

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

CONFRONTO TRA DIVERSI CATALIZZATORI A BASE DI RODIO PER LO STEAM REFORMING DEL METANO A BASSA TEMPERATURA

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Giorgio Colella

RELATORE

Chiar.mo Prof. Francesco Basile

CORRELATORE

Dr. Andrea Fasolini

Prof.ssa Cristina Femoni

Dr. Silvia Ruggieri

INDICE

1. INTRODUZIONE	1
1.1. Syngas e Idrogeno	1
1.1.1. Ruolo dell'idrogeno come energy carrier	3
1.1.2. Produzione industriale di idrogeno.....	4
1.1.2.1. Steam reforming del metano.....	9
1.1.2.2. Catalytic Partial Oxidation	10
1.1.2.3. Reforming Autotermico (Autothermal Reforming).....	13
1.1.2.5. Oxy - Reforming	13
1.1.2.6 Water-Gas Shift	14
1.2 Caratteristiche dello Steam Reforming.....	16
1.2.1 Cinetica.....	16
1.2.2 Termodinamica.....	18
1.3 Steam reforming a bassa temperatura	19
1.3.1 Fenomeni di disattivazione.....	21
1.3.1.1. Sintering.....	21
1.3.1.2. Formazione di carbone	22
1.4 Membrane per la separazione di idrogeno.....	22
1.5 Catalizzatori	24
1.5.1. CeO ₂ -ZrO ₂	26
1.5.1.1 Sintesi per microemulsione.....	28
1.5.2 Cluster	29
2. PARTE SPERIMENTALE.....	31
2.1. Sintesi dei catalizzatori	31
2.1.1. Sintesi dei supporti	31
2.1.2. Incipient wetness impregnation.....	32
2.1.3. Deposizione cluster	33
2.2. Pellettizzazione.....	33
2.3. Impianto	34
2.4. Condizioni operative.....	34
2.5. Caratterizzazione dei catalizzatori.....	35
2.5.1 XRD: Diffrazione a raggi X	36

2.5.2. Porosimetria.....	37
2.5.3. Spettroscopia Raman.....	38
2.5.4. Microscopia elettronica a trasmissione (TEM)	39
2.5.5. TPR/TPO	40
3. DISCUSSIONE DEI DATI	41
3.1. Introduzione da studi precedenti	41
3.2 Caratterizzazione dei catalizzatori	42
3.2.1 Analisi XRD	42
3.2.2. Caratterizzazione attraverso porosimetria	43
3.2.3. Caratterizzazione attraverso spettroscopia Raman.....	44
3.2.4. Caratterizzazione attraverso TEM.....	45
3.2.5. Analisi TPR/TPO	46
3.3 Test effettuati.....	50
3.3.1 Confronto tra Rh Cluster 0.58% e Rh IWI 0.58% a bassa T.....	50
3.3.1.1 Test con Rh Cluster 0.58% su CZOm750 R500.....	51
3.3.1.2 Test con Rh IWI 0.58% su CZOm750 R500.....	59
3.3.2. Confronto tra Rh Cluster 0.05% e Rh IWI 0.05%.....	60
3.3.2.1 Test su Rh Cluster 0.05% CZOm750	61
3.3.2.2 Test su Rh IWI 0.05% CZOm750	65
3.3.3 Test con Cluster di Rh(7) 0.05% CZOm750.....	66
3.3.4 Confronto tra Rh cluster 0.05% ZOm750 e Rh IWI0.05%ZOm750.....	67
3.3.4.1 Rh cluster 0.05% ZOm750 non ridotto.....	67
3.3.4.1 Rh IWI 0.05% ZOm750 R500.....	68
4. CONCLUSIONI.....	69
5. BIBLIOGRAFIA	71

Riassunto

Il seguente lavoro di tesi è basato sullo sviluppo e la valutazione di catalizzatori a base di Rh, supportati da $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ e ZrO_2 sintetizzati tramite microemulsione inversa, impiegati per un processo di produzione di idrogeno attraverso steam reforming del metano a bassa temperatura per applicazioni in reattori catalitici integrati con membrana al Pd per la separazione di idrogeno. Lo studio si è incentrato sull'analisi delle prestazioni e dell'attività di catalizzatori del tipo Rh cluster e Rh IWI, effettuando diversi test in un reattore a letto fisso in modo da trovare le migliori condizioni operative. Tali condizioni sono state trovate confrontando le due tipologie di catalizzatori, supportati con $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, aventi una quantità di rodio dello 0,58% in peso ciascuno. Tuttavia dal confronto non si osservano differenze sostanziali riguardo l'attività catalitica e non è possibile affermare quale dei due catalizzatori risulti il migliore, per cui si è scelto di effettuare ulteriori test a bassa concentrazione di rodio (0,05%), per monitorare la disattivazione, e successivamente anche con supporto di ZrO_2 . Da questi test risulta una rapida disattivazione del cluster rispetto all'IWI, ma con il supporto di zirconia tale disattivazione non avviene infatti il cluster presenta inizialmente una conversione di metano lievemente maggiore rispetto all'IWI.

1. INTRODUZIONE

Lo scopo di questo studio è lo sviluppo di un sistema catalitico basato su catalizzatori al rodio per la reazione di steam reforming del metano condotta a bassa temperatura.

In questo processo si analizzano catalizzatori di Rh con supporti di $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$, e ZrO_2 in un reattore a letto fisso, per determinare le condizioni operative ottimali che in un futuro progetto verranno utilizzate in reattori catalitici a membrana.

La stabilità e l'attività a bassa temperatura dei catalizzatori sono alcuni dei parametri su cui è stato possibile indagare in questo lavoro.

1.1. Syngas e Idrogeno

Il gas di sintesi (Syngas), è una miscela di idrogeno e monossido di carbonio, contenente a volte metano e anidride carbonica in piccole percentuali. Può essere prodotto da varie materie prime, quali gas naturale, carbone, biomassa o idrocarburi principalmente tramite processo termico (cracking), reforming (con vapore o con anidride carbonica), e fermentazione anaerobica.

Variando tipologia di materia prima e di processo industriale si ottengono rapporti differenti tra idrogeno e monossido di carbonio per cui si amplia il campo di utilizzo di tale miscela.

Il principale utilizzo del syngas è quello di fungere da combustibile per la produzione di energia elettrica e nonostante abbia densità energetica inferiore a quella del gas naturale risulta comunque preferibile in quanto pulito e rinnovabile, tuttavia vi sono altri impieghi importanti come la produzione di idrogeno e le reazioni di tipo Fischer-Tropsch.

Il syngas è ottenuto prevalentemente tramite steam reforming di idrocarburi ma risulterebbe vantaggioso promuovere lo sviluppo di processi industriali in grado di produrre tale miscela partendo da biomasse,

Infatti l'utilizzo di syngas prodotto attraverso tecnologie che sfruttano risorse rinnovabili sia come fonte di energia che come materia prima risulta più povero di emissioni inquinanti rispetto a quello dei combustibili fossili tal quali.

L'idrogeno è il prodotto di maggiore interesse industriale della miscela di Syngas[1].

Non è direttamente disponibile in natura, ma può essere prodotto da risorse primarie di energia come petrolio e biomasse e può essere utilizzato come combustibile in

combustione diretta o in una cella a combustibile, ovvero un dispositivo elettrochimico per produrre energia da idrogeno e ossigeno senza far avvenire la combustione, producendo unicamente acqua e idrogeno.

L'idrogeno è l'unico combustibile che non contiene carbonio e ha maggiore densità di energia rispetto a qualsiasi combustibile conosciuto[2].

Viene considerato una forma di energia secondaria in quanto può essere prodotto da fonti di energia rinnovabile primaria come le biomasse.

La produzione annuale di idrogeno è di circa 0,1 Gt[3] che vengono soprattutto utilizzate in situ nelle industrie di trattamento dei metalli e per la produzione di ammoniaca.

L'idrogeno può essere usato come carburante sui veicoli e si prospetta per il futuro un suo maggiore utilizzo per la produzione di energia e riscaldamento.

La maggior parte degli impieghi prevede l'utilizzo di idrogeno puro, ma può anche essere utilizzato direttamente come syngas in reazioni come quella di Fischer-Tropsch. In genere è però necessario separarlo dalla miscela di reazione, in particolare dalla CO₂. Nell'utilizzo in fuel cell è necessario separarlo anche dal CO, poiché tende ad avvelenarne i catalizzatori. Per questo motivo si usano processi quali PSA (pressure swing adsorption), reattori a membrana e assorbimento con solvente (Amine Gas Treating).

La PSA è una tecnologia che sfrutta l'affinità del gas con la fase adsorbente. Opera a temperature vicine a quelle ambiente e utilizza materiali con adsorbitività specifica, come zeoliti e carboni attivi, per catturare specificamente il gas interessato ad alta pressione.

Il reattore a membrana sfrutta invece la barriera selettiva della membrana stessa per separare due flussi, il retentato che viene trattenuto, e il permeato che attraversa la membrana. In questo caso, a differenza della PSA, la reazione avviene all'interno del reattore a membrana consentendo produzione e separazione di idrogeno in un unico step.

L'assorbimento con solvente viene fatto attraverso soluzioni acquose di sostanze alcaline, le più utilizzate sono le alchilammine. Questi composti sono in grado di fissare i gas acidi con varie selettività.

1.1.1. Ruolo dell'idrogeno come energy carrier

A differenza dei tradizionali carburanti a base di petrolio e derivati del gas naturale, l'idrogeno ha una struttura molecolare molto piccola e leggera.

L'idrogeno ha energia per contenuto di massa di 143 MJ kg^{-1} , una cifra che è fino a tre volte più grande dei combustibili a base di idrocarburi liquidi[4]. La Tabella 1 raffigura la densità energetica volumetrica e gravimetrica di alcuni combustibili comuni.

Tabella 1 - Densità energetica volumetrica e gravimetrica di combustibili comuni

Material	Energy per kilogram (MJ kg^{-1})	Energy per liter (MJ l^{-1})
Hydrogen (liquid)	143	10.1
Hydrogen (compressed, 700 bar)	143	5.6
Hydrogen (ambient pressure)	143	0.0107
Methane (ambient pressure)	55.6	0.0378
Natural gas (liquid)	53.6	22.2
Natural gas (compressed, 250 bar)	53.6	9
Natural gas	53.6	0.0364
LPG propane	49.6	25.3
LPG butane	49.1	27.7
Gasoline (petrol)	46.4	34.2
Biodiesel oil	42.2	33
Diesel	45.4	34.6

D'altra parte, l'idrogeno ha una densità molto bassa allo stato gassoso e la sua liquefazione è un processo che consuma energia.

Secondo le statistiche pubblicate dall'International Energy Agency (IEA), l'intero pianeta consuma combustibili fossili in enorme quantità (oltre 89 milioni di barili al giorno). Questo livello di consumo causa seri problemi riguardanti le emissioni inquinanti di composti nocivi e gas serra, accompagnati dall'attuale riscaldamento globale[4].

Inoltre i combustibili tradizionali vengono ricavati dal petrolio attraverso una vasta gamma di formulazioni che li rendono utilizzabili in un limitato gruppo di macchinari di consumo. Questi carburanti sono ossidati attraverso una reazione di combustione per liberare il loro contenuto energetico, ma ciò risulta essere particolarmente inefficiente in quanto la

maggior parte dell'energia viene dispersa nell'ambiente circostante sotto forma di calore e di sottoprodotti di reazione.

L'idrogeno, al contrario, può essere considerato inesauribile in quanto è ritenuto che si possa ottenere da risorse rinnovabili[5].

Inoltre la sua produzione potrebbe essere facilmente delocalizzata. Questa sostanza potrebbe essere utilizzata in un'ampia gamma di apparati come turbine, motori a combustione interna e celle a combustibile nonché forni e stufe da cucina. Va sottolineato che alcuni dei sistemi citati non hanno componenti meccaniche e, di conseguenza, si possono ottenere alte efficienze di conversione da massa a energia. In altre parole, la loro efficienza e durata è molto più elevata di quelle dei dispositivi convenzionali nell'esecuzione delle stesse funzioni[6]. Infine il consumo di idrogeno provoca emissioni nocive minime e il sottoprodotto è solo acqua indipendentemente dal metodo di utilizzo.

1.1.2. Produzione industriale di idrogeno

Si possono suddividere i metodi per la produzione di idrogeno principalmente in due categorie: tecnologie che utilizzano combustibili fossili e tecnologie che utilizzano energie rinnovabili.

Nella prima categoria i principali metodi di produzione sono pirolisi e reforming di idrocarburi, con tecnologie quali steam reforming, partial oxidation e reforming autotermico che verranno approfonditi nei capitoli successivi.

Nella seconda categoria le materie prime sono biomasse e acqua. Per processare la biomassa si usano processi termochimici (pirolisi, gassificazione, combustione e liquefazione) e biologici (biofotolisi ed altre), mentre per l'acqua si utilizza elettrolisi, termolisi, foto-elettrolisi.

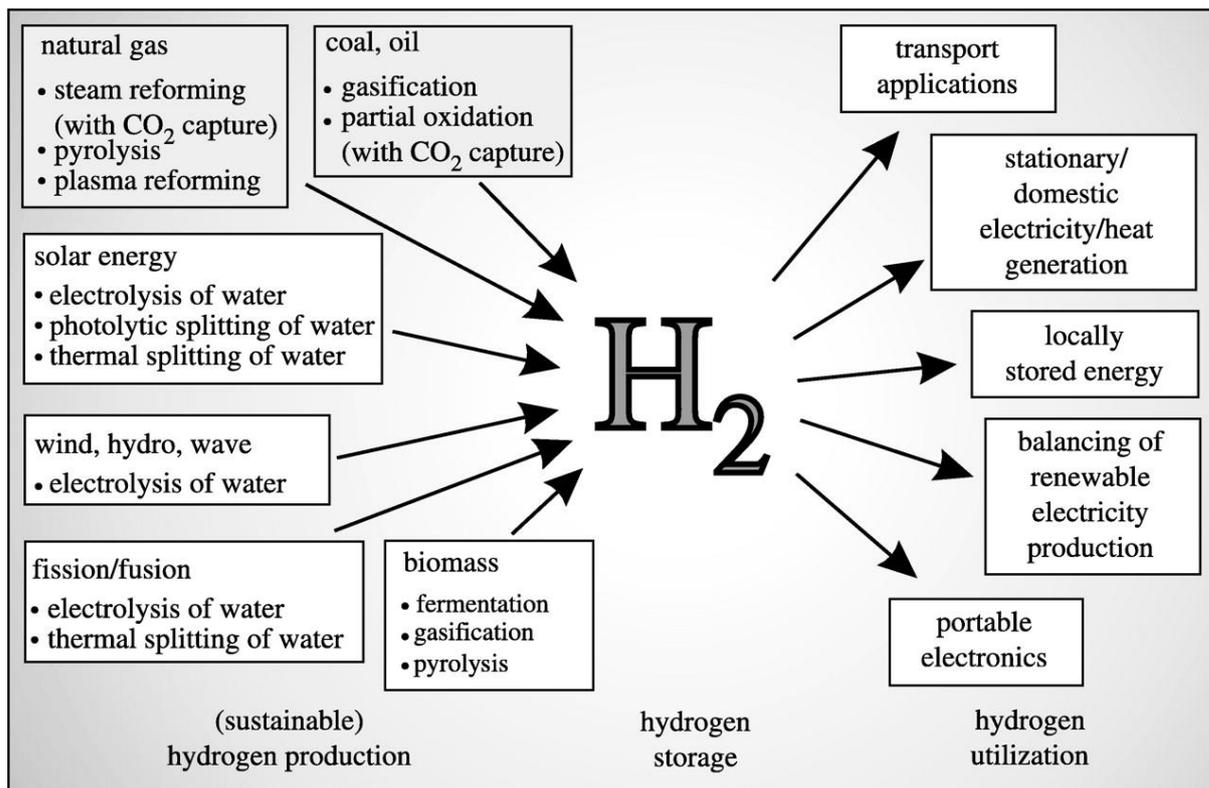


Figura 1- processi di produzione di idrogeno da fonti fossili e fonti rinnovabili

Produzione di idrogeno da combustibili fossili

Reforming di idrocarburi e pirolisi sono le tecniche di questa categoria più sviluppate ed utilizzate, e soddisfano la quasi totalità di richiesta di idrogeno. Nello specifico il 48% è prodotto da gas naturale, il 30% da oli pesanti, il 18% dal carbone[7]. I reagenti sono idrocarburi e acqua (steam reforming) o ossigeno (partial oxidation). Quando queste due reazioni sono combinate si ha la reazione autotermica.

Si può anche effettuare pirolisi di idrocarburi, dove a seguito della degradazione termica i prodotti risultanti sono carbonio elementare e idrogeno. La reazione può anche essere catalitica. I processi di steam reforming e catalytic partial oxydation, oggetto di questo lavoro, saranno trattati in maniera più approfondita nel prossimo capitolo.

Produzione di idrogeno da risorse rinnovabili

Lo sviluppo di queste tecnologie è dato dalla necessità di integrare processi rinnovabili al sistema economico mondiale per aumentare la percentuale di energia prodotta da fonti pulite o rinnovabili e diminuire così l'utilizzo di combustibili fossili e l'inquinamento prodotto da questi ultimi. Questo tipo di processi attualmente rappresentano però una porzione minoritaria. La produzione di H₂ da risorse rinnovabili può essere essenzialmente divisa in tre categorie:

- Attraverso processi su biomasse
- Attraverso processi biologici
- Scissione dell'acqua

I processi legati alle biomasse sono termochimici o biologici. Prendendo in considerazione il ciclo del carbonio, ovvero il bilancio del carbonio all'interno del sistema considerato, risulta che l'emissione di CO₂ dalle biomasse è considerata pari a zero. Infatti la CO₂ emessa è pari alla CO₂ che viene assorbita e immagazzinata dalla biomassa stessa, quindi nel bilancio non è presente un'emissione netta di anidride carbonica.

I processi biologici sono meno onerosi per l'ambiente e meno energivori dei processi termochimici, ma danno rese più basse di idrogeno rispetto all'idrogeno presente nella materia prima reagente. I processi termochimici al contrario hanno una cinetica più veloce e rese maggiori ma di gran lunga più energivori.

Le principali tecniche termochimiche sono pirolisi e gassificazione; entrambi i processi producono oltre all'idrogeno anche metano, monossido di carbonio, anidride carbonica, altri idrocarburi e sottoprodotti quali tar (composti aromatici e poliaromatici) e carbone. I gas prodotti, adeguatamente separati, possono essere riprocessati per ulteriore produzione di idrogeno con steam reforming e water-gas shift.

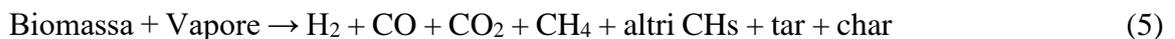
Altre tecniche termochimiche quali combustione e liquefazione sono meno convenienti poiché forniscono una minore produzione di idrogeno. Inoltre la combustione produce gas inquinanti, mentre la liquefazione richiede tecniche più complicate per raggiungere le giuste condizioni operative.

La pirolisi è una tecnica che permette di ottenere oli, carbone e composti gassosi scaldando la biomassa a 650-800K e 0,1-0,5MPa[8].



In genere è eseguita in assenza di ossigeno, ma questo può essere presente nel caso in cui si integri nel processo di pirolisi la combustione, per fornire calore alla reazione. L'idrogeno è poi purificato dagli altri gas attraverso la PSA (pressure swing adsorption). Fattori che possono influenzare la resa in idrogeno dipendono dal tipo di biomassa, catalizzatore, temperatura e tempo di residenza.

La gassificazione invece è una tecnica che prevede la conversione di biomassa in syngas utilizzando aria e ossigeno o vapore. Viene eseguita tra i 500 e i 1400°C, con pressione operativa fino a 33bar, a seconda dell'impianto utilizzato e delle applicazioni finali del syngas.



Per quanto riguarda i processi biologici di conversione della biomassa, la maggior parte operano a temperatura ambiente e pressione atmosferica e sono quindi meno energivori rispetto a quelli termochimici. I principali processi sono biofotolisi diretta o indiretta, dark fermentation (in assenza di luce), photo fermentation, e fermentazione sequenziale nel caso di dark e photo fermentation alternate[9].

La materia prima utilizzata può essere l'acqua o la biomassa, a seconda dei batteri e degli enzimi utilizzati.

La biofotolisi è un processo che adatta la fotosintesi di piante e alghe alla produzione di H₂. Grazie all'utilizzo di enzimi le molecole d'acqua vengono scisse in O₂ e ioni H⁺; quest'ultimi vengono convertiti a molecole di idrogeno utilizzando l'enzima idrogenasi.

Questa tecnologia risulta tuttavia poco conveniente, a causa della necessità di grandi superfici per la crescita delle alghe e dell'impossibilità di utilizzo di rifiuti, unita ad una bassa produzione di H₂.

La fermentazione è invece un processo che comporta trasformazioni microbiologiche da materiale organico ad alcoli, acetone, H₂ e CO₂. Questa tecnica unisce un processo non energivoro all'utilizzo di rifiuti come materia prima. Può essere aerobico, ovvero in presenza di ossigeno, o anaerobico se in assenza di ossigeno.

La dark fermentation utilizza batteri anaerobici e come substrato glucosio e cellulosa, inoltre non utilizza la luce come risorsa. Al contrario la photo fermentation utilizza energia solare, acidi organici e condizioni povere di azoto. Un sistema ibrido delle due fermentazioni, ovvero la fermentazione sequenziale, può portare a rese maggiori in idrogeno.

Infine i processi per convertire l'acqua in idrogeno sono elettrolisi, termolisi e fotoelettrolisi. L'elettrolisi è il processo di water splitting, cioè scissione dell'acqua, più efficace e conosciuto. È endotermico e l'energia è fornita dall'elettricità. Il reattore consiste in un anodo e un catodo immersi in un elettrolita; quando la corrente elettrica è applicata al sistema l'acqua si scinde, producendo idrogeno al catodo e ossigeno all'anodo secondo la reazione:



Anche se la scissione dell'acqua permette la produzione di idrogeno puro sono presenti costi energetici talmente elevati da non rendere questa tecnologia sufficientemente competitiva, contribuendo quindi solo per il 5% della produzione totale di idrogeno[10].

Tuttavia quando l'energia utilizzata per la scissione è prodotta da fonti rinnovabili quali eolico e solare, l'elettrolisi risulta un'opzione più sostenibile e con costi più adeguati.

La termolisi è invece un processo nel quale l'acqua viene scaldata a temperature tali da scinderne la molecola in idrogeno e ossigeno. In genere la rottura avviene a temperature superiori a 2500°C.

Poiché la spesa di energia termica è molto elevata per la singola reazione di degradazione, si eseguono cicli di termolisi che consistono in reazioni successive con reagenti quali CuCl per produrre infine l'idrogeno[11]. La temperatura risulta comunque elevata, fino a 1600°C, e viene fornita da energia nucleare o solare, per esempio con collettori solari.

La termolisi sta diventando un processo più conveniente grazie allo sviluppo delle tecnologie solari, che permettono un aumento di intensità di energia prodotta o concentrata.

La fotoelettrolisi è un processo che utilizza la fotolisi dove l'energia della luce visibile viene assorbita da un fotocatalizzatore e utilizzata per dividere l'acqua in idrogeno e ossigeno.

1.1.2.1. Steam reforming del metano

Lo steam reforming è la reazione che avviene tra un idrocarburo e acqua a formare idrogeno e monossido di carbonio. La materia prima utilizzata per questa reazione può essere metano o altri idrocarburi leggeri come etano, propano e butano.

Lo steam methane reforming, ovvero steam reforming del metano, è il metodo più comune e sviluppato per la produzione di idrogeno su larga scala, con efficienze di conversione pari a 74-85%. La reazione di reforming del metano è la seguente:



Nella reazione si produce molto idrogeno ma anche CO; quest'ultimo viene separato dall'H₂ per gli utilizzi in cui è necessario avere idrogeno puro, come nel caso delle fuel cell. Si tratta di una reazione fortemente endotermica e che provoca un aumento di entropia, per cui generalmente viene effettuata a temperature superiori ai 700°C.

Per convertire completamente il metano sono necessarie però temperature molto elevate. Inoltre, per la presenza di reazioni parassite che possono avvelenare il catalizzatore, può risultare conveniente eseguire il reforming in più stadi a temperature diverse, aggiungendo aria come reagente.

Il metano reagente viene sottoposto prima del reforming a desolforazione, un pretrattamento che ha le finalità di eliminare i composti dello zolfo contenuti nella miscela, che potrebbero portare a disattivazione del catalizzatore per avvelenamento.

Possono essere presenti altre reazioni parassite, come il cracking del metano e la reazione di Boudouard, che portano alla disattivazione del catalizzatore per coking, cioè per deposizione di carbonio sulla superficie del catalizzatore con conseguente occupazione dei siti attivi; per questo motivo si esegue lo steam reforming con percentuali di acqua maggiori rispetto allo stechiometrico: L'aumento di acqua porta infatti ad uno spostamento

dell'equilibrio termodinamico con conseguente diminuzione delle reazioni parassite che la producono (metanazione, WGS inversa, formazione di coke).

In particolare l'intervallo di Steam to Carbon (S/C, ovvero il rapporto tra le moli di acqua rispetto a quelle di metano) di maggiore interesse a livello industriale è compreso tra 2 e 4, poiché in queste condizioni la formazione del carbone sul catalizzatore è sfavorita. Ad esempio, per ottenere un impianto che operi in condizioni tali da adempiere a requisiti come prevenzione di formazione di coke sulla superficie del catalizzatore, temperatura di operatività del catalizzatore pari a 800°C e qualità del flusso di gas all'uscita del reformer (0.2% CH₄, 51.17% H₂, 33.11% H₂O, 9.11% CO, 6.38% CO₂) bisogna operare con un rapporto S/C pari a 3,5[12]. Una diminuzione dello S/C diminuisce sia l'efficienza del processo che la qualità di gas prodotto, poiché lo spostamento dell'equilibrio termodinamico porta ad una variazione nelle reazioni che causa un mutamento della temperatura di operatività dell'impianto e alla formazione di coke sul catalizzatore.

Tra i primi a studiare il reforming per la produzione di syngas sono stati Fischer e Tropsch. La reazione è stata sviluppata per la necessità di elaborare una tecnologia efficiente per la produzione di syngas, utile per la reazione di Fischer-Tropsch. I catalizzatori riportati come più attivi ed economici per il reforming del metano sono Ni e Co[13].

