

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

**Studio del reforming combinato del biogas
su nanoparticelle bimetalliche supportate**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Simone Taraborelli

RELATORE

Chiar.mo Prof. Angelo Vaccari

CORRELATORE

Dr. Nicola Schiaroli

Dr. Carlo Lucarelli

Prof. Giuseppe Fornasari

Parole chiave

Renewable feedstocks

Clean biogas

Combined reforming (CR)

Synthesis gas (CO + H₂)

Ni, Rh, Cu

Scale-up del processo

Abbreviazioni utilizzate

NG – Natural Gas;

BG - Biogas

CB – Clean Biogas;

BM – Biometano;

AD – Digestione Anaerobica;

LFG – Prelievo dei gas di discarica;

PSA – Pressure Swing Adsorption;

CHP – Produzione combinata di calore ed energia;

SR – Steam Reforming;

SRM – Steam Reforming del metano;

DR – Dry Reforming;

POX – Ossidazione Parziale non catalitica;

CPOX – Ossidazione Parziale Catalitica;

ATR – Auto Thermal Reforming;

CR – Combined Reforming;

WGS – Water Gas Shift;

S/CH₄ – Rapporto molare vapore/metano;

FT – processo di Fischer-Tropsch

S/CH₄ – Rapporto molare vapore/metano;

XRD – X-ray powder Diffraction;

TPR/O – Temperature Programmed Reduction/Oxidation;

TEM –Transmission Electron Microscope;

WHSV – Weight Hourly Space Velocity;

PVSA - Pressure Vacuum Swing Adsorption.

Riassunto

Lo studio del processo di combined reforming (CR) per la produzione di gas di sintesi ($\text{CO} + \text{H}_2$) da clean biogas (CB, biogas depurato dei principali inquinanti) è stato condotto su catalizzatori bimetallici a base di Ni promossi con piccole quantità di Rh o Cu, preparati per incipient wetness impregnation o co-precipitazione di differenti precursori su ossidi misti Mg/Al/O ottenuti per calcinazione di co-precipitati tipo idrotalcite (Ht). È stato osservato come la formazione di nanoparticelle bimetalliche promuovesse l'attività catalitica e limitasse i fenomeni di disattivazione, permettendo di operare a temperature inferiori ed alimentando minori quantità di vapore. È stato così possibile definire la scelta del precursore ottimale, la sua quantità e la metodologia di formazione delle particelle bimetalliche. Infine, è stata simulato lo scale-up del processo di CR a livello industriale, valutandone la fattibilità e l'economicità attraverso il confronto con il processo utilizzato industrialmente di Autothermal reforming (ATR), dimostrando l'effettività scalabilità ed i vantaggi a livello ambientale ed energetico rispetto agli attuali processi di Reforming.

Abstract

The study of the combined reforming (CR) process to produce synthesis gas ($\text{CO} + \text{H}_2$) feeding Clean Biogas (CB, biogas in which the main pollutants have been removed) has been performed on Ni-based bimetallic catalysts promoted by small amounts of Rh or Cu, prepared by incipient wetness impregnation or coprecipitation of different precursors on mixed oxides Mg/Al/O obtained by calcination of hydrotalcite-type (Ht) coprecipitates. It has been observed as the formation of bimetallic particles promoted the catalytic activity and limited the deactivation phenomena, allowing to operate at lower temperature and feeding lower amounts of steam. By this way, it was possible to define the best promoter, to tune its amount and the formation of the bimetallic nanoparticles. Finally, it has been simulated the scale-up of the CR process to industrial level, evaluating the feasibility and economic degree by comparison with the industrially exploited Autothermal reforming (ATR) process, evidencing the possible scalability and the advantages at environmental and energetic level in comparison to the current reforming processes.

Indice

1. Scopo del lavoro	1
2. Introduzione	2
2.1 Economia circolare e chimica sostenibile	3
2.2 Fonti rinnovabili e non rinnovabili.....	3
2.2.1 Gas naturale.....	5
2.2.2 Clean biogas	6
2.2.3 Produzione del biogas	7
2.2.4 Trattamenti del biogas e suoi utilizzi.....	8
2.3 Attuali processi per la produzione di gas di sintesi	9
2.3.1 Steam reforming.....	9
2.3.2 Dry reforming.....	13
2.3.3 Ossidazione parziale.....	15
2.3.4 Autothermal reforming.....	16
2.4 Combined Reforming.....	17
2.5 Composizioni ed utilizzi del gas di sintesi	18
2.5.1 Il processo Fischer-Tropsch	19
2.5.2 Sintesi del metanolo	20
2.6 Meccanismo della reazione di reforming	21
2.7 Catalizzatori per il combined reforming.....	22
2.8 Catalizzatori studiati nei precedenti lavori di tesi	23
2.9 Bibliografia.....	27
3. Parte sperimentale	31
3.1 Precursori di tipo idrotalcite	31
3.2 Preparazione dei catalizzatori.....	33
3.2.1 Co-precipitazione diretta	33

3.2.2 Impregnazione su un supporto.....	34
3.3 Calcinazione dei precursori.....	36
3.4 Formatura delle polveri	36
3.5 Tecniche di caratterizzazione	36
3.5.1 Diffrazione a raggi X (XRD).....	36
3.5.2 Analisi in programmata di temperatura (TPR/O).....	37
3.5.3 Area superficiale BET	38
3.5.4 Microscopia elettronica a trasmissione (TEM)	38
3.6 Test catalitici	39
3.6.1 Impianto di laboratorio.....	39
3.6.2 Analisi qualitative e quantitative	41
3.6.3 Attivazione del catalizzatore	41
3.6.4 Attività catalitica	42
3.6.5 Elaborazione dati sperimentali	43
3.7 Valutazione energetica ed ambientale del processo di combined reforming	43
3.7.1 Simulazione del processo su scala industriale.....	43
3.8 Ciclo di vita del processo	46
3.9 Bibliografia.....	49
4 Risultati e discussione	50
4.1 Catalizzatori preparati per co-precipitazione.....	50
4.1.1 Catalizzatore 10NiMgAl4_Rh01.....	50
4.1.2 Catalizzatore 10NiMgAl4_Cu1.....	54
4.1.3 Conclusioni preliminari.....	59
4.2 Catalizzatori Ni-Rh preparati per impregnazione.....	60
4.2.1 Catalizzatori Ni-Rh IWI.....	61
4.2.2 Catalizzatori Ni-Rh Clusters.....	65
4.2.3 Conclusioni preliminari.....	71
4.3 Scalabilità e impatto ambientale del processo di combined reforming	72

4.3.1 Scenario A: autothermal reforming del gas naturale	73
4.3.2 Scenario B: combined reforming alimentato con gas naturale	74
4.3.3 Scenario C: combined reforming alimentato con clean biogas	75
4.3.4 Confronto dei risultati	76
4.3.5 Conclusioni preliminari	78
4.4 Bibliografia.....	79
5. Conclusioni	80
Ringraziamenti	82

1. Scopo del lavoro

Negli ultimi anni si è evidenziata la necessità della sostituzione dei combustibili fossili con risorse rinnovabili, per i problemi legati alla loro limitata disponibilità ed al loro elevato impatto sul cambiamento globale. Il biogas (BG) è una possibile alternativa al gas naturale (NG) ed è prodotto per fermentazione anaerobica di biomassa e/o residui organici; una volta purificato dai principali contaminanti si ottiene il clean biogas (CB) che è composto da CH_4 e CO_2 in quantità circa equimolari. Dal CB si può rimuovere la CO_2 per ottenere biometano (BM), che può essere immesso assieme al NG nelle reti di distribuzione esistenti, anche se da un punto di vista economico ed ambientale sarebbe auspicabile una completa utilizzazione del CB,

Il CB può essere anche direttamente adoperato nelle applicazioni del NG, come il reforming per produrre gas di sintesi ($\text{CO} + \text{H}_2$), tuttavia lo Steam Reforming (SR), processo consolidato ed ampiamente applicato industrialmente, utilizza grandi quantità di vapore e produce ulteriore CO_2 . Il Dry Reforming (DR) risulta in teoria più attraente, dato che trasforma la CO_2 contenuta nel CB, tuttavia presenta significative problematiche come l'elevata endotermicità e la produzione di coke, con conseguente rapida disattivazione del catalizzatore, che ne impediscono la realizzazione a livello industriale. Il combined reforming (CR) è la combinazione dei precedenti processi che prevede l'utilizzo di una minor quantità di vapore, permettendo di convertire parte della CO_2 , migliorando la valorizzazione del CB e limitando i fenomeni di disattivazione del catalizzatore, permettendo così di prevederne lo sviluppo su scala industriale.

Lo scopo del presente lavoro di tesi era di valutare le proprietà, le prestazioni e la stabilità di nuovi catalizzatori a base di Ni ottenuti da precursori tipo idrotalcite, investigando gli effetti di alcuni promotori (Rh e Cu), in grado di formare leghe con il Ni. Particolare attenzione è stata posta alla definizione della quantità ottimale di promotore e del metodo di preparazione, per trovare migliori e più economiche alternative a quelle già conosciute. Infine, è stata indagata la fattibilità di uno scale-up a livello energetico e ambientale mediante uno studio di "Life Cycle Assessment" (LCA), comparando i dati di un impianto su scala industriale di CR con uno di Autothermal reforming (ATR), processo già affermato e ampiamente utilizzato nella produzione di gas di sintesi.

2. Introduzione

Negli ultimi decenni si è arrivati a consumare più risorse a livello planetario di quante l'ecosistema non ne riesca a produrre, con un *ecological footprint* decisamente negativo [1]. I problemi legati alla disponibilità dei combustibili fossili e al loro impatto sul cambiamento climatico evidenziano la necessità di risorse alternative e rinnovabili, con l'obiettivo di abbassare rapidamente le emissioni nette di gas serra, così da stabilizzarne la concentrazione in atmosfera e lasciare che i cicli naturali riportino la situazione all'equilibrio nel medio-lungo termine [2]. A livello europeo, l'impegno è quello di ridurre entro il 2050 le emissioni dell'80-95% rispetto ai livelli del 1990 [3]. A questo scopo, è richiesto un ripensamento del sistema economico di produzione e della gestione dei rifiuti, che renda meno impattante l'azione dell'uomo sull'ambiente.

Una delle alternative più promettenti è lo sfruttamento di biomassa, proveniente da scarti della produzione agricola e/o alimentare, per la produzione di digestato e di biogas, utilizzabili rispettivamente come fertilizzante e fonte energetica e risorsa chimica alternativa al metano di origine fossile. Partendo dal biogas, tramite un processo di reforming è possibile produrre gas di sintesi ($\text{CO} + \text{H}_2$) che può essere sfruttato per la produzione di importanti commodities dell'industria chimica, come metanolo o idrocarburi lineari.



Figura 2.1 Rappresentazione schematica dell'economia circolare [4].

2.1 Economia circolare e chimica sostenibile

Con il termine economia circolare si intende un sistema economico capace di autorigenerarsi, pianificato per riutilizzare i materiali in successivi cicli produttivi, riducendo al massimo gli sprechi (Fig. 2.1). Questo comporta di ripensare tutte le fasi della produzione secondo una serie di principi, prestando attenzione all'intera filiera coinvolta nel ciclo produttivo. La Fondazione Ellen MacArthur, una delle maggiori negli USA che ogni anno offre sovvenzioni ed investimenti a programmi di economia circolare per centinaia di milioni di dollari, ha individuato tre principi fondamentali per questa transizione [5]:

- Attenta progettazione dei rifiuti ed inquinanti prodotti;
- Mantenimento in uso di prodotti e materiali;
- Rigenerazione dei sistemi naturali.

Questi possono essere realizzati considerando subito il ruolo a fine vita del prodotto, l'impatto e lo sviluppo dei processi, coniugandoli con una certa versatilità verso il cambiamento ed il progresso. Inoltre, è fondamentale l'utilizzo di risorse rinnovabili e il recupero dei materiali, utilizzando i rifiuti come nuove materie prime alternative a quelle vergini. La chimica sostenibile è uno dei pilastri necessari per raggiungere un sistema economico come quello descritto in precedenza, cioè una chimica che predilige processi più versatili e più sicuri, con minori emissioni e rifiuti, che eviti ogni volta possibile l'utilizzo di intermedi e reagenti tossici. Questo è realizzabile sviluppando un'attività di innovazione che migliori l'efficienza e, soprattutto, la selettività dei processi di produzione tramite migliori catalizzatori e processi di separazione, adoperando tecnologie mirate e ripensando l'intera catena dei processi necessari.

2.2 Fonti rinnovabili e non rinnovabili

Una risorsa naturale può essere definita rinnovabile se una volta consumata è capace di rigenerarsi naturalmente in una scala temporale umana (per esempio la luce solare, il vento o la biomassa). Al contrario di queste, le risorse fossili non hanno modo di rigenerarsi così velocemente e perciò non sono sostenibili sul lungo periodo. Tuttavia, ancora oggi l'energia ottenuta utilizzando combustibili fossili è circa l'85% di quella globalmente consumata (Fig. 2.2).

