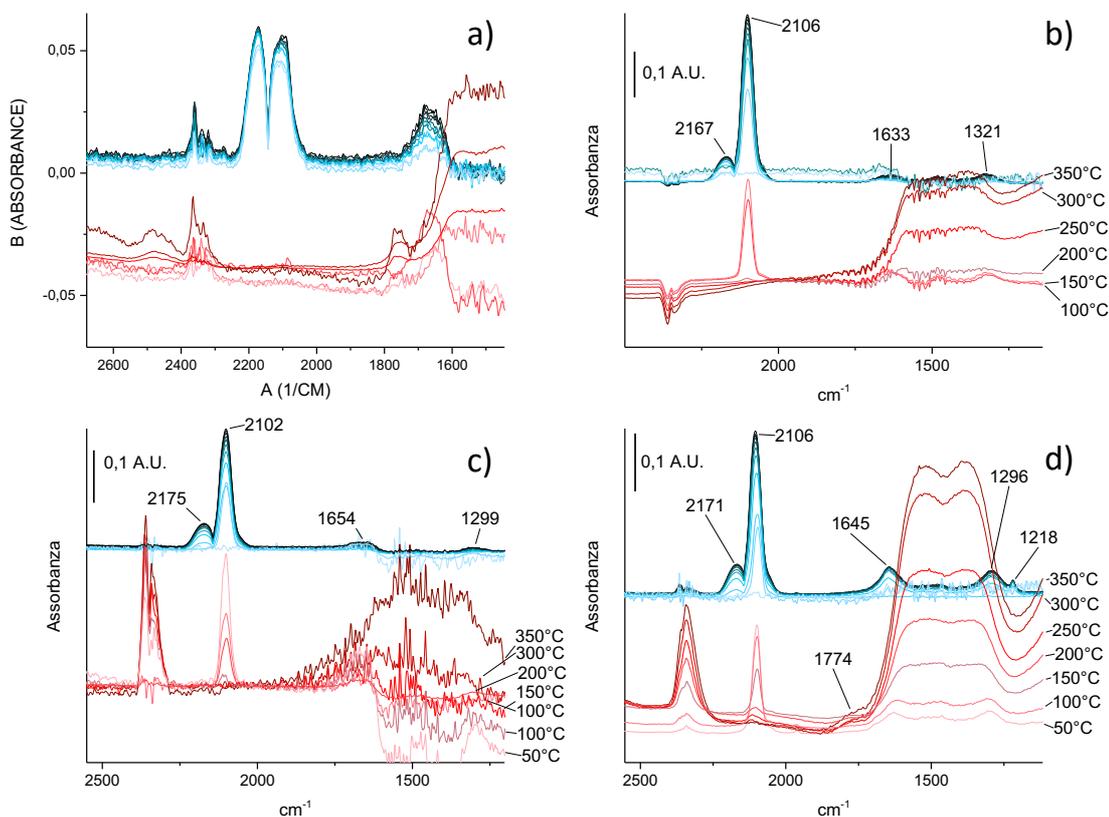
La maggiore stabilità dello spinello  $\text{CuGa}_2\text{O}_4$  rispetto a quella dello spinello  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  può essere spiegata assumendo che:

- 1) la tendenza ad occupare siti ottaedrici segue la seguente scala decrescente  $\text{Cu} > \text{Al} \gg \text{Ga}$  [6] ;
- 2) nel caso dello spinello di alluminio, date le piccole dimensioni dello ione  $\text{Al}^{3+}$  rispetto a quelle del  $\text{Cu}^{2+}$  (53 vs 73 u.a.) l'Al si dispone nelle cavità ottaedriche costringendo il Cu in quelle tetraedriche [7];
- 3) nel caso del Ga, la sua minore preferenza per i siti ottaedrici e la minore differenza di raggio ionico fanno sì che si formi uno spinello parzialmente inverso dove il rame occupa anche siti ottaedrici.

Bisogna considerare anche il ruolo dello Zn nella stabilità di questi spinelli, infatti, gli spinelli puri evolvono in maniera più marcata in ambiente riducente

rispetto a quelli presenti nei campioni tipo ZAC.

La maggiore attività dei campioni contenenti Ga è stata studiata mediante delle misure di adsorbimento e desorbimento di CO seguite tramite spettroscopia DRIFT.

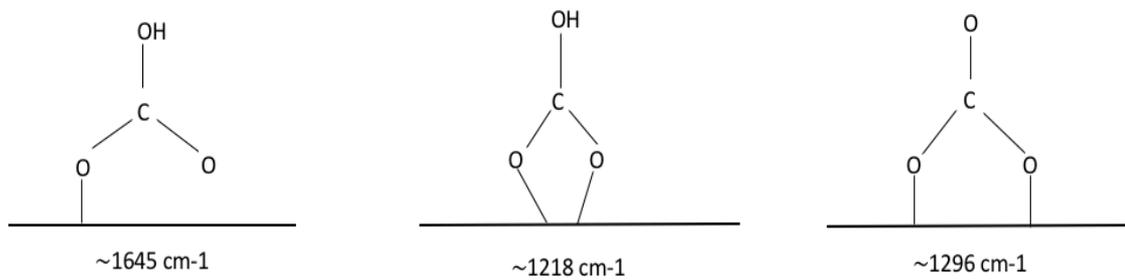


**Fig. 4.23** Misure di adsorbimento di CO in isoterma e di desorbimento a temperature crescenti misurate per i campioni contenente Ga. a) ZAC041c; b) ZAC041cGa50; c) ZAC041cGa11; d) ZGac.

In figura 4.23 sono riportati gli adsorbimenti di CO a tempi diversi in isoterma (scala di blu) ed i desorbimenti a temperature crescenti (scala di rosso). Dagli assorbimenti si deduce che il CO si adsorbe sui campioni evolvendo nei catalizzatori contenenti Ga a specie del tipo riportate nello schema 4.24, inerenti alle bande a 1645, 1296 e 1218  $\text{cm}^{-1}$ . [8]

Durante il desorbimento in programmata di temperatura si osserva la formazione di  $\text{CO}_2$  per evoluzione degli addotti sopracitati e riduzione dello spinello a  $\text{Cu}^0$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , con formazione della fase attiva. All'aumentare della quantità di Ga

presente nei campioni, aumentano gli effetti sopra descritti e il CO rimane adsorbito fino a temperature sempre maggiori. Da queste analisi si evidenzia come l'adsorbimento del CO cresca all'aumentare della quantità di Ga. Più forte è l'adsorbimento del CO, maggiore è l'attività catalitica del campione, con un'evoluzione della fase attiva evidenziata dall'ossidazione del CO a CO<sub>2</sub> in assenza di fonti di O.