I catalizzatori a base di Nichel risultano essere i più utilizzati industrialmente per la reazione grazie al basso costo e all'elevata attività. Catalizzatori a base di metalli nobili sono però più attivi anche se più costosi[14].

Al fine di diminuire le temperature operative e ottenere idrogeno puro, i reattori a membrana risultano essere molto promettenti. Una membrana selettiva è integrata all'interno dell'ambiente di reazione o a valle del processo produttivo. Nel primo caso vengono utilizzati reattori a membrana a base di palladio, combinando in un'unica unità la reazione chimica e la separazione dei gas. L'idrogeno molecolare prodotto nel reformer è trasportato attraverso l'adsorbimento e la dissociazione atomica da un lato della membrana, dissolve nella membrana stessa, diffonde e infine desorbe sulla parete opposta. I reattori a membrana permettono così di aumentare la resa in idrogeno e la conversione di metano grazie al principio di Le Chatelier.

1.1.2.2. Catalytic Partial Oxidation

L'ossidazione parziale è una reazione che avviene tra metano e ossigeno in condizioni di combustione sub stechiometrica, ovvero quando non c'è sufficiente ossigeno per ossidare

completamente tutto il reagente carbonioso. Si produce per questo motivo una miscela ricca in idrogeno e non in acqua, insieme a monossido di carbonio.

Esistono due tipi di ossidazione parziale: TPO (Thermal Partial Oxidation), ovvero ossidazione parziale eseguita a temperatura superiore ai 1200°C, e CPO (Catalytic Partial Oxidation), eseguita a temperatura inferiore, in genere 800-900°C, grazie all'utilizzo di un catalizzatore.

Il processo catalitico opera con materie prime quali metano e nafta, mentre quello non catalitico può operare anche con oli pesanti e carbone.

La TPO è infatti la tecnologia più appropriata per la produzione di H₂ da materie prime pesanti come i residui di oli e il carbone[15], quest'ultima viene comunemente denominata gassificazione. Oli pesanti e carbone possiedono un rapporto H/C minore rispetto alle risorse più leggere come ad esempio il metano. Per questo motivo nella TPO la maggior parte dell'idrogeno prodotto risulta derivante dal vapore più che dall'idrocarburo. L'ossidazione parziale di carboni e oli pesanti risulta però onerosa perché la presenza di zolfo nella materia prima rende necessario un processo di rimozione dello zolfo.

La reazione generale di ossidazione parziale è la seguente:



L'ossidazione parziale del metano viene effettuata con un catalizzatore e utilizza 1 mole di O₂ rispetto alle 2 moli necessarie all'ossidazione completa; quest'ultima è inoltre 20 volte più esotermica dell'ossidazione parziale ma è necessario evitarla altrimenti si formerebbe CO₂.



A causa di reazioni successive quali, tra le altre, anche lo steam reforming, vengono prodotti anche CO₂ e H₂O, che influenzano quindi le percentuali dei prodotti in uscita.

Poiché avviene anche la reazione parassita di combustione del metano, molto esotermica, possono formarsi degli hotspot, ovvero dei punti del reattore in cui la temperatura può aumentare molto, nella CPO anche di 370°C, causando problemi vari quali disattivazione del catalizzatore, diminuzione di selettività e resa e conseguente aumento di reazioni parassite. Per diminuire i problemi relativi agli hot spot si agisce operando a temperature superiori agli 850°C, è così possibile mantenere controllo sulla reazione.

Il meccanismo di reazione della CPO consiste nell'adsorbimento del metano sui siti attivi dei metalli ridotti; il metano si decompone formando idrogeno e specie carboniose e il carbonio reagisce con l'ossigeno per formare CO[16].

La maggior parte dei catalizzatori industriali sono a base di Nichel, poiché più economico dei metalli nobili. Tuttavia le reazioni parassite formano coke sul Ni molto più velocemente rispetto che sui catalizzatori a base di metalli nobili.

Altri catalizzatori utilizzati sono Co supportato su ZSM-5, cioè una zeolite sintetica composta da alluminosilicati, e sistemi Ni/Ru; Ni/Co/Ru; Ni-Pt/La_{0.2}Zr_{0.4}Ce_{0.4}O_x. I metalli nobili risultano essere comunque i migliori catalizzatori per la CPO, poiché sono più stabili, permettono maggiori rese in CO e H₂ e perché il carbonio non dissolve nei metalli nobili (fenomeno che si verifica per il nichel).

Sia Rh che Pt sono metalli nobili attivi per la reazione di ossidazione parziale, ma la selettività del Rh è maggiore[17].

I reattori per l'ossidazione parziale sono più piccoli e compatti di quelli per lo steam reforming, perché la CPO è esotermica e non necessita di scambiatori di calore. Il vantaggio principale della CPO però è che i suoi reattori possono lavorare con materie prime più pesanti e che le emissioni di NO_x e SO_x sono minori.

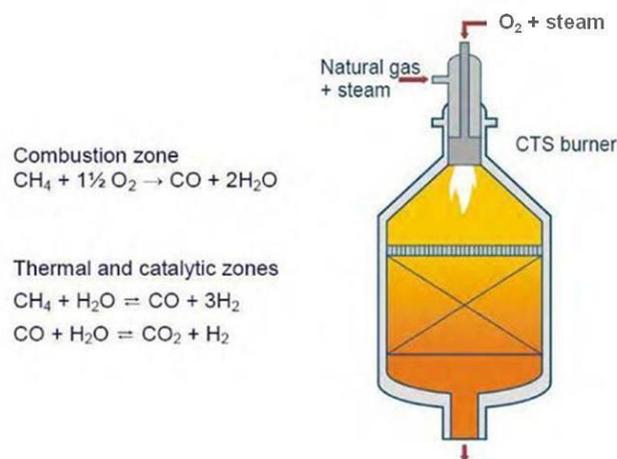
La CPO prevede tuttavia diversi vantaggi e svantaggi rispetto allo SMR. In particolare la reazione di CPO richiede l'utilizzo di O₂ puro, non richiesto invece dallo steam reforming. La spesa per l'ottenimento dell'ossigeno puro risulta nel 40% del costo dell'impianto della CPO.

Da un punto di vista energetico è più economico dello SMR poiché, essendo esotermico, non richiede i costi di riscaldamento dei gas necessari per il reforming. L'esotermicità però causa anche deposizione di coke per reazioni che avvengono ad elevate temperature e la formazione di hot spot che possono danneggiare il catalizzatore. Inoltre la CPO è una reazione cineticamente più veloce, questo comporta l'utilizzo di reattori più piccoli ma con un maggiore flusso di reagenti.

1.1.2.3. Reforming Autotermico (Autothermal Reforming)

Il reforming autotermico (ATR) è una combinazione di tecnologie di ossidazione parziale (POX) e steam reforming (SR).

Questo processo è stato sviluppato da HaldorTopsoe alla fine degli anni '50 con l'obiettivo di eseguire il reforming in un singolo reattore. Nel reforming autotermico, l'energia per la produzione di CO e H₂ è prodotta dall'ossidazione parziale delle materie prime idrocarburiche. Come il POX, le alimentazioni reagiscono dapprima in un grande reattore con O₂ per la combustione non catalitica a 1200-1250°C. Fondamentalmente il reformer è costituito da un tubo rivestito di ceramica e un letto di catalizzatore fisso per l'equilibratura del gas come mostrato in Figura 2. I flussi preriscaldati (CH₄ + H₂O e H₂O + O₂) vengono miscelati in un bruciatore posto nella parte superiore dove si svolgono le reazioni di ossidazione parziale. Il reforming e l'equilibratura del vapore finale avvengono nel letto del catalizzatore sotto il bruciatore. In genere, l'ATR funziona a temperature elevate ca. 1200-1300°C nella zona di combustione e 950-1200°C nella zona catalitica. Il processo lavora con un consumo di ossigeno basso (O₂ / CH₄ = 0,55-0,60), tuttavia, ha bisogno di una certa quantità di vapore aggiunto alla materia prima per eliminare la formazione di carbonio.



1.1.2.5. Oxy

Per Oxy - *Figura 2 - Schema di un reformer autotermico* si intende una reforming autotermico (ATR) studiata per applicazioni su piccola scala.

- Reforming

Reforming
reazione di

Viene eseguita in condizioni operative specifiche, in particolare le condizioni ottimali si ottengono con $O_2/C = 0,21$ e $S/C = 0,7$. H_2O e O_2 sono presenti in questo modo in quantità sub-stechiometriche rispetto al metano.

Se si considera l'ossigeno dell'acqua i rapporti sono $O_2/C = 1.1$, appena sopra allo stechiometrico per la formazione di CO , e $H/C = 5.4$, che è stechiometricamente intermedio tra quelli di SMR e CPO.

Rispetto all'applicazione industriale di ATR, l'oxy – reforming viene eseguito con temperature inferiori, circa a $750^\circ C$, poiché il limite termodinamico di formazione del carbonio in condizioni operative di $P = 1$ bar è inferiore a $720^\circ C$. Aumentando la pressione la formazione di coke avviene solo tra i 600 e i $700^\circ C$.

1.1.2.6 Water-Gas Shift

La reazione di Water-Gas Shift è una reazione che ha visto un crescente interesse negli ultimi anni poiché per motivi ambientali è aumentata la necessità di produrre H_2 e ridurre CO . La reazione di WGS è la seguente:



Per applicazioni industriali la WGS viene solitamente condotta in due reattori consecutivi al fine di aumentarne la conversione, il primo a temperatura più alta con catalizzatori più economici e il secondo a temperatura più bassa con catalizzatori più efficienti.[18]. Essendo una reazione esotermica sarebbe favorita termodinamicamente a basse temperature tuttavia risulta complicato trovare catalizzatori molto attivi a bassa temperatura.

Le applicazioni ad alta temperatura vengono effettuate con l'utilizzo di catalizzatori a base di $FeCr$, mentre quelle a bassa temperatura con catalizzatori a base di Cu /ossido.

Un fattore determinante per la WGS è l'iniziale dissociazione dell'acqua sulla superficie di metalli puri: la barriera energetica della reazione di dissociazione viene ridotta dalla presenza di ossidi. I meccanismi di reazione possibili che avvengono sulla superficie del catalizzatore sono mostrati in Figura 3.

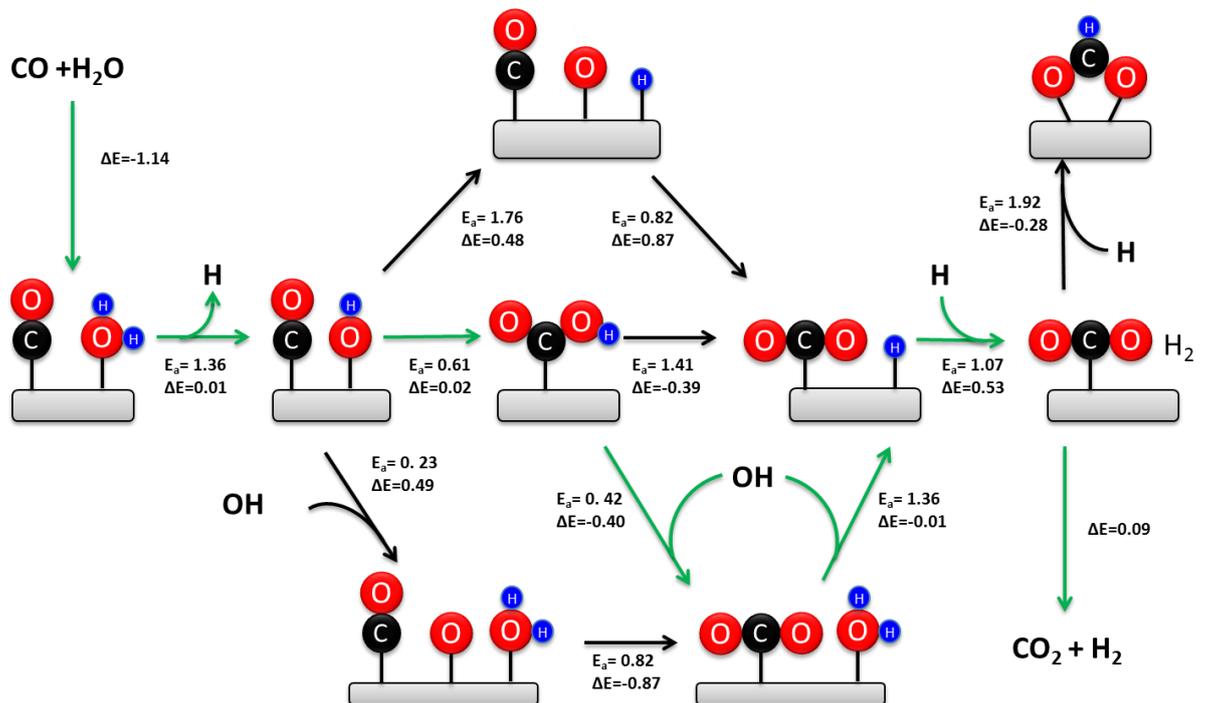


Figura 3 - Possibili meccanismi di reazione della WGS

I meccanismi di reazione che portano CO* ad ossidare a CO₂ sono 3:

- Il meccanismo redox, dove CO* reagisce con O* formando CO₂. C'è la formazione di un legame C-O
- Il meccanismo di carbossilazione, dove CO* reagisce con OH* formando COOH*; segue lo scioglimento del legame O-H con formazione di CO₂ e H*.
- Il meccanismo del formiato, dove CO* reagisce con H* formando CHO*. Questo reagisce con O*, portando alla formazione di HCOO**, a cui segue la rottura del legame C-H con conseguente formazione di H* e CO₂.

Dal punto di vista energetico questi tre meccanismi di reazione sono ugualmente probabili e hanno un comportamento simile: a seconda del catalizzatore metallico preso in considerazione presentano ΔH e E_a decrescenti all'aumentare del numero atomico del metallo stesso, dimostrando una migliore prestazione per Cu, Pt e Au nella reazione di WGS.

1.2 Caratteristiche dello Steam Reforming

1.2.1 Cinetica

La cinetica dello steam reforming del metano è stato oggetto di numerosi studi nel corso del tempo. C'è un accordo generale sul fatto che la reazione è di primo ordine rispetto al metano, ma sono presenti dei dubbi in altri parametri cinetici. In parte, ciò è dovuto all'uso di diversi catalizzatori e condizioni sperimentali, ma spesso è il risultato di una scarsa considerazione dei limiti di diffusione e di trasferimento di calore. Pertanto, le energie di attivazione segnalate sono diffuse in un ampio range di valori a causa dei diversi gradi di limitazione della diffusione, e questi possono anche causare un effetto di pressione totale variabile. Infatti le dimensioni relativamente grandi delle particelle di catalizzatore utilizzate nei reattori industriali portano ad un'efficienza molto bassa del catalizzatore. I fattori di efficienza η possono, a seconda delle condizioni, arrivare fino a 0,3 nella regione di ingresso e forse anche a 0,01 all'uscita. A causa di ciò, l'attività apparente aumenta quando le dimensioni della particella vengono ridotte, ma l'incremento del salto di pressione, che si manifesta lungo il reattore, limita le dimensioni del catalizzatore che può essere utilizzato[19].

In letteratura è riportata un'ampia varietà di espressioni di velocità per il SMR. Questi modelli variano di complessità dalla semplice dipendenza del primo ordine sul metano, che coinvolge due parametri, ai modelli complessi di Langmuir-Hinshelwood con oltre dieci parametri[20].

L'ordine di reazione fa sì che la conversione di metano sia strettamente dipendente da quest'ultimo e inoltre si può affermare che la fase determinante durante la formazione dei prodotti dipenda dalla formazione di specie carboniose sul sito attivo.

La velocità di scomparsa del CH_4 aumenta linearmente con l'aumento della sua pressione parziale. I prodotti H_2 e CO che si aggiungono alla miscela reagente ($\text{CH}_4 - \text{H}_2\text{O}$) influenzano il tasso di conversione netto di CH_4 a 600°C , diminuendo la velocità di scomparsa del metano quindi peggiorando l'indice di avanzamento della reazione. Queste spiegazioni cinetiche sono coerenti con la determinazione dei passaggi di attivazione di CH_4 sulle superfici dei siti attivi, essenzialmente prive di intermedi reattivi o prodotti co-adsorbiti. Intermedi chemiadsorbiti derivati da CH_4 sembrano essere facilmente rimossi via reazione con uno dei reagenti (H_2O); di conseguenza, l'identità e la concentrazione di tali intermedi diventano difficili da determinare.

La reazione catalitica di CH₄ con H₂O per formare miscele di H₂ - CO su Ni dipende solo dalla velocità di attivazione iniziale dei legami C-H, catalizzata da atomi di Ni superficiali. L'attivazione è facile e gli intermedi derivati dal CH₄, compreso il carbonio chemiadsorbito, raggiungono valori molto bassi riguardo la copertura dei siti a causa della loro rapida reazione con i prodotti intermedi derivati da H₂O.

Per quanto riguarda il meccanismo di reazione, le varie fasi coinvolte proposte da Wei e Iglesia [21] sono riportate schematicamente in figura 4.

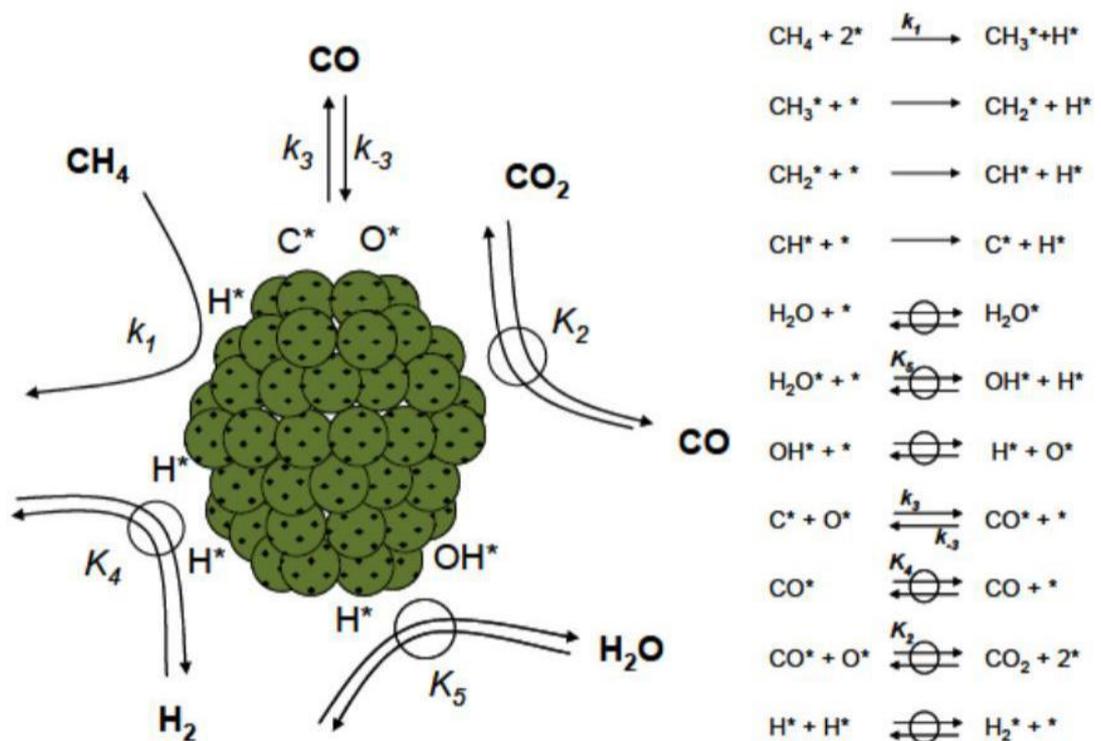


Figura 4 - Sequenza degli step principali nella reazione di SMR e WGS con un catalizzatore a base di Ni

Il metano si decompone in carbonio chemiadsorbito C* e tale processo velocizza man mano che gli atomi di H vengono estratti in modo sequenziale dai reagenti a base di CH₄ (CH₃*, CH₂*, CH*). Questo processo a cascata porta ad una bassa copertura di CH* sui siti attivi per cui C* rimane l'intermedio reattivo contenente più carbonio. Il carbonio chemiadsorbito viene quindi rimosso usando CO₂ o H₂O.

Questi passaggi elementari sono coerenti anche con la misura cinetica e isotopica sui catalizzatori Ru, Pt, Ir e Rh. Quando vi sono abbondanti atomi di metallo attivati sulla

superficie, solo la costante di velocità per l'attivazione del primo legame C-H del metano appare nell'espressione della velocità e le velocità di reazione diventano di primo ordine rispetto al metano indipendentemente dalla presenza di H₂O o CO₂.

La decomposizione del metano sulla superficie del catalizzatore è considerata la prima fase del reforming, quindi le specie di carbonio che si formano sulla superficie reagiscono successivamente con specie ossidate presenti sulla superficie stessa.

1.2.2 Termodinamica

La produzione di idrogeno da gas naturale comprende due processi separati: Lo steam reforming (13) e la water-gas shift (14):



La reazione di steam reforming (13) è fortemente endotermica quindi favorita da temperature elevate e procede con un aumento di entalpia, è inoltre favorita da bassa pressione in quanto si ha aumento del numero di moli nei prodotti, mentre la reazione di water-gas shift (14) è esotermica ed è favorita da basse temperature, ma non è influenzata dalle variazioni di pressione. Per massimizzare l'efficienza complessiva della conversione di carbonio in anidride carbonica e la produzione di idrogeno, i reattori vengono fatti funzionare a temperature e pressioni relativamente elevate. Questo è seguito dal processo di WGS che, utilizzando due diversi catalizzatori, consente alla reazione di shift di essere portata all'equilibrio alla temperatura più bassa possibile. Si può vedere dalla reazione (13) che lo steam reforming del metano possiede un rapporto stechiometrico tra i reagenti di 1:1. Tuttavia, è stato dimostrato che in queste condizioni tutti i catalizzatori testati promuovono la formazione di carbonio per la reazione di SMR.

Queste reazioni possono essere sopresse usando un eccesso di vapore, con risultati dove il rapporto minimo si trova intorno ad un valore di 1.7. Inoltre anche la reazione di reforming stessa è promossa da un eccesso di vapore. In pratica il rapporto (S/C) di 2,5 - 3,5 è quello principalmente utilizzato, ma in alcuni casi, per motivi economici si preferisce lavorare con rapporti inferiori di vapore.

In uno studio[22] è stata esaminata la termodinamica del processo di steam reforming.

Il processo deve utilizzare un secondo combustibile, una frazione del combustibile primario o i combustibili residui che rimangono nel flusso riformato. Quest'ultima opzione viene spesso eseguita in impianto per recuperare il calore del riscaldamento che altrimenti andrebbe sprecato. L'analisi presentata nello studio considera due modelli fondamentali.

Il primo utilizza un bilancio globale dove si presuppone che la reazione di reforming vada a completamento, inoltre il bilancio energetico della reazione consente di ricavare il valore di efficienza termica. Questa analisi fornisce un limite superiore teorico sull'efficienza termica che è indipendente dalla temperatura o da altri fattori che influenzano la cinetica di reazione. La seconda analisi sostituisce gli step della reazione globale con un calcolo dell'equilibrio chimico per la reazione di reforming.

Il calcolo dell'equilibrio è dipendente dalla temperatura e non considera le reazioni specifiche o le prestazioni del catalizzatore.

Il metodo del calcolo dell'equilibrio suggerisce che il reattore deve operare a temperature più elevate. Tuttavia, c'è un limite al quale la temperatura più elevata migliora le prestazioni. L'equilibrio non si sposta più verso il completamento della reazione quando la temperatura supera i 900°C.

Dall'analisi dell'efficienza termica si conclude che per avere risultati più accurati si dovrebbero considerare le pareti del reattore, i flussi di calore che le attraversano, e l'apporto di calore fornito dall'esterno ma i confronti del modello di equilibrio con i dati sperimentali hanno mostrato che l'equilibrio chimico è appropriato per comprendere l'effetto della temperatura.

1.3 Steam reforming a bassa temperatura

Lo steam reforming del metano può essere condotto a bassa temperatura per produrre gas di sintesi, a temperature tra 400 e 550°C: queste condizioni sono vantaggiose dal punto di vista energetico per le temperature più basse di esercizio e, inoltre, la bassa temperatura porta ad un minore stress termico che interessa il reattore permettendo l'utilizzo di materiali meno costosi e una durata maggiore. Queste condizioni operative producono però una conversione di metano molto bassa a causa dei limiti termodinamici. Questo problema può essere superato tramite l'utilizzo di membrane per la separazione di idrogeno che producono un aumento della conversione. Tale aumento è dato dall'eliminazione di uno dei prodotti che provoca uno spostamento della reazione per tornare all'equilibrio. I reattori a membrana si compongono di reattori tubolari a letto fisso equipaggiati con membrane

selettive all'idrogeno. I reagenti sono introdotti sotto pressione e, mentre la reazione procede, l'idrogeno permea attraverso la membrana spinto dalla differenza di pressione parziale, che deve essere elevata, provocando una maggiore conversione di metano. Bisogna anche considerare che per utilizzare un reattore a membrana l'idrogeno prodotto non deve essere troppo diluito altrimenti il suo trasferimento sarebbe più complicato, per cui si dovrebbe diminuire la concentrazione dei reagenti portando però ad un incremento nella produzione di carbone. Pertanto il ruolo del catalizzatore nello SMR a basse temperature ha un'incidenza molto maggiore rispetto a quello ricoperto nello SMR in condizioni di alta temperatura. Questa importanza è data dal fatto che le basse temperature sono sfavorevoli ed è dunque necessario un catalizzatore molto attivo per mantenere delle conversioni vicine all'equilibrio. Un esempio dell'andamento della reazione in base alla temperatura è mostrato in figura 5. Un aumento della temperatura provoca un aumento della conversione all'equilibrio, data dalla natura endotermica della reazione. Per un aumento di pressione, alla medesima temperatura, invece, si osserva un comportamento opposto, cioè una diminuzione della conversione data dalla termodinamica. Questo fenomeno è conseguenza del fatto che ad alta pressione è favorita la reazione che produce meno moli e quindi la reazione di steam reforming è spinta verso i reagenti.