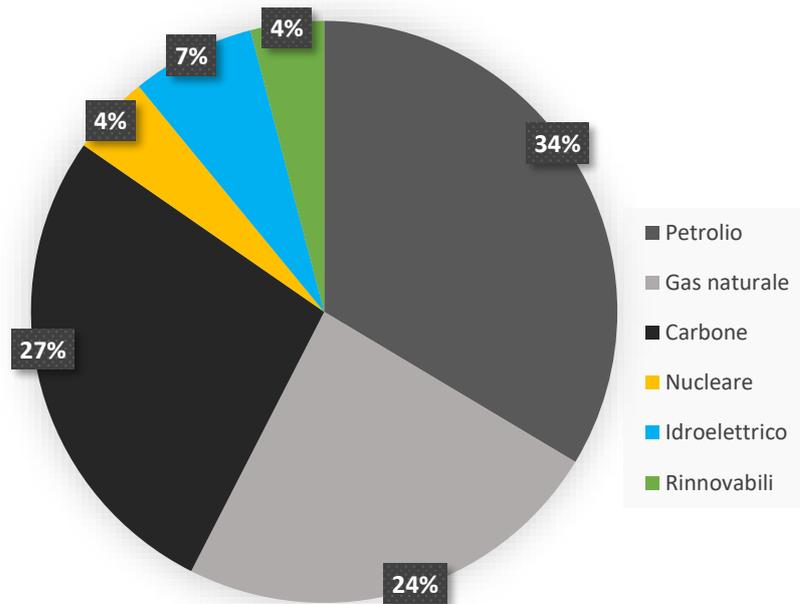


Figura 2.2 Consumo globale di energia per risorsa nel 2018 [6].

Analogamente alla produzione di energia su larga scala, nell'industria chimica, la prima fonte di materia ed energia ad essere sfruttata è stato il carbone, per tutta la prima metà del Novecento, seguita dallo sviluppo di sintesi basate sul petrolio ed il gas naturale nella seconda metà del secolo fino ad oggi. La chimica sostenibile propone un ulteriore passo avanti, seguendo i principi dell'economia circolare, e riutilizzando quindi scarti e rifiuti come nuove materie prime, previ opportuni trattamenti. In un'ottica di sostituzione graduale delle materie prime fossili con altre analoghe, ma rinnovabili, una via promettente sembra essere quella dell'utilizzo di biogas al posto di gas naturale.

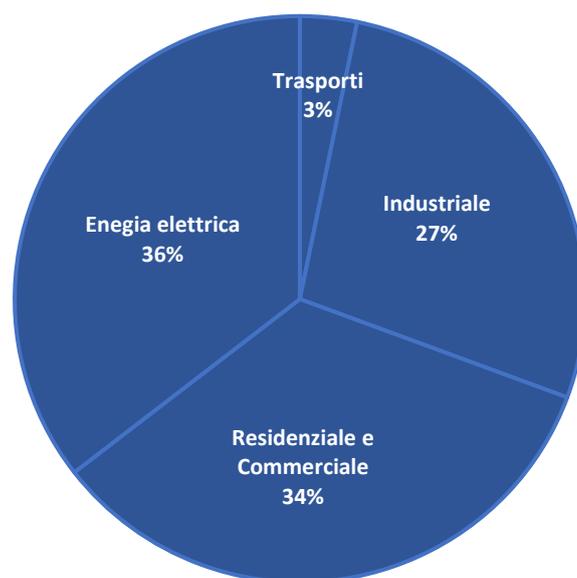


Figura 2.3 Distribuzione degli utilizzi del gas naturale negli Stati Uniti nel 2019 [7].

2.2.1 Gas naturale

Il gas naturale (NG) è una miscela gassosa di origine fossile, derivante dalla decomposizione anaerobica di materiale organico, che viene estratto da giacimenti sotterranei dove si può trovare in presenza o meno di petrolio o carbone. Il principale componente è il metano assieme ad altri composti presenti in minore quantità, come altri idrocarburi leggeri, anidride carbonica, ossigeno, azoto, gas nobili, ed eventuali contaminanti più pericolosi come zolfo e mercurio. Le applicazioni del NG sono numerose, ma possono essere suddivise in tre settori: industriale, residenziale e commerciale ed elettrico, come si può ricavare dall'analisi degli usi del gas naturale negli Stati Uniti nel 2019 (Fig. 2.3).

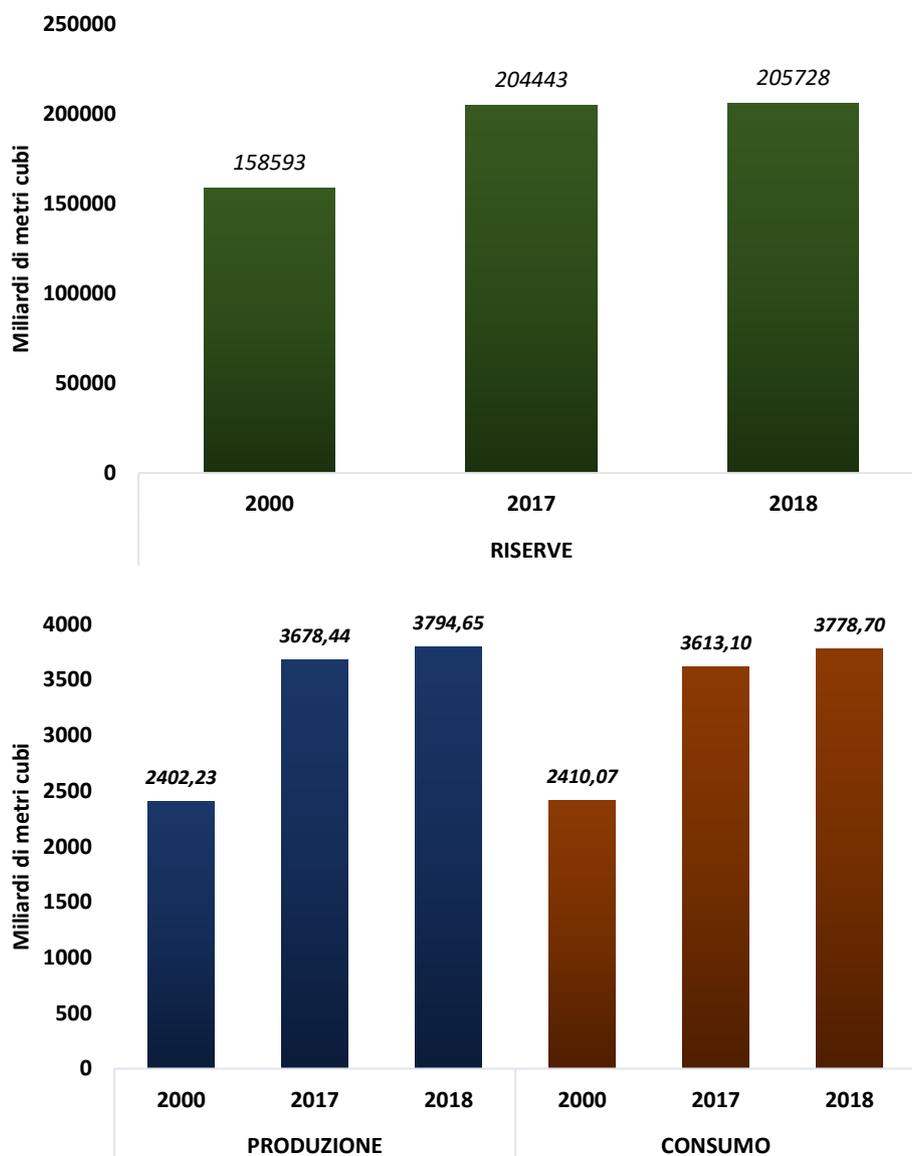


Figura 2.4 Riserve, produzione e consumo a livello globale del gas naturale nel 2000, 2017 e 2018 [8].

La figura 2.4 mostra la crescita del mercato del NG negli ultimi anni, sia nella produzione che nel consumo. Anche nelle riserve si osserva una crescita, del 30 % rispetto al 2000 (solo dell'1 % al 2017) inferiore però agli aumenti nella produzione, del 58 % rispetto al 2000 (3 % al 2017) e nel consumo, del 57 % rispetto al 2000 (5 % al 2017). L'andamento è correlato allo sviluppo sempre più importante dei paesi emergenti e se da un lato le riserve non possono continuare ad aumentare, nemmeno il consumo può farlo: prevedendo di mantenere stabile il consumo delle riserve attuali, queste si esaurirebbero in meno di 60 anni. Viste le tecnologie che dipendono da questa risorsa (per esempio gli impianti domestici per il riscaldamento, alcuni generatori elettrici e gli utilizzi industriali) il cambiamento realizzabile in mezzo secolo è limitato, soprattutto per le regioni più povere, imponendo la ricerca di alternative analoghe, ma rinnovabili, come il biogas.

2.2.2 Clean biogas

Il BG è una miscela composta principalmente da CH_4 e CO_2 , ottenuta per fermentazione anaerobica di residui organici, che può essere purificata dai componenti più inquinanti per ottenere clean biogas (CB) e dalla CO_2 per ottenere biometano. Come riportato in figura 2.5 negli ultimi anni la produzione di energia da BG in Europa è cresciuta; questa risorsa viene principalmente prodotta tramite digestione anaerobica (AD) o il prelievo dei gas di discarica (LFG).

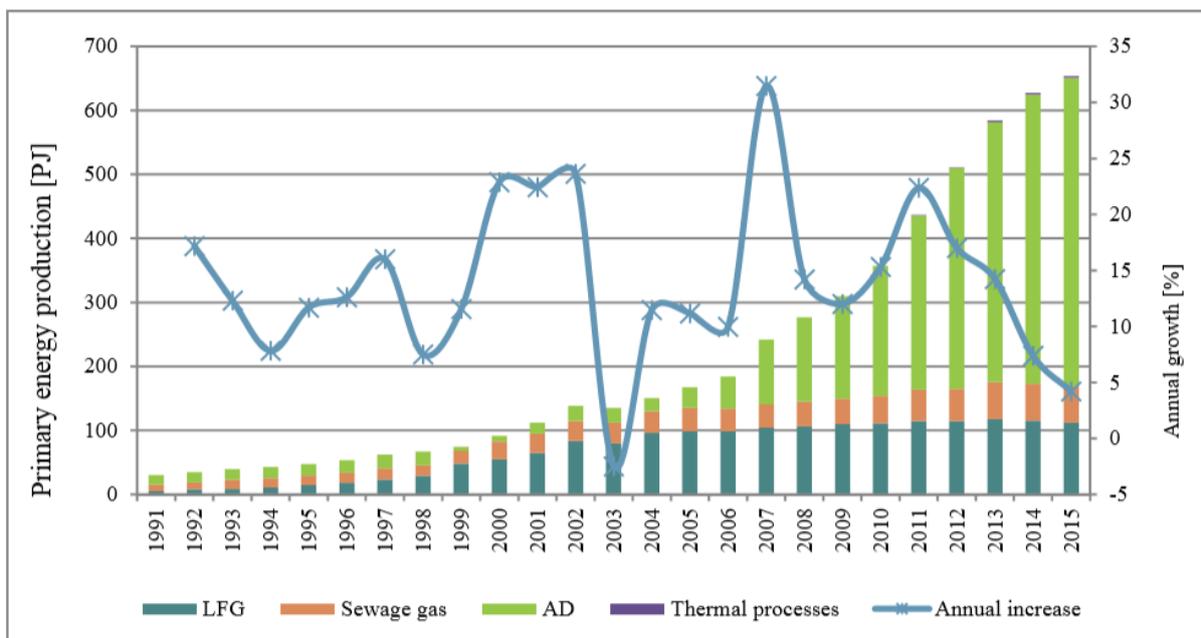


Figura 2.5 Produzione di energia da diverse fonti di BG in Europa dal 1991 al 2015 [9].

2.2.3 Produzione del biogas

Nella digestione anaerobica si possono utilizzare differenti tipi di substrato: rifiuti urbani (oli esausti o residui di cibo), agricoli (residui da raccolti, paglia di riso), animali (letame, grassi), industriali (residui alimentari o agricoli) e da selvicoltura (segatura, cortecce) [10] o culture energetiche dedicate (principalmente mais).

Per generare i prodotti di interesse nella digestione, la biomassa utilizzata deve contenere come componenti principali cellulosa, emicellulosa, carboidrati, proteine e lipidi. Al contrario, sono da evitare grandi quantità di lignina, che rendono troppo lenta la decomposizione anaerobica. Dopo il trattamento della biomassa si ottiene il substrato digerito, chiamato digestato, che viene utilizzato come fertilizzante nell'agricoltura, ed il BG grezzo.