**Fig. 4.24** Adsorbimento ed evoluzione del CO sui campioni contenenti Ga

## 4.2 Bibliografia

[1] Faure Raphael, Fornasari Giuseppe, Gary Daniel, Lucarelli Carlo, Schiaroli Nicola, Vaccari Angelo. EP Appl. 0,305,660 (2016)

[2] A. Colomasi, “Sviluppo di nuovi catalizzatori per la reazione di Water Gas Shift ad elevata temperatura” , Università di Bologna, Master’s degree thesis.

[3] A. Vinci, “Catalizzatori per la reazione di water gas shift a media ed alta temperatura” , Università di Bologna, Master’s degree thesis.

[4] Francesco Basile, Giuseppe Brenna, Raphael Faure, Giuseppe Fornasari, Daniel Gary, Angelo Vaccari. EP 11306604.7 20111202

[5] C. Molinari “Up grade of catalysts for medium and high temperature water gas shift reaction” Università di Bologna

[6] The Major Ternary Structural Families, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York 1974

[7] Valori dei raggi da R. D. Shannon e C. T. Prewitt, Acta Crystallegr., B26, **1076** (1970)

[8]Eva-Maria Kock, Michaela Kogler, Thomas Bielz, Bernhard Klotzer, and Simon Penner. J. Phys. Chem. C 2013, **117**, 17666- 17673

### 4.3.1 Catalizzatori per MTS

Un'interessante alternativa alla reazione di WGS in due stadi, HTS e LTS, è un singolo passaggio operante a temperatura media. Questo da un punto di vista industriale comporta notevoli vantaggi operativi e gestionali visto che si processa in un unico reattore. I catalizzatori messi a punto per la reazione di WGS a media temperatura (MTS) sono anch'essi sistemi ternari tipo ZAC preparati da precursori di tipo idrotalcite (Ht) con un contenuto di Cu pari al 20% in peso, un rapporto metallico  $M^{2+}/M^{3+}$  pari a 3, addizionati di promotori (Ce o Zr) in un rapporto molare Al/ Ce o Zr = 0 o 50. I campioni preparati e le loro composizioni sono riportate in Tabella 4.8. I campioni sono stati provati nelle condizioni di reazione riportate in Tabella 4.9

**Tabella 4.8** Composizione dei catalizzatori sintetizzati

Catalizzatore	Cu %(p/p)	Zn %(p/p)	Al %(p/p)	M2+/M3+ (mol/mol)	Al/X (mol/mol)
ZAC23c	20	46,3	9,2	3	50
ZAC23cZr50	20	46,3	8,9	3	50
ZAC23cCe50	20	46,3	8,9	3	50

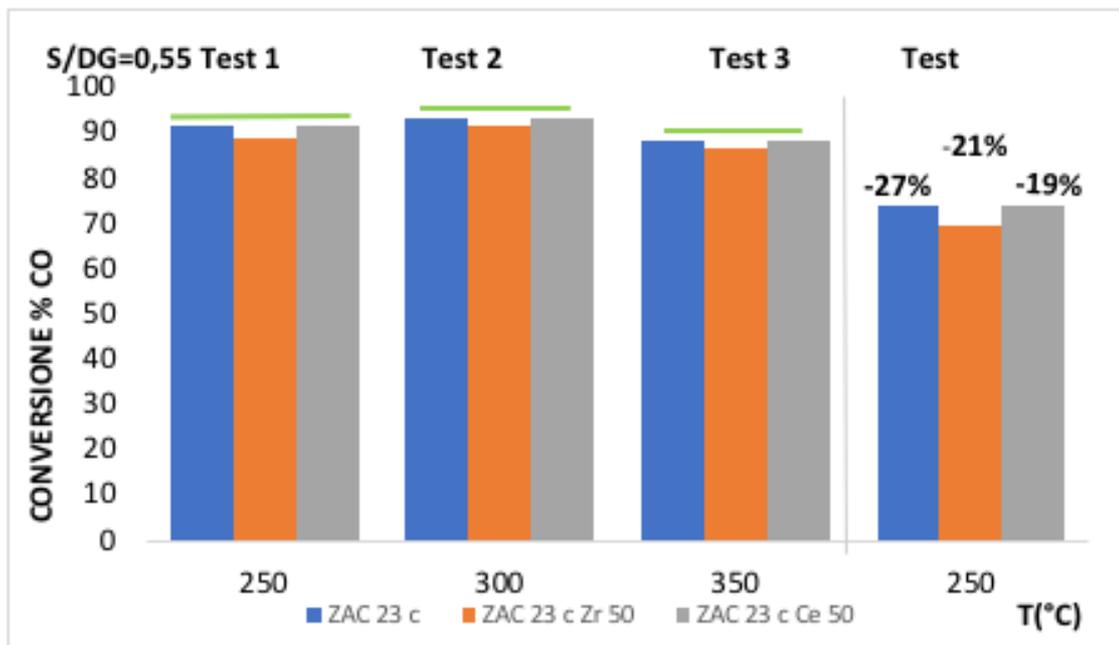
**Tabella 4.9** Condizioni operative utilizzate nelle prove di attività catalitica

Test	T(°C)	t(s)	S/DG
1	250	0,25	0,55
2	300	0,25	0,55
3	350	0,25	0,55

Durante le prove sono stati modificati i parametri che influenzano la reazione (temperatura, tempo di contatto, rapporto Steam/Dry Gas) alimentando una miscela proveniente dallo SR del gas naturale (16,8% CO, 4,1%CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, 75% H<sub>2</sub> v/v), valutando le prestazioni dei catalizzatori in termini di attività e stabilità. Per far ciò, dopo la serie di prove, è stato ripetuta la prova 2 per valutare la disattivazione del campione in termini di conversione del CO. In questo paragrafo, vengono riportati le prove dei tre campioni utilizzati nel MTS:

- i) ZAC041c (catalizzatore senza promotori utilizzato come riferimento);
- ii) ZAC041cCe50 (catalizzatore con l'aggiunta di Ce come promotore);
- iii) ZAC041cZr50 (catalizzatore con l'aggiunta di Zr come promotore).