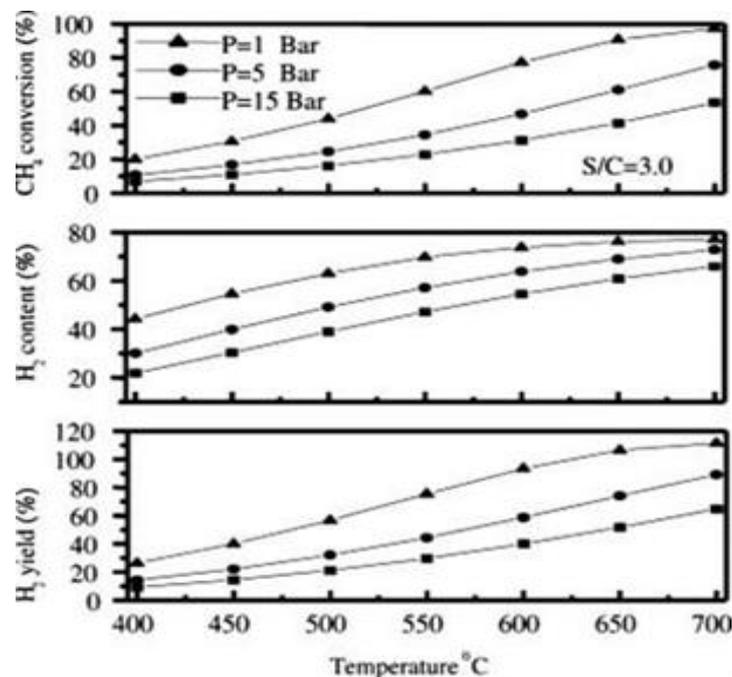


Figura 5 - Conversione di metano e produzione/resa di idrogeno in funzione della temperatura

1.3.1 Fenomeni di disattivazione

La disattivazione del catalizzatore ovvero la perdita nel tempo di attività catalitica e/o selettività, è un problema nel settore industriale dei processi catalitici.

I costi dei catalizzatori e della loro sostituzione a livello industriale sono ingenti per cui è importante che un catalizzatore si disattivi nel maggior tempo possibile. I fenomeni di disattivazione dipendono dal tipo di processo e dalle reazioni parassite coinvolte in quest'ultimo.

Nello steam reforming del metano o nafta, ad esempio, bisogna prestare particolare attenzione alla temperatura, che non deve essere troppo elevata in quanto si possono formare grandi quantità di particelle carboniose che si inseriscono nei pori del catalizzatore otturandoli; nel tempo si arriva anche a sgretolamento del catalizzatore

Sono presenti molte cause che portano alla disattivazione di un catalizzatore, ad esempio può avvenire avvelenamento da contaminanti presenti nella miscela dei reagenti, può verificarsi formazione di coke che ottura i pori del catalizzatore, degradazione termica, sintering ecc. In ogni caso i vari tipi di disattivazione sono dovuti prevalentemente a tre effetti: chimici, meccanici e termici.

1.3.1.1. Sintering

La disattivazione indotta dalla temperatura porta ad una perdita dell'area superficiale e ciò avviene in seguito alla crescita cristallina della fase catalitica. Questo fenomeno prende il nome di "sintering" e si verifica spesso con temperature maggiori di 500°C. Solitamente il sintering è un processo cineticamente lento e irreversibile per cui è sempre importante riuscire ad evitarlo.

Tale fenomeno viene accelerato dalla presenza di vapor d'acqua, metalli alcalini, impurezze in generale e quando si hanno metalli supportati, in quest'ultimo caso se il metallo è disperso sul supporto può verificarsi il sintering del supporto stesso diminuendo la sua area superficiale e modificando la morfologia della particella, ma anche il sintering della fase attiva.

L'attività specifica (riferita all'area superficiale del catalizzatore) può aumentare o diminuire con l'incremento della grandezza dei cristalli metallici durante il sintering, oppure può rimanere inizialmente invariata se la reazione non è influenzata da tale parametro.

Lo steam reforming del metano è un esempio di reazione particolarmente sensibile al sintering mentre l'idrogenazione del CO con Co, Fe, Ni, Rh supportati risulta essere strutturalmente insensibile al sintering[23].

1.3.1.2. Formazione di carbone

Si è visto nel capitolo 1.2.1 che durante una reazione chimica catalizzata se sono presenti reagenti contenenti carbonio possono verificarsi agglomerazioni di particelle carboniose seguendo il meccanismo proposto in figura 4; infatti nel momento in cui si forma un carbonio adsorbito (C^*) questo può reagire con altri C^* per poi agglomerarsi.

Quando nel tempo si ha agglomerazione si forma uno strato carbonioso che ricopre la superficie della fase attiva, il tutto si traduce in una perdita di attività dovuta all'otturazione dei pori. Nel suo stadio avanzato potrebbe verificarsi disgregazione dei granuli di catalizzatore e quindi formazione di volumi vuoti nel reattore.

Solitamente la formazione di carbone deriva dal disproporzionamento del CO mentre il coke è prodotto dalla decomposizione o condensazione del metano sulla superficie del catalizzatore.

La struttura chimica del carbone e del coke che si formano durante un processo catalitico dipende dal tipo di reazione, dal tipo di catalizzatore, dal peso molecolare dei reagenti e dalle condizioni operative[23].

1.4 Membrane per la separazione di idrogeno

Le membrane per la separazione di idrogeno presentano numerosi vantaggi. Il primo è lo spostamento dell'equilibrio termodinamico di reazione verso i prodotti: con la separazione tramite membrana di uno dei prodotti, viene forzata la reazione a maggiori gradi di conversione rispetto all'equilibrio che si otterrebbe in un reattore a letto fisso analogo. È evidente dunque che una tecnologia di questo tipo permette delle condizioni operative più blande a parità di conversione, comportando un risparmio energetico consistente, dovuto al passaggio da una temperatura operativa di circa 900°C ad una di circa 500°C nel caso dello steam reforming del metano.

Le membrane sono solitamente formate da materiale ceramico permeabile e internamente rivestite di un metallo, solitamente il palladio, che consenta il passaggio selettivo del gas tramite adsorbimento dissociativo.

Membrane di nickel o platino hanno mostrato la capacità di dissociare e dissolvere l'idrogeno, ma solo quelle al Pd hanno mostrato una così alta capacità in un range molto ampio di temperature e condizioni[24].

Queste membrane presentano però diversi problemi: l'assorbimento di idrogeno a T minori di 298 °C e ad una pressione inferiore a 2MPa produce due differenti fasi (alfa e beta) che hanno come differenza le distanze atomiche del reticolo cubico a facce centrate del palladio. Questo cambiamento, che può avvenire durante il corso della reazione, crea un cambiamento di volume della cella di Pd. Questa variazione a sua volta dà origine ad una ricristallizzazione del Pd, che provoca difetti sulla membrana inibendone la capacità di separare l'idrogeno. Un altro problema è che il metallo perde flessibilità a contatto con l'idrogeno, a causa di un effetto chiamato appunto infragilimento da idrogeno, che porta alla rottura della membrana. Uno dei metodi per ovviare a questi problemi è aggiungere alla membrana altri elementi metallici come Ag, Cu, Fe, Ni, Pt.

Un altro problema che affligge le membrane al Pd è l'avvelenamento da composti solforati. La membrana in contatto con zolfo produce uno strato di PdS₄ meno permeabile all'idrogeno o, in alcuni casi, non lo è affatto[25]. Anche la presenza di acqua e monossido di carbonio invalida le prestazioni della membrana perché tali molecole sono assorbite dal palladio, con conseguente diminuzione dei siti disponibili per l'idrogeno, specialmente a temperature inferiori ai 300°C. A temperature maggiori di 450°C si ha la deposizione di carbone sulla superficie della membrana. Le membrane si dividono in due categorie: non supportate e supportate. Le membrane non supportate necessitano di uno spessore maggiore per avere una buona resistenza meccanica. La permeabilità dell'idrogeno è però bassa e, in caso di materiali costosi, lo spessore maggiore porta a costi d'investimento molto elevati. Per questi motivi, le membrane non supportate non sono utilizzate. Le membrane supportate presentano invece caratteristiche migliori: si compongono di un sottilissimo strato di materiale permeabile all'idrogeno depositato su un supporto. La permeabilità risulta notevolmente maggiore e i costi vengono in tal modo ridotti. Anche i supporti si differenziano in due categorie: ceramici e metallici. I supporti ceramici tipicamente hanno una superficie migliore ma sono più fragili; per i supporti metallici vale invece l'esatto opposto ovvero migliori qualità meccaniche a discapito di una peggiore superficie[26]. Inoltre, l'interdiffusione del metallo nel Pd stesso può creare una lega metallo-palladio che inibisce la permeabilità della membrana all'idrogeno.

1.5 Catalizzatori

I catalizzatori sono utilizzati per velocizzare la cinetica della reazione. Infatti sono in grado di abbassare l'energia di attivazione della reazione favorendo percorsi di reazione alternativi con energia di attivazione inferiore. I catalizzatori possono essere omogenei, se presenti nella stessa fase dei reagenti, o eterogenei, quando il catalizzatore è in una fase diversa rispetto ai reagenti. In questo elaborato vengono utilizzati catalizzatori eterogenei, composti da supporto, che può essere inerte o reattivo, e dalla fase attiva, artefice della reazione che viene depositata sopra al supporto. Se il supporto è reattivo, sia catalizzatore che supporto compiono attività sinergica in base alle loro caratteristiche.

Il catalizzatore eterogeneo ha una struttura porosa, permettendo alla reazione di avvenire sia sulla superficie esterna che su quella interna del catalizzatore. In base alla dimensione dei pori possono dividersi in microporosi, ovvero con pori dalle dimensioni da 5 a 15Å, e mesoporosi, con pori dalle dimensioni da 15 a 200Å. Le zone del catalizzatore in cui avviene la reazione chimica sono i siti attivi, presenti sulla superficie interna ed esterna del catalizzatore.

Per aumentare la quantità di siti attivi è necessario aumentare la superficie metallica esposta, quindi l'area superficiale della fase attiva.

I metalli utilizzati come fase attiva hanno caratteristiche e utilizzi diversi. In particolare metalli nobili come Pt, Ru, Rh, Ir e Pd sono stati riconosciuti come molto attivi e selettivi per la produzione di H₂ e CO e in grado di inibire la formazione di coke[27].

Al contrario, Ni e Co sono più economici e molto attivi ma subiscono una forte deposizione di coke. Nel caso del Ni la reazione di steam reforming si svolge sulla sua superficie, quindi il catalizzatore deve essere strutturato in modo da avere la massima area superficiale stabile e disponibile per i reagenti. Ciò viene generalmente fatto disperdendo il nichel come piccoli cristalliti su un supporto refrattario, che deve essere sufficientemente poroso per consentire l'accesso del gas sulla superficie del nichel. Questo viene generalmente ottenuto facendo precipitare il nichel come composto insolubile, da un sale solubile, in presenza di un supporto refrattario come miscele di Al₂O₃, MgO, CaO e alluminato di calcio. In alternativa, il nichel può essere incorporato impregnando un supporto preformato, come allumina o un alluminato, con una soluzione di sale di nickel che viene successivamente decomposto all'ossido tramite riscaldamento. I catalizzatori impregnati sono generalmente più forti dei catalizzatori precipitati, e questo è uno dei motivi del loro largo uso.

L'attività dipende dal contenuto complessivo di nichel. Tuttavia, è stato dimostrato che con entrambi i catalizzatori impregnati e precipitati esiste un ottimo, oltre il quale un aumento del contenuto di nichel non produce alcun ulteriore aumento significativo dell'attività. Tipicamente, questi massimi si hanno approssimativamente intorno al 20% per il precipitato e circa il 15% per il catalizzatore impregnato, ma questo dipende dalla natura e dalle proprietà fisiche del supporto [28]. Possono essere utilizzati diverse tipologie di supporti aventi proprietà molto diverse tra loro come stabilità meccanica e termica, mobilità interna, porosità ecc.

Proprio per queste proprietà sono molto usati ZrO_2 , MgO , Al_2O_3 , La_2O_3 e CeO_2 , creando supporti binari e terziari:

- La CeO_2 promuove la dispersione del metallo e previene la sinterizzazione grazie alla forte interazione metallo-ceria, possiede inoltre una grande capacità di immagazzinamento dell'ossigeno e proprietà redox Ce^{4+}/Ce^{3+} [29].
- La zirconia è ampiamente utilizzata come promotore o supporto per Ni, Ru e Pt per le sue proprietà superficiali acido-base e redox, e per la sua stabilità termica. Si possono sostituire alcuni ioni Zr^{4+} con cationi di valenza minore; questo comporta la creazione di vacanze di ossigeno nel reticolo ZrO_2 per mantenere l'elettroneutralità del solido[30]. Inoltre la zirconia quando è in soluzione solida con allumina o ceria promuove un meccanismo di elevata mobilità dell'ossigeno con la rimozione del residuo carbonioso attraverso lo spillover dell'ossigeno[31]. Lo spillover avviene quando in ambiente ossidante le particelle metalliche portano ad una riossidazione del supporto attraverso adsorbimento di ossigeno che si riversa (spillover) sulla superficie del supporto. Ioni interstiziali vengono rimossi dalla fase massiva e reagiscono con l'ossigeno per formare un nuovo strato superficiale. Questo permette una rigenerazione del supporto stesso. Il processo può avvenire anche in maniera opposta, con il supporto che fornisce ossigeno alla fase attiva, favorendo così reazioni di ossidazione e la rimozione di eventuale carbone depositatosi.
- Il dopaggio con MgO aumenta la basicità del catalizzatore favorendo la ricopertura della superficie con idrossili attraverso la reazione inversa di WGS; questo è utile per la gassificazione del carbone.

- L'incorporazione di lantanidi come La_2O_3 all'allumina o alla silice rinforza l'adsorbimento dei carbonati. La decomposizione del metano avviene sulle particelle metalliche e i carbonati adsorbiti reagiscono con gli ossicarbonati sull'interfaccia metallo-supporto. La resa del catalizzatore è quindi migliorata senza che però avvenga la rapida disattivazione per coking.

Finora si è vista una panoramica generale dei vari catalizzatori e supporti, e in particolare sono state analizzate le proprietà del Ni per la reazione di steam reforming del metano, ma in realtà possono essere utilizzati metalli più efficienti per effettuare questa reazione in quanto più attivi e selettivi. Un esempio è il Rodio che, seppur molto costoso, risulta essere uno dei metalli più attivi e stabili nello SMR. Diversi studi sull'attività del rodio hanno dimostrato che si ha attività minore quando il metallo è supportato su ossidi inerti, mentre nel caso in cui si utilizzi un supporto a base di ceria (per esempio) l'attività cresce; è stato inoltre dimostrato che utilizzando un supporto di ossidi misti come ceria e zirconia ossido si ha un ulteriore miglioramento[32], le proprietà di questo supporto verranno mostrate nel capitolo successivo.

1.5.1. CeO_2 – ZrO_2

L'ossido di cerio e zirconio è un supporto avente caratteristiche sinergiche dell'ossido di cerio e dell'ossido di zirconio. Il ruolo principale di CeO_2 è principalmente quello relativo alle sue elevate capacità di immagazzinamento di ossigeno[33]: questa proprietà permette al catalizzatore di operare in modo più efficiente rendendolo meno sensibile alle variazioni di concentrazione dei reagenti che possono esserci durante il normale funzionamento di un impianto. Inoltre l'ossido di cerio stabilizza la dispersione del metallo e promuove la WGS e lo SMR a basse temperature.

Il meccanismo della reazione è bifunzionale infatti l'ossigeno di CeO_2 reagisce con le specie carboniose adsorbite sul metallo nobile, quindi l'ossido di cerio parzialmente ridotto viene riossidato dall'ossidante gassoso, in questo caso vapore acqueo o O_2 . Questo fenomeno è particolarmente utile in condizioni di bassa temperatura dove la formazione di carbone è termodinamicamente favorita.

La capacità di modificare velocemente e reversibilmente lo stato di ossidazione da Ce^{4+} a Ce^{3+} acquisendo o cedendo ossigeno conferisce al supporto elevate proprietà di

ossidoriduzione e di accumulo di ossigeno. La ceria può ossidare parzialmente il metano a gas di sintesi in carenza di ossigeno, e l'aggiunta di piccole quantità di metallo nobile possono favorire l'ossidazione stessa.

Poiché CeO_2 puro possiede poca stabilità termica, nel tempo la capacità di accumulo di ossigeno tende a diminuire a causa della sinterizzazione.

L'aggiunta di ZrO_2 alla ceria aumenta le capacità di accumulo di ossigeno. Lo Zr si inserisce nel reticolo della ceria formando una soluzione solida $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$.

L'introduzione di ZrO_2 all'interno del reticolo del CeO_2 provoca una distorsione del sottoreticolo di ossigeno con una variazione dell'angolo del reticolo stesso. Questo è osservabile attraverso analisi XRD su CeO_2 e $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$. La distorsione del reticolo rende gli ioni di ossigeno più mobili, e questo comporta migliori proprietà redox. Attraverso analisi BET, è possibile verificare l'aumento dell'area superficiale della polvere e la sua maggiore stabilità a temperature elevate. Le maggiori capacità redox dell'ossido misto sono state attribuite quindi sia all'aumento dell'area superficiale che alla maggiore mobilità dell'ossigeno.

Vengono dunque combinate le elevate capacità refrattarie della ZrO_2 con le proprietà di accumulo di ossigeno della CeO_2 . Questo permette di avere una migliore resistenza termica e capacità redox maggiori, che portano un'attività maggiore del catalizzatore a temperature inferiori. Le specie carboniose quali metano vengono adsorbite sul catalizzatore e decompongono in carbonio e idrogeno, poi gli atomi di carbonio reagiscono con l'ossigeno proveniente dal supporto formando CO e CO_2 gassosi, mentre l'idrogeno proveniente da metano e acqua ricompono in H_2 , i gas così ottenuti vengono poi desorbiti.

Le caratteristiche di questo supporto dipendono fortemente dal metodo di preparazione utilizzato: la calcinazione ad alta temperatura degli ossidi misti produce un supporto con area superficiale molto bassa. Il catalizzatore così prodotto però non è adatto poiché la dispersione dei metalli sul supporto stesso è molto limitata. Molto più adatto alla dispersione è il supporto ottenuto per sintesi sol-gel, anche se con questo metodo il catalizzatore può risultare non monofasico. La macinazione meccanica di un ossido misto di ceria e zirconia porta alla formazione di un materiale con bassa area superficiale ma con elevate proprietà redox. Per ottenere polveri ultrafini si esegue una coprecipitazione in microemulsione che contenga sia Ce che Zr; questo metodo porta alla formazione di un supporto con elevata area superficiale di $\text{Ce}_x\text{Zr}_x - \text{O}_2$, con $0 \leq x \leq 0,9$. Il rapporto Ce/Zr è modulabile variando il rapporto tra i precursori di questi ultimi. Si evince che eseguire la

sintesi del catalizzatore per precipitazione invece che per altre sintesi ad elevata temperatura o energia permette di avere un supporto non sinterizzato, quindi con area superficiale più elevata.

La fase cristallina con maggiore mobilità e capacità di immagazzinamento dell'ossigeno è la fase metastabile $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ [34] e per ottenere questa particolare fase si esegue una sintesi utilizzando una microemulsione inversa di acqua in olio.

1.5.1.1 Sintesi per microemulsione

L'emulsione è una dispersione metastabile di particelle di un fluido in un altro immiscibile. È una miscela isotropa dove le due fasi rimangono distinguibili; la stabilità della stessa è determinata soprattutto dalla concentrazione di surfactante (tensioattivi), dalla densità delle fasi e dalla quantità di elettroliti. Il surfactante è anfifilico, ovvero è costituito da una testa idrofila e una coda idrofoba; questo gli permette di interporre tra fase acquosa e oleosa, stabilizzando il sistema, riducendo la tensione superficiale e promuovendo la miscibilità. Nello specifico il surfactante forma un film tra le due fasi immiscibili, con le code idrofobiche nella fase oleosa, e la testa idrofila nella fase acquosa [35]. Per aumentare l'area interfacciale si può aggiungere un cosurfactante, anch'esso anfifilico, in genere alcol a media catena. Il cosurfactante riduce la tensione superficiale e aumenta la fluidità dello strato interfacciale. A differenza delle emulsioni, le microemulsioni possiedono due caratteristiche importanti: le particelle disperse della microemulsione hanno dimensione inferiore rispetto a quella dell'emulsione, sono infatti comprese tra i 10 e i 100nm; inoltre le microemulsioni sono termodinamicamente stabili mentre le emulsioni sono cineticamente stabili.

La differenza di dimensione tra emulsioni e microemulsioni dipende da alcuni importanti fattori:

- La densità interfacciale e il tipo di surfactanti e cosurfactanti
- Temperatura
- Una catena alchilica più corta nei surfactanti e cosurfactanti porta ad una dimensione maggiore delle gocce e all'aumento dell'interazione tra le gocce stesse; al contrario un aumento della catena alchilica dell'olio e l'aumento della temperatura porta ad una diminuzione delle dimensioni e dell'interazione.

Grazie alla dimensione delle gocce la microemulsione, al contrario dell'emulsione, risulta trasparente infatti per particelle di diametro compreso tra 1nm e 1µm la lunghezza d'onda della luce visibile è maggiore rispetto alle dimensioni delle particelle, perciò diffondono poco rispetto alle emulsioni, che sono invece opache.

Inoltre la maggior parte delle microemulsioni si creano spontaneamente, mentre le emulsioni richiedono elevate energie; questo dipende dal profilo energetico della formazione delle microemulsioni, opposto rispetto a quello delle emulsioni. Infatti nel caso delle microemulsioni i reagenti sono ad un livello energetico più alto rispetto alla microemulsione; questo rende le microemulsioni stabili, al contrario delle emulsioni che tendono a ridissociarsi nei componenti reagenti al cessare dell'agitazione.

Le microemulsioni possono essere di tre tipi: diretta (o/w, oil in water), inversa (w/o, water in oil) e bicontinua.

La microemulsione O/W consiste in micelle di liquido oleoso disperse all'interno di una fase continua acquosa, mentre W/O sono, al contrario, micelle d'acqua disperse in fase continua oleosa. Nel caso della bicontinua, acqua e olio sono in quantità paragonabili, perciò avremo le due fasi separate da un film di surfactante.

La tecnica della microemulsione può essere utilizzata nella sintesi di nanocatalizzatori, nello specifico in questo lavoro è stata utilizzata la microemulsione inversa per la sintesi del supporto $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ che verrà spiegata più avanti.

1.5.2 Cluster

Oltre ai catalizzatori formati da un metallo supportato è possibile utilizzare un cluster carbonilico di quel metallo unito chimicamente al supporto, oppure depositato per impregnazione.

I cluster sono composti contenenti un gruppo finito di atomi metallici uniti interamente, o comunque in misura rilevante, da legami diretti metallo-metallo; il nucleo metallico può essere nudo oppure stabilizzato da un guscio esterno composto da molecole leganti, il quale ha il compito di impedirne la coalescenza. Per cluster nudi si intendono i cluster con solo molecole metalliche. Tra i cluster stabilizzati si trovano i cluster carbonilici; questi sono molto stabili grazie al carattere di retrodonazione del legante CO, che stabilizza maggiormente i metalli con basso stato di ossidazione o stato di ossidazione negativo.

Il cluster più utilizzato in catalisi è il $Rh_4(CO)_{12}$ mostrato in figura 6, un tetraedro formato da atomi di Rh legati ognuno a tre CO. Il Rh in questo stato risulta neutro.

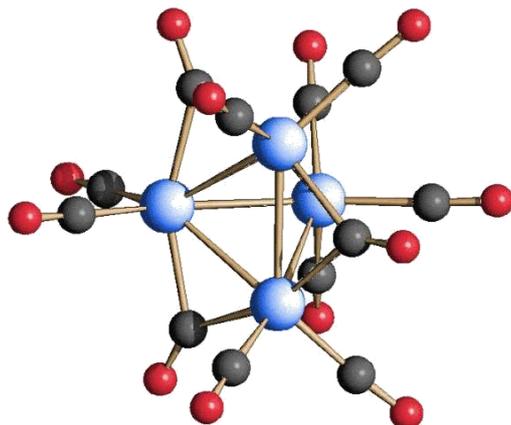


Figura 6 - Rappresentazione del cluster di $Rh_4(CO)_{12}$

Sono stati effettuati diversi studi con questo tipo di catalizzatore, in particolare nella reazione di CPO; Basini et al.[36] hanno testato il comportamento del cluster depositato su allumina a temperature e atmosfere gassose differenti arrivando a proporre uno schema in grado di mostrare il meccanismo di reazione rappresentato in figura 7.

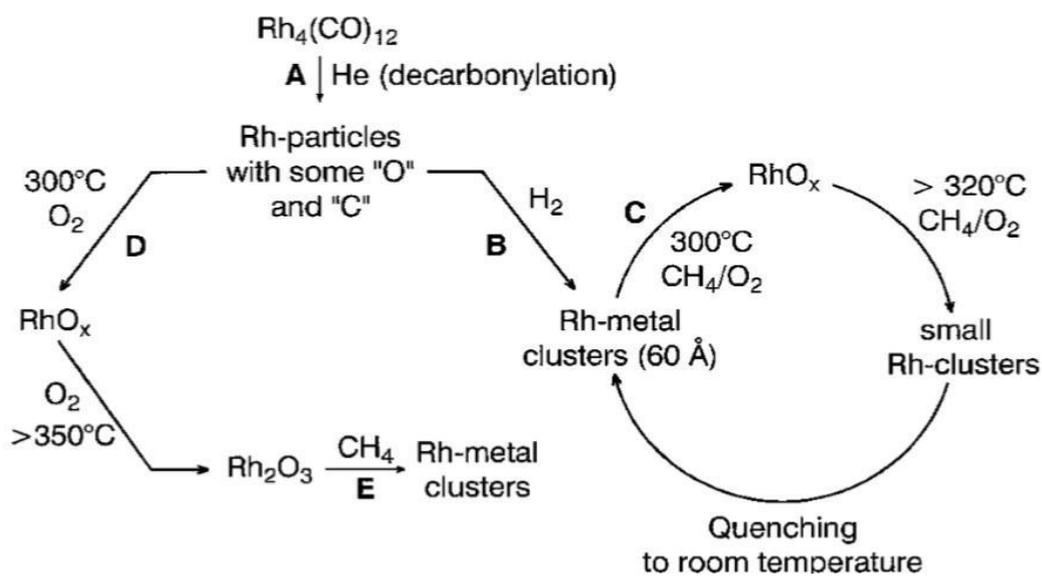


Figura 7 - Schema di reazione del cluster di $Rh_4(CO)_{12}$

Dallo studio sono state ricavate alcune caratteristiche:

- Se il cluster viene scaldato in He vengono rilasciate alcune molecole di CO e CO₂
- Per riduzione con H₂ a 500°C aumenta la dimensione delle particelle di Rh.
- Per quanto riguarda il comportamento catalitico, si ha una riduzione sostanziale dei reagenti e un aumento dei prodotti dovuti alla catalisi del Rh (ciò si verifica maggiormente a basse temperature).
- Il Rh risulta ossidato in ambiente di O₂ a partire da 100°C.