La produzione del BG può essere suddivisa in quattro fasi: idrolisi, acidogenesi, acetogenesi e metanazione (Fig. 2.6). Ognuna di queste reazioni viene condotta da un diverso ceppo di batteri che richiede differenti condizioni ottimali. I diversi processi sono quindi influenzati dalle condizioni operative quali temperatura, pH, biomassa alimentata o la presenza di composti o elementi che possono essere tossici o inibitori nei confronti dei batteri [11].

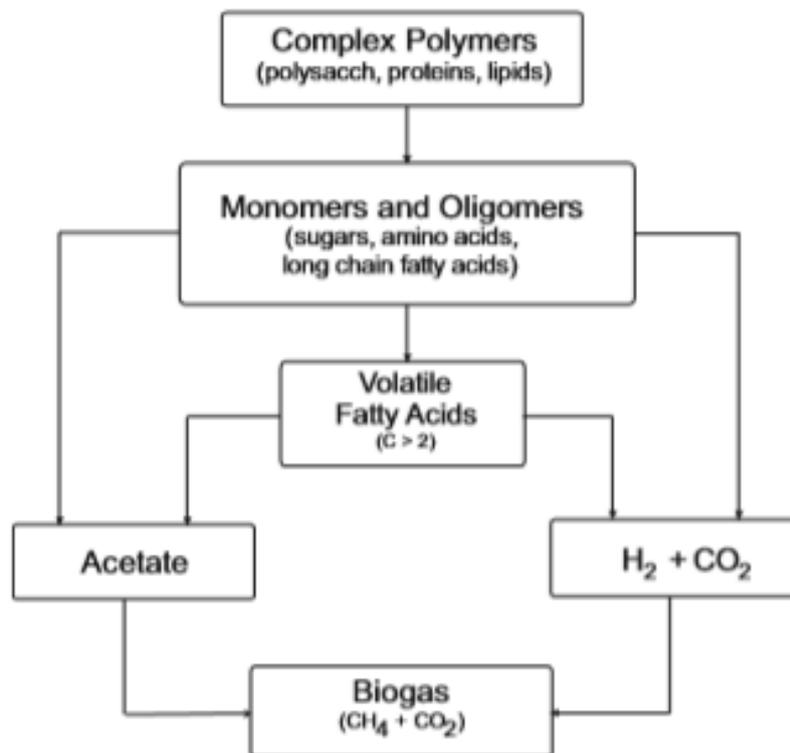


Figura. 2.6 Le fasi della produzione del biogas [11].

Negli attuali processi fermentativi si ottiene una miscela composta da CH₄ per il 48-65 %, CO₂ per il 36-41 % e N₂ da < 1 fino al 17 %; essendo processi anaerobici l'O₂ rimane sotto

l'1 % [12]. Ci sono poi alcuni contaminanti che possono limitare l'upgrade del BG grezzo; il più comune tra tutti è l'acido solfidrico H_2S , che proviene dalla fermentazione di molecole organiche contenenti atomi di zolfo (per esempio le proteine). Pur non essendo la sua concentrazione elevata (0,0001–1 % v/v), può avvelenare i catalizzatori utilizzati nei processi a valle o causare la produzione di composti corrosivi, tossici o pericolosi per l'ambiente come SO_2 e H_2SO_4 .

Altro composto contaminante spesso presente è l' NH_3 derivante dalla digestione di molecole organiche contenenti atomi di azoto. Anche questo composto è corrosivo e può presentare rischi per la salute, inoltre la sua combustione produce NO_x . Infine, anche i silossani, molecole a base di silicio, sono presenti nel BG e durante la combustione producono silice vetrosa che può danneggiare l'apparecchiatura utilizzata [13].

2.2.4 Trattamenti del biogas e suoi utilizzi

Il trattamento del BG grezzo può essere diviso in due stadi. Un primo processo di pulizia (cleaning) prevede l'eliminazione dal BG di tutti i contaminanti presenti in tracce che possono limitarne l'utilizzo, ottenendo il "clean biogas" (CB) formato principalmente da metano e anidride carbonica. Un secondo processo è quello di "upgrading", che effettua la rimozione della CO_2 (fino all'1-3 %, v/v, per non limitare il potere calorifico della miscela) ottenendo il "biometano" (BM) [14]. Le attuali tecnologie di purificazione utilizzate per separare la CO_2 comprendono processi di assorbimento fisico e chimico, di scrubbing con acqua, di adsorbimento su zeoliti (pressure swing adsorption, PSA), di separazione criogenica, di separazione su membrana e metodi biologici [15].

Dopo l'upgrading, il BM può essere utilizzato praticamente come il NG nella generazione di calore ed energia elettrica, come combustibile nell'autotrazione o essere immesso nella rete di distribuzione del NG (Fig. 2.7), se conforme alle direttive di quello stato. Anche il CB, seppur limitato dalla presenza di CO_2 , può essere utilizzato per la produzione di calore, di vapore, di elettricità (ad esempio nella produzione combinata di calore ed energia, CHP) e come combustibile per celle a combustibile [16]. Infine, è possibile utilizzare il CB senza ulteriori trattamenti per la produzione di gas di sintesi attraverso processi di reforming, utilizzando quest'ultimo nella sintesi di un'ampia serie di prodotti d'interesse commerciale.

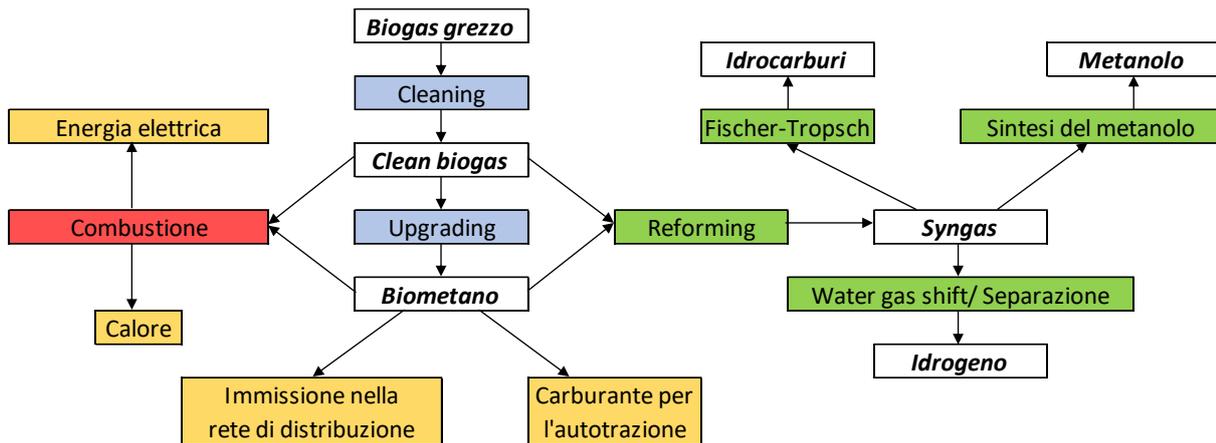


Figura. 2.7 Le applicazioni del BG e dei suoi derivati.

2.3 Attuali processi per la produzione di gas di sintesi

Il gas di sintesi o syngas è una miscela gassosa prodotta principalmente da processi di reforming e composta da CO e H₂ e tracce di altri composti, ad esempio CH₄ e CO₂. I diversi processi di reforming si distinguono sia per i reagenti e le condizioni di reazione che per la composizione dei prodotti ottenuti. In particolare, è importante il rapporto tra H₂ e CO nel syngas prodotto in quanto ne determina le applicazioni successive e di conseguenza il suo valore economico.

Ad oggi lo steam reforming (SR) del metano è il processo più consolidato e comunemente usato per produrre gas di sintesi su larga scala: il 96% della produzione mondiale di H₂ tuttora proviene da questo processo [17]. Altri processi industriali per ottenere gas di sintesi da NG sono:

- Steam Reforming (SR);
- Ossidazione parziale non catalitica (POX);
- Ossidazione parziale catalitica (CPOX);
- Auto Thermal Reforming (ATR).

2.3.1 Steam reforming

Nello steam reforming del metano (SMR) la reazione principale (1.1) è tra il CH₄ ed il vapore d'acqua; si tratta di una reazione endotermica che opera ad elevate temperature (tra 800 e 1000 °C) e medie pressioni (20-35 atm). Tuttavia, se si utilizza un eccesso d'acqua può essere presente anche la reazione di water gas shift (WGS) (1.2) esotermica, che è favorita a temperature inferiori [18]. La prima reazione porta alla formazione di gas di sintesi con un

rapporto di H₂/CO pari a 3, mentre la seconda reazione aumenta ulteriormente la resa in H₂ consumando CO.



La prima reazione è endotermica, cioè favorita ad elevate temperature, e dato che avviene con aumento di moli, a basse pressioni; per la seconda reazione, questa volta esotermica, si opera a basse temperature, senza alcuna influenza della pressione. Si possono considerare le due reazioni insieme, nella reazione complessiva (1.3), anch'essa favorita ad elevate temperature e basse pressioni, anche se in misura minore rispetto alla (1.1). Il calore necessario a condurre il processo viene ottenuto industrialmente per combustione di altro NG.



Ci sono poi alcune reazioni secondarie che possono avvenire durante il processo e favoriscono la formazione di coke (C), che può ricoprire o danneggiare il catalizzatore disattivandolo. Da un punto di vista termodinamico la reazione di Boudouard (1.4) è esotermica a tutte le temperature, ed è favorita entropicamente ad elevate pressioni [19]. Al contrario, il cracking del metano (1.5) è una reazione endotermica, ma favorita ad elevate pressioni [20]

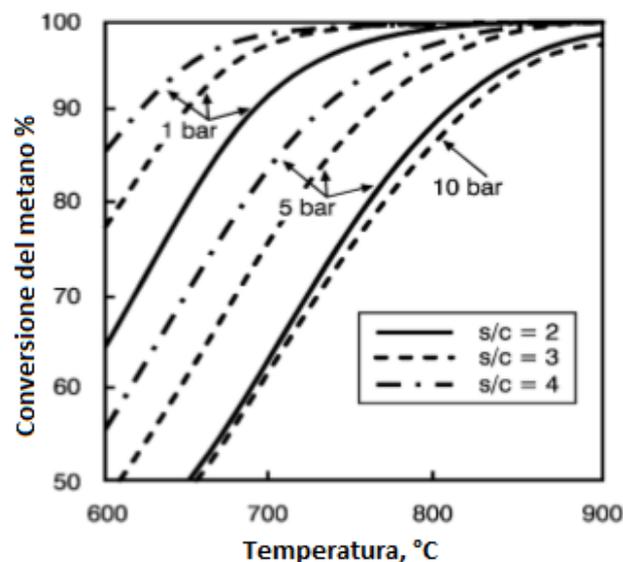
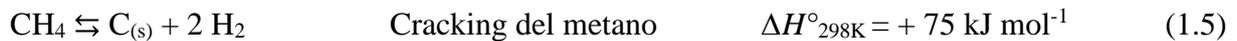


Figura. 2.8 Conversione di equilibrio nella reazione di SMR a diversi valori di T, P e S/C [21].

Le reazioni 1.4 e 1.5 sono difficilmente controllabili in quanto coinvolgono reagenti e prodotti del processo, che non si possono evitare, ed elevate pressioni, generalmente utilizzate nei processi di SMR. La reazione 1.6 è invece controllabile, dipendendo dalla quantità di vapore utilizzata: aumentandone la quantità è possibile spostare l'equilibrio verso la produzione di gas di sintesi con gassificazione del carbone depositato sul catalizzatore.

La quantità di vapore influenza anche le reazioni principali, che sono reversibili e quindi possono essere spostate nella direzione dei prodotti aumentando il vapore alimentato. La figura 2.8 mostra come il variare di temperatura, pressione e rapporto vapore su metano (S/C) influenzi la conversione del CH₄ e la composizione del syngas prodotto.