I campioni contenenti Ce o Zr mostrano una conversione del CO superiore a quella del campione di riferimento, soprattutto a 250°C. A 300 e 350°C, tutti i catalizzatori raggiungono valori di conversione del CO prossimi a quelli all'equilibrio (Fig. 4.25). I risultati della prova di disattivazione mostrano come l'aggiunta di promotori alla formulazione di riferimento porti ad una minore disattivazione, indice di una maggiore stabilità termica della fase attiva.

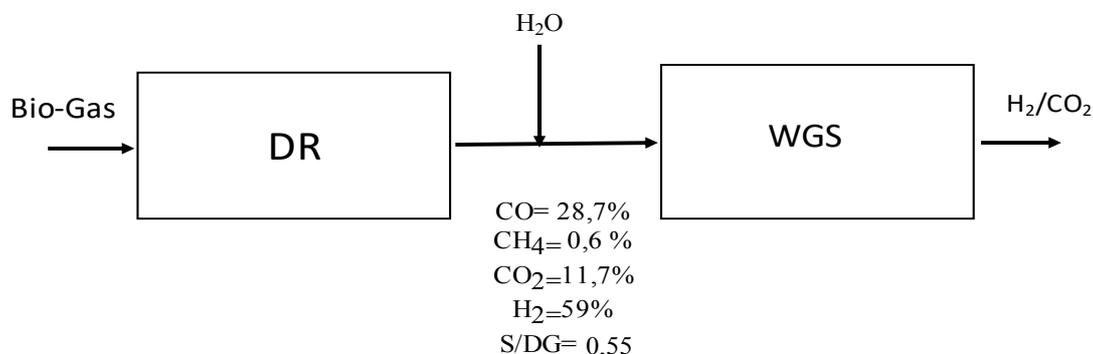


**Fig. 4.25** Conversione percentuale del CO in funzione della temperatura (°C) per i tre catalizzatori investigati (S/DG = 0,55, tempo di contatto = 0.5 sec)

#### 4.3.2 Studio dei catalizzatori MTS in Water Gas Shift da clean Biogas

Sulla base dei risultati mostrati nel precedente paragrafo e dell'obiettivo del presente lavoro di tesi, i tre catalizzatori ZAC23c, ZAC23cCe50 e ZAC23cZr50 sono stati provati in condizioni MTS utilizzando la miscela ottenuta in uscita da un impianto di SR/DR di clean biogas (28,7% CO; 0,6 % CH<sub>4</sub>; 11,70% CO<sub>2</sub> e 59% H<sub>2</sub> v/v).

La miscela conteneva una quantità di vapore tale da raggiungere un rapporto S/DG=0,29; pertanto per massimizzare la resa in H<sub>2</sub> è stato modulato il valore di S/DG (0,55) immettendo vapore acqueo. (Fig.4.26)



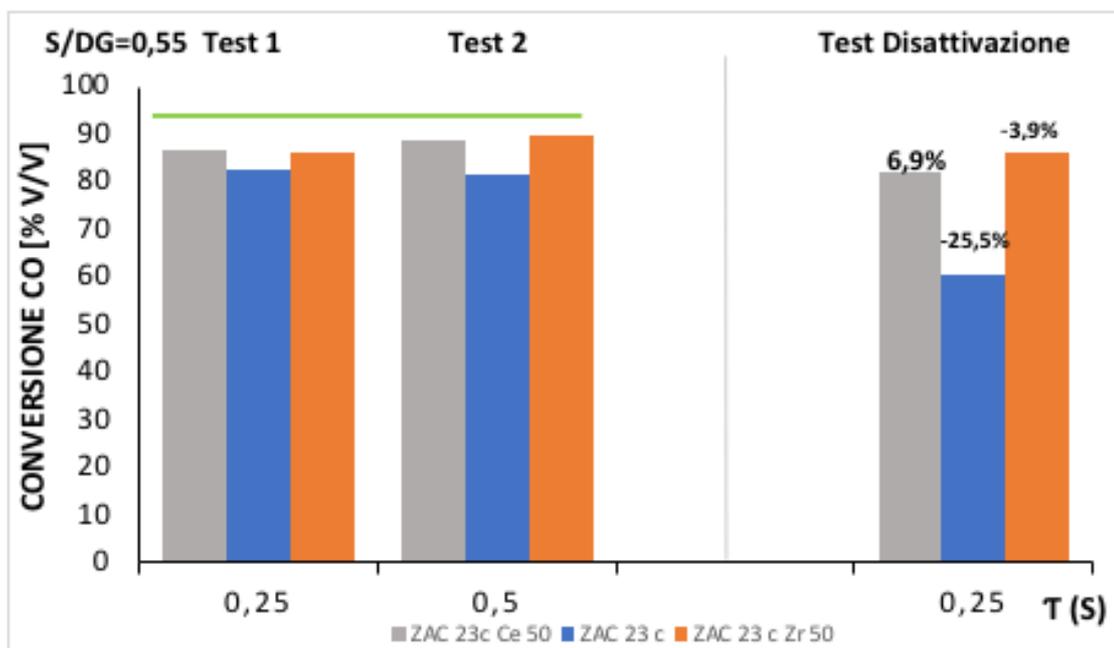
**Fig.4.26.** Schema a blocchi dei processi di SR/DR e MTS

Sono stati quindi eseguite le prove catalitiche secondo le condizioni riportate in Tabella 4.20; per valutare la disattivazione dei catalizzatori, dopo la serie di prove catalitiche, è stato ripetuto il test 2.