Il catalizzatore ossidato posto in ambiente di reazione si riduce e risulta quasi attivo come quello ridotto con idrogeno, grazie alla riduzione che il metano opera sul catalizzatore.

Questo tipo di cluster, legato chimicamente al supporto, dovrebbe presentare una migliore stabilità durante la reazione. L'utilizzo di ceria-zirconia ossido come supporto dovrebbe inoltre impedire la deposizione di carbone e quindi diminuire la disattivazione del catalizzatore.

Nella parte sperimentale verrà utilizzato questo cluster (Rh₄(CO)₁₂) in reazioni di steam reforming del metano a bassa temperatura dove si vedrà quindi come la presenza di acqua e l'assenza di ossigeno influiscano sulle proprietà del catalizzatore.

2. PARTE SPERIMENTALE

2.1. Sintesi dei catalizzatori

Nella parte sperimentale di questo lavoro verranno mostrati test eseguiti con catalizzatori a base di Rh, per la precisione Rh sotto forma di Cluster e Rh impregnato tramite Incipient Wetness Impregnation (IWI), entrambi supportati da Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ e ZrO₂.

2.1.1. Sintesi dei supporti

La sintesi del supporto a base di ceria-zirconia (CZO) avviene preparando due diverse microemulsioni: una contenente la miscela dei cationi metallici - derivanti dai sali ZrO(NO₃)₂ e Ce(NO₃)₃ - in rapporto 1:1, e l'altra contenente la base utilizzata per la loro precipitazione sotto forma di idrossidi. La base utilizzata per questa sintesi è il

tetrametilammonio idrossido (TMAH) avente elevata basicità. Per entrambe le microemulsioni la fase organica è composta da eptano come solvente, Triton X-100 e 1-esanolo, rispettivamente come surfactante e co-surfactante. Le fasi acquose vengono aggiunte lentamente alle due miscele organiche, ottenendo la microemulsione cationica e quella anionica. La prima viene quindi aggiunta lentamente alla seconda mantenuta sotto vigorosa agitazione magnetica, in modo da ottenere la formazione dell'idrossido misto di Ce e Zr all'interno delle micelle. La sospensione viene lasciata decantare per alcune ore e, in seguito, viene filtrata con lavaggi di metanolo per assicurare la rimozione di surfactante nel precipitato ottenuto.

Per la sintesi del supporto di ZrO_2 si esegue lo stesso procedimento utilizzando solamente $ZrO(NO_3)_2$ come fonte di Zr e dopo la fase di decantazione si scalda la soluzione a $80^\circ C$ per circa 30 minuti in modo da rompere le micelle e consentire la precipitazione dell'ossido di zirconio. Il precipitato viene quindi essiccato a $110^\circ C$ per una notte e poi calcinato ad alta temperatura ($500, 700$ o $900^\circ C$) per ottenere l'ossido finale. La temperatura massima in quest'ultimo step viene raggiunta attraverso una velocità di riscaldamento di $2^\circ C/min$ e viene mantenuta per 5 ore.

2.1.2. Incipient wetness impregnation

La tecnica di impregnazione IWI utilizza un volume di soluzione di un precursore della fase attiva [in questo caso $Rh(NO_3)_3$], il cui volume corrisponde al volume totale dei pori del supporto. Questo volume necessario a riempire tutti i pori, chiamato Water Uptake (WU), è differente per ogni materiale ed è necessario conoscerlo per poter preparare correttamente la soluzione di partenza attraverso la misurazione del punto di fango. Questa misura viene effettuata sgocciolando lentamente acqua (o un altro solvente) su una quantità nota di supporto, mescolando spesso per assicurarne l'omogeneità. Nel momento in cui la goccia aggiunta forma una sorta di "fanghiglia", il liquido non sarà più assorbito dalla polvere: questo significa che i pori sono stati riempiti e il volume utilizzato sarà uguale al WU.

Il procedimento per la produzione del catalizzatore è quello che segue:

- Pesare il supporto;
- Preparare un volume di soluzione contenente la corretta quantità di precursore della fase attiva;
- Sgocciolare lentamente la soluzione mescolando continuamente la polvere per impregnare omogeneamente tutti i pori;
- Essiccare il solido a 110°C per una notte;
- Calcinare il solido per 12 ore a 500°C, con una rampa di 2°C/min.

2.1.3. Deposizione cluster

Il supporto viene sospeso in esano sotto CO. Il cluster, prodotto dal laboratorio di “Cluster carbonilici dei metalli di transizione” del Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari” di Bologna, è stato sciolto in esano e quindi aggiunto goccia a goccia alla sospensione in atmosfera di CO; è stato lasciato in agitazione per una notte, poi filtrato, seccato tramite pompa da vuoto e conservato in atmosfera di monossido di carbonio.

2.2. Pellettizzazione

Per poter caricare il catalizzatore nel reattore (letto fisso impaccato) è necessaria la preparazione di pellet di dimensione ottimale. Nello specifico la dimensione è compresa tra 30 e 60 mesh, ovvero tra 0,595mm e 0,250mm. Per eseguire la pellettizzazione si utilizza la polvere del catalizzatore, e la si inserisce in una pasticcatrice. Questa viene posta sotto una pressa ad olio ad una pressione di circa 10 tonn/cm² per 10 minuti. La pasticca viene quindi rimossa dalla pasticcatrice e rotta su un setaccio. I setacci sono posti in modo da avere quello a maglie più larghe (30 mesh) in alto e quello a maglie più fini sottostante (60 mesh). In questo modo i pellet di grandezza compresa tra 30 e 60 mesh rimangono sul setaccio sottostante e vengono recuperati e caricati nel reattore. La polvere più fine non viene invece trattenuta dal setaccio ma viene recuperata e reinserita nuovamente nella pasticcatrice per una successiva pellettizzazione.

2.3. Impianto

L'impianto da laboratorio utilizzato per effettuare i test è costituito da tre diverse zone:

Zona di alimentazione - Oltre ai reagenti, è necessario alimentare anche H_2 e N_2 da utilizzare durante la fase di attivazione del catalizzatore. Per ottenere sempre una miscela con la stessa composizione (H_2 al 10% v/v) i due flussi sono regolati da due valvole a spillo, poste dopo le valvole di intercettazione. E' possibile anche inviare un flusso di solo N_2 per mantenere l'impianto sotto atmosfera inerte quando non è in funzione, e quindi prevenire la disattivazione del catalizzatore dovuta alla presenza di aria. Il metano è invece inviato al reattore tramite un Mass Flow Controller e l'acqua deionizzata viene inviata tramite una pompa ad un vaporizzatore. Tutti i flussi vengono misurati e monitorati grazie ad un flussimetro a bolla.

Zona di reazione - Un reattore tubolare in INCOLOY 800HT (lunghezza 500 mm, diametro interno 10 mm) è posto verticalmente all'interno di un forno programmabile; la temperatura interna viene controllata tramite una termocoppia scorrevole posizionata all'interno di un tubo di acciaio a sua volta situato all'interno del reattore. Il catalizzatore viene caricato tra due riempimenti di inerte (particelle di quarzo con granulometria 20 mesh) all'altezza della zona isoterma. L'inerte è fondamentale per omogeneizzare la temperatura dei gas e migliorarne la miscelazione.

Zona di analisi – I flussi di gas in uscita passano attraverso un condensatore per l'acqua, vengono inviati ad una trappola contenente $CaSO_4$, per le eventuali tracce di umidità rimaste, e successivamente ad un flussimetro a bolle, per la misurazione del flusso dei gas secchi (dry gas – DG), cioè al netto del vapore acqueo. Tale flusso viene infine inviato al sistema di analisi. L'analisi delle miscele gassose viene effettuata tramite un micro GC Agilent 490, composto da due colonne differenti che permettono di analizzare una H_2 e l'altra CH_4 , CO e CO_2 .

2.4. Condizioni operative

Per ogni test è stato caricato un grammo di catalizzatore e per gran parte delle prove è stata effettuata una riduzione condotta direttamente dentro al reattore alla temperatura di $500^\circ C$ in modo da ridurre la fase attiva (che sarà presente in forma ossidata dopo il trattamento di calcinazione), alimentando H_2 per circa 12 ore. Le condizioni operative sono temperatura, pressione, rapporto steam-to-carbon (S/C) e GHSV (Gas Hourly Space Velocity), che

identifica la velocità spaziale dei gas a contatto col catalizzatore ed è definita come l'inverso del tempo di contatto. Il resoconto delle varie condizioni operative utilizzate è presentato in tabella 2.

Tabella 2 - Condizioni operative utilizzate

PARAMETRI OPERATIVI	T [°C]	P [atm]	GHSV [h⁻¹]	S/C ratio
CONDIZIONI OPERATIVE	350	1	30000	1
	400	3	50000	1,5
	450	5	100000	2
	500	10		3

La prova a GHSV = 30000 h⁻¹, P = 1 atm, S/C = 1,5 è la prova di riferimento. Questa è la prima ad essere eseguita e viene poi ripetuta ogni tre prove, per verificare un eventuale calo delle prestazioni del catalizzatore dovuto alla disattivazione. Il parametro di riferimento che viene utilizzato per valutare l'attività catalitica è la conversione del metano; questo parametro viene confrontato per ogni condizione operativa, con la conversione calcolata all'equilibrio termodinamico tramite il software CEA-NASA.

2.5. Caratterizzazione dei catalizzatori

I catalizzatori sintetizzati sono stati caratterizzati attraverso diverse tecniche per determinare fattori quali dimensione delle particelle di catalizzatore, volume e superficie dei pori e quindi siti attivi del catalizzatore.

Di seguito è riportato un elenco delle tecniche utilizzate in questo elaborato:

- Analisi XRD
- Porosimetria
- Spettroscopia Raman
- TEM (Transmission Electron Microscope)
- TPR/TPO

Le analisi XRD, porosimetria e TPR sono state eseguite su campioni fresh, la raman sugli spent (dopo l'utilizzo) e la TEM per entrambi.

2.5.1 XRD: Diffrazione a raggi X

La tecnica di diffrazione a raggi X occorre per valutare la struttura cristallina di un solido. Per farlo si sfrutta l'interazione tra un'onda elettromagnetica e la materia stessa: la luce incidente può essere assorbita dalla materia o può essere diffusa (scattering).

Lo scattering consiste in una variazione della direzione di propagazione da parte dell'onda stessa, con presenza (scattering anelastico) o meno (scattering elastico) di scambio di energia tra i fotoni eccitati e la materia. In particolare nel caso della diffrazione a raggi X lo scattering è elastico coerente: l'effetto analizzato è quello macroscopico, ed è somma coerente di tutte le onde elettromagnetiche diffuse da una stessa famiglia di piani reticolari. L'analisi risulta quindi adatta allo studio della struttura dei piani dei cristalli.

L'analisi può anche essere eseguita sulle polveri; le informazioni ricavate riguardano la struttura cristallina (unità di ripetizione ed elementi di simmetria) e la dimensione dei cristalli stessi (granulometria).

Tale tecnica non è distruttiva infatti i raggi X colpiscono il campione e ciò che viene analizzato è la radiazione diffratta, portando al rilevatore informazioni quali angolo, polarizzazione, lunghezza d'onda ed energia.

Uno schema di funzionamento dello strumento è riportato in figura 8:

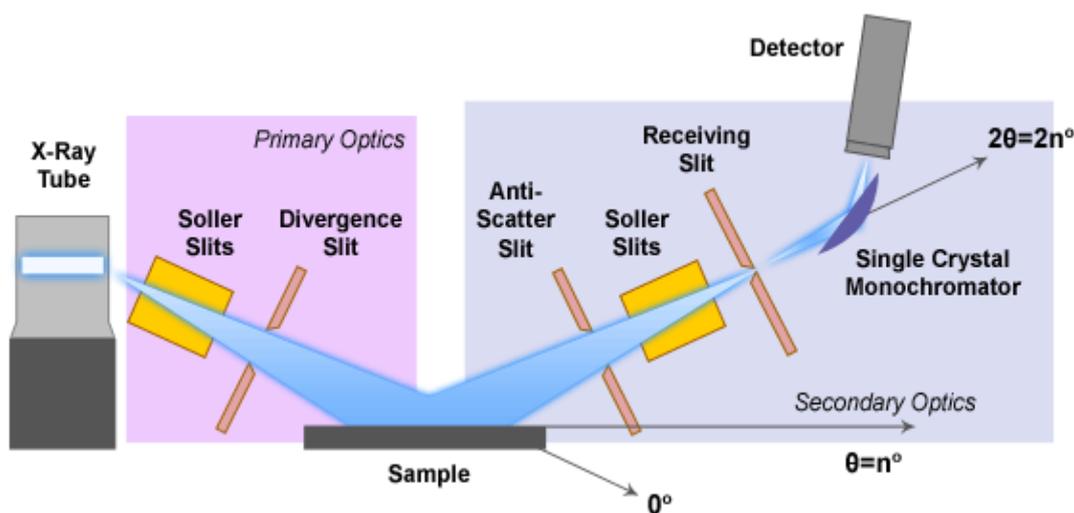


Figura 8 - Esempio di un diffrattometro a raggi X

I dati vengono analizzati usando la legge di Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (15)$$

con n = intero positivo, λ = lunghezza d'onda della radiazione incidente, d = distanza dei piani adiacenti e θ = angolo tra la radiazione incidente e il piano cristallino.

Nello specifico si utilizza un diffrattometro Philips PW1050/81 equipaggiato con monocromatore a grafite e controllato da una unità PW1710 (Cu $K\alpha$, $\lambda = 0.15418$ nm). Viene investigato un intervallo di 2θ da 20° a 80° alla velocità di scansione pari a $40^\circ/h$.

2.5.2. Porosimetria

La porosimetria è una tecnica analitica che permette di determinare il volume dei pori e l'area superficiale di un campione solido, nonché la densità e il diametro dei pori. Per eseguire l'analisi è richiesto un pretrattamento al fine di eliminare impurezze, come umidità, che possono essere adsorbite sulla superficie e falsificare i risultati. Per questo motivo il campione viene posto sottovuoto per eseguire il degas, viene quindi scaldato a 150°C fino a raggiungere la pressione di 30mmHg, e queste condizioni vengono mantenute per 30 minuti. Successivamente viene scaldato fino a 250°C e le condizioni sono mantenute per altri 30 minuti.

Una volta eseguito il degas, l'adsorbimento e il desorbimento sono effettuati utilizzando N_2 , e la temperatura di liquefazione dell'azoto (77°K) è mantenuta costante. La curva di adsorbimento e desorbimento è infatti misurata a 77°K .

La pressione è tale da contrastare la tensione superficiale e penetrare nei pori. Conoscendo la pressione di immissione del liquido si può determinare la dimensione dei pori stessi.

Per farlo si utilizza l'equazione BET (Brauner – Emmet – Teller):

$$\frac{1}{V \left[\left(\frac{P_0}{P} \right) - 1 \right]} = \frac{C-1}{V_m C} * \frac{P}{P_0} + \frac{1}{V_m C} \quad (16)$$

P_0 = Pressione di saturazione

V = Volume di gas adsorbito per grammo di solido alla pressione P

V_m = Volume di gas adsorbito per grammo di solido nella formazione di uno strato singolo sulla superficie

C = costante BET, dipendente dall'adsorbimento di calore

Da questa formula, avendo $0,05 < P/P_0 < 0,35$, è possibile calcolare l'area superficiale specifica BET, espressa in m^2/g_{cat} :

$$S_{BET} = \left(\frac{V_m}{V_0} \right) * N_A * \frac{k}{g_{CAT}} \quad (17)$$

S_{BET} = area superficiale calcolata col modello BET

V_m = volume di N₂ adsorbito per la formazione di uno strato

V_0 = Volume molare del gas adsorbito

N_A = numero di Avogadro

g_{CAT} = peso del catalizzatore analizzato

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

Lo strumento utilizzato è MicromeriticsASAP2020 (Accelerated Surface Area and Porosimetry System).

2.5.3. Spettroscopia Raman

La spettroscopia Raman è una tecnica analitica basata sulla diffusione di una radiazione elettromagnetica monocromatica derivante dall'irradiamento del campione in analisi.

A differenza della diffrazione a raggi X, per lo scattering Raman si ha una diffrazione anelastica. Il campione viene colpito da una radiazione elettromagnetica monocromatica proveniente da una sorgente laser. La radiazione interagisce con il campione e subisce una variazione di frequenza in quanto si verifica un trasferimento di energia dal fotone alla particella, inducendo un dipolo elettrico nella molecola. La componente Rayleigh che rappresenta la quasi totalità della radiazione diffusa, proviene da un processo di diffusione elastico che non comporta scambio di energia con il sistema ed ha la stessa energia della radiazione incidente. Le componenti Stokes che hanno energie minori e le componenti anti-Stokes che hanno energie maggiori rispetto alla radiazione incidente provengono da

processi di diffusione anelastici. Misurando lo spostamento delle frequenze rispetto a quella originale del laser si possono ricavare informazioni come transizioni vibrazionali e rotazionali. Questa tecnica permette quindi di identificare le sostanze presenti, specificando composizione chimica, struttura e interazioni proprie del campione attraverso l'analisi dello spettro vibrazionale che se ne ricava.

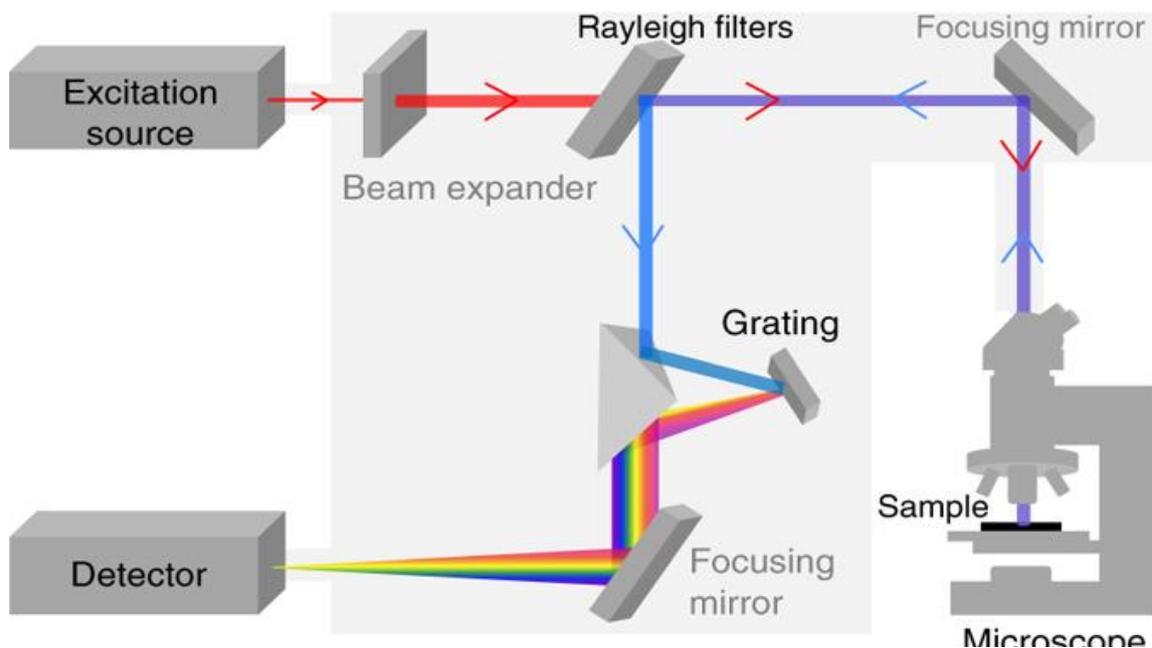


Figura 9 - Rappresentazione schematica di uno spettrometro Raman

Lo strumento utilizzato per effettuare le analisi dei catalizzatori è un micro spettrometro Renishaw Raman Rm1000 interfacciato ad un microscopio Leica DMLM. Le sorgenti luminose sono un laser ad Ar^+ ($\lambda = 514.5 \text{ nm}$; $P_{\text{out}} = 25 \text{ mW}$) e un diodo laser ($\lambda = 780.0 \text{ nm}$; $P_{\text{out}} = 30 \text{ mW}$).

Al fine di separare la radiazione Rayleigh, il sistema è equipaggiato con un filtro per la radiazione del laser ad Ar^+ e di uno per la radiazione emessa dal diodo. Il filtro è un monocromatore con un passo di 1200 linee/mm. Il detector è un dispositivo ad accoppiamento di carica (CCD) a raffreddamento termoelettrico (203°K).

2.5.4. Microscopia elettronica a trasmissione (TEM)

La microscopia elettronica a trasmissione è una tecnica di microscopia nella quale l'immagine viene formata da un fascio di elettroni che interagisce con il campione e viene trasmesso. L'immagine viene ingrandita facendo incidere il fascio di elettroni trasmessi su uno schermo fluorescente. L'immagine risultante compare in bianco e nero, e il contrasto è dato dal diverso assorbimento e trasmissione degli elettroni, dipendenti da composizione

e spessore del materiale preso in analisi. Il potere di risoluzione è maggiore rispetto a quello del microscopio ottico in luce visibile perché non è limitato dalla lunghezza d'onda dei fotoni e dall'apertura numerica, ovvero il massimo angolo utile al sistema per ricevere o emettere luce. Gli elettroni vengono prodotti in genere per emissione termoionica e accelerati dal potenziale elettrico; vengono dunque convogliati da lenti elettrostatiche ed elettromagnetiche al campione. Il fascio trasmesso permette di avere informazioni su densità elettronica, fase e periodicità. L'analisi TEM permette di studiare la morfologia, la dimensione e la distribuzione di dimensione delle particelle di metallo attivo sul supporto e la loro interazione con il supporto stesso.

Le analisi TEM sono state effettuate utilizzando un microscopio TEM/STEM FEI TECNAI F20 combinato con uno spettrometro EDS (Energy Dispersive X-Ray) a 200keV.

2.5.5. TPR/TPO

La riduzione a temperatura programmata (TPR) e l'ossidazione a temperatura programmata (TPO) sono tecniche analitiche utili per studiare le proprietà redox di un catalizzatore. L'analisi viene svolta ponendo il campione in un reattore dove inizialmente si svolge un pre-trattamento in azoto, al fine di "ripulire" il campione da eventuali impurezze, e successivamente si conduce una riduzione con un flusso al 5% di idrogeno e 95% di inerte in rampa di temperatura. Con lo stesso procedimento viene poi effettuato il trattamento di ossidazione. In grafico viene riportato il consumo di agente riducente in funzione della temperatura, ottenendo una serie di picchi ciascuno corrispondente a un distinto processo di riduzione riguardante un particolare componente chimico. Inoltre è possibile ricavare informazioni chimiche analizzando i prodotti gassosi generati (ad esempio l'acqua) con l'ausilio di un rivelatore a conducibilità termica o di uno spettrometro di massa.

3. DISCUSSIONE DEI DATI

3.1. Introduzione da studi precedenti

Il seguente lavoro di analisi è un proseguimento di quanto studiato prima da Barbera[37] e successivamente da Mafessanti[38] nel progetto europeo “Next GTL” riguardo lo sviluppo di un sistema catalitico e la distribuzione di syngas per l'alimentazione di celle a combustibile. Barbera[37] ha studiato la reazione di oxy-reforming a 750°C ; $\text{S/C} = 0,7$; $\text{O}_2/\text{C} = 0,21$ variando la pressione da 1 a 20 bar e variando il tempo di residenza da 150 a 36 ms. Ha dimostrato con test a bassa pressione che in queste condizioni la reazione è controllata dalla cinetica e non dalla termodinamica, ovvero è la velocità della reazione a condizionare i prodotti, e nella maggior parte dei casi le reazioni a bassa pressione non raggiungono la conversione di equilibrio anche a tempo di residenza elevato, mentre ad elevata pressione le conversioni sono molto più simili a quelle termodinamiche. Su queste basi ha formulato un catalizzatore, utilizzando la bassa pressione come discriminante sull'attività catalitica e l'alta pressione per provarne l'attività e la stabilità in condizioni industriali. I catalizzatori $\text{Ru}0.1\%$ e $\text{Ru}1\% \text{ Mg}_{68}\text{Al}_{32}$ hanno mostrato una bassa attività catalitica, in particolare $\text{Ru}0.1\% < \text{Ru}1\% < \text{Rh}1\%$. Sono stati eseguiti studi sull'attività di $\text{Rh}1\%/\text{CeZrO}_2$ come supporto con elevata mobilità di ossigeno e buone proprietà di dissoluzione di O^{2-} . E' stato dimostrato che questo catalizzatore risulta meno attivo di Rh su Mg/Al. Barbera ha testato anche l'attività dopo l'inserzione di un altro metallo, Ni e Pt, testando l'attività di $\text{Ni}_8\text{Rh}_{0.15}\text{Mg}_{60}\text{Al}_{31.85}$ (NRexHT) e $(\text{Pt/Rh}:2.5/1)1\%/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ (PRCZO). Questi due catalizzatori mostrano elevata attività ma entrambi si disattivano facilmente, NRexHT per formazione di coke e PRCZO per sinterizzazione. La scelta di usare il catalizzatore Ce/Zr è guidata dal fatto che è un catalizzatore commerciale, oltre al fatto che mostra minore disattivazione poiché presenta una minore deposizione di coke. Il lavoro di Mafessanti[1] invece prevede lo sviluppo del catalizzatore $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ottenuto attraverso microemulsione. In particolare è stato studiato per la reazione di oxy-reforming, con le condizioni operative $\text{S/C} = 0,7$ e $\text{O}_2/\text{C} = 0,21$. Il suo studio è stato condotto al fine di ottimizzare attività e stabilità del sistema catalitico, oltre alla caratterizzazione del catalizzatore, per valutare quali condizioni nella preparazione del catalizzatore stesso condizionino fattori quali la mobilità dell'ossigeno, la dispersione del metallo e l'interazione metallo-supporto. Il catalizzatore così costituito presenta caratteristiche tali da far diminuire la disattivazione, oltre a presentare un'elevata mobilità dell'ossigeno.