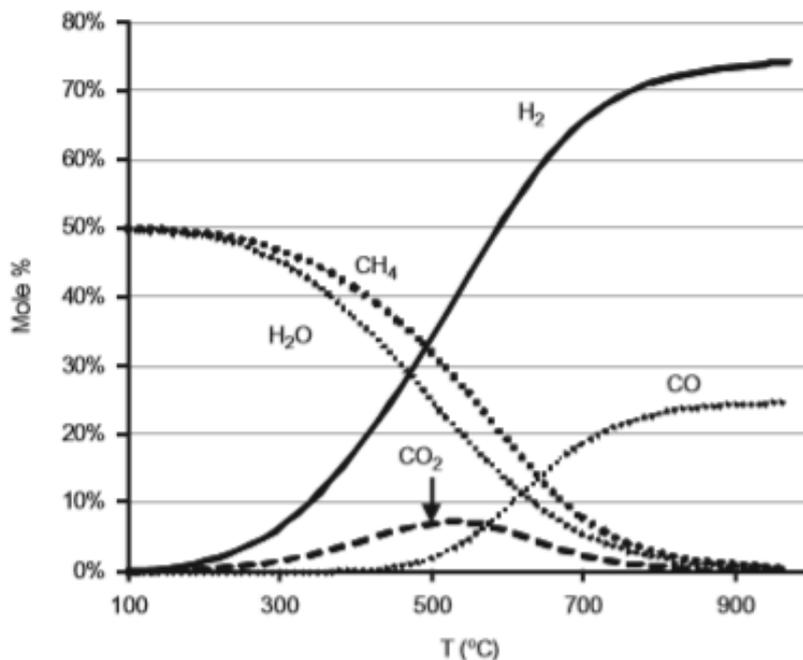


Figura 2.9 Composizione d'equilibrio per la reazione di SMR a differenti temperature (senza formazione di coke), stato iniziale: H₂O/CH₄ pari a 1 e P di 1 bar [22].

La formazione di H₂ raggiunge il massimo a circa 800°C, rimanendo poi pressoché costante anche aumentando la temperatura (Fig. 2.9). In queste condizioni il rapporto H₂/CO è circa uguale a 3, e rimane tale anche a temperature maggiori, dove è favorita la reazione di SMR (1.1). A temperature inferiori invece questo rapporto aumenta in conseguenza della reazione di WGS, mentre la conversione del CH₄ diminuisce. A livello industriale la reazione di SR viene eseguita in un forno riscaldato, come quello in figura 2.10 dove è mostrato un reattore di tipo tubolare. La capacità di questo impianto è di circa 300.000 Nm³/h.

Il reattore è costituito di una sezione radiante che comprende i bruciatori ed una sezione convettiva necessaria per recuperare il calore residuo del gas di scarico, che esce dalla sezione

radiante, utilizzato nel preriscaldamento dell'alimentazione. Il catalizzatore è caricato nei tubi di reforming in superlega, posizionati all'interno della fornace nella sezione radiante, dove questi ricevono il calore dai bruciatori e avviene il processo di SMR. I tubi hanno solitamente lunghezze comprese tra 10 e 13 metri ed un diametro esterno di 10-15 centimetri circa [23].

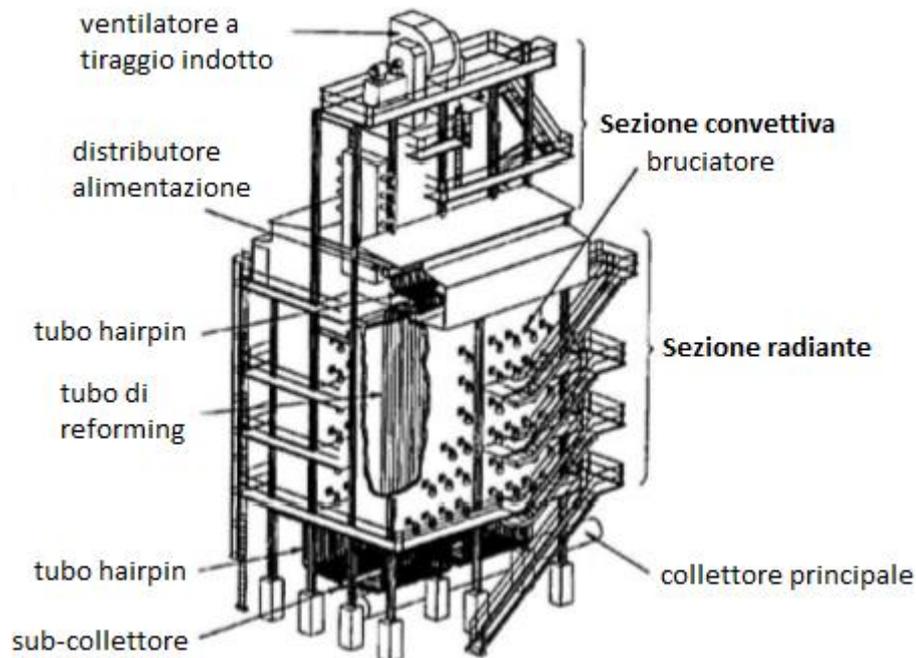


Figura 2.10 Reattore per SR della H. Topsøe A / S con bruciatori posizionati su pareti laterali [23].

Nelle reazioni di SR su grande scala si usano generalmente catalizzatori a base di Ni per le loro caratteristiche di buona attività, disponibilità ed economicità. I pellet di catalizzatore sono prodotti in forme idonee a ridurre al minimo la caduta di pressione, senza influire negativamente sull'attività, che è strettamente correlata all'area superficiale del Ni metallico; in genere si hanno forme con diametro esterno elevato, come anelli o cilindri forati [23].

Il gas in uscita dal reformer ha una composizione a secco caratterizzata da circa il 76 % di H_2 (mol/mol %), il 13% di CH_4 , il 12 % di CO e il 10 % di CO_2 [24] e può essere alimentato come tale nei reattori successivi o trattato per ottenere un gas di sintesi con un rapporto di H_2/CO intorno a 6.

Nel caso si voglia invece utilizzare il solo H_2 , è necessario purificare la miscela da tutti i composti che ne limitano la successiva applicazione; in particolare, il CO è noto come veleno per una vasta gamma di catalizzatori utilizzati nelle celle a combustibile o nelle reazioni di idrogenazione a base di metalli nobili come Pt o Pd [25]. In questi casi si utilizza un secondo stadio, composto da due reattori che operano a temperature inferiori (200-400°C) per promuovere la reazione di WGS (1.2), convertendo la maggiorparte del CO e producendo

ulteriore H₂. Infine, si effettua la separazione dell'H₂ dalla miscela in uscita dal reattore (contenente anche CO₂ e H₂O), che può essere condotta con diverse tecniche, le più comuni delle quali sono il PSA o l'utilizzo di membrane, che permettono di ottenere una purezza dell'H₂ superiore al 99 % [26].

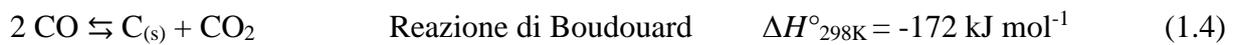
Uno dei maggiori problemi del processo di SMR del NG è la produzione di CO₂, incrementando l'effetto serra. Un processo alternativo che può superare questo problema è il processo di dry reforming (DR), che utilizza la CO₂ per ottenere gas di sintesi.

2.3.2 Dry reforming

Il processo di DR si basa sulla reazione tra CH₄ e CO₂, equazione 1.7, che produce un gas di sintesi con un rapporto H₂/CO pari a 1.



Si tratta di una reazione molto endotermica favorita ad elevate temperature, che avviene con aumento del numero di moli e quindi favorita alle basse pressioni; anche in questo caso esistono reazioni parassite indesiderate che portano alla formazione di coke.



Per evitare la formazione di C, che rende il processo meno efficiente e non sostenibile per lunghi tempi, si può aumentare la temperatura, diminuendone la produzione (Fig. 2.11). Tuttavia, anche alle elevate temperature si osserva una modesta formazione di coke che può accumularsi sul catalizzatore nel reattore. Un'altra reazione indesiderata è la WGS inversa (1.8), che diminuisce il rapporto H₂/CO sotto l'unità, rendendo il gas di sintesi ottenuto non idoneo per molti utilizzi a valle del processo.



Nella figura 1.11 sono riportate le composizioni all'equilibrio e la loro variazione con la temperatura: un aumento di questo parametro comporta una riduzione delle quantità di H₂O e coke, cioè dei prodotti delle reazioni indesiderate.

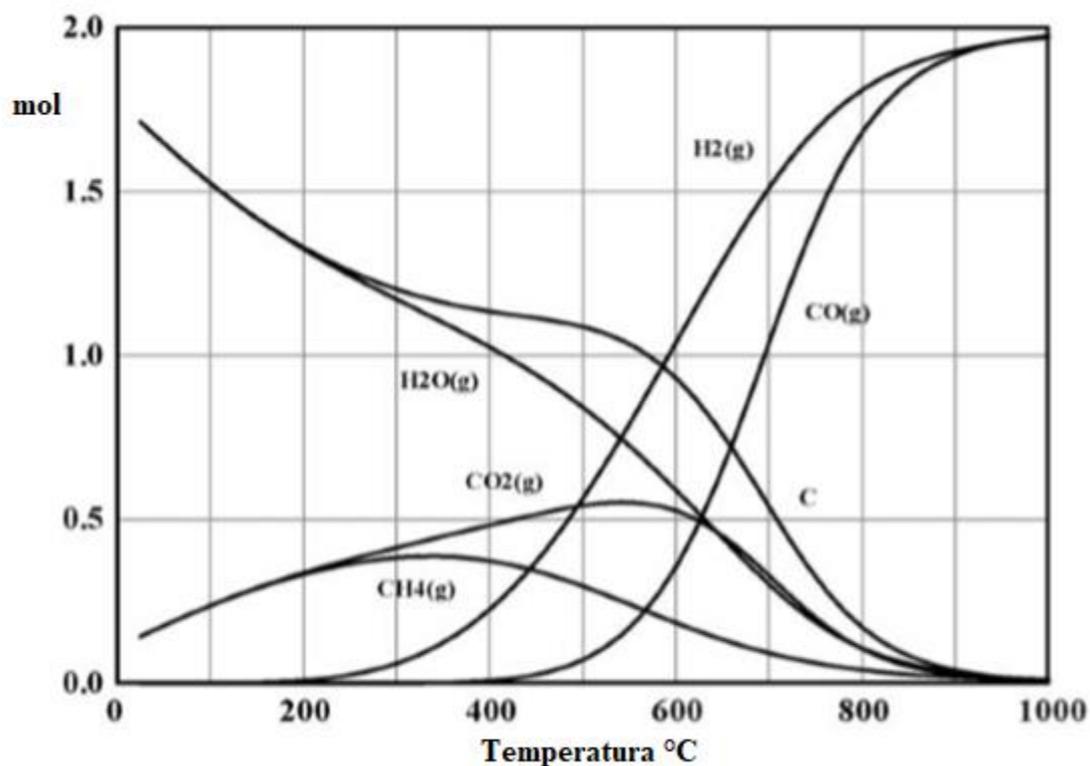


Figura 2.11 Composizione all'equilibrio dei prodotti del DR in funzione della temperatura.
Composizione alimentazione $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1,0$, $P = 1,0$ atm [27].

Questo processo pur presentando il grande vantaggio, di utilizzare due gas con effetto serra per generare composti d'interesse chimico, non può essere considerato un processo industriale maturo, per l'elevata endotermicità della reazione e la presenza di reazioni parassite che richiedono grandi quantità di calore ed elevate temperature. In queste condizioni la formazione di coke ed i processi di sintering portano ad una rapida disattivazione dei convenzionali catalizzatori per SMR [28].

In futuro nuovi catalizzatori e differenti condizioni di processo potrebbero portare a migliori risultati; una via promettente, ad esempio, è quella di variare la composizione di alimentazione per migliorare le prestazioni. La figura 2.12 mostra come aumentando il rapporto CO_2/CH_4 , cioè aumentando la quantità del reagente con minore valore economico, diminuisca la temperatura minima alla quale si formano depositi di coke, passando da 1000°C in prossimità di valori unitari per il rapporto, fino a 900°C per un valore pari a 5. Ad oggi vengono studiate anche altre alternative allo SMR che limitano i problemi legati allo sviluppo di CO_2 ed alla necessità di grandi quantità di calore, ad esempio l'ossidazione parziale catalitica e non catalitica.