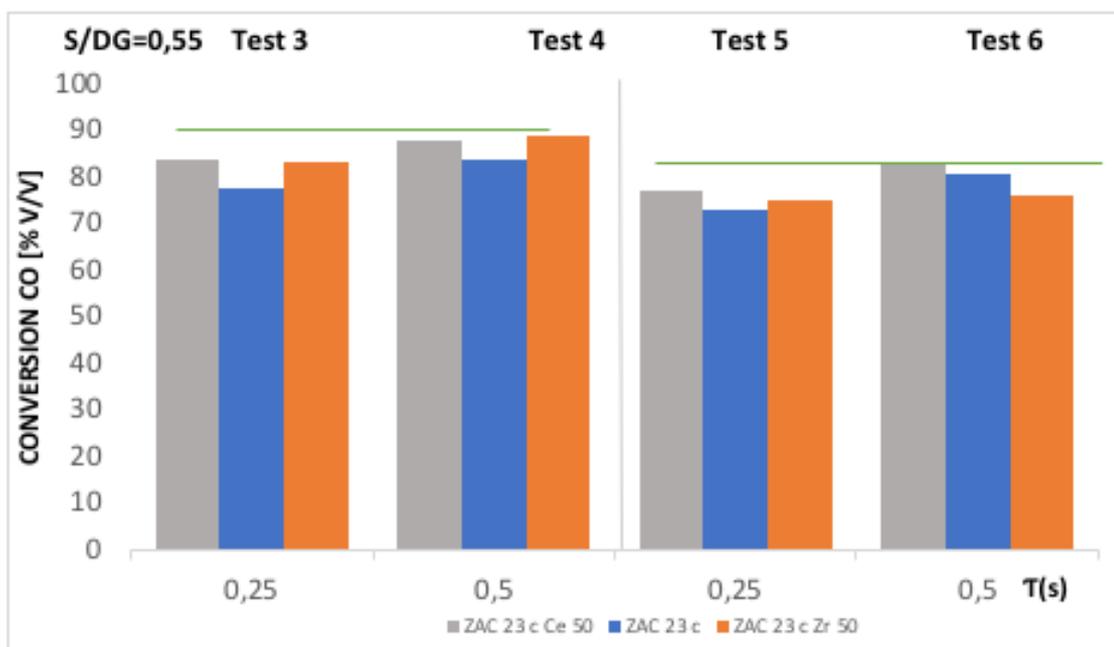
**Tabella 4.20** Condizioni di reazione nelle prove catalitiche di MTS

Test	T(°C)	t(s)	S/DG
1	250	0,25	0,55
2	250	0,25	0,55
3	300	0,25	0,55
4	300	0,25	0,55
5	350	0,25	0,55
6	350	0,25	0,55
Disattivazione	250	0,5	0,55

I valori di conversione del CO (Fig.4.27 e 4.29) confermano l'effetto positivo dei promotori sull'attività catalitica; i catalizzatori dopati con Ce e Zr presentano a 250°C attività molto simili. Aumentando la temperatura e raddoppiando il tempo di contatto, si osserva un aumento generale delle prestazioni catalitiche; in particolare, il catalizzatore contenente Ce a 350°C raggiunge i valori di conversione all'equilibrio. Di particolare interesse sono i risultati del test di disattivazione che mostra come il catalizzatore contenente Zr presenti la migliore stabilità termica, disattivandosi solo del 4%.



**Fig.4.27** Conversione percentuale del CO per i catalizzatori con Al/Ce e Zr=0 e 50 alimentando la miscela ottenuta per SR/DR di clean biogas (350 °C)

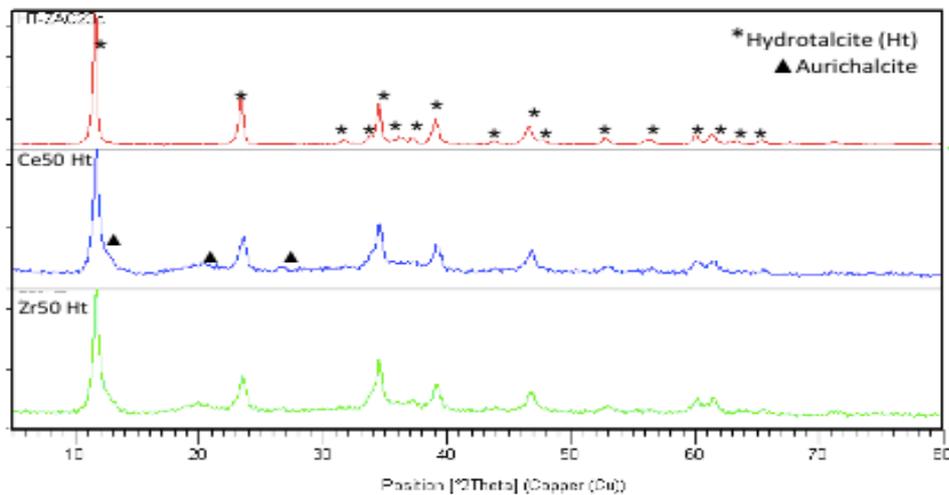


**Fig.4.28** Conversione percentuale del CO per i catalizzatori con Al/Ce e Zr=0 e 50 alimentando la miscela ottenuta per SR/DR di clean biogas (prove 3 e 4 = 400 °C; prove 5 e 6 = 450°C)

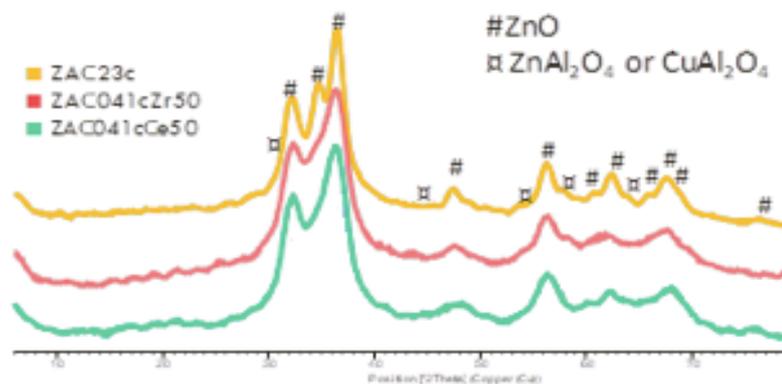
Uno dei parametri che contribuisce alla disattivazione, oltre al fenomeno di sintering, è la formazione di carbone; poiché l'analisi Raman sui catalizzatori esausti non ne rivela la presenza, la disattivazione può essere attribuita alla sinterizzazione delle particelle di  $\text{Cu}^0$ .

### 4.3.3 Studio ruolo promotori Ce e Zr

Per capire come questi elementi, presenti in quantità modeste, possano influire in maniera così marcata sulle prestazioni catalitiche, occorre investigare le fasi cristalline presenti nei campioni freschi e l'evoluzione che esse subiscono con la calcinazione e la reazione. I diffrattogrammi RX dei precursori essiccati mostrano solo la presenza di una fase di tipo idrotalcite (Ht) (Fig. 4.29).