Mafessanti ha dimostrato la differenza di formulazione del catalizzatore ottenuto attraverso microemulsione ($\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$) o co-precipitazione ($\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$). Inoltre ha dimostrato la differenza nell'efficienza del catalizzatore quando il metallo (Rh, Ru, Ni) viene inserito sul supporto attraverso la metodologia IWI o quella bulk (ovvero la soluzione di precursori del metallo viene aggiunta direttamente durante la sintesi per microemulsione del supporto). Una diversa metodologia di inserzione del metallo influenza la dispersione del metallo stesso e l'interazione metallo-supporto.

Da questi studi risulta quindi che il catalizzatore più attivo in queste condizioni e con il supporto di $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ è il Rh, infatti nei test che verranno mostrati più avanti sono stati utilizzati catalizzatori di Rh IWI e Rh Cluster.

3.2 Caratterizzazione dei catalizzatori

3.2.1 Analisi XRD

Analisi XRD sono state eseguite sui campioni fresh (pre-reaazione) di supporto per analizzare le fasi cristalline presenti e, in particolare, la formazione degli ossidi di $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ e ZrO_2 attraverso la sintesi per microemulsione. Il confronto dei diffrattogrammi ottenuti con i picchi ricavati dal database mostra la buona riuscita della sintesi per entrambi gli ossidi (figura 10 - 11).

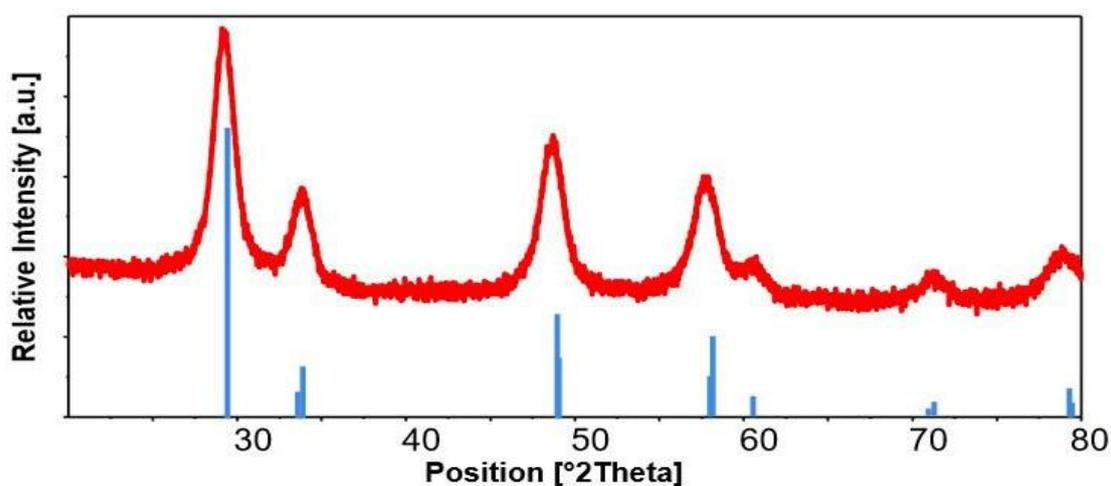


Figura 10 - XRD supporto fresh di $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ sintetizzato

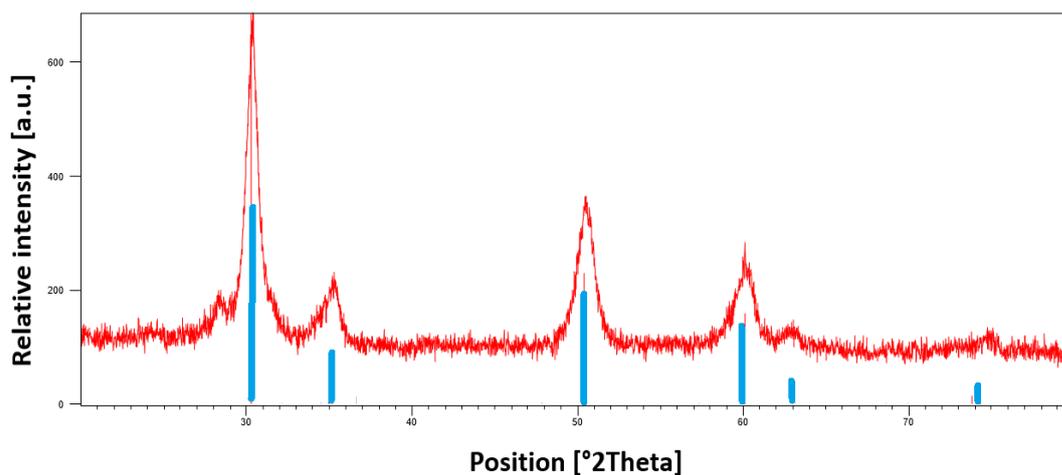


Figura 11 – XRD supporto fresh di ZrO_2 sintetizzato

3.2.2. Caratterizzazione attraverso porosimetria

Le analisi al porosimetro sono state effettuate su campioni fresh per valutare la morfologia del supporto. Le analisi al porosimetro sono importanti sia per l'impregnazione del supporto, sia per la diffusione e le reazioni che avvengono sulla superficie durante i test catalitici. La morfologia del supporto può anche essere essenziale per definire la dispersione della fase attiva sulla superficie durante l'impregnazione, e questo è importante per l'attività del catalizzatore. A seconda della forma dell'isoterma di adsorbimento-desorbimento di N_2 è possibile determinare se il supporto appartiene al gruppo macro-, meso- o micro-poroso[39], ovvero è possibile determinarne la dimensione

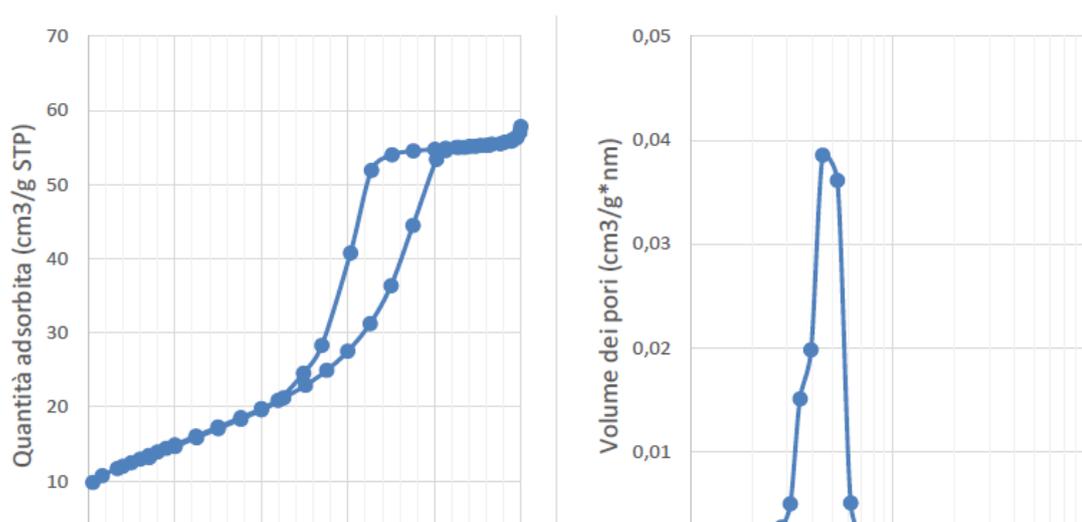


Figura 10 - Profilo di isoterma di adsorbimento e desorbimento del supporto fresh e distribuzione della dimensione dei pori

dei pori. Nel caso in cui l'isoterma presenti un'isteresi, questa dipende dalla condensazione capillare dell'adsorbato.

La forma dell'isoterma per il supporto di CZO è un'isoterma di tipo IV, relativa al materiale mesoporoso, quindi con dimensione di pori compresi tra 20 e 500 Å. Mostra infatti un'isteresi tra adsorbimento e desorbimento, data dal fatto che la curva non ricalca il tracciato di adsorbimento ma, fissato un certo valore di p/p^0 , il sistema raggiunge l'equilibrio avendo sottratto alla fase gassosa un numero di moli maggiore del corrispondente punto nel ciclo di adsorbimento. La forma dell'isteresi è di tipo H2, indice della presenza di mesopori interconnessi di diversa forma e dimensione.

Tabella 3 - Area superficiale e volume dei pori del supporto fresh analizzato

	BET area (m ² /g)	Volume dei pori (cm ³ /g)
Supporto fresh CZO	53,9	0,088
Supporto fresh ZrO ₂	23.14	0.071

3.2.3. Caratterizzazione attraverso spettroscopia Raman

Le analisi Raman sono state eseguite sul supporto fresh, per analizzare la forma cristallina del catalizzatore e verificare la formazione di coke sulla superficie. Questa tecnica è inoltre in grado di distinguere le piccole distorsioni tetragonali che possono essere presenti nel reticolo cristallino.

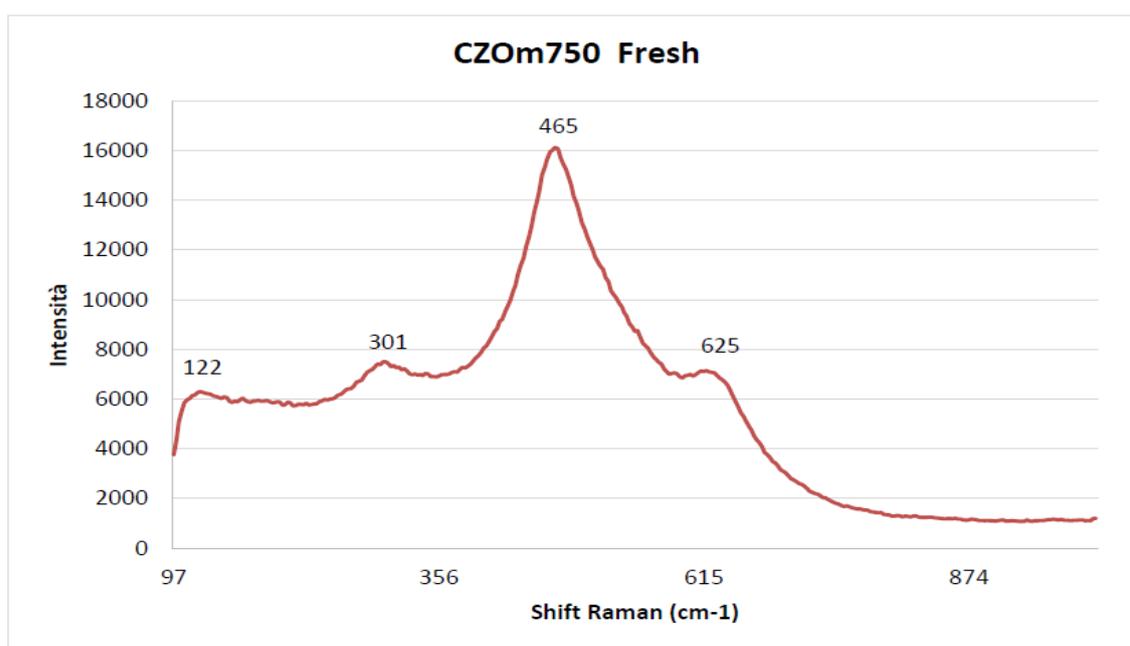


Figura 11 - Spettro Raman del supporto fresh CZO sintetizzato per microemulsione e calcinato a 750°C

Osservando lo spettro mostrato in figura 13 si deduce che il supporto è in parte caratterizzato da stretching simmetrico totale, rilevabile dalla banda più intensa a 465 cm^{-1} compatibile con la fase cubica e tetragonale. La banda attorno a 625 cm^{-1} è da attribuirsi a difetti causati dalla distorsione della struttura cubica, in una fase pseudo-tetragonale (t''). Il dislocamento dell'ossigeno, infatti, distorce la struttura cubica, rompendone la simmetria. Per questi motivi è possibile affermare che la fase cristallina del supporto analizzato è tetragonale, t'' , e che quindi si tratta di $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$.

3.2.4. Caratterizzazione attraverso TEM

L'analisi TEM è stata effettuata per analizzare meglio la morfologia, la cristallinità e l'omogeneità del catalizzatore ma in particolare la dimensione delle particelle di metallo presenti sul supporto. I dati ricavati dalla caratterizzazione si hanno per campioni di Rh cluster all'1% su CZO e ZrO_2 fresh, mentre quelli di Rh allo 0.05% su CZO e ZrO_2 per gli spent che verranno discussi in seguito.

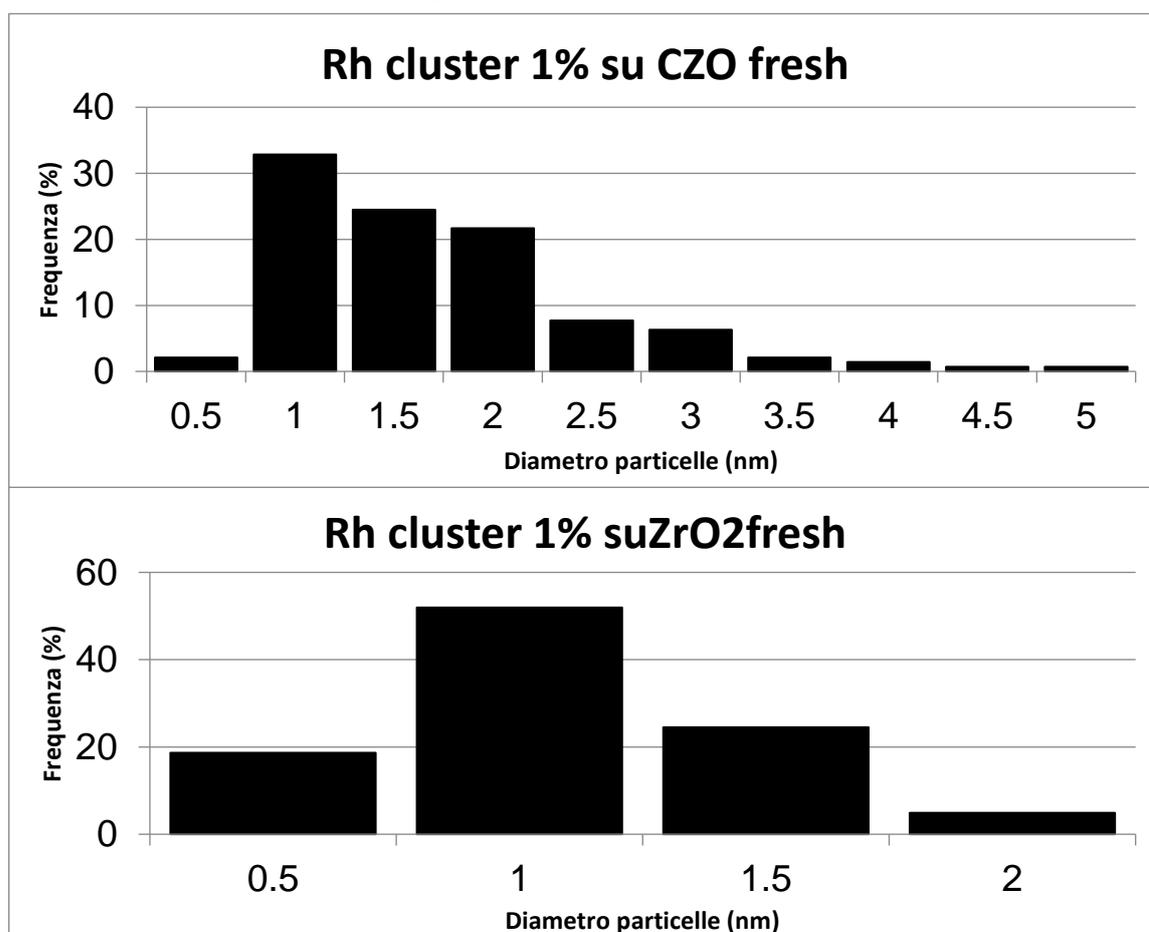


Figura 12 – Distribuzione della dimensione delle particelle di Rh cluster nel caso di supporto di CZO (sopra) e ZrO_2 (sotto)

Dalle immagini al TEM è stata ricavata la distribuzione delle dimensioni delle particelle (riportata in figura 14) per entrambi i supporti. La dimensione media delle particelle di Rh risulta essere pari a 1,7 nm per CZO e 1,10 nm per ZrO₂. La dimensione ridotta delle particelle depositate su ZrO₂ è interessante e potrebbe fornire una migliore attività catalitica del supporto, inoltre dalle analisi al porosimetro si ha un'area superficiale maggiore nel supporto di CZO ma comunque un diametro dei pori maggiore nel caso di ZrO₂. Un diametro dei pori maggiore potrebbe consentire una diffusività di reagenti e prodotti migliore.

3.2.5. Analisi TPR/TPO

Le analisi in questione sono state effettuate inizialmente sui supporti fresh di CZO (figura 15), per verificare le sue proprietà redox, e ZrO₂ per avere la certezza che in assenza di ceria non si verifici alcun fenomeno di riduzione (figura 16). Sull'ascissa è presente il tempo, in ordinata invece si ha il segnale del TCD (nel caso del grafico superiore), e la temperatura (nel caso del grafico inferiore).

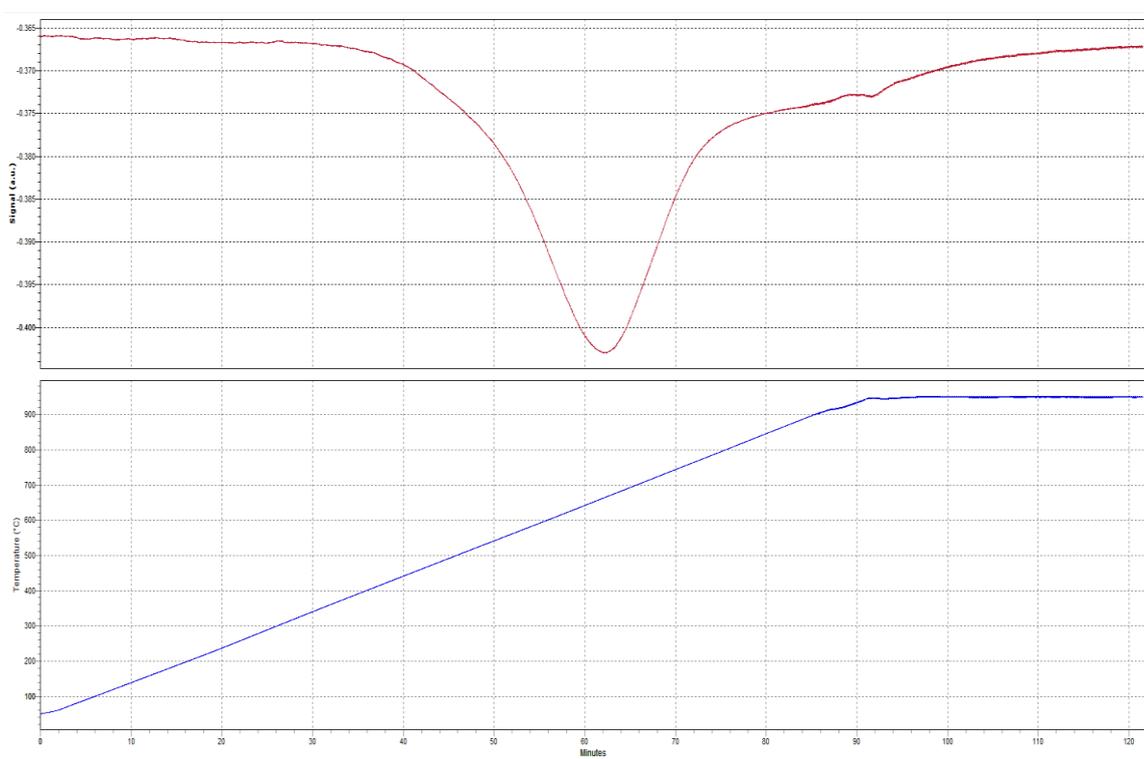


Figura 13 – Analisi TPR di CZO

Si nota un picco negativo relativo al consumo di idrogeno (curva rossa); questo indica che la riduzione è avvenuta nel tempo e osservando la rampa di temperatura (curva blu) si può

affermare che è cominciata intorno ai 500°C per poi terminare intorno ai 700°C. Attraverso i risultati ottenuti è stato possibile confermare che il supporto sintetizzato possiede una capacità di immagazzinare ossigeno all'interno del reticolo e una capacità di renderlo disponibile qualora sia necessario, riducendosi.

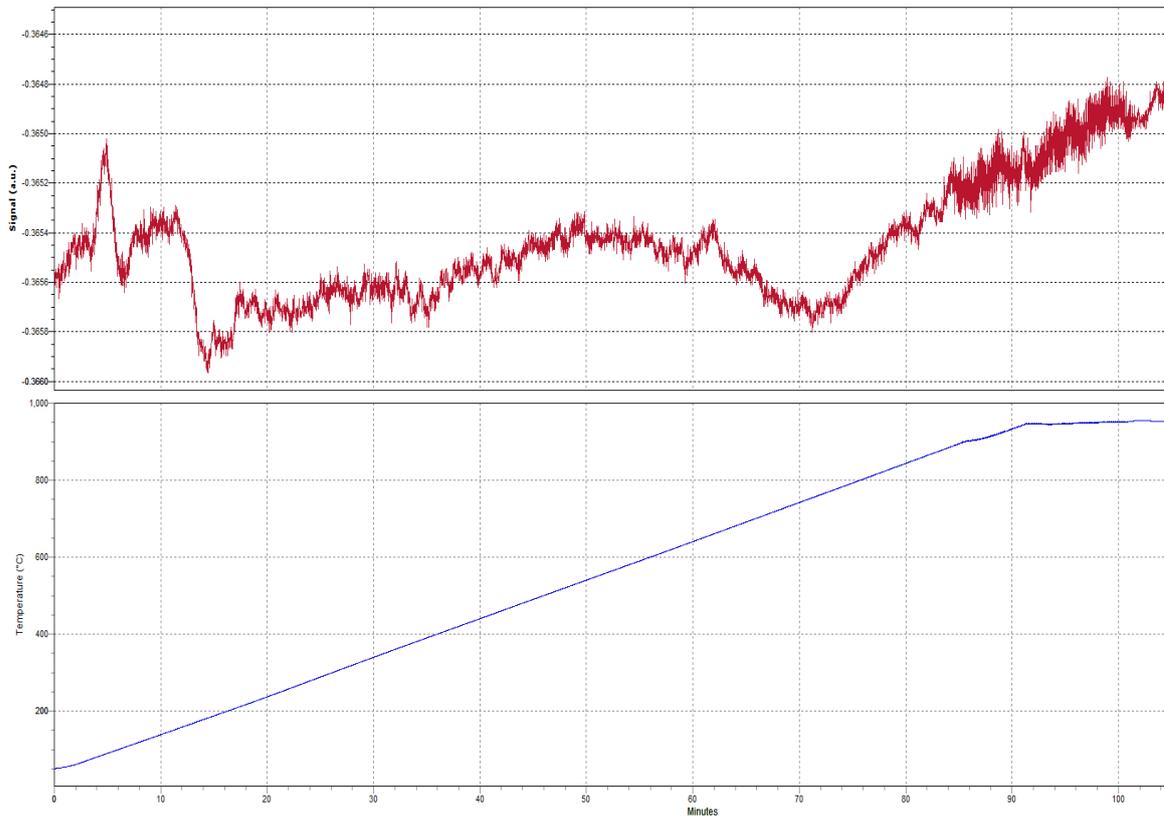


Figura 14 - Analisi TPR del supporto di ZrO_2

Per il supporto di zirconia si osserva come la curva del segnale (curva rossa) non presenti alcun picco negativo, relativo alla riduzione. Si evidenzia infatti la sola presenza delle linee di base, e di un picco positivo a bassi tempi relativo probabilmente al desorbimento di acqua dalla superficie del supporto. Si evidenzia quindi che, non essendoci ossigeno in grado di spostarsi all'interno del reticolo, non avviene alcun fenomeno di riduzione.

Oltre ai supporti sono stati analizzati anche i catalizzatori impregnati, quindi si è voluto osservare in che modo la presenza di rodio ad una concentrazione dell'1% influisca sul processo di riduzione.

L'analisi del catalizzatore supportato su CZO è mostrato in figura 17:

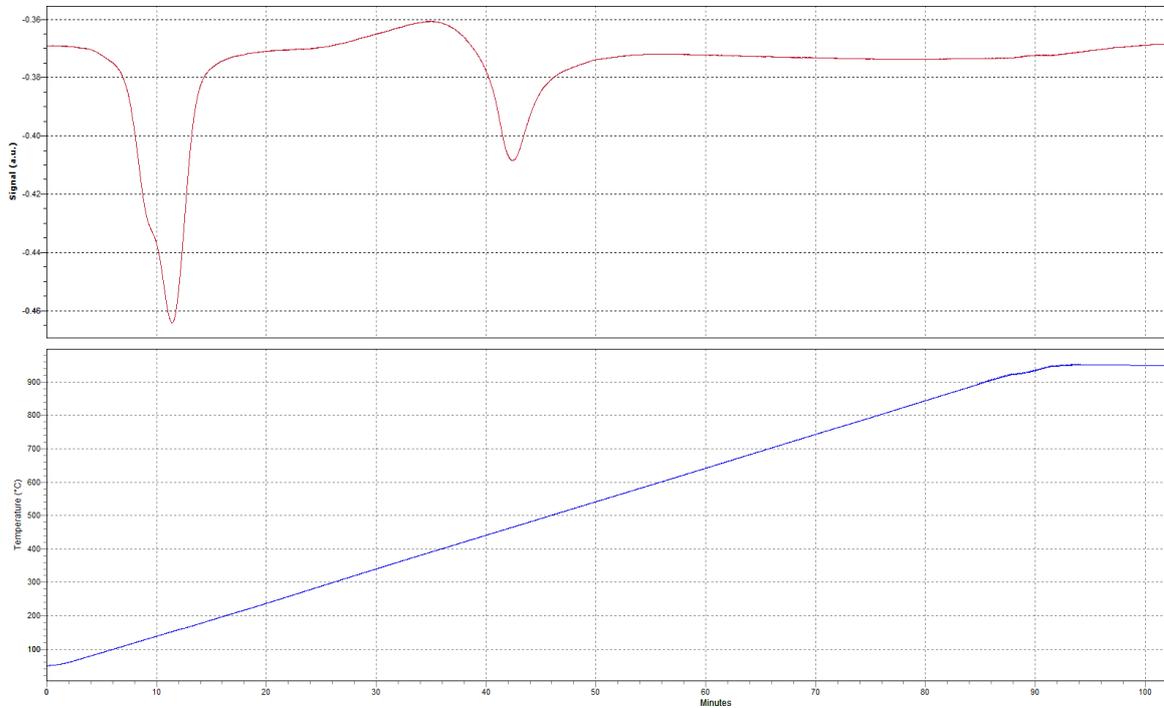


Figura 15 - Analisi TPR del catalizzatore supportato su CZO

E' interessante notare il picco a sinistra il quale viene generato dalla somma dei contributi di riduzione del rodio (sballa a valori di tempo inferiori) e della ceria, mentre il picco di destra è dovuto prevalentemente alla riduzione della ceria presente nel bulk. La temperatura alla quale avviene il fenomeno risulta essere più netta e più bassa (circa 200°C) rispetto al CZO puro; il supporto grazie alla presenza di rodio è più riducibile, difatti questo favorisce il processo di riduzione della ceria attraverso spillover dell'idrogeno.