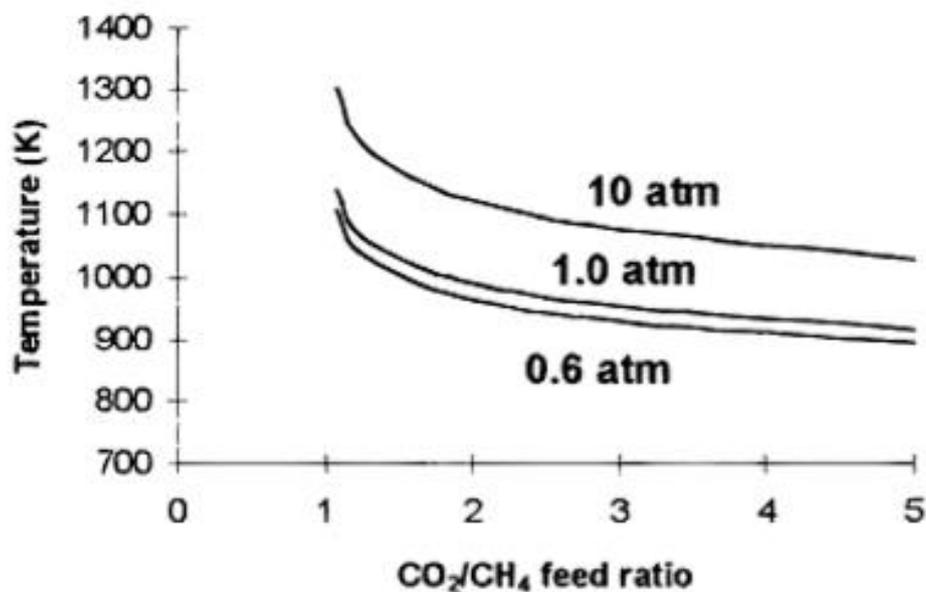
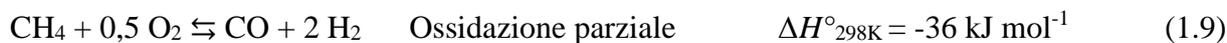


Figura 2.12 Temperatura di formazione di depositi di coke al variare del rapporto CO₂/CH₄ e della P [29].

2.3.3 Ossidazione parziale

Questo processo sfrutta la reazione tra il metano e l'ossigeno, che produce un gas di sintesi con un rapporto H₂/CO pari a 2:



A differenza dei processi precedenti, si tratta di una reazione esotermica, che dal punto di vista entropico è favorita a pressioni non troppo elevate come le altre già esaminate. Nel processo non catalitico (POX) la miscela di gas naturale e ossigeno è preriscaldata e fatta reagire in un bruciatore. Vista l'assenza di un catalizzatore, è necessario che la temperatura sia sufficientemente elevata da garantire una sufficiente conversione del CH₄; si ha anche la reazione di combustione totale, con la produzione di H₂O e CO₂ che possono a loro volta reagire con il CH₄ per dare luogo a reazioni endotermiche come l'SMR o il DR [30].

Generalmente nel reattore si raggiungono temperature comprese tra 1200 e 1500°C ed il grande vantaggio di questa tecnologia è legato al fatto che non è necessario rimuovere tutti quei composti velenosi per il catalizzatore, ad esempio i composti solforati, che però devono essere comunque rimossi a valle del processo [31].

Il processo catalitico (CPOX) avviene a temperature più basse grazie all'utilizzo di un catalizzatore, ma è richiesta la rimozione preliminare dei composti dannosi per quest'ultimo. I catalizzatori più comunemente utilizzati sono a base di Ni e possono contenere o meno metalli nobili (Pt, Rh, Ru, Pd) che hanno un'elevata attività in questo processo [32].

Questa tecnologia presenta anche svantaggi, in particolare l'utilizzo di una corrente di O₂ puro che oltre essere estremamente costosa può dimostrarsi pericolosa potendo causare un'esplosione se gestita in maniera non opportuna [33]. Un metodo alternativo propone la combinazione di questa reazione esotermica, con la reazione di SMR endotermica, utilizzando il calore generato per migliorare il controllo del processo (Autothermal reforming).

2.3.4 Autothermal reforming

In questo caso si alimentano nel reattore CH₄, H₂O e O₂, dando luogo alle tre reazioni principali di SMR, WGS e POX, con le ultime due che sono esotermiche e generano calore, mentre la prima essendo endotermica limita la temperatura massima raggiunta all'interno del reattore. Mediante questo processo a livello industriale è possibile ottenere un gas di sintesi con rapporto H₂/CO di circa 2 [34].

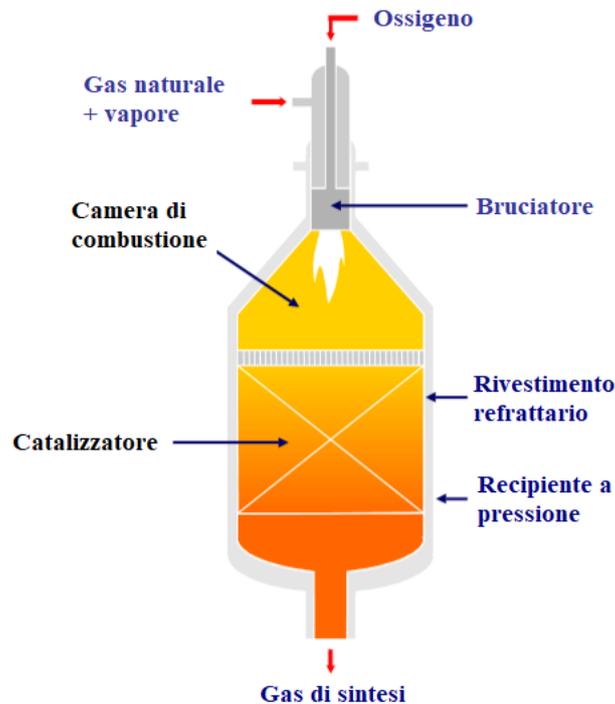


Figura. 2.13 Illustrazione di un reattore per ATR [35].



Il processo viene condotto all'interno di un reattore adiabatico composto da una camera di combustione dove l'ossigeno viene combusto per generare calore e parte del syngas ed un letto catalitico fisso dove avviene la reazione di reforming sul catalizzatore, il tutto contenuto

in una camera a pressione rivestita di materiale refrattario (Fig. 2.13). Si può quindi dividere il reattore in tre zone:

- La *zona di combustione* dove CH_4 e O_2 vengono miscelati e bruciati in fiamma per dare una reazione sub-stechiometrica con un rapporto O_2/CH_4 di 1,5, che porta alla produzione di CO e H_2O .
- La *zona termica* dove abbiamo le reazioni in fase gas di SMR (1.1) e WGS (1.2) che procedono lentamente. Quindi il reforming non raggiunge ancora l'equilibrio.
- La *zona catalitica* dove si raggiunge la conversione finale del CH_4 attraverso le reazioni 1.1 e 1.2 operando in catalisi eterogenea, il gas di sintesi all'equilibrio poi esce dal reattore.

	Autothermal reformer (O_2)	CPO (O_2)	CPO (Air)	POX (O_2)
Burner/mixer type	Burner	Mixer	Mixer	Burner
Hydrocarbon feed	Natural gas	Natural gas	Natural gas	Natural gas
Feed temp. °C	350–650	<200	<AIT ^b	<
$\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ ratio, mole/mole	0.5–3.5	0–2	<2.0	0–0.2
O_2/C in feed, mole/mole	0.4–0.6	0.5–0.65	0.5–0.75	0.5–0.7
Flame peak temp. °C	2500–3500	–	–	2500–3500
Exit temp. °C	850–1100	750–1300	750–1200	<450
Typical products	Syngas for FT synt.		Fuel cells/Syngas for FT synt.	

Tabella 2.1 Principali caratteristiche dei processi di ossidazione parziale e autothermal reforming [35].

La temperatura è di circa 2500°C nel nucleo della fiamma, di $1100\text{--}1300^\circ\text{C}$ all'inizio del letto catalitico ed il gas di sintesi esce dal fondo con una temperatura compresa tra 850 e 1100°C , valori che variano a seconda delle condizioni utilizzate [35]. Come presentato in Tabella 2.1 le quantità di H_2O e O_2 utilizzate rispetto al CH_4 sono pari a $0.5\text{--}3.5$ per l' H_2O e $0.4\text{--}0.6$ per l' O_2 .

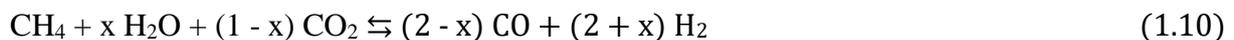
Il vantaggio di questo processo è la possibilità di controllare la temperatura variando la quantità di O_2 e che la reazione complessiva si autosostenta senza necessità di un apporto di calore dall'esterno. Dall'altro lato esistono evidenti problemi come la necessità di usare una corrente di O_2 puro, con costi e pericoli analoghi a quelli già visti per l'ossidazione parziale. Inoltre, risulta difficile evitare l'ulteriore ossidazione di H_2 e CO [34].

2.4 Combined Reforming

Nei processi di reforming si possono utilizzare il biometano o il CB al posto del NG, tuttavia il CB presenta una composizione caratterizzata dalla presenza di CO_2 per il $30\text{--}50\%$. Una possibilità è quella di eliminare la CO_2 tramite i processi di separazione già visti nel paragrafo 2.2.4 per utilizzare il solo CH_4 , tuttavia queste separazioni comportano elevati costi,

emissioni di gas serra e riducono l'attrattività dell'utilizzo del CB. Un'altra possibilità è quella di sfruttare anche la CO₂ presente, quindi tutto il CB, in processi di DR come descritto nel paragrafo 2.3.2. Tuttavia, si tratta di processi che ad oggi non sono ancora applicabili industrialmente, soprattutto a causa dell'elevata endotermicità e formazione di coke.

Una soluzione possibile per ridurre la formazione di carbone sul catalizzatore è quella di co-alimentare vapore nel reattore; questo processo è definito Combined Reforming (CR) e grazie all'accoppiamento delle due reazioni di DR e SR permette di ottenere un gas di sintesi con un rapporto H₂/CO intorno a 2, meglio utilizzabile in processi successivi come la sintesi del metanolo o la reazione di Fischer-Tropsch. Un altro motivo per sviluppare un processo di CR è quello di poter modulare la composizione del gas di sintesi variando la temperatura e la quantità di vapore immessa nel reformer, senza stravolgere le tecnologie e gli impianti già esistenti [36]. Il processo di CR può essere identificato nella reazione generale:



dove il valore di x può oscillare tra 0 (per un DR) e 1 (per uno SR). In prima approssimazione aumentando la quantità di vapore usata si incrementa la quantità di H₂ prodotto, favorendo la reazione SR. Se invece l'obiettivo è quello di produrre un syngas adatto alla sintesi di metanolo o di idrocarburi (processo di Fischer-Tropsch) si cerca di ottenere un rapporto H₂/CO di circa 2, utilizzando una quantità di vapore doppia rispetto a quella della CO₂ [37] (per una x pari a 0.67 circa).



Al termine del processo si ottiene un syngas che contiene ancora parte dei gas non reagiti ed è perciò necessaria una loro eliminazione a valle del processo per ottenere una miscela formata unicamente da H₂ e CO.

2.5 Composizioni ed utilizzi del gas di sintesi

A seconda della sua composizione (che dipende dal processo di produzione), il syngas trova diverse applicazioni nella produzione di composti a più elevato valore aggiunto come il metanolo o i carburanti sintetici. In figura 2.14 sono rappresentati i diversi percorsi possibili, anche se ci sono in realtà due strade principali: una prima legata alla separazione ed allo sfruttamento dell'H₂ ed una seconda che utilizza invece il gas di sintesi nelle sue diverse composizioni. Sebbene ad oggi la produzione di H₂ sia l'applicazione principale [38], non è da escludersi un maggiore sviluppo e più ampio sfruttamento degli altri percorsi nei prossimi anni.

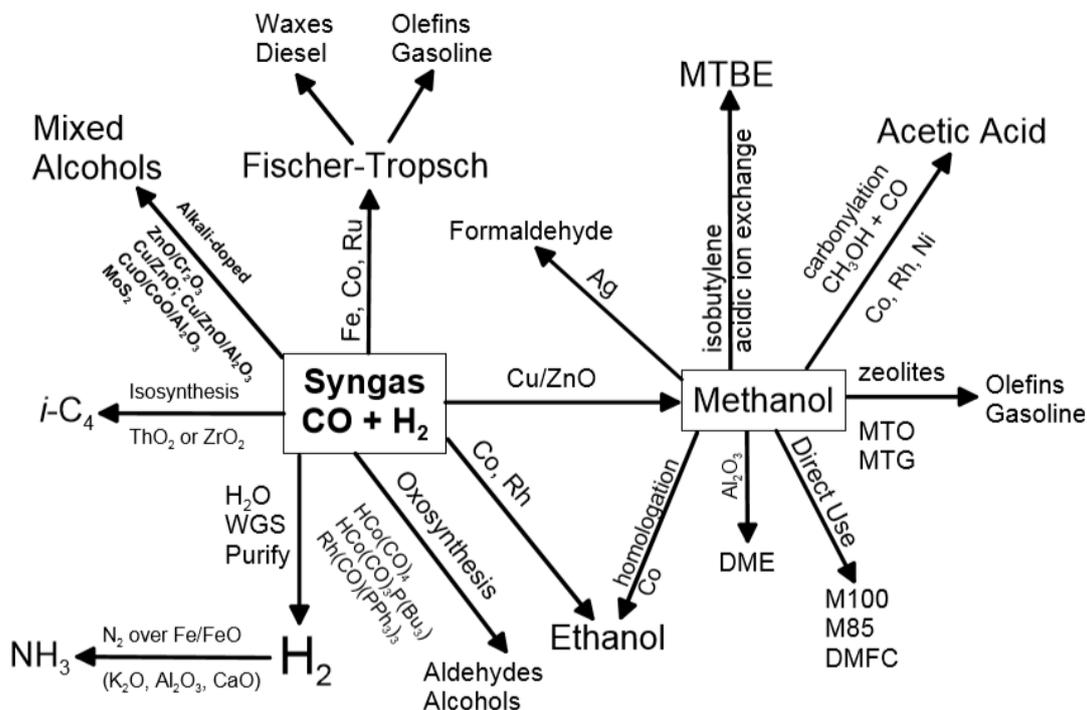
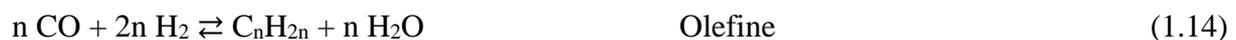


Figura 2.14 Principali processi di conversione del gas di sintesi [38].