**Fig.4.29** Diffrattogrammi RX dei precursori essiccati

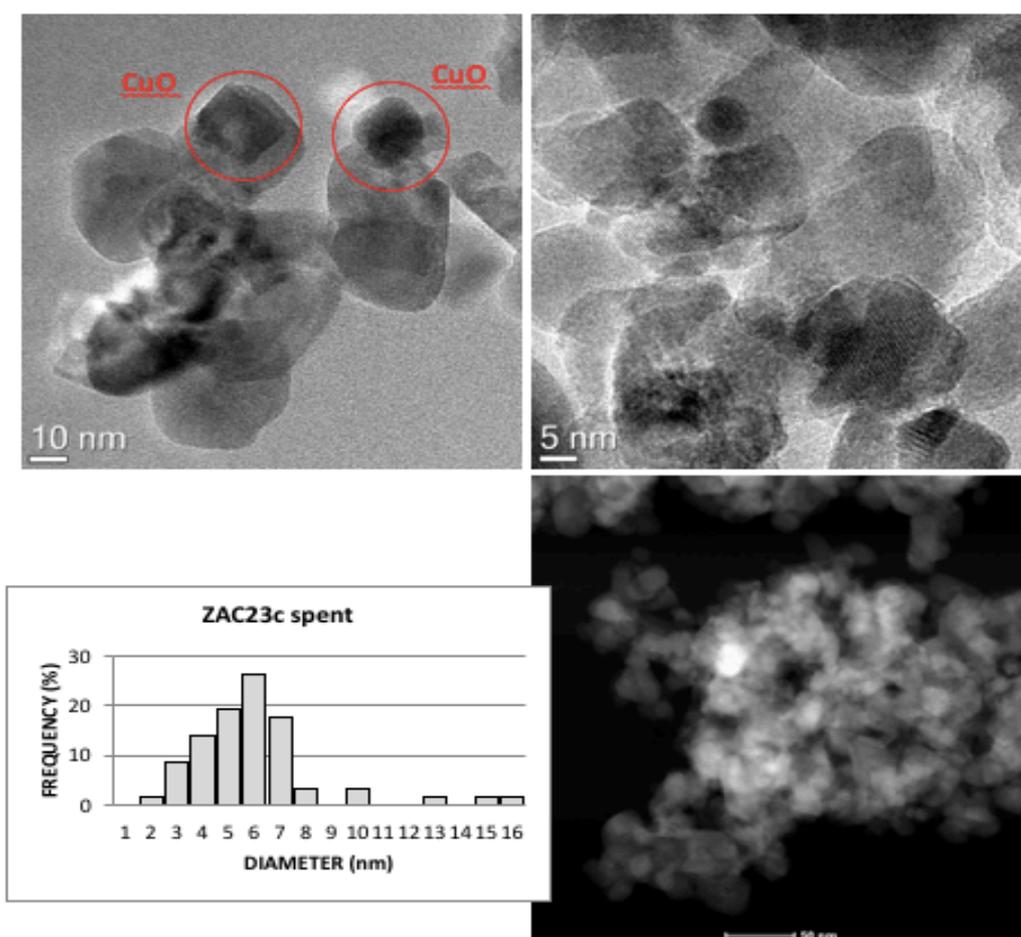


**Fig.4.30** Diffrattogramma RX dei catalizzatori calcinati a 550°C

Dopo calcinazione a 550 ° C (Fig.4.30), la struttura dei catalizzatori evolve formando ZnO (più cristallino per il campione privo di promotore), (Cu,Zn)Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e CuO.

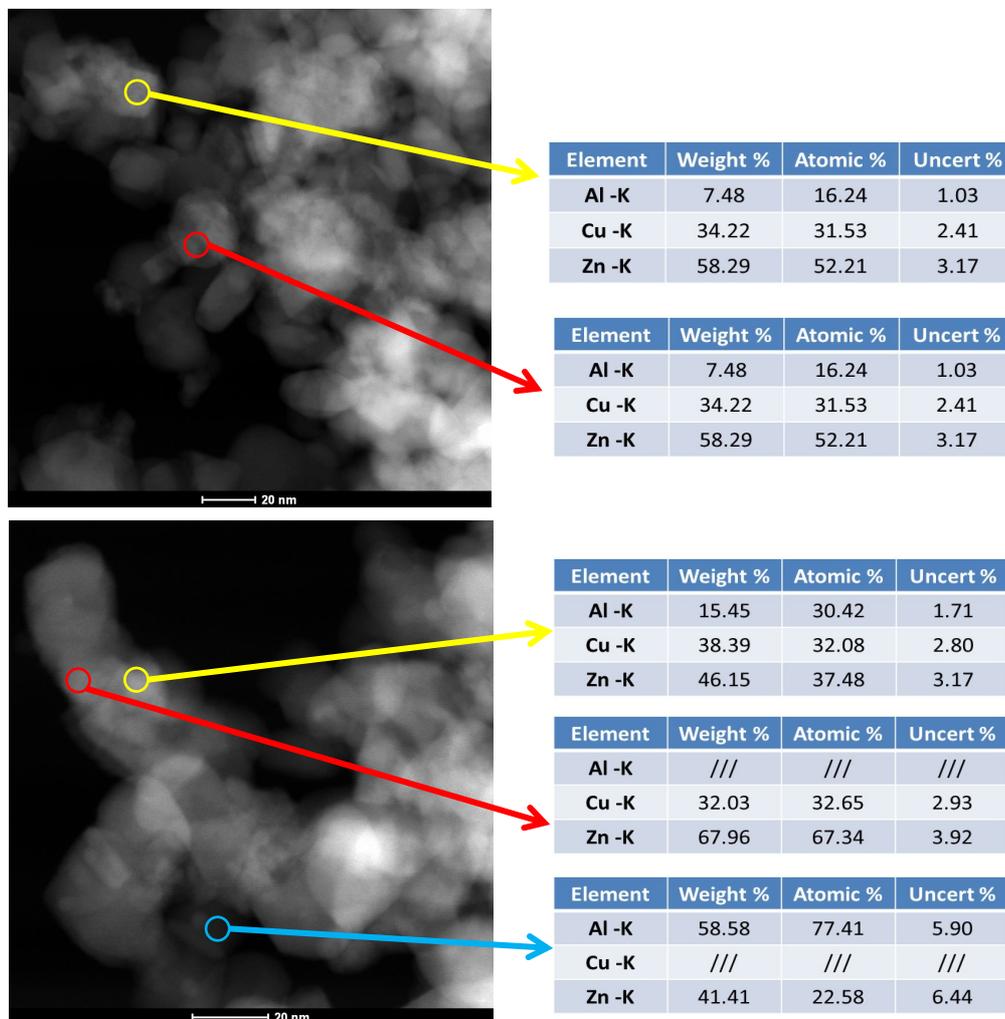
Dalle immagini TEM dei catalizzatori dopo reazione è stato possibile ricavare la dispersione e la dimensione media delle particelle di rame presenti sulla superficie dei campioni così come la composizione del catalizzatore in varie zone del campione tramite analisi EDX.