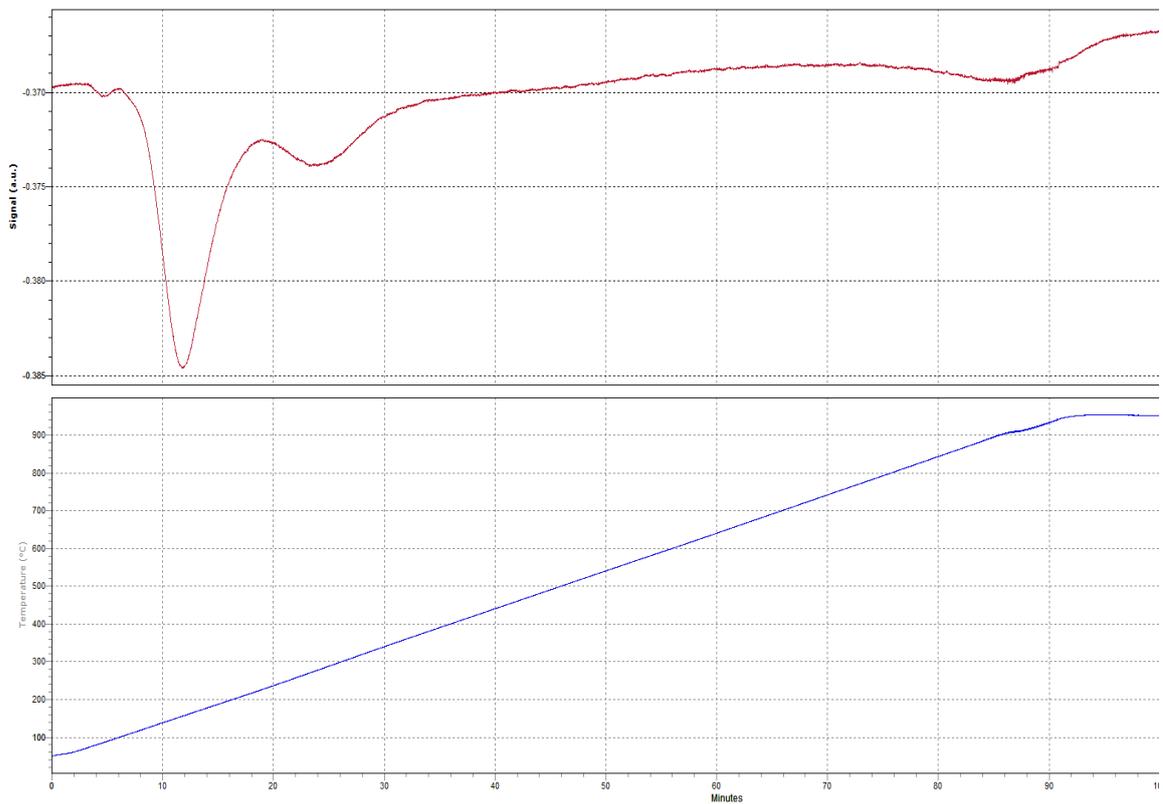


Figura 16 - Analisi TPR del catalizzatore supportato su ZrO_2

Nel caso del catalizzatore supportato su zirconia si osserva un unico fenomeno alla temperatura di circa 200°C dovuto alla riduzione del rodio. Non si hanno altre riduzioni a temperature differenti poiché la zirconia non possiede proprietà redox che consente una mobilità di ossigeno attraverso il reticolo.

Presa visione di questi risultati si può quindi confermare che il comportamento dei supporti e dei catalizzatori, in condizioni di riduzione è stato quello atteso, inoltre nei due test le temperature di riduzione del rodio sono le stesse per cui si può affermare che non vi è influenza del supporto nella riduzione.

3.3 Test effettuati

3.3.1 Confronto tra Rh Cluster 0.58% e Rh IWI 0.58% a bassa T

I catalizzatori sono stati preparati seguendo la procedura mostrata nel capitolo 2 di questo elaborato, utilizzando il supporto di CZO sintetizzato per microemulsione e calcinato alla temperatura di 750°C. Per entrambi è stata effettuata la riduzione con idrogeno come da procedura e in totale è presente, sul catalizzatore, una quantità di rodio metallico pari allo 0.58% in peso. L'obiettivo degli esperimenti effettuati è quello di trovare le condizioni ottimali per poter lavorare in un reattore a membrana ed eventuali differenze riguardo le prestazioni di tali catalizzatori a bassa temperatura (compresa tra i 350°C e i 500°C).

Sono state eseguite 26 prove di reattività, sia per il cluster che per l'IWI, ognuna di durata compresa tra i 50 e i 70 min. Il primo test è stato condotto a 500°C, pressione di 1 atm, GHSV di 30000 h⁻¹ e S/C di 1.5; tale test è stato effettuato ogni tre prove di reattività allo scopo di osservare eventuale disattivazione del catalizzatore.

Le altre prove sono state eseguite in condizioni di:

- Differente temperatura
- Differente S/C
- Differente GHSV
- Differente pressione
- Differente S/C a 10 atm e 500°C
- Differente S/C a 10 atm e 450°C
- Differente temperatura a 10 atm

Per ogni gruppo di test viene analizzata la variazione della conversione di metano e della resa di idrogeno.

3.3.1.1 Test con Rh Cluster 0.58% su CZOm750 R500

Variatione della temperatura:

- GHSV = 30000 h⁻¹
- P = 1 atm
- S/C = 3

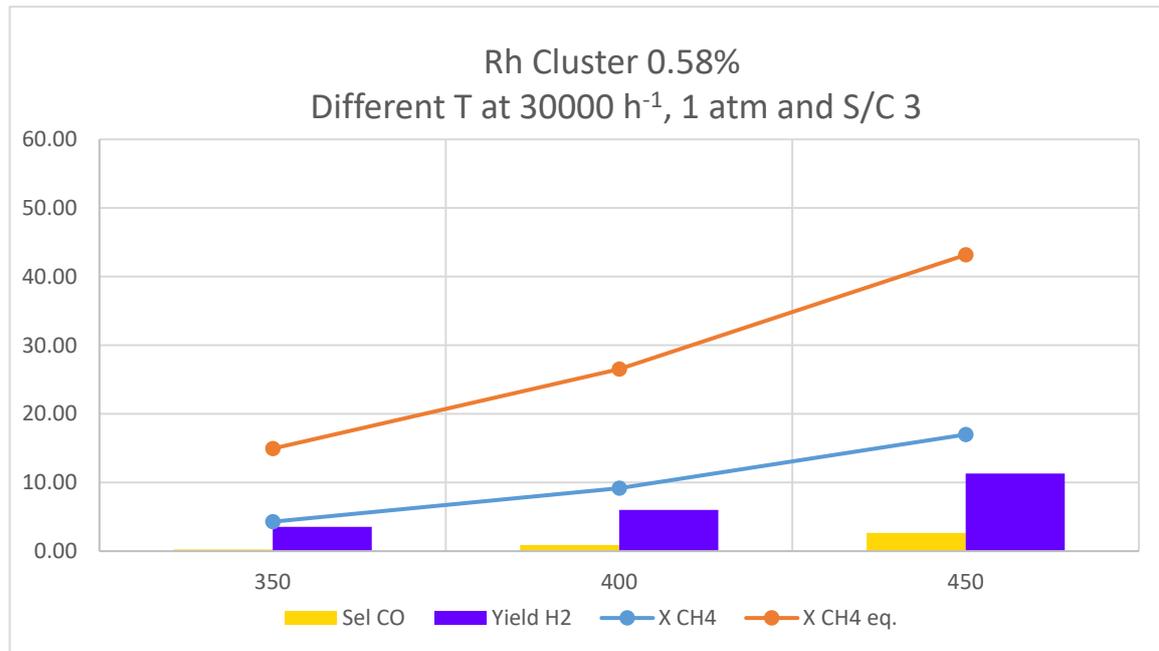


Figura 19 e Tabella 4 - Valori ottenuti nelle condizioni del test (in sequenza: conversione di metano, conversione di metano all'equilibrio termodinamico, selettività CO, Resa idrogeno, Rapporto idrogeno CO, Pressione parziale idrogeno in uscita, % idrogeno in uscita)

Different T at 30000 1 atm and S/C 3	X CH4	X CH4 eq.	Sel CO	Yield H2	H2/CO	P H2 out	% H2 out
350	4,29	10,65	0,24	3,54	1713,00	0,15	14,91
400	9,17	17,34	0,9	6,02	446,49	0,08	7,79
450	16,99	26,18	2,68	11,32	150,83	0,14	14,02

Per differenti temperature a S/C = 3, la conversione di metano è molto bassa rispetto all'equilibrio. Inoltre, a temperature più basse, tende a diminuire in accordo con la diminuzione della velocità della reazione e con i valori dell'equilibrio termodinamico. La selettività al CO risulta molto bassa in tutti i test a causa delle condizioni operative che favoriscono la reazione di WGS e quindi la selettività alla CO₂.

Variation of S/C:

- T = 500°C
- GHSV = 30000 h⁻¹
- P = 1 atm

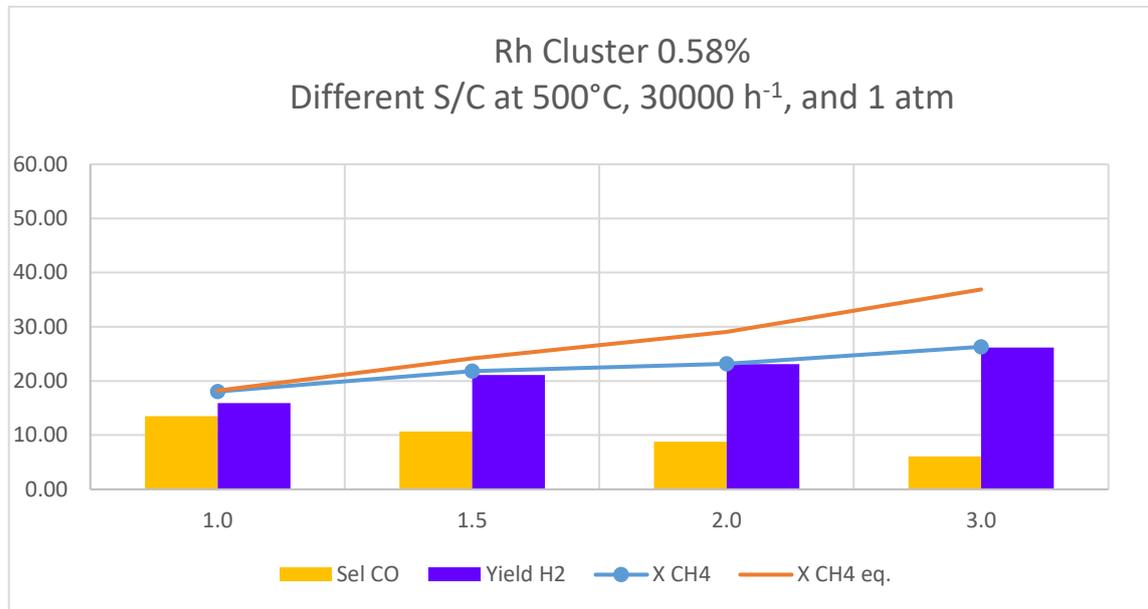


Figura 20 e Tabella 5 – Valori ottenuti nelle condizioni del test (in sequenza: conversione di metano, conversione di metano all'equilibrio termodinamico, selettività CO, Resa idrogeno, Rapporto idrogeno CO, Pressione parziale idrogeno in uscita, % idrogeno in uscita)

Different S/C at 30000 and 1 atm 500°C	X CH4	X CH4 eq.	Sel CO	Yield H2	H2/CO	P H2 out	% H2 out
1,0	18,05	18,22	13,52	15,92	28,20	0,27	27,29
1,5	21,79	24,16	10,7	21,09	35,11	0,26	26,29
2,0	23,17	29,05	8,8	23,09	43,38	0,26	26,40
3,0	26,31	36,89	6,07	26,17	63,25	0,26	25,76

La conversione di metano in queste condizioni risulta molto vicina all'equilibrio e aumenta con il rapporto S/C, come atteso. Tuttavia ad alti valori di S/C si ha un allontanamento dall'equilibrio evidenziando un limite cinetico in queste condizioni. La selettività all'idrogeno aumenta con l'aumentare della conversione di metano. Molto interessante il dato ottenuto per S/C = 1,5 dove la reazione risulta essere quasi all'equilibrio termodinamico con una conversione di metano del 22%.

Variazione del GHSV:

- T = 500°C
- S/C = 2
- P = 1 atm

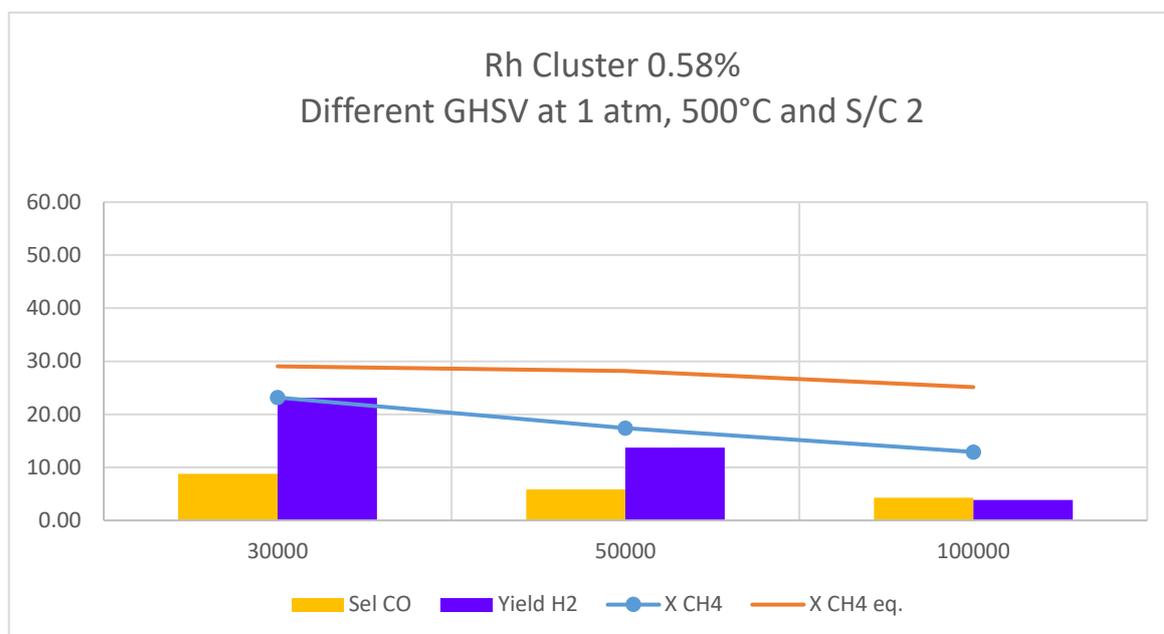


Figura 21 e Tabella 6 – Valori ottenuti nelle condizioni del test (in sequenza: conversione di metano, conversione di metano all'equilibrio termodinamico, selettività CO, Resa idrogeno, Rapporto idrogeno CO, Pressione parziale idrogeno in uscita, % idrogeno in uscita)

Different GHSV at 1 atm and S/C 2 500°C	X CH4	X CH4 eq.	Sel CO	Yield H2	H2/CO	P H2 out	% H2 out
30000,0	23,17	29,05	8,8	23,09	43,38	0,26	26,40
50000,0	17,37	28,19	5,9	13,72	66,73	0,18	17,99
100000,0	12,91	25,13	4,3	3,88	91,91	0,01	0,69

La conversione di metano e la resa di idrogeno diminuiscono all'aumentare del flusso e quindi al diminuire del tempo di contatto. Ciò avviene perché la reazione con minore tempo di contatto è sotto il controllo cinetico e, di conseguenza, non ha il tempo di arrivare all'equilibrio. Per questo motivo un GHSV elevato risulta una pessima condizione operativa.

Variation of pressure:

- $T = 500^{\circ}\text{C}$
- $S/C = 2$
- $GHSV = 30000 \text{ h}^{-1}$

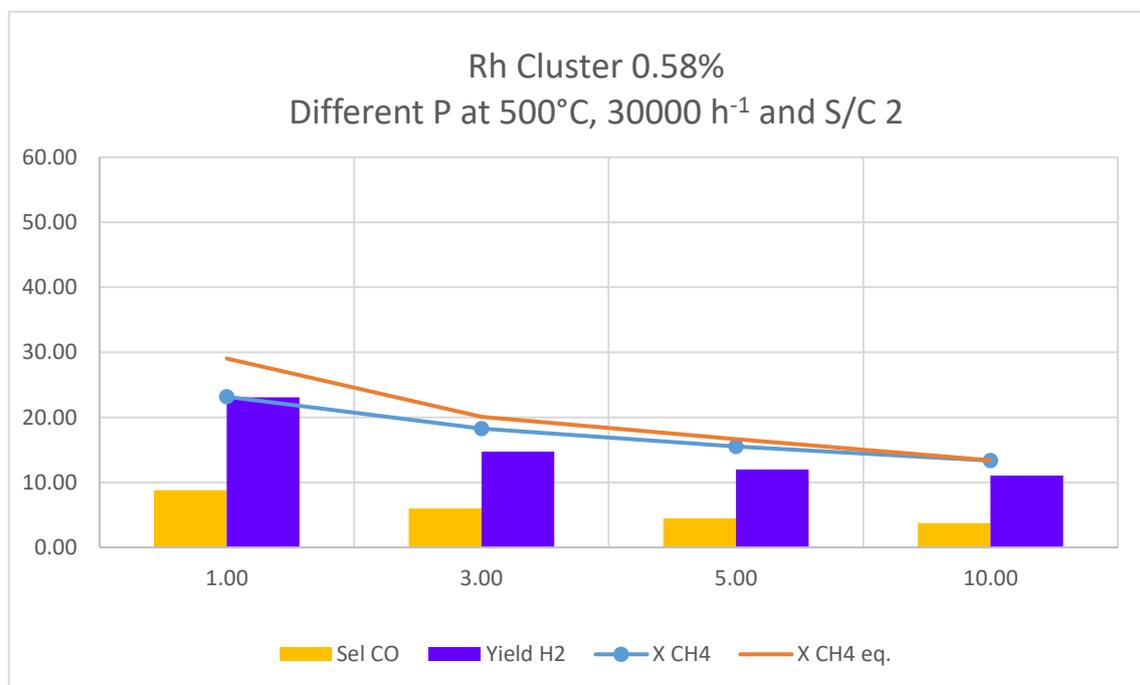


Figura 22 e Tabella 7 – Valori ottenuti nelle condizioni del test (in sequenza: conversione di metano, conversione di metano all'equilibrio termodinamico, selettività CO, Resa idrogeno, Rapporto idrogeno CO, Pressione parziale idrogeno in uscita, % idrogeno in uscita)

Different P at 30000 and S/C 2 500°C	X CH4	X CH4 eq.	Sel CO	Yield H2	H2/CO	P H2 out
1,00	23,17	29,05	8,8	23,09	43,38	0,26
3,00	18,27	20,07	5,99	14,72	65,66	0,57
5,00	15,51	16,64	4,48	12,01	90,06	0,82
10,00	13,35	13,40	3,75	11,05	108,42	1,62

Un aumento della pressione produce conversioni di metano più basse. Questo fenomeno avviene perché l'alta pressione spinge l'equilibrio verso la minore quantità di molecole, cioè verso i reagenti. Il dato più interessante sono le pressioni parziali di idrogeno (a 5 atm si hanno 0,82 atm di H₂ e a 10 atm 1,62 atm) poiché, in un eventuale reattore a membrana, la driving force è proprio la pressione parziale di idrogeno; in tal caso quest'ultima dovrebbe essere maggiore di 1 atm per avere una buona separazione.

Variazione di S/C ad alta pressione a 500°C di temperatura:

- T = 500°C
- GHSV = 30000 h⁻¹
- P = 10 atm

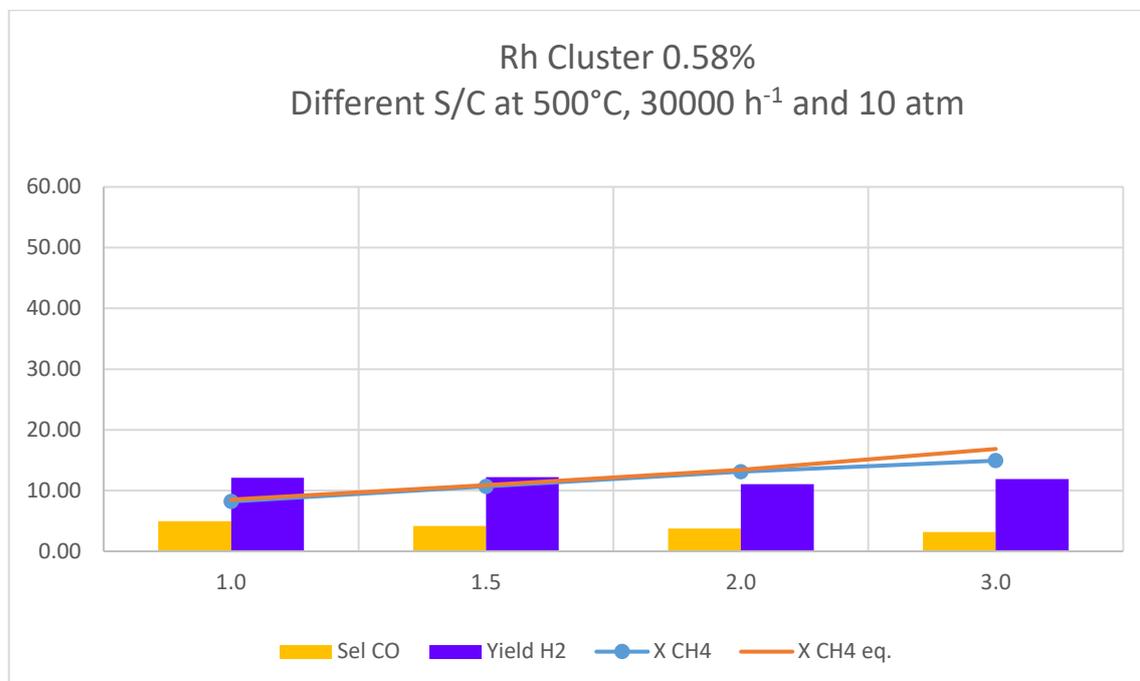


Figura 23 e Tabella 8 – Valori ottenuti nelle condizioni del test (in sequenza: conversione di metano, conversione di metano all'equilibrio termodinamico, selettività CO, Resa idrogeno, Rapporto idrogeno CO, Pressione parziale idrogeno in uscita, % idrogeno in uscita)

Different S/C at 30000- 10 atm 500°C	X CH4	X CH4 eq.	Sel CO	Yield H2	H2/CO	P H2 out	% H2 out
1,0	8,20	8,52	4,98	12,11	81,10	2,20	21,96
1,5	10,72	10,90	4,17	12,24	97,65	1,77	17,69
2,0	13,12	13,40	3,75	11,05	108,42	1,62	16,17
3,0	14,92	16,85	3,17	11,89	128,10	1,53	15,35

In questi test si cerca il miglior valore di pressione parziale di idrogeno in base al rapporto S/C ad una temperatura di 500°C, dato che nei test precedenti per la temperatura di 500°C a S/C = 2 si aveva un valore di pressione parziale pari a 1,62 atm. La conversione di metano aumenta all'aumentare del rapporto S/C: risulta per tutte le condizioni un'elevata pressione parziale di idrogeno, dovuta all'alta pressione presente nel reattore. Si ha il valore migliore di pressione parziale di idrogeno per S/C = 1 con 2.2 atm, tale risultato potrebbe essere giustificato dal fatto di avere una diluizione minore del gas rispetto a S/C elevati; la presenza maggiore di reagenti diluisce i prodotti che si formano.