2.5.1 Il processo Fischer-Tropsch

Una delle applicazioni più promettenti per il gas di sintesi prodotto dal reforming del CB è il processo di Fischer-Tropsch (FT) che permette la produzione di combustibili e olii sintetici a partire da un gas di sintesi di H₂ e CO con una composizione H₂/CO di circa 2. Questo processo è caratterizzato dalla produzione di una vasta gamma di prodotti idrocarburici, legati alle diverse reazioni che possono avvenire:



Un'altra caratteristica del processo è la necessità di controllare la temperatura nel reattore dove avviene per evitare fenomeni di sintering e di disattivazione del catalizzatore. A causa delle molte reazioni coinvolte, i prodotti ottenuti e la loro distribuzione sono altamente influenzati dalla temperatura, dalla composizione della miscela di alimentazione, dalla

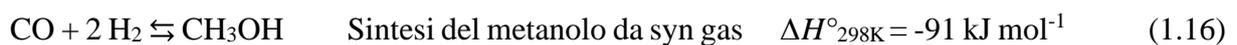
pressione e dal catalizzatore [38]. A seconda del tipo di prodotti e della distribuzione che si vuole ottenere si possono sfruttare due tipi di processo, distinti dalla temperatura a cui operano:

- *FT a bassa temperatura* (200-240°C), utilizzando catalizzatori di Fe o Co e producendo principalmente cere lineari ad elevata massa molecolare ($> C_{20}$);
- *FT ad alta temperatura* (300-350°C), utilizzando catalizzatori a base di Fe e portando alla produzione di benzina ed olefine a bassa massa molecolare ($< C_{20}$).

In ogni caso la temperatura viene mantenuta al di sotto dei 400°C per minimizzare la produzione indesiderata di CH₄. Le pressioni d'esercizio variano invece da 10 a 40 bar [38]. Questo processo è particolarmente interessante perché permette a partire da CB di ottenere una distribuzione molto ampia di idrocarburi, attualmente indispensabili sia per la sintesi chimica che per il settore energetico, offrendo un'alternativa rinnovabile al petrolio.

2.5.2 Sintesi del metanolo

A livello globale, la produzione di metanolo è oggi è quasi completamente basata sul gas di sintesi. Si tratta di una commodity di elevata rilevanza, essendo tra i dieci composti con volumi di produzione più elevati. Nella sintesi chimica viene utilizzato per la maggior parte nella produzione di formaldeide (35 %), di metil-t-butil etere (25 %) e acido acetico (9 %), ma ha tantissime altre applicazioni importanti [38]. La sintesi del metanolo richiede syngas con un rapporto H₂/CO uguale a 2 e procede secondo la seguente reazione:



È una reazione esotermica favorita a basse temperature ed elevate pressioni; per questo i più recenti processi di produzione da gas di sintesi operano a temperature moderate (200-300°C) ed elevate pressioni (50-100 bar), utilizzando catalizzatori Cu/ZnO/Al₂O₃ [39]. Anche la CO₂, se presente in piccole quantità può reagire producendo ulteriore metanolo, mentre in elevate quantità provoca la disattivazione del catalizzatore.



Questo risulta essere un importante vantaggio per quei processi di reforming nei quali è presente la CO₂, tenuto conto che la separazione del componente non reagito dalla miscela può comportare un costo rilevante, anche se la reazione (1.17) consuma più equivalenti di H₂ rispetto alla reazione con il CO. Un possibile sviluppo futuro potrebbe riguardare il settore energetico, sia dal punto di vista della sintesi di combustibili che dell'utilizzo diretto del metanolo nelle celle a combustibile.

2.6 Meccanismo della reazione di reforming

Nella reazione di SMR con catalizzatori a base di Ni, lo stadio cineticamente determinante è il chemisorbimento dissociativo del metano [40]:



Quindi la reazione di SMR su catalizzatori di Ni (fig. 1.15) dipende principalmente dalla velocità di attivazione dei legami C–H su atomi superficiali di Ni⁰. L'attivazione dell'acqua è invece più facile e per questo gli intermedi derivati dal metano (CH_x*) non riescono a saturare il monostato superficiale, ma reagiscono velocemente con gli intermedi generati dal chemisorbimento dissociativo dell'H₂O.

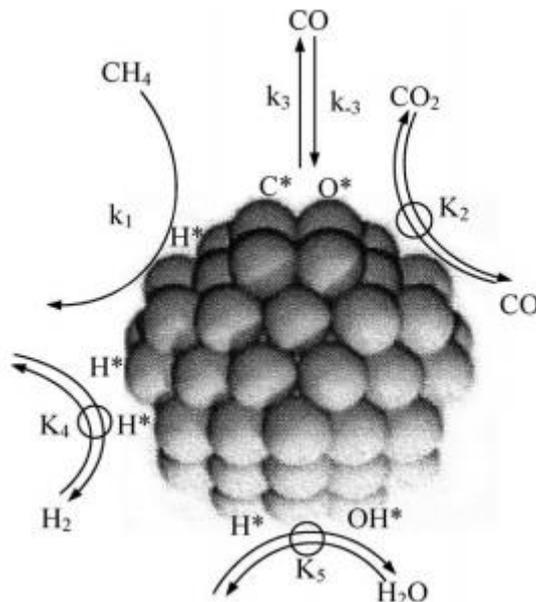


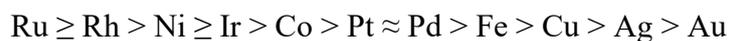
Figura. 2.15 Sequenza degli stadi elementari per le reazioni di Steam Reforming e Water Gas Shift, su catalizzatori a base di Ni [40].

Questo meccanismo di reazione è stato confermato da esperimenti di marcatura isotopica [40] nei quali si è evidenziato come il metano decomponga fino ad ottenere atomi di carbonio chemisorbito (C*) tramite stadi di estrazione protonica progressivamente più veloci. Quest'ultimo intermedio diventa perciò la specie più abbondante sulla superficie, che può dare origine a specie carboniose come coke; per rimuoverlo possono essere usati H₂O e/o CO₂ come reagenti oppure atomi di ossigeno adsorbiti sulla superficie.

2.7 Catalizzatori per il combined reforming

Nei processi di combined reforming (CR) è fondamentale il ruolo del catalizzatore, che non solo deve catalizzare selettivamente la reazione principale, permettendo di condurre il processo a temperature inferiori e di ottenere i valori di conversione e di composizione desiderati, ma anche di minimizzare la formazione di coke. Inoltre, catalizzatori eterogenei utilizzati nel CR devono rimanere stabili nelle condizioni di temperatura e pressione adottate senza disattivarsi, a causa di fenomeni come, ad esempio, il sintering delle particelle di fase attiva (favorito alle alte temperature), che comportano una riduzione della superficie metallica e dell'attività [41].

Negli anni più recenti sono stati studiati catalizzatori a base di metalli di transizione, nobili e non, per verificare la capacità di promuovere le reazioni di reforming e superare gli aspetti negativi illustrati, identificando il seguente ordine di attività [42]:



Da questa scala di attività risulta evidente come alcuni metalli nobili come Ru e Rh presentano le migliori prestazioni, anche se, in particolare il Rh, sono caratterizzati da prezzi elevati e limitate disponibilità rispetto ad altri metalli non nobili, che esibiscono però prestazioni inferiori, tra questi il Ni è il più attivo e quindi il più interessante rispetto a Co o Fe. Per queste ragioni i catalizzatori a base di Ni sono i più impiegati a livello industriale nei processi di reforming; tuttavia il Ni utilizzato nel CR presenta problemi di disattivazione legati soprattutto alla formazione di coke e riossidazione superficiale.

Hou et al. [43] hanno studiato le prestazioni nella reazione di reforming di alcuni catalizzatori ottenuti per impregnazione su $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ di alcuni metalli nobili (Ru, Rh, Pt, Pd e Ir) al 5 % in peso e di alcuni metalli non nobili (Ni e Co) al 10 %. In peso. Dopo 4 h di reazione non sono state osservate quantità rilevanti di coke sui catalizzatori a base di metalli nobili, ad eccezione del catalizzatore a base di Pd, mentre erano presenti su quelli a base di Ni e di Co (in quantità rispettivamente 5 e 10 volte maggiori rispetto a quella sul Pd).

Anche la natura del supporto e la sua interazione con il metallo svolgono un ruolo molto importante nel risultato finale; infatti, se si valuta la scala di attività dei vari metalli su diversi supporti, il Rh su $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presenta le prestazioni migliori, mentre il Ni è il migliore su SiO_2 [44] ed il Ru su Al_2O_3 stabilizzata con MgO [45]. Ad essere determinanti per le proprietà finali dei catalizzatori sono sia la tipologia e le caratteristiche del supporto, che il metodo di sintesi del catalizzatore. Infatti, a seconda dell'interazione che si crea tra il catalizzatore ed il supporto è possibile ottenere una minore disattivazione dovuta al sintering o alla deposizione di coke e

una migliore dispersione delle particelle di fase attiva [46]. Generalmente un catalizzatore deve possedere un'elevata area superficiale che consenta una buona distribuzione delle particelle metalliche attive [47].

I problemi relativi alla formazione di coke sui catalizzatori a base di Ni sono stati ampiamente studiati e ridotti anche utilizzando promotori come Sn [48], Mn [49], Mo [50], V [51], che contribuiscono ad incrementare la dispersione delle particelle di fase attiva, variare la geometria e/o la densità elettronica del catalizzatore o aumentare la presenza di specie O che si originano dal chemisorbimento dissociativo della CO₂ sulle vacanze di ossigeno nella struttura del catalizzatore [52], favorendo la gassificazione del coke. Nel reforming con anidride carbonica, ossidi metallici come MgO [53], CaO [54], K₂O [55], La₂O₃ [56] e CeO₂ [57] grazie alla loro basicità favoriscono l'adsorbimento e l'attivazione della CO₂ accelerando anche in questo caso l'eliminazione del coke formatosi sul catalizzatore [53, 54].

Un'altra strategia che ha mostrato risultati promettenti è quella di utilizzare catalizzatori bimetallici; aggiungendo piccole quantità di metalli nobili a catalizzatori a base di Ni si ottiene una migliore attività, attribuibile ad un effetto sinergico tra i due elementi, con una minore produzione di coke e minori velocità di disattivazione [58]. Le leghe metalliche che si formano sono caratterizzate da proprietà chimico-fisiche e catalitiche che possono essere molto diverse da quelle dei singoli elementi [59].

Anche nel caso di catalizzatori a base di Ni usati nello SR si sono notati questi benefici, Wang et al. [60] hanno mostrato come la lega con il Fe (elemento che di per sé presenta un'attività molto bassa) può portare a miglioramenti sia nell'attività che nella stabilità del catalizzatore per rapporti molari Fe/Ni ≤ 0.5 . Degno di nota è il caso della lega Ni-Au, che sebbene i due elementi non siano miscibili come bulk, formano una lega superficiale nel primo strato atomico in cui gli atomi di Ni vicini agli atomi di Au mostrano una densità elettronica maggiore [61]. Il catalizzatore che ne risulta è più resistente alla disattivazione dovuta alla deposizione di coke [62].

2.8 Catalizzatori studiati nei precedenti lavori di tesi

Nei lavori di tesi precedenti [63,64,65], catalizzatori a base di Ni, Mg e Al (Ni 10% in peso) sono stati sintetizzati e confrontati per verificarne le proprietà chimico-fisiche e l'attività catalitica in diverse prove di CRM (a 5 bar, rapporto vapore/metano compreso tra 0,5 a 2 e temperatura tra 700 e 900°C).

Data l'importanza della basicità del supporto, che favorisce l'adsorbimento e la conversione della CO₂ sui siti metallici, i catalizzatori sono stati sintetizzati con un rapporto

molare $M^{2+}/M^{3+} = 4$, che si è dimostrato il migliore tra quelli studiati garantendo migliore distribuzione e stabilità delle particelle di fase attiva [66].