Le immagini TEM del campione ZAC23c scaricato dopo reazione mostrano una scarsa presenza di Cu<sup>0</sup> disperso sulla superficie del catalizzatore (Fig.4.32). Il diametro medio delle particelle è di circa 6 nm con una distribuzione ampia, con la presenza di aggregati sensibilmente più grandi fino a 16 nm.



**Fig.4.32** Distribuzione dimensionale del Cu<sup>0</sup>, immagini TEM (in alto), STEM (in basso a destra) del catalizzatore ZAC23c scaricato dopo reazione.

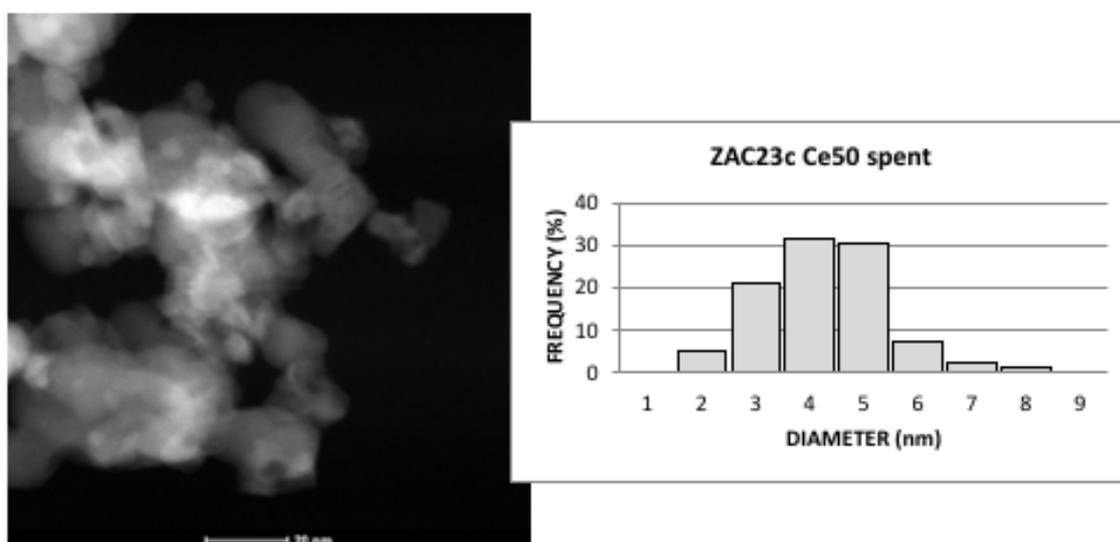
Come confermato dai risultati delle analisi EDX condotte su alcune aree di campione (Fig.4.33), la presenza di  $\text{Cu}^0$  è evidenziata maggiormente all'interno della matrice ossidica; in particolare il  $\text{Cu}^0$  sembra essere associato in modo variabile all'Al ed allo Zn nelle zone in cui è maggiormente disperso (parti più scure delle immagini STEM) formando invece degli aggregati di maggiore dimensione quando è associato alla matrice di ZnO. Si è riscontrata inoltre la presenza di alcuni aggregati di forma cubica riconducibili alla presenza di CuO (presumibilmente formato per ossidazione del  $\text{Cu}^0$  dopo reazione). Nei pressi delle poche particelle metalliche osservabili, il Cu non è presente all'interno della fase spinello  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ .



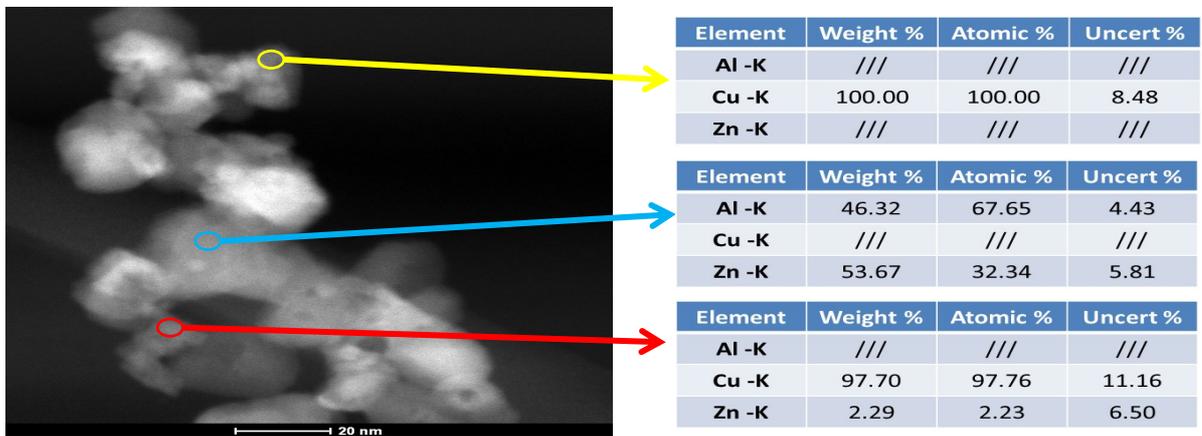
**Fig.4.33** Analisi composizionali EDX del catalizzatore ZAC23c dopo reazione.

A differenza del catalizzatore non drogato, il campione ZAC23cCe50 dopo reazione (Fig.4.34) mostra una maggiore quantità di particelle di  $\text{Cu}^0$  in superficie. La distribuzione dimensionale è più stretta attorno a un diametro medio di circa 4 nm. La presenza di Ce nella formulazione catalitica porta quindi alla formazione di nanoparticelle metalliche con un diametro inferiore.

Le analisi EDX (Fig. 4.35) confermano queste osservazioni evidenziando inoltre una minore quantità di  $\text{Cu}^0$  non attivo all'interno del supporto. Anche in questo campione sono presenti degli aggregati composti di una fase mista  $\text{CuO-ZnO}$ , che sembrano però in minore quantità, suggerendo la presenza principalmente di nanoparticelle di  $\text{Cu}^0$ , formate per decomposizione della fase spinello durante la riduzione.