Variation of S/C at high pressure and 450°C of temperature:

- T = 450°C
- GHSV = 30000 h⁻¹
- P = 10 atm

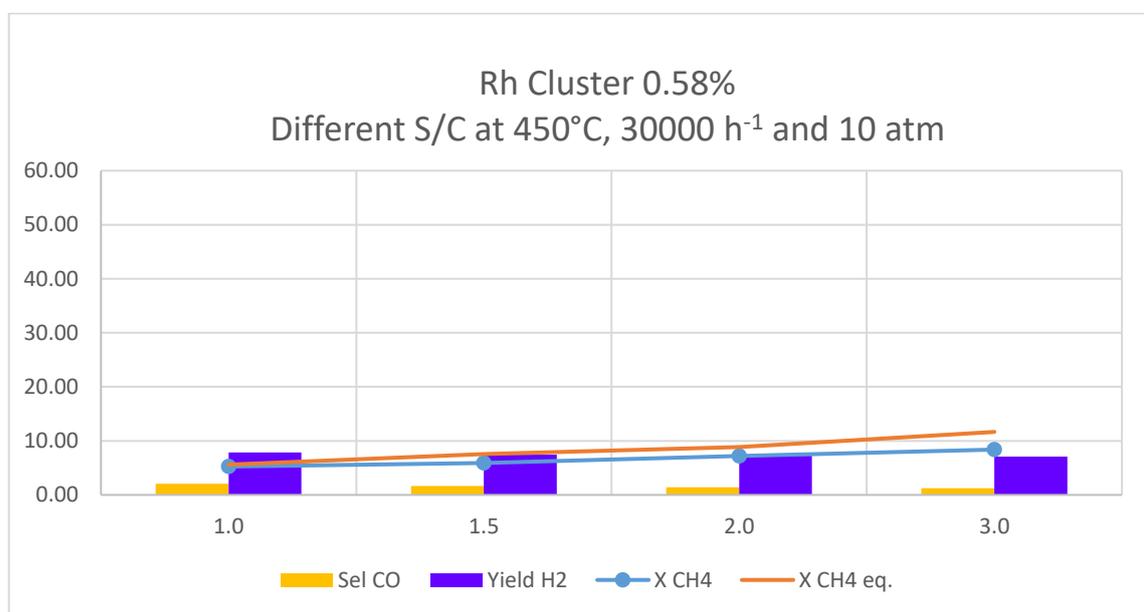


Figura 24 e Tabella 9 – Valori ottenuti nelle condizioni del test (in sequenza: conversione di metano, conversione di metano all'equilibrio termodinamico, selettività CO, Resa idrogeno, Rapporto idrogeno CO, Pressione parziale idrogeno in uscita, % idrogeno in uscita)

Different S/C at 450°C 30000 and 10 atm	X CH4	X CH4 eq.	Sel CO	Yield H2	H2/CO	P H2 out	% H2 out
1,0	5,25	5,60	2,05	7,86	199,65	1,72	17,16
1,5	5,90	7,54	1,64	7,41	247,25	1,04	10,41
2,0	7,22	8,86	1,4	7,27	289,32	0,91	9,08
3,0	8,39	11,66	1,22	7,12	330,59	0,84	8,44

La conversione di metano risulta essere molto bassa per tutte le condizioni analizzate in quanto la reazione è termodinamicamente sfavorita a bassa temperatura e ad alta pressione. Anche in questo caso all'aumentare dello S/C aumenta la conversione ma in modo minore rispetto a quanto atteso dall'andamento termodinamico. Il dato più interessante è la pressione parziale di idrogeno molto elevata che porterebbe ad un'ottima separazione di idrogeno in membrana, in particolare per S/C = 1 dove risulta pari a 1,72 atm.

Variatione di temperature a 10 atm:

- GHSV = 30000 h⁻¹
- P = 10 atm
- S/C = 1

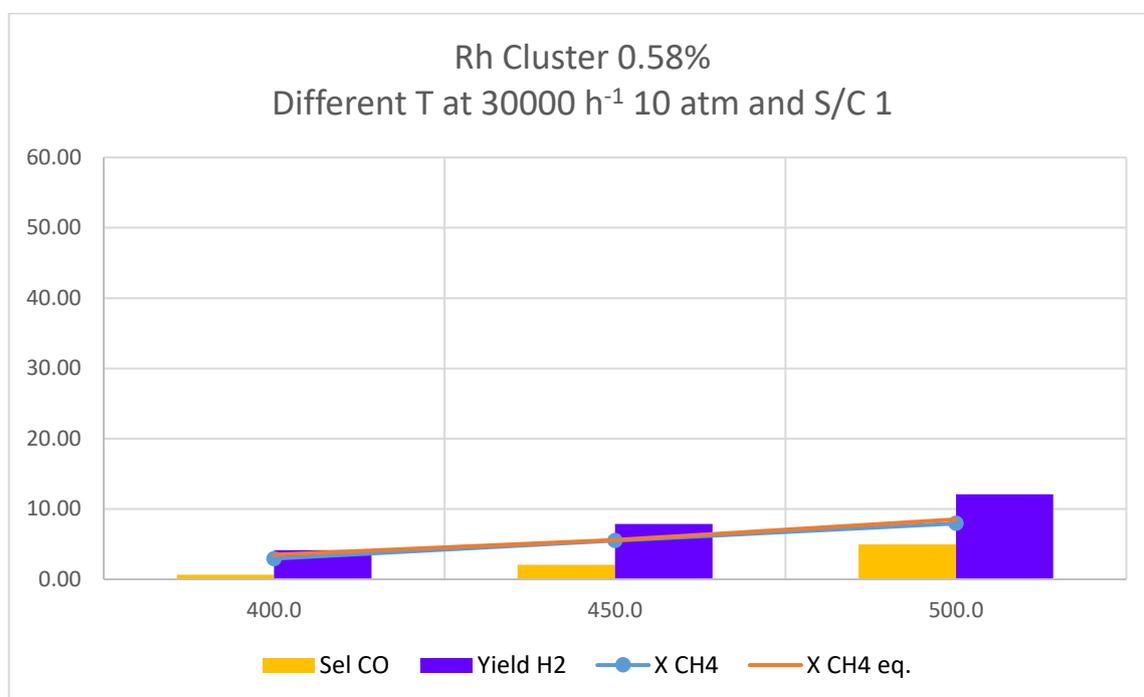


Figura 25 e Tabella 10 – Valori ottenuti nelle condizioni del test (in sequenza: conversione di metano, conversione di metano all'equilibrio termodinamico, selettività CO, Resa idrogeno, Rapporto idrogeno CO, Pressione parziale idrogeno in uscita, % idrogeno in uscita)

Different T at 30000 10 atm and S/C 1	X CH4	X CH4 eq.	Sel CO	Yield H2	H2/CO	P H2 out	% H2 out
400,0	2,94	3,50	0.67	4,15	621,35	1,00	9,99
450,0	5,53	5,60	2.05	7,86	199,65	1,72	17,16
500,0	7,94	8,52	4.98	12,11	81,10	2,20	21,96

Il valore della conversione di metano raggiunge l'equilibrio a tutte le temperature perché la conversione all'equilibrio risulta molto bassa e l'attività del catalizzatore molto elevata. La selettività al CO aumenta all'aumentare della temperatura in quanto la WGS risulta più sfavorita, essendo una reazione esotermica. A queste condizioni è possibile lavorare in membrana poiché a 450°C si ottiene una P_{H2} in uscita di 1.72 atm, il ΔP risulta sufficientemente elevato da consentire il passaggio di H₂ attraverso il rivestimento di Pd e la temperatura risulta idonea in quanto minore di 500°C. Nonostante la conversione di metano a 450°C sia solamente del 5,53% con il reattore a membrana è possibile aumentarla, inoltre viene raggiunto il valore di conversione all'equilibrio.

Test di monitoraggio della disattivazione:

- T = 500°C
- GHSV = 30000 h⁻¹
- P = 1 atm
- S/C = 1,5

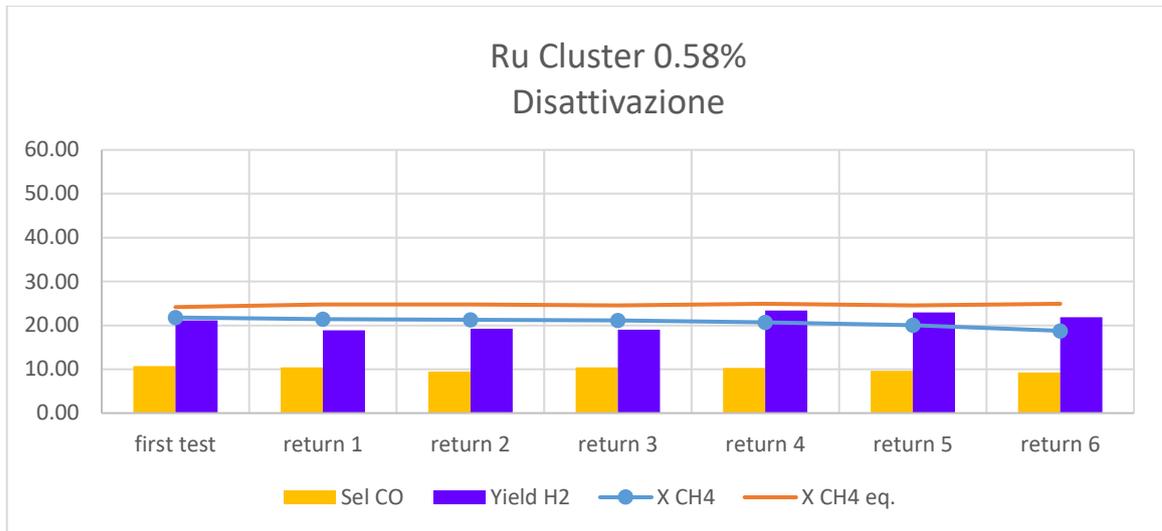


Figura 26 e Tabella 11 – Valori ottenuti nelle condizioni del test (in sequenza: conversione di metano, conversione di metano all'equilibrio termodinamico, selettività CO, Resa idrogeno, Rapporto idrogeno CO, Pressione parziale idrogeno in uscita, % idrogeno in uscita)

Disattivazione	X CH4	X CH4 eq.	Sel CO	Yield H2	H2/CO	P H2 out
first test	21,79	24,16	10,70	21,09	35,11	0,26
return 1	21,39	24,73	10,45	18,89	36,99	0,24
return 2	21,28	24,73	9,51	19,23	40,99	0,26
return 3	21,14	24,55	10,41	19,01	37,84	0,26
return 4	20,72	24,92	10,27	23,41	38,87	0,28
return 5	20,01	24,55	9,64	22,96	40,94	0,27
return 6	18,75	24,92	9,28	21,84	42,89	0,27

I test di monitoraggio della disattivazione vengono eseguiti nelle stesse condizioni ogni tre prove. Il catalizzatore non mostra una disattivazione marcata: tutti i test presentano una conversione simile, eccetto l'ultimo test, che presenta una conversione di metano più bassa di 1,3 punti percentuali rispetto al test precedente. Questa disattivazione può essere stata provocata dalla reazione di Boudouard che produce coke ed è particolarmente favorita ad alta pressione.

3.3.1.2 Test con Rh IWI 0.58% su CZOm750 R500

Per questo catalizzatore sono state effettuate le stesse prove del Rh cluster 0.58% nello stesso ordine. Dai risultati ottenuti risulta che non sono presenti differenze sostanziali riguardanti l'attività catalitica, pertanto non è possibile affermare con certezza quale dei due catalizzatori risulti più attivo. In figura 27 vengono mostrati i grafici relativi alle prove per monitorare la disattivazione di entrambi i catalizzatori.

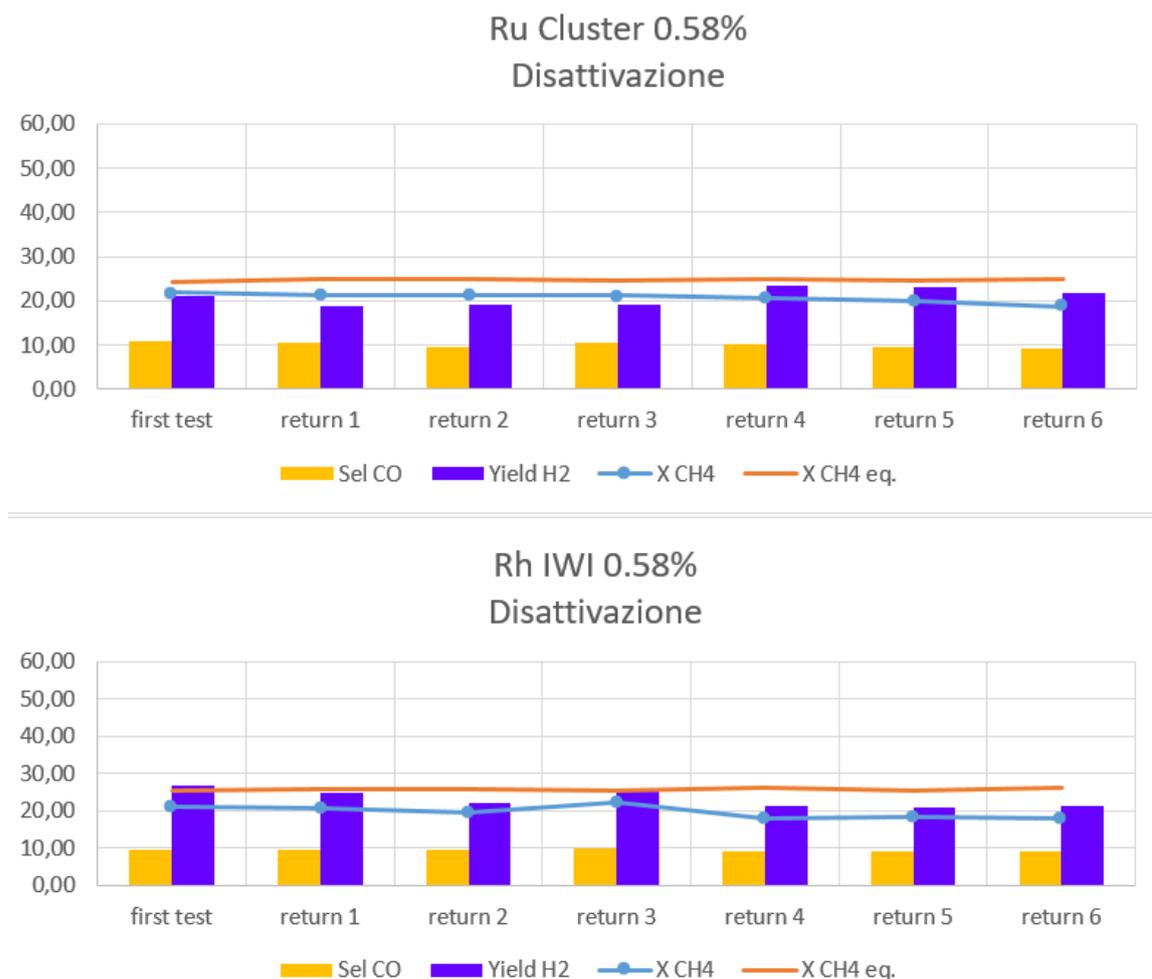


Figura 27 - Disattivazione nel tempo di Rh Cluster e Rh IWI

Tale comportamento può essere attribuito all'elevata quantità di rodio presente sul catalizzatore. Infatti se questa fosse troppo elevata porterebbe a disattivazione in tempi più lunghi, maggiori di quelli dei test effettuati, per cui i test successivi sono stati condotti utilizzando catalizzatori con percentuali inferiori, al fine di riuscire ad osservare eventuali differenze dell'attività catalitica con maggiore chiarezza.

3.3.2. Confronto tra Rh Cluster 0.05% e Rh IWI 0.05%

In queste prove si è voluta diminuire la concentrazione di rodio presente nel catalizzatore arrivando ad una composizione dello 0.05%. Tuttavia entrambi i catalizzatori sono stati sintetizzati seguendo la solita procedura ma ad una concentrazione pari all'1%, al contrario dei test precedenti dove era di 0.58%. Si è deciso di procedere in questo modo a causa della difficoltà nel pesare i reagenti necessari alla sintesi del cluster e alla sua deposizione allo 0.05%. Per cui non essendo possibile sintetizzare direttamente un cluster allo 0.05% si è deciso di miscelare uno all'1% con il supporto puro al fine di diluirlo fisicamente allo 0.05%.

La miscelazione è stata realizzata mediante un mortaio da laboratorio e successivamente la polvere ricavata è stata ridotta in pellet e caricata nel reattore.

Come prova standard per analizzare la differente attività dei catalizzatori sono state selezionate le seguenti condizioni:

- $T = 500^{\circ}\text{C}$
- $\text{GHSV} = 30000 \text{ h}^{-1}$
- $P = 1 \text{ atm}$
- $S/C = 1,5$

I dati mostrati nel grafico saranno la conversione di metano e la percentuale di idrogeno nel flusso in uscita dal reattore, in questo modo sarà possibile ricavare informazioni riguardanti l'attività e la disattivazione.

3.3.2.1 Test su Rh Cluster 0.05% CZOm750

Rh Cluster 0.05% CZOm750 R500:

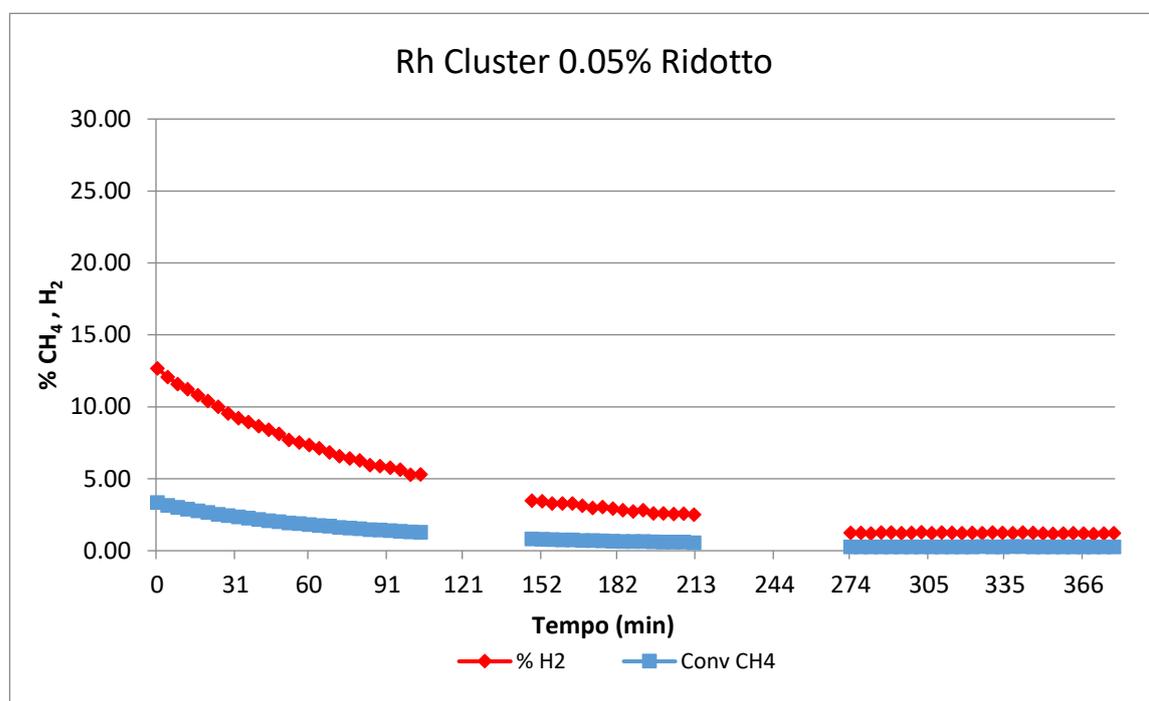


Figura 28 - Conversione di metano e produzione di idrogeno percentuale per Rh Cluster 0.05% ridotto

Il catalizzatore è stato trattato in azoto fino a 500°C, poi raffreddato a 200°C e quindi scaldato nuovamente a 500°C sotto flusso al 10% in idrogeno e ridotto per una notte come da procedura.

La reattività è durata circa 5,5 h e gli spazi tra le serie di dati presenti nel grafico sono dovuti al tempo necessario per far raffreddare il reattore a fine giornata (le analisi sono state effettuate in più giornate).

Per questo catalizzatore ridotto si può notare subito un calo della conversione di metano, conseguenza della disattivazione parziale del catalizzatore. Dopo circa 4,5 h tale conversione diviene costante e prossima allo 0%. Il processo responsabile di questa disattivazione è probabilmente la formazione di coke che risulta presente dallo spettro Raman (figura 29), eseguito sul catalizzatore spent. Ciononostante anche il sintering della fase attiva potrebbe aver provocato questa disattivazione.

A questo punto si è pensato di realizzare il test successivo con lo stesso catalizzatore ma senza effettuare la riduzione con idrogeno al fine di investigare se il cluster carbonilico fosse attivo nella reazione di reforming.

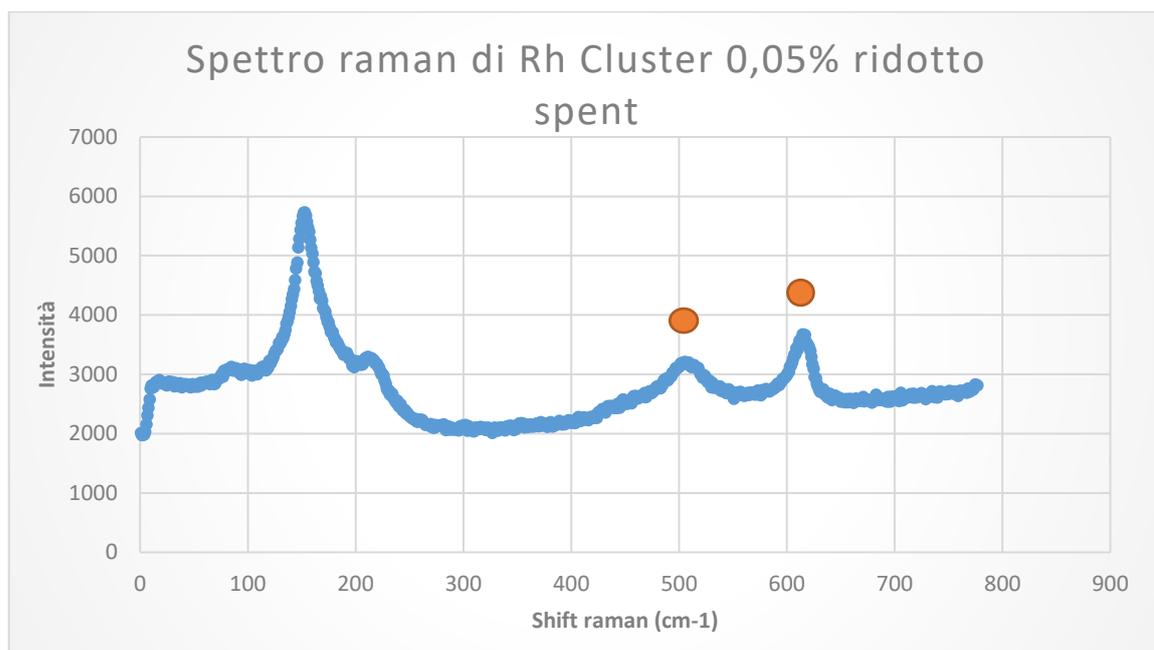


Figura 29 - Spettro raman del catalizzatore. Sono evidenziati in arancione i picchi relativi alla presenza di coke

Rh Cluster 0.05% CZOm750 non ridotto:

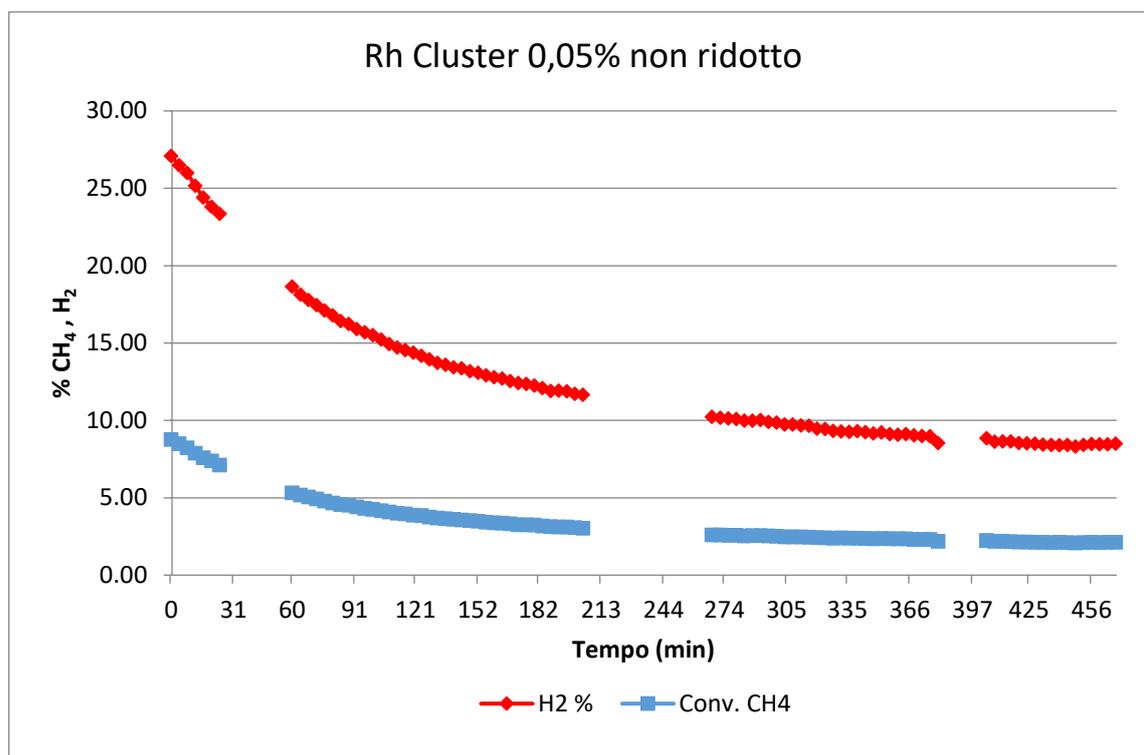


Figura 30 - Conversione di metano e produzione di idrogeno percentuale per Rh Cluster 0.05% non ridotto

Dai risultati si nota che anche per questo catalizzatore è presente un calo di conversione: diversamente dal catalizzatore precedente, risulta una conversione maggiore all'avvio dell'impianto e una conversione finale superiore a quella del cluster ridotto. Si può, quindi, pensare che la disattivazione derivi sia dalla formazione di coke sia da un processo di sintering, dovuto ad una alta mobilità del sistema sull'ossido Ce/Zr, infatti il cluster è legato chimicamente ad un ossigeno del supporto che, essendo mobile, porterebbe a spostamento del cluster favorendo il sintering. Tuttavia dall'analisi TEM effettuata sul campione spent (figura 31) si osserva che il sintering è avvenuto ma non in maniera così significativa. Infatti, la distribuzione media delle dimensioni delle particelle indica un valore medio di 2,06 nm rispetto a 1,7 nm del campione di CZO fresh.