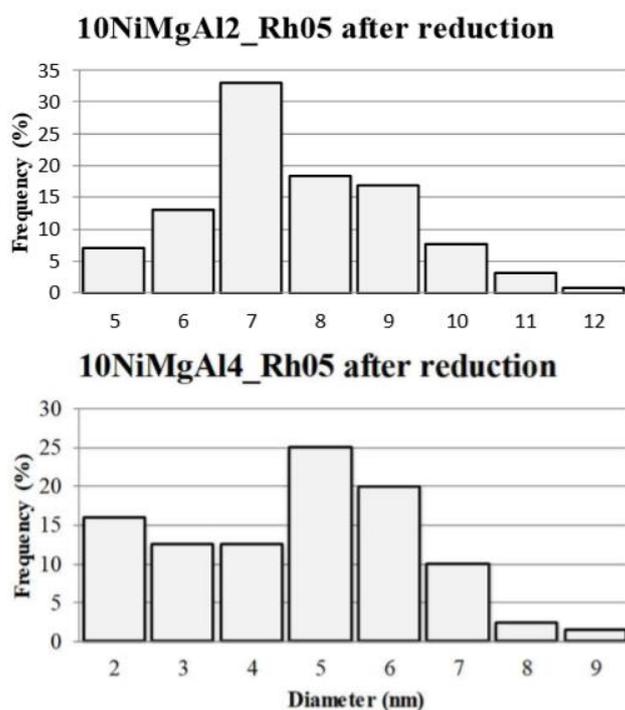


Figura 2.16 Distribuzione delle particelle metalliche dopo la riduzione, di catalizzatori Ni-Rh per diverse composizioni del supporto ($M^{2+}/M^{3+} = 2$ sopra, 4 sotto) [66].

È stato poi verificato l'effetto di alcuni promotori metallici in diverse concentrazioni addizionati al catalizzatore a base di 10% p/p di Ni, scegliendoli tra quelli in grado di formare leghe metalli che con il Ni (Fig. 2.17) [67].

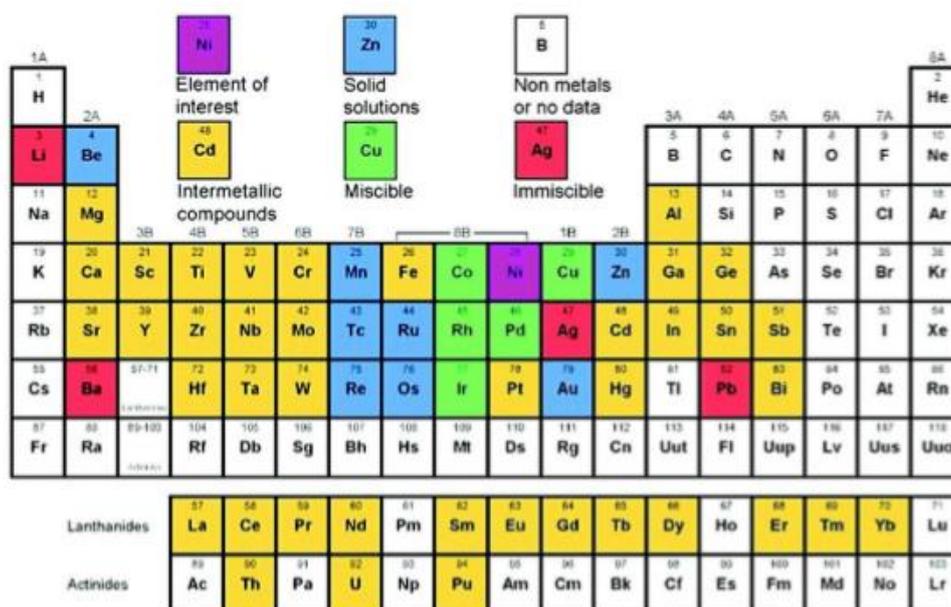


Figura. 2.17 Elementi in grado di formare leghe binarie con il Ni [67].

Anche aggiunto in modeste quantità (0,03 % in peso), il Rh aumenta l'attività e la riducibilità del Ni (Fig. 2.18), migliorando la dispersione delle particelle di fase attiva, diminuendo la formazione di coke e favorendo la stabilità del catalizzatore [66].

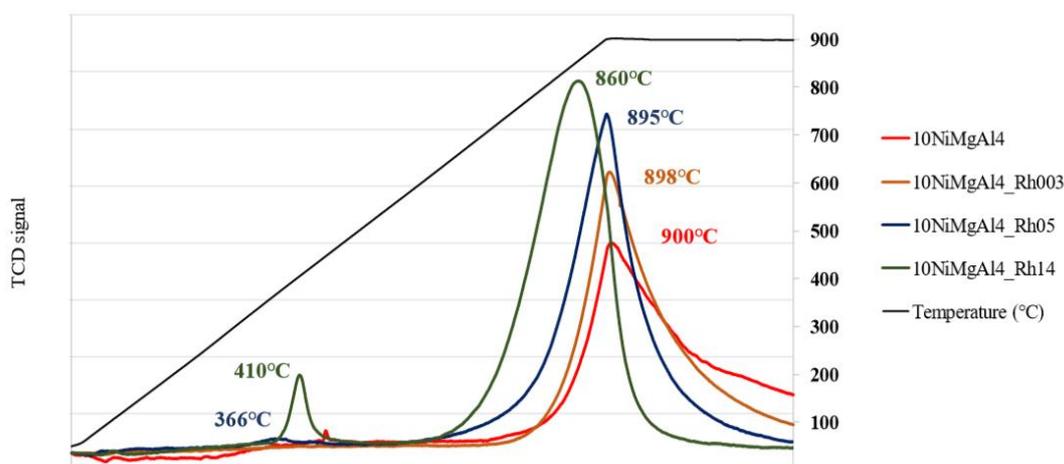


Figura 2.18 Profili H₂-TPR dei catalizzatori a base di Ni con contenuto di Rh crescente (0, 0.3, 5, 14%) dopo calcinazione [66].

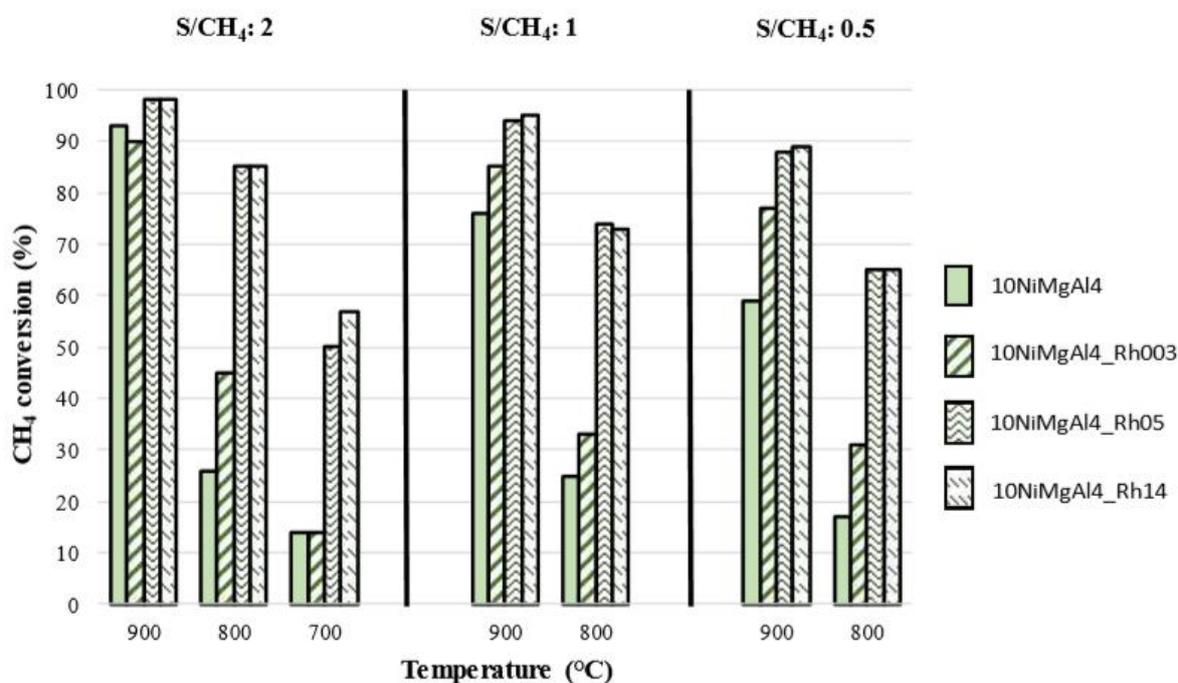


Figura 2.19 Attività dei catalizzatori a base di Ni con contenuto crescente di Rh, (0, 0.3, 5, 14%) in termini di conversione di CH₄ [66].

Il Cu, metallo di transizione meno costoso, sebbene abbia mostrato ad elevata temperatura un'attività analoga a quella ottenuta con il Rh, a temperature inferiori e nelle stesse quantità ha portato a risultati peggiori. Inoltre, utilizzato nelle concentrazioni 0,5 e 2 % (p/p) si

è mostrato inaspettatamente più attivo nella concentrazione inferiore, mentre il catalizzatore al 2% in peso dava peggiori prestazioni oltre a promuovere la reazione di WGS [66].

L'Ir, meno costoso del Rh anche se presenta una limitata disponibilità, favorisce la riducibilità del Ni meglio del Rh e del Cu. Anche per l'Ir sono sufficienti minime quantità per ottenere un netto miglioramento delle prestazioni (Fig. 2.21), con un effetto in questo caso proporzionale alle quantità studiate (0,03 e 0,5% p/p). Attività e stabilità sono paragonabili a quelle del Rh, anche se associate ad una peggiore dispersione delle particelle dopo reazione (Fig. 2.19) [63].

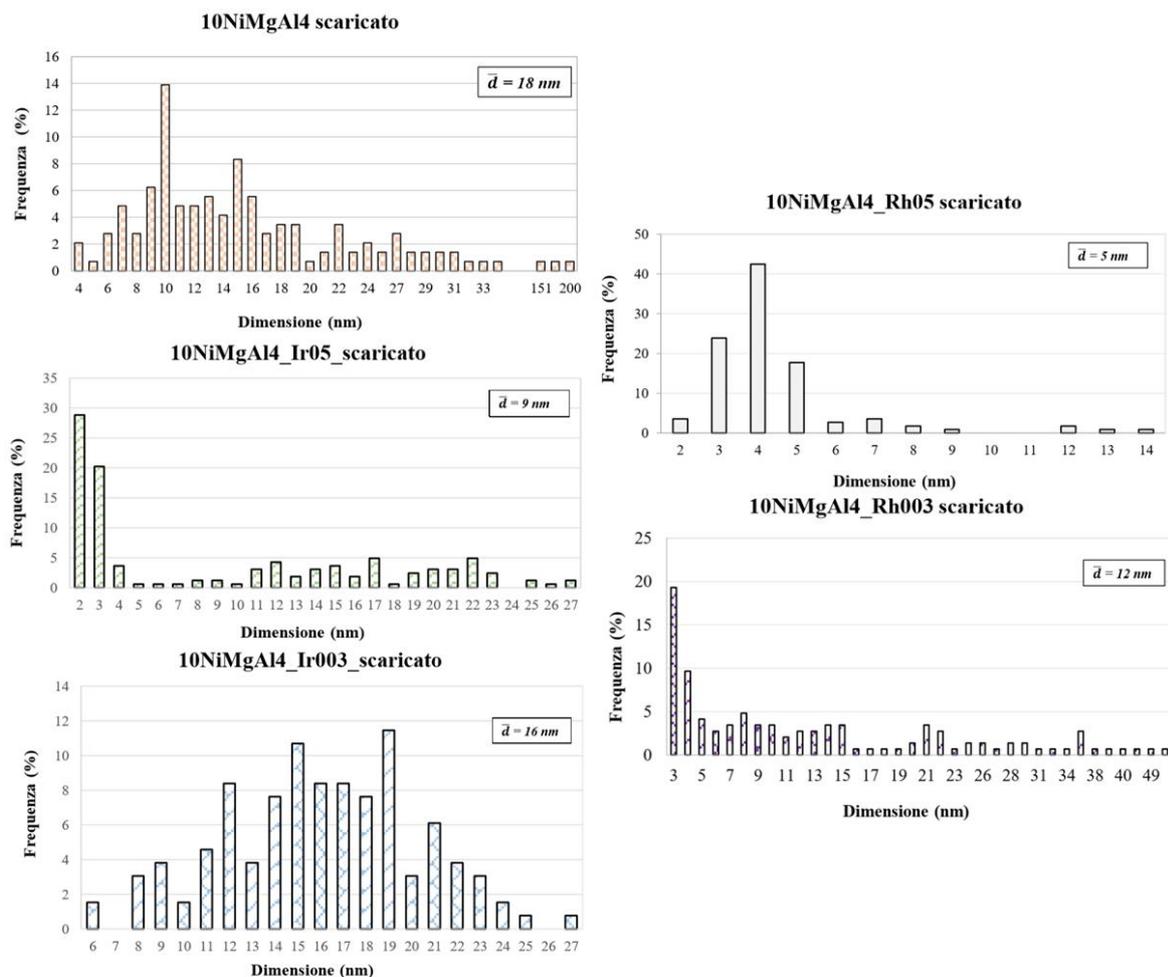


Figura. 2.20 Confronto tra dimensioni e loro distribuzione statistica delle particelle etalliche dopo reazione, dei catalizzatori a base di Ni, Rh (0, 0.3, 5%) e Ir (0, 0.3, 5%) [63].

Per comprendere se un impianto di CR su scala industriale sarebbe possibile, in un lavoro di tesi precedente [68] è stato fatto sviluppato un uno studio di “Life Cycle Assessment” (LCA, valutazione del ciclo di vita) confrontando questo processo con quello industriale di ATR. Lo studio ha dimostrato la fattibilità di questo processo su larga scala evidenziando i

vantaggi della configurazione che utilizza di CB sia come reagente che come combustibile per il riscaldamento del reattore.

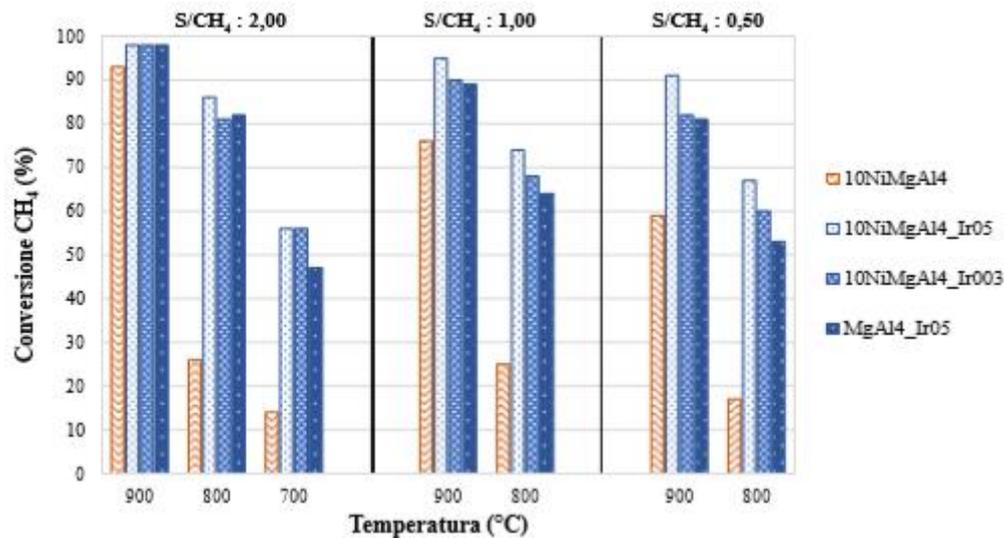


Figura 2.21 Attività dei catalizzatori a base di Ni con contenuto crescente di Ir, in termini di conversione del CH₄ [63].

2.9 Bibliografia

- [1] <https://www.eea.europa.eu/publications/is-europe-living-within-the-planets-limits;>
- [2] International Energy Agency, Paris, IEA Publications (2017), 10–12;
- [3] [https://ec.europa.eu/energy/sites/ener/files/documents/2012_energy_roadmap_2050_en_0.pdf;](https://ec.europa.eu/energy/sites/ener/files/documents/2012_energy_roadmap_2050_en_0.pdf)
- [4] [https://www.europarl.europa.eu/news/it/headlines/economy/20151201STO05603/economia-circolare-definizione-importanza-e-vantaggi;](https://www.europarl.europa.eu/news/it/headlines/economy/20151201STO05603/economia-circolare-definizione-importanza-e-vantaggi)
- [5] <https://www.ellenmacarthurfoundation.org/circular-economy/what-is-the-circular-economy;>
- [6]. BP Statistical Review of World Energy, **68**, 2019;
- [7]. EIA, Annual Energy Outlook, 2020;
- [8]. MIT , Study on the Future of Natural Gas, 2011;
- [9]. Scarlat N.; Dallemand J. F., Renew. Energy, **129** (2018), 457-472;
- [10]. Nizami A. S., Rehan M., Waqas M., Naqvi M., Ouda O. K. M., Shahzad K., Miandad R., Khan M. Z., Syamsiro M., Ismail I. M. I., Pant D., Bioresour. Tech., **241** (2017), 1101-1117;
- [11]. Weiland P., Appl. Microbiol. Biotech., **85** (2010), 849-860;
- [12]. Rasi S., Veijanen A., Rintala J., Energy, **32** (2007), 1375-1380;
- [13]. Abatzoglou N., Boivin S., Bioprod. Bioref., **3** (2009), 42-71;

- [14]. Ryckebosch E., Drouillon M., Vervaeren H., *Biomass Bioen.*, **35** (2011), 1633-1645;
- [15]. Sun Q., Li H., Yan J., Liu L., Yu Z., Yu X., *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **51** (2015), 521-532;
- [16]. Holm-Nielsen J. B., Al Seadi T., Oleskowicz-Popiel P., *Biores. Tech.*, **100** (2009), 5478-5484;
- [17]. Pareek A., Dom R., Gupta J., Chandran J., Adep V., Borse P. H., *Mater. Sci. Ener. Tech.*, **3** (2020), 319-327;
- [18]. Abbas S. Z., Dupont V., Mahmud T., *Int. J. Hydr. Ener.*, **42** (2017), 2889-2903;
- [19]. Li Z., Yang T., Yuan S., Yin Y., Devid E. J., Huang Q., Auerbach D., Kleyn A. W., *J. Ener. Chem.*, **45** (2020), 128-134;
- [20]. Abánades A., Rubbia C., Salmieri D., *Int. J. Hydr. Energ.*, **38** (2013), 8491-8496;
- [21]. Joensen, F., Rostrup-Nielsen, J.R., *J. Pow. Sources*, **105** (2002), 195-201;
- [22]. Bion, N., Epron, F., Duprez, D., *Catalysis*, **22** (2010), 1-55;
- [23]. Rostrup-Nielsen J. R., Rostrup-Nielsen T., *CATTECH*, **6** (2002), 150-159;
- [24]. Barelli L, Bidini G., Gallorini F., Servili S., *Energy*, **33** (2008) 554-570;
- [25]. He J., Shen Y., Yang M., Zhang H., Deng Q., Ding Y., *J. Catal.*, **350** (2017), 212-217;
- [26]. Simpson A. P., Lutz A. E., *Int. J. Hydr. Ener.*, **32** (2007), 4811-4820;
- [27]. Raudaskoski R., Turpeinen E., Lenkkeri R., Pongracz E., Keiski R. L., *Catal. Today*, **144** (2009), 318-323;
- [28]. Aramouni N. A. K. , Touma J. G., Tarboush B. A., Zeaiter J., Ahmad M. N., *Renew. Sust. Energy Rev.*, **82** (2018), 2570-2585;
- [29]. Wang S., Lu G. Q., Millar G. J., *Ener. Fuel*, **10** (1996), 896-904;
- [30]. Peña M. A., Gómez J. P., Fierro J. L. G., *Appl. Catal. A* **144** (1996), 7-57;
- [31]. Larminie J., Dicks A., *Fuel cell systems explained*, J. Wiley & Sons, New York (USA), 2000, pp 248–249;
- [32]. Cheephat C., Daorattanachai P., Devahastin S., Laosiripojana N., *Appl. Catal. A* **563** (2018), 1-8;
- [33]. Neiva L. S., Gama L., *Brazil. J. Petrol. Gas*, **4** (2010), 119-127;
- [34]. Aasberg-Petersen K., Hansen J. H. B., Christensen T. S., Dybkjaer, I., Christensen P. S., Nielsen C. S., Madsen S. E. L. W., Rostrup-Nielsen J. R., *Appl. Catal. A* **221** (2001), 379–387;
- [35]. Aasberg-Petersen K., Dybkjaer I., Ovesen C. V., Schjødt N. C., Sehested J., Thomsen S. G., *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, **3** (2011) 423-459;

- [36]. Brush A., Evans Jr. E. J., Mullen G. M., Jarvis K., Mullins C. B., *Fuel Proc. Tech.*, **153** (2016), 111-120;
- [37]. Olah G. A., Goeppert A., Czaun M., Prakash G. K. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **135** (2013), 648–650;
- [38]. Spath P. L., Dayton D. C., National Renewable Energy Laboratory, NREL/TP-510-34929 (2003);
- [39]. Duyar M. S., Gallo A., Sniderab J. L., Jaramillo T. S., *J. CO2 Util.*, **39** (2020), 101-151;
- [40]. Wei, J.; Iglesia, E., *J. Catal.*, **224** (2004), 370–383;
- [41]. Sehested, J., *Catal. Today*, **111** (2006), 103-110;
- [42]. Mortensen P. M., Dybjaer I., *Appl. Catal. A* **495** (2015), 141-151;
- [43]. Hou Z., Chen P., Fang H., Zheng X., Yashima T., *Int. J. Hydr. Ener.*, **31** (2006), 555-561;
- [44]. Ferreira-Aparicio P., Rodríguez-Ramos I., Anderson J., Guerrero-Ruiz A., *Appl. Catal. A* **202** (2000), 183-196;
- [45]. Rostrup-Nielsen J. R., Hansen J. H. B., *J. Catal.*, **144** (1993), 38-49;
- [46]. Kumar R., Kumar K., Pant K. K., Choudary N. V., *Int. J. Hydr. Ener.*, **45** (2020), 1911-1929;
- [47]. Xu J., Zhou W., Li Z., Wang J., Ma J., *Int. J. Hydr. Ener.*, **34** (2009) 6646-6654;
- [48]. Hou Z. Y., Yokota O., Tanaka T., Yashima T., *Appl. Surf. Sci.*, **233** (2004), 58-68;
- [49]. Seok S. H., Choi S. H., Park E. D., Han S. H., Lee J. S., *J. Catal.*, **209** (2002), 6-15;
- [50]. Quincoces C. E., de Vargas S. P., Grange P., González M. G., *Mater. Lett.*, **56** (2002), 698-704;
- [51]. Valentini A., Carreño N. L. V., Probst L. F. D., Lisboa-Filho P. N., Schreiner W. H., Leite E. R., Longo E., *Appl. Catal. A* **255** (2003), 211-220;
- [52]. Zhang M., Zhang J., Zhou Z., Chen S., Zhang T., Song F., Zhang Q., Tsubaki N., Tan Y., Han Y., *Appl. Catal. B-Environ*, **264**, (2020), 118522;
- [53]. Jing J. Y., Wei Z. H., Zhang Y. B., Bai H. C., Li W. Y., *Catal. Today* (2020), <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.01.006>;
- [54]. Sun H., Zhang Q., Wen J., Tang T., Wang H., Liu M., Ping Ning P, Liang Deng, Yuzhen Shi, *Appl. Surf. Sci.*, **521** (2020), 146395;
- [55]. Seung-hoon K., Jae-sun J., Eun-hyeok Y., Kwan-Young L., Dong Ju M., *Catal. Today*, **228** (2014), 145-151;
- [56]. Al-Fatesh A. S., Naeem M. A., Fakeeha A. H., Abasaheed A. E., *Chin. J. Chem. Eng.*, **22** (2014), 28-37;

- [57]. Akbari E., Alavi S. M., Rezaei M., *J. CO₂ Utilis.*, **24** (2018), 128-138;
- [58]. García-Diéguez M., Finocchio E., Larrubia M. A., Alemanym L. J., Busca G., *J. Catal.*, **274** (2010), 11-20;
- [59]. Ponc V., *Adv. Catal.* **32** (1983), 149-206;
- [60]. Wang L., Li D., Koike M., Koso S., Nakagawa Y., Xu Y., Tomishige K., *Appl. Catal. A* **392** (2011), 248-255;
- [61]. Nielsen L. P., Besenbacher F., Stensgaard I., Laegsgaard E., Engdahl C., Stoltze P., Jacobsen K. W., NørskovPhys and J. K., *Rev. Lett.*, **71** (1993), 754-757;
- [62]. Molenbroek A. M., Nørskov J. K., Clausen B. S., *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001), 5450-5458;
- [63]. Crimaldi, A., M.Sc. Thesis, University of Bologna (2020);
- [64]. Gilli, N., M.Sc. Thesis, University of Bologna (2018);
- [65]. Sanghez De Luna, G., Ph.D. Thesis, University of Bologna (2019);
- [66]. Schiaroli