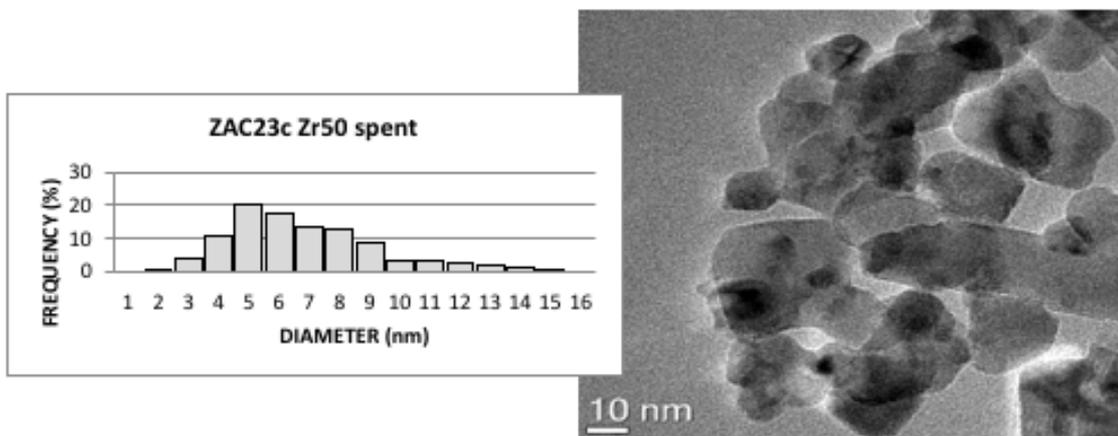


**Fig.4.34** Immagine STEM del catalizzatore ZAC23c Ce50 scaricato dopo reazione e distribuzione dimensionale della particelle di  $\text{Cu}^0$  sulla superficie.

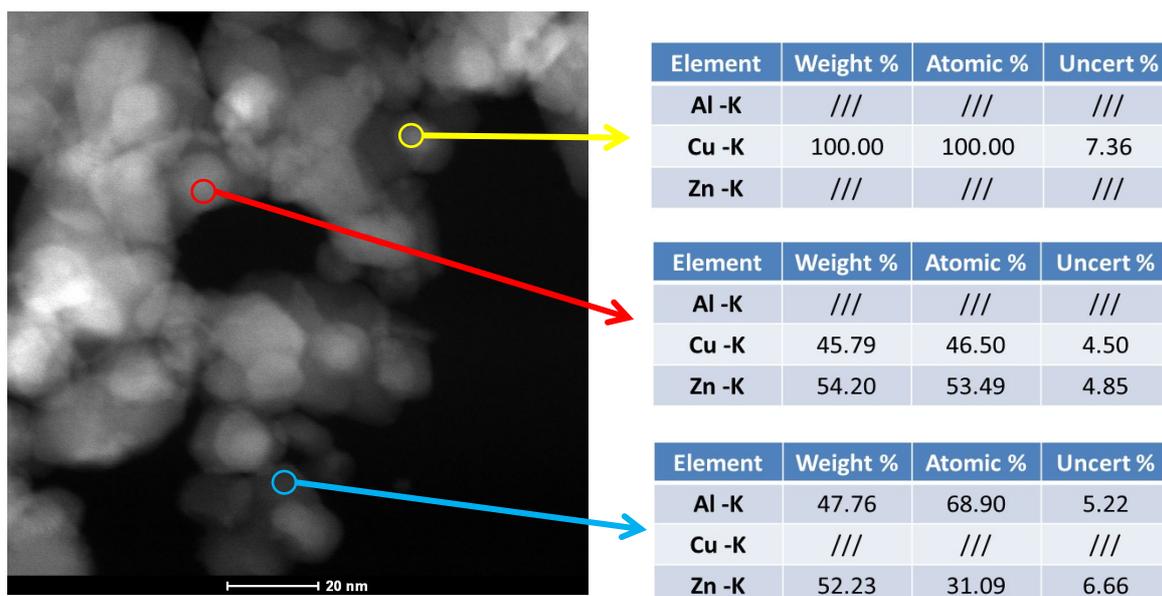


**Fig. 4.35** Analisi composizionali EDX del catalizzatore ZAC23c Ce50 scaricato dopo reazione.

Il catalizzatore contenente Zr come promotore (Fig.4.36) mostra invece una dimensione media delle particelle di  $\text{Cu}^0$  di circa 7 nm, con una distribuzione più allargata e composta sia di particelle molto piccole (2 nm) che di aggregati di maggiori dimensioni (15 nm). Anche in questo caso si osserva la presenza di aggregati composti di  $\text{CuO-ZnO}$  sparsi su tutta la superficie e di  $\text{Cu}^0$  disperso principalmente attorno a zone del supporto associate alla presenza di Zn e Al (Fig.4.37)



**Fig.4.36.** Distribuzione dimensionale del  $\text{Cu}^0$  (sulla sinistra) e immagine TEM del catalizzatore ZAC23c Zr50 scaricato dopo reazione



**Fig.4.37** Analisi composizionali EDX svolte sul catalizzatore ZAC23c Zr50 scaricato dopo reazione.

Dai risultati ottenuti dalle osservazioni TEM e considerando i valori delle aree superficiali BET prima e dopo reazione (Tabella 4.11), è possibile dare una possibile interpretazione dei risultati ottenuti nelle prove catalitiche in funzione del tipo di promotore usato nella formulazione catalitica.

**Tabella 4.11** Valori area superficiale BET

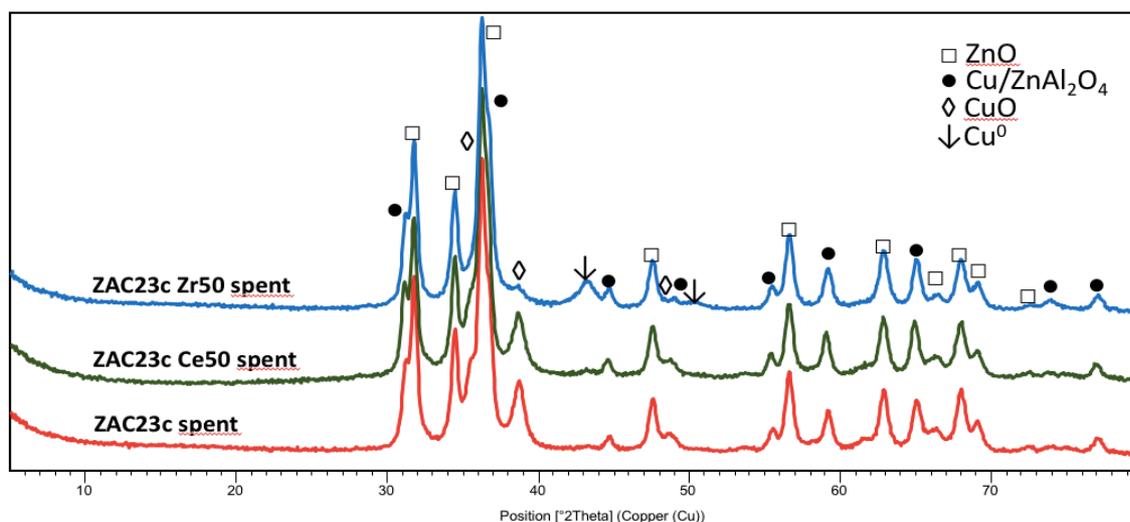
Catalizzatore	Area Superficiale BET fresh (m <sup>2</sup> /g)	Area Superficiale BET spent (m <sup>2</sup> /g)	Diametro medio Cu spent (nm)	Asimmetria della distribuzione	Percentuale di disattivazione
ZAC23c	48	32	6	1.97	-26%
ZAC23c Ce50	58	30	4	0.19	-7%
ZAC23c Zr50	76	35	7	2.44	-4%

La Tabella 4.11 mostra come piccole percentuali di promotore influenzino positivamente le proprietà del catalizzatore; il campione ZAC23c non drogato presenta una bassa area superficiale sia prima che dopo reazione e seppur mostri

anche delle particelle metalliche di diametro ridotto, la presenza di aggregati di dimensioni maggiori fa intuire che durante la reazione possano essere avvenuti fenomeni di sintering connessi alla maggiore disattivazione del catalizzatore. Inoltre, la concentrazione di  $\text{Cu}^0$  in superficie è significativamente minore rispetto a quelle dei campioni drogati con la presenza di diversi aggregati di  $\text{CuO}$  e  $\text{CuO}/\text{ZnO}$ ; pertanto, si può ipotizzare che parte del rame superficiale sia poco disponibile e/o possa essersi parzialmente riossidato, giustificando la significativa disattivazione osservata.

La presenza di Ce porta sia ad una stabilizzazione delle particelle metalliche che ad un aumento della loro concentrazione sulla superficie del catalizzatore. La distribuzione dimensionale è stretta, simmetrica e senza particelle di notevole dimensioni, facendo escludere importanti fenomeni di sintering delle particelle durante la reazione.

La maggiore area superficiale misurata per il catalizzatore contenente Zr prima di reazione, porta invece ad un sensibile aumento della quantità di rame disponibile in superficie. Il catalizzatore è quindi più attivo ma, come dimostrato dai paragonabili valori di area superficiale BET dopo reazione, non molto stabile termicamente. Questo comportamento fa sì che le particelle metalliche siano più suscettibili al sintering con la conseguente leggera disattivazione riscontrata nel corso delle prove catalitiche.



**Fig 4.3** Diffratogrammi RX dei catalizzatori dopo reazione.

I diffratogrammi RX sui catalizzatori dopo reazione (FIG x) confermano l'interpretazione delle immagini TEM. Se il campione ZAC23c non mostra la presenza di rame metallico, il picco associato a questa fase è ben visibile per il catalizzatore ZAC23cZr50 a supporto del fatto che il sistema presenti una quantità di fase ridotta notevolmente maggiore. Tale andamento è inoltre confermato dalla presenza del picco associato alla fase CuO solo negli altri due campioni e in quantità crescente nell'ordine: ZAC23cCe50 < ZAC23c.

## 5 Conclusioni

I risultati ottenuti nella prima parte del lavoro di tesi confermano come l'aggiunta di modeste quantità di Ga (Al/Ga = 50 mol/mol) a sistemi ternari Zn/Al/Cu (Cu 4 % p/p) influisca positivamente sulle proprietà e sulla stabilità del catalizzatore nella reazione di water gas shift ad alta temperatura (HTS) di una miscela ottenuta per Steam Reforming (SR) di gas naturale. Alimentando una miscela ottenuta per SR del clean biogas, si esaltano le prestazioni di questo catalizzatore rispetto a quelle di un analogo non promosso, con conversioni del CO prossime a quelle ottenibili all'equilibrio nelle condizioni di reazione di interesse industriale.

La maggiore attività e stabilità catalitica del campione promosso con Ga è dovuta all'interazione di questo elemento con le diverse matrici tipo spinello  $ZnAl_2O_4$  e  $CuAl_2O_4$ . Come confermato dalle caratterizzazioni effettuate sui campioni prima e dopo reazione, la presenza di Ga favorisce la formazione di fasi stabili di  $CuGa_2O_4$  e/o  $CuAl_{2-x}Ga_xO_4$  che portano alla formazione di particelle di  $Cu^0$  molto attive e disperse (3-5 nm). La conferma del comportamento catalitico è dato dai risultati ottenuti nell'adsorbimento/desorbimento di CO ottenuti mediante spettroscopia DRIFT. La presenza di Ga favorisce l'interazione del CO con la fase attiva ed il suo adsorbimento a bassa temperatura. In questi catalizzatori la specie adsorbita evolve in addotti non riscontrati negli altri sistemi analizzati, con formazione di  $CO_2$  anche in assenza di fonti di ossigeno.

Un'alternativa al tradizionale processo in due stadi (HTS e LTS), è quello di valorizzare la corrente in uscita da un processo di SR del clean biogas utilizzando

un unico reattore. Sono stati quindi studiati catalizzatori Cu/Zn/Al a maggior contenuto di rame (20 % p/p), valutandone l'applicazione in un processo di WGS a media temperatura (MTS). Anche in questo caso l'aggiunta di modeste quantità di promotori come Ce o Zr porta ad un aumento della stabilità e delle prestazioni dei sistemi. Sebbene l'attività dei catalizzatori ZAC23c\_Ce50 e ZAC23c\_Zr50 sia simile, l'effetto dei due promotori sulle loro proprietà risulta diverso. Il Ce favorisce la formazione di un maggior numero di particelle di Cu<sup>0</sup> di piccole dimensioni, resistenti alla ri-ossidazione/disattivazione, diversamente da quanto osservato nel catalizzatore non dopato.

Piccole quantità di Zr portano invece ad un aumento dell'area superficiale dopo calcinazione, con una maggiore concentrazione di Cu superficiale che, durante la riduzione del catalizzatore, porta ad un arricchimento nella quantità di Cu<sup>0</sup> disponibile. Questo risultato è confermato da una distribuzione dimensionale del Cu<sup>0</sup> allargata attorno ad un diametro medio di circa 7 nm. In questo caso la maggiore dimensione delle particelle di fase attiva sembra non avere effetti negativi sull'attività catalitica, che mostra invece prestazioni e stabilità migliori di quelle degli altri catalizzatori.