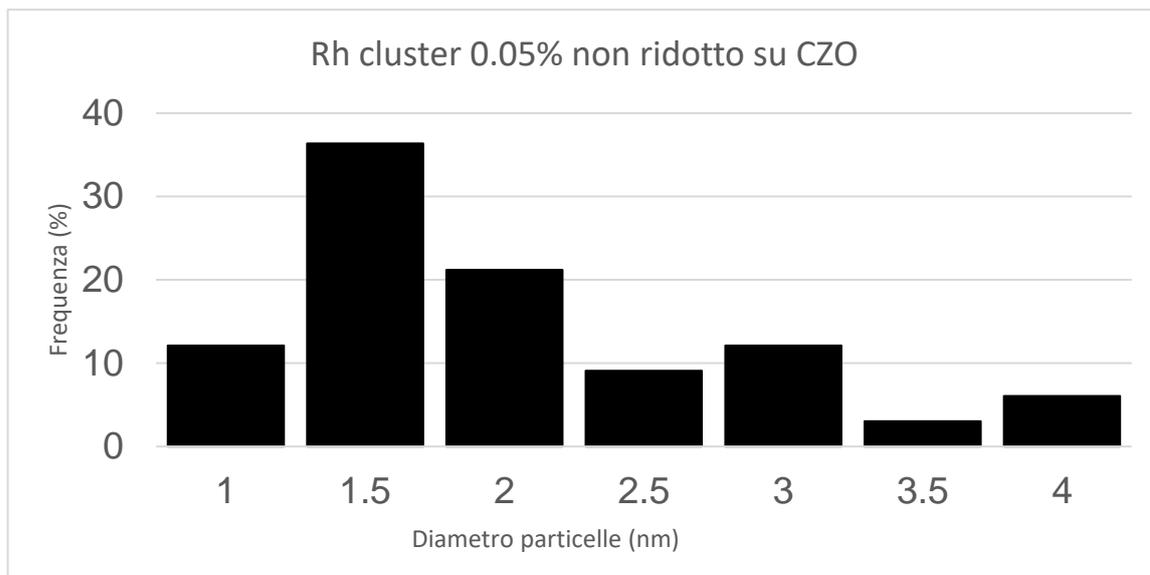


Figura 31 - Distribuzione della dimensione delle particelle di Rh su CZO

L'influenza della temperatura potrebbe essere il motivo della maggiore conversione a tempi molto lunghi che presenta il cluster non ridotto rispetto al cluster ridotto: difatti, il cluster ridotto a causa del processo di riduzione viene mantenuto in flusso di idrogeno a 500°C, per cui si è trovato in temperatura per circa 11 ore in più rispetto al non ridotto. Un'altra ipotesi considera la differenza di fase attiva dove nel cluster ridotto è rodio metallico, mentre nel caso del non ridotto è rodio carbonile.

3.3.2.2 Test su Rh IWI 0.05% CZOm750

Il catalizzatore di Rh IWI è stato preparato attraverso miscelazione fisica col supporto come per il cluster; successivamente, una volta caricato il reattore, è stata condotta la riduzione con idrogeno per garantire l'attivazione. Come per il cluster è stato eseguito il test prolungato alle stesse condizioni per monitorare la disattivazione.

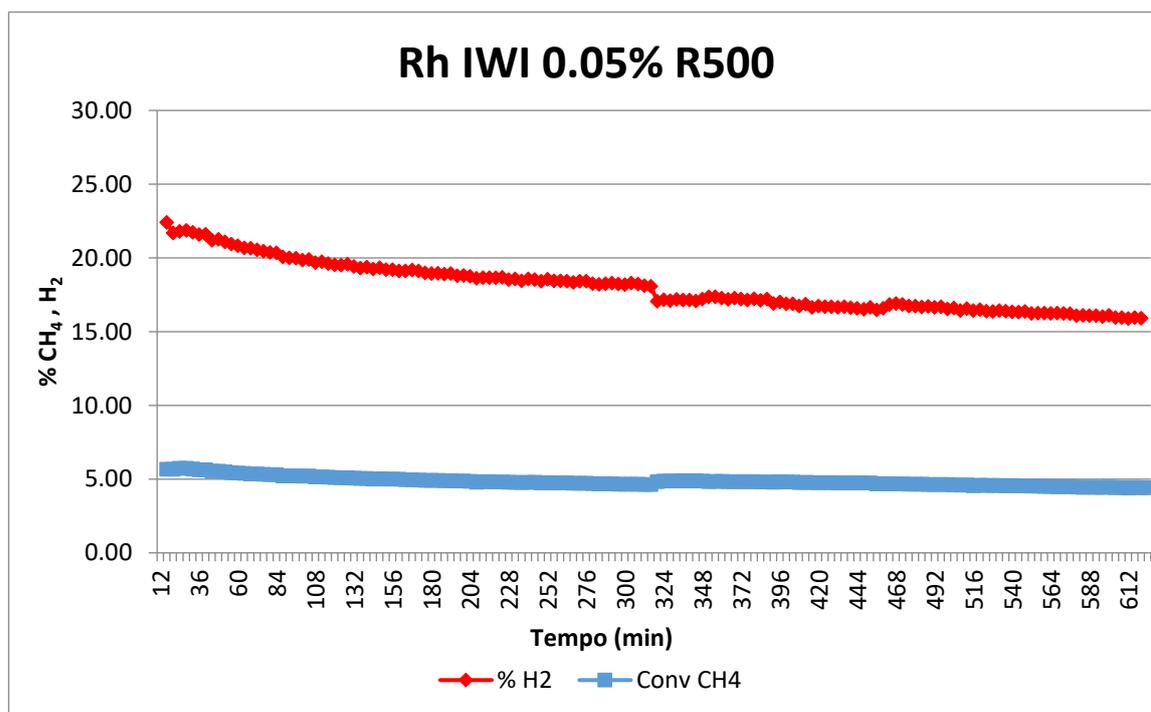


Figura 32 - Conversione di metano e produzione di idrogeno percentuale per Rh IWI 0.05%

Il catalizzatore IWI presenta una minore conversione all'avvio rispetto a entrambi i test realizzati col cluster, però, a differenza di questi, non presenta alcuna significativa disattivazione nell'intervallo di tempo preso in considerazione. Risulta dunque il catalizzatore più adatto in queste determinate percentuali in peso perché, anche se meno attivo del cluster, è molto più resistente alla disattivazione.

3.3.3 Test con Cluster di $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$ 0.05% CZOm750

Osservando il comportamento del cluster di Rh(4) si è pensato di sintetizzare e utilizzare un cluster formato da più atomi di rodio. Il cluster di Rh(7) contiene 7 atomi di rodio legati tra loro, a differenza dell'altro che ne contiene 4.

Più precisamente si vuole osservare se tale catalizzatore sia più resistente alla disattivazione. Il test viene eseguito alle stesse condizioni dei test precedenti e il catalizzatore non viene ridotto, in quanto era stato osservato che il cluster non ridotto dava conversione iniziale più alta.

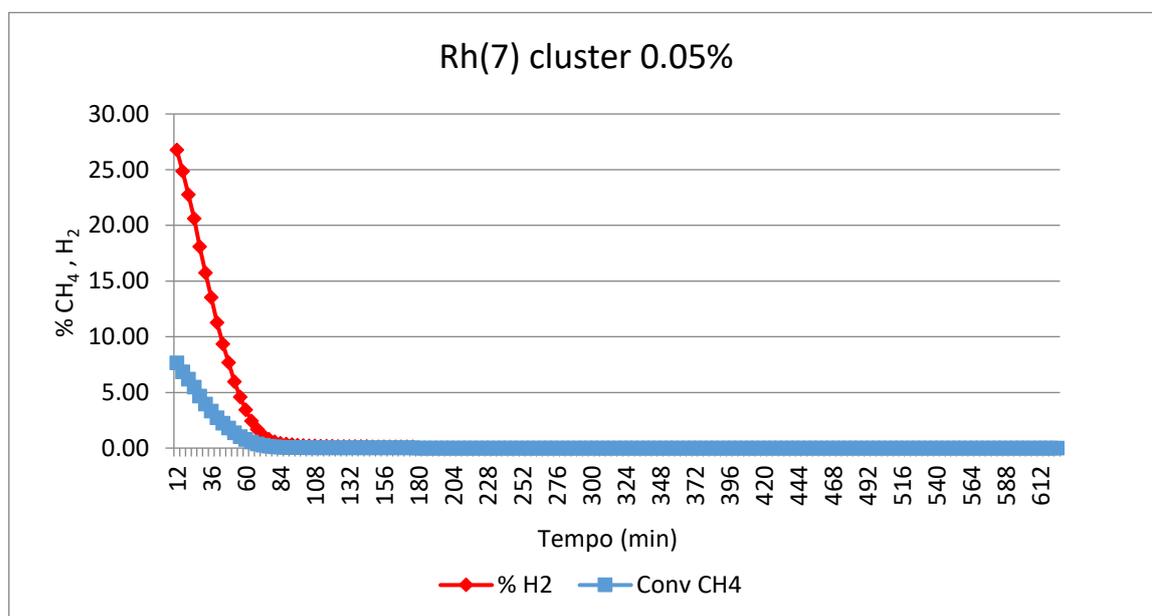


Figura 33 - Conversione di metano e produzione di idrogeno percentuale per Rh(7) cluster 0.05%

Dalla figura 33 si nota immediatamente la marcata disattivazione; la conversione di metano parte da un valore molto simile al cluster di Rh(4) non ridotto ma scende più rapidamente portando a disattivazione completa. Questo comportamento potrebbe essere dovuto ad un sintering accelerato dalla maggiore grandezza delle particelle di rodio. Si può quindi affermare che il cluster di Rh(7) non è una valida alternativa per questa reazione.

3.3.4 Confronto tra Rh cluster 0.05% ZOm750 e Rh IWI0.05%ZOm750

Sono state condotte ulteriori prove con un supporto diverso a base di ossido di zircono ZrO_2 , al posto di CZO, per valutare in che modo la mancanza di ossido di cerio nella struttura possa influenzare i risultati. Infatti l'ossigeno mobile della ceria potrebbe creare instabilità in un catalizzatore di tipo cluster, dove il metallo è legato chimicamente ad un ossigeno.

Come per i test precedenti a bassa concentrazione di rodio (0.05%) si vogliono confrontare le attività catalitiche del catalizzatore di tipo cluster e di tipo IWI, alle stesse condizioni di reazione.

3.3.4.1 Rh cluster 0.05% ZrO_2 m750 non ridotto

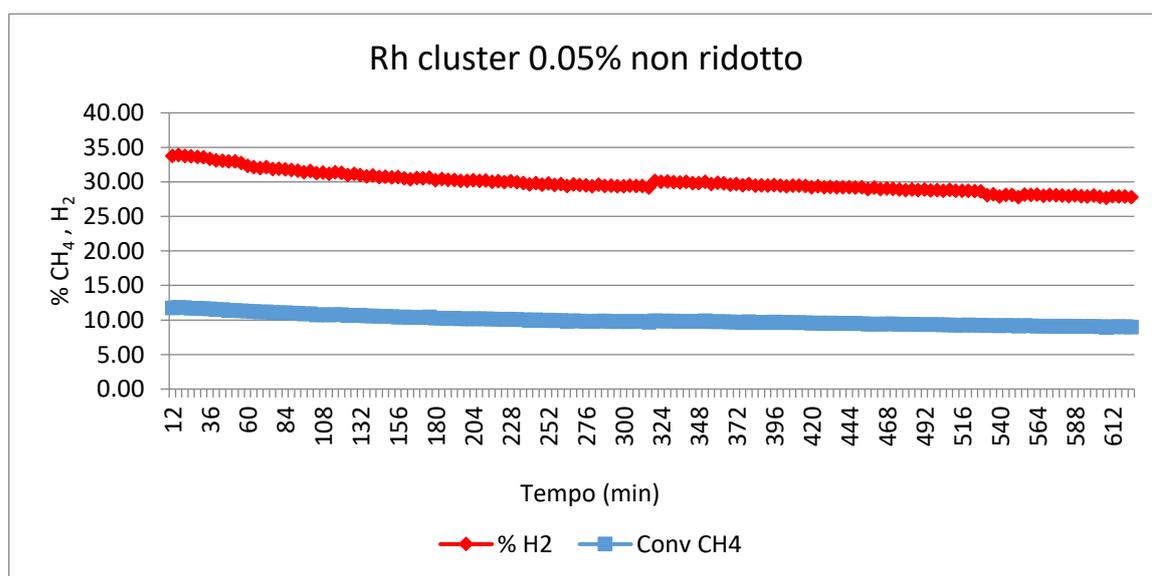


Figura 34 - Conversione di metano e produzione di idrogeno percentuale per Rh cluster 0.05% non ridotto su zirconia

Dal grafico si nota subito un'elevata percentuale di idrogeno nel flusso in uscita nel tempo, maggiore di tutti gli altri i test effettuati ad una concentrazione dello 0.05%, inoltre, dato ancora più interessante, si osserva come il cluster non disattivi rapidamente ma seguendo un andamento come per i catalizzatori di tipo IWI. La conversione iniziale di metano si aggira intorno al 12% per arrivare, dopo circa 10h, intorno al 9.5%. Questi risultati potrebbero essere dovuti ad una maggiore area superficiale della zirconia, dove il cluster è in grado di disporsi in maniera più omogenea, tuttavia dalle analisi al porosimetro si ha un'area superficiale maggiore nel supporto di CZO ma comunque un diametro dei pori maggiore nel caso di ZrO_2 .

Inoltre dalle analisi al TEM condotte sul campione con ZrO_2 fresh risulta un diametro medio delle particelle di 1,1 nm mentre per quello con CZO di 1,7 nm, questa differenza potrebbe giustificare la maggiore attività del catalizzatore a base di zirconia e potrebbe essere dovuta alla maggiore dimensione dei pori.

3.3.4.1 Rh IWI 0.05% ZrO_2 m750 R500

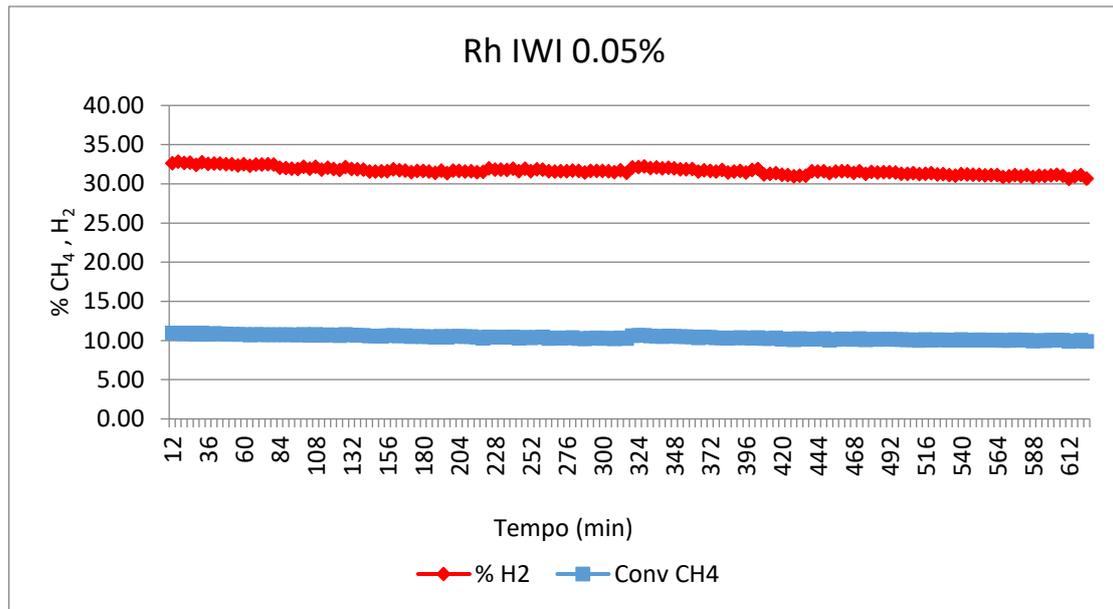


Figura 35 - Conversione di metano e produzione di idrogeno percentuale per Rh IWI 0.05%

L'andamento è molto simile al test precedente con il cluster dove la percentuale di idrogeno nel flusso in uscita rimane alta nel tempo. La conversione di metano iniziale è lievemente inferiore al cluster (10.9% contro 12%) ma quella finale risulta leggermente più alta (9.9% contro 9.5%) per cui la disattivazione sembra essere estremamente lenta.

4. CONCLUSIONI

Questo lavoro è principalmente focalizzato sullo studio e lo sviluppo di catalizzatori al rodio adatti ad un processo di steam reforming del metano eseguito a bassa temperatura, col fine di massimizzare la produzione di idrogeno in reattori integrati a membrana per l'utilizzo su piccola scala. L'obiettivo finale della ricerca è quello della produzione in loco di idrogeno da metano da utilizzare nelle fuel cell o in altri piccoli impianti, per delocalizzare la produzione di energia elettrica e sostituire le fonti e i processi più inquinanti.

In particolare ci si è focalizzati sul determinare le condizioni operative quali T, GHSV, P e S/C che massimizzino la produzione di idrogeno, e quali siano invece le condizioni che minimizzano la produzione di idrogeno e disattivino il catalizzatore.

Grazie a precedenti studi, si è scelto di operare con un supporto a base di ossido di cerio e di zirconio, sintetizzato per microemulsione inversa al fine di ottenere la fase $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$, determinata come fase attiva nella rimozione del carbone depositato grazie alla elevata capacità di immagazzinamento e rilascio dell'ossigeno. Il supporto è stato additivato con la fase attiva sia attraverso impregnazione (IWI) per ottenere una fase attiva depositata, sia via sintetica per ottenere il cluster di Rh legato chimicamente al supporto.

Lo studio sui catalizzatori a base di Rh è stato eseguito inizialmente su IWI e cluster ad una concentrazione di fase attiva pari a 0,58%, effettuando una serie di test in cui si sono variate le condizioni operative sopra citate. Dai risultati ottenuti non è ben chiaro quale dei due risultasse più attivo a causa dei valori di conversione di metano e resa di idrogeno molto simili tra loro, ma entrambi hanno mostrato ottimi risultati nei test ad alta pressione (10 atm). In questi test la conversione di metano si avvicina, nella maggior parte dei casi, alla conversione massima raggiungibile in condizioni di equilibrio termodinamico.

Con un GHSV di 30000 h^{-1} , uno S/C = 1 e una temperatura di 500°C è stata ottenuta una pressione parziale di idrogeno nel flusso in uscita di circa 1,5 – 1,6 atm e una conversione di metano del 13,35% che, seppur molto bassa, con un reattore a membrana potrebbe essere aumentata. Si è pensato quindi di analizzare in che modo la variazione di S/C a 10 atm e 500°C modifichi la concentrazione dei prodotti in uscita ottenendo una pressione parziale di idrogeno pari a 2,2 atm con S/C = 1. Sebbene tale valore risulti ottimale la temperatura rimane ancora troppo alta per un'applicazione in membrana per cui la stessa analisi è stata condotta anche a 450°C . Anche in questa serie di prove il risultato migliore si ha per

$S/C = 1$ con una $P_{H_2} = 1,72$ atm e nonostante il basso valore di S/C porti a maggiore formazione di coke l'utilizzo di un supporto a base di CZO porta alla sua rimozione.

A questo punto è possibile affermare che l'obiettivo del lavoro è stato raggiunto, sebbene siano necessari ulteriori studi per comprendere in modo più adeguato i fenomeni legati ai test di reattività, come ad esempio la disattivazione della fase attiva nel tempo. Nel periodo finale di questo studio si è cercato di trovare condizioni discriminanti che potessero far meglio capire quale tra cluster e IWI fosse il miglior catalizzatore. Ciò è stato fatto diminuendo la concentrazione di rodio, sul catalizzatore, dallo 0,58% allo 0,05%, inoltre con questa composizione è possibile indagare sulla velocità di reazione, ottenendo dati da utilizzare nel futuro lavoro in membrana, dove ipoteticamente il catalizzatore potrebbe essere depositato sulla membrana ottenendo diversi strati di qualche micron. Così facendo sono state osservate quelle differenze tra IWI e cluster che ad una concentrazione di 0,58% non erano visibili chiaramente, infatti a bassa concentrazione si è notato che il cluster disattiva molto velocemente rispetto all'IWI, mentre quest'ultimo mantiene invece un comportamento analogo all'alta concentrazione. Si è pensato quindi che l'ossigeno mobile, dovuto alla presenza di ceria nel supporto, potesse influire sull'attività del cluster, per cui sono stati effettuati dei test con supporto a base di ZrO_2 (ZO) in cui non si hanno ossigeni mobili. L'assenza di ceria nel reticolo ha portato ad un aumento di attività e ad un cambiamento nell'andamento della disattivazione nel caso del cluster, rendendolo molto simile all'IWI, quest'ultimo invece non ha avuto cambiamenti in termini di disattivazione ma ha mostrato maggiore attività catalitica.

5. BIBLIOGRAFIA

- [1] P. Nikolaidis e A. Poullikkas, «A comparative overview of hydrogen production processes», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 67, pagg. 597–611, gen. 2017.
- [2] I. Dincer, «Green methods for hydrogen production», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, n. 2, pagg. 1954–1971, gen. 2012.
- [3] G. Marbán e T. Valdés-Solís, «Towards the hydrogen economy?», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, n. 12, pagg. 1625–1637, ago. 2007.
- [4] K. Mazloomi e C. Gomes, «Hydrogen as an energy carrier: Prospects and challenges», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, n. 5, pagg. 3024–3033, giu. 2012.
- [5] V. Quaschnig, *Understanding Renewable Energy Systems*. Routledge, 2016.
- [6] «Sustainability aspects of hydrogen and fuel cell systems - ScienceDirect».
- [7] «Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods - ScienceDirect».
- [8] «Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review - Energy & Fuels (ACS Publications)».
- [9] I. K. Kapdan e F. Kargi, «Bio-hydrogen production from waste materials», *Enzyme and Microbial Technology*, vol. 38, n. 5, pagg. 569–582, mar. 2006.
- [10] «High-temperature electrolysis of water vapor—status of development and perspectives for application - ScienceDirect».
- [11] «Energy and exergy assessments of the hydrogen production step of a copper–chlorine thermochemical water splitting cycle driven by nuclear-based heat - ScienceDirect».
- [12] «Investigation of hydrocarbon reforming processes for micro-cogeneration systems - ScienceDirect».
- [13] «F. Fischer e H. Tropsch, “The composition of products obtained by the petroleum synthesis”, *Brennst Chem*, vol. 3, pag. 3». .
- [14] E. Kikuchi, S. Tanaka, Y. Yamazaki, e Y. Morita, «Steam Reforming of Hydrocarbons on Noble Metal Catalysts (Part 1)», *Bull. Japan Petrol. Inst.*, vol. 16, n. 2, pagg. 95–98, nov. 1974.
- [15] «Review of plasma catalysis on hydrocarbon reforming for hydrogen production—Interaction, integration, and prospects - ScienceDirect».

- [16] C. Neagoe, D. C. Boffito, Z. Ma, C. Trevisanut, e G. S. Patience, «Pt on FeCrAlloy catalyses methane partial oxidation to syngas at high pressure», *Catalysis Today*, vol. 270, pagg. 43–50, lug. 2016.
- [17] «Production of Syngas by Direct Catalytic Oxidation of Methane | Science».
- [18] «Theoretical study of water-gas shift reaction on the silver nanocluster», *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 109, pagg. 100–108, ott. 2017.
- [19] M. V. Twigg, ICI Imperial Chemical Industries, e Agricultural Division, *Catalyst handbook*. Wolfe, 1989.
- [20] K. Jarosch, T. El Solh, e H. I. de Lasa, «Modelling the catalytic steam reforming of methane: discrimination between kinetic expressions using sequentially designed experiments», *Chemical Engineering Science*, vol. 57, n. 16, pagg. 3439–3451, ago. 2002.
- [21] «Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of reactions of CH₄ with CO₂ or H₂O to form synthesis gas and carbon on nickel catalysts - ScienceDirect».
- [22] «Thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming - ScienceDirect».
- [23] C. H. Bartholomew, «Mechanisms of catalyst deactivation», *Applied Catalysis A: General*, vol. 212, n. 1, pagg. 17–60, apr. 2001.
- [24] «Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: A review - ScienceDirect».
- [25] S. Yun e S. Ted Oyama, «Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: A review», *Journal of Membrane Science*, vol. 375, n. 1, pagg. 28–45, giu. 2011.
- [26] «Recent advances on membranes and membrane reactors for hydrogen production - ScienceDirect».
- [27] «A study on the modification of mesoporous mixed oxides supports for dry reforming of methane by Pt or Ru - ScienceDirect».
- [28] «Steam reforming of methane over nickel catalysts at low reaction temperature - ScienceDirect».
- [29] P. Pantu e G. R. Gavalas, «Methane partial oxidation on Pt/CeO₂ and Pt/Al₂O₃ catalysts», *Applied Catalysis A: General*, vol. 223, n. 1, pagg. 253–260, gen. 2002.
- [30] J. D. A. Bellido e E. M. Assaf, «Effect of the Y₂O₃–ZrO₂ support composition on nickel catalyst evaluated in dry reforming of methane», *Applied Catalysis A: General*, vol. 352, n. 1, pagg. 179–187, gen. 2009.

- [31] Ş. Özkara-Aydinoğlu, E. Özensoy, e A. E. Aksoylu, «The effect of impregnation strategy on methane dry reforming activity of Ce promoted Pt/ZrO₂», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, n. 24, pagg. 9711–9722, dic. 2009.
- [32] M. H. Halabi, M. H. J. M. de Croon, J. van der Schaaf, P. D. Cobden, e J. C. Schouten, «Low temperature catalytic methane steam reforming over ceria–zirconia supported rhodium», *Applied Catalysis A: General*, vol. 389, n. 1, pagg. 68–79, dic. 2010.
- [33] C. E. Hori *et al.*, «Thermal stability of oxygen storage properties in a mixed CeO₂-ZrO₂ system», *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 16, n. 2, pagg. 105–117, mar. 1998.
- [34] S. Menad, P. Ferreira-Aparicio, O. Cherifi, A. Guerrero-Ruiz, e I. Rodríguez-Ramos, «Designing New High Oxygen Mobility Supports to Improve the Stability of Ru Catalysts Under Dry Reforming of Methane», *Catalysis Letters*, vol. 89, n. 1, pagg. 63–67, lug. 2003.
- [35] S. P. Callender, J. A. Mathews, K. Kobernyk, e S. D. Wettig, «Microemulsion utility in pharmaceuticals: Implications for multi-drug delivery», *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 526, n. 1, pagg. 425–442, giu. 2017.
- [36] J.-D. Grunwaldt, L. Basini, e B. S. Clausen, «In Situ EXAFS Study of Rh/Al₂O₃ Catalysts for Catalytic Partial Oxidation of Methane», *Journal of Catalysis*, vol. 200, n. 2, pagg. 321–329, giu. 2001.
- [37] D. Barbera, «Innovative processes for syngas production», PhD Thesis, Alma, 2013.
- [38] R. Mafessanti, «Catalysts and processes for next-generation H₂ production», PhD Thesis, Alma, 2014.
- [39] L. Silvestri, M. Pentimalli, e F. Padella, «Caratterizzazione di materiali porosi mediante adsorbimento di gas: evoluzione del composito di boro-grafite ottenuto mediante high energy ball milling», feb. 2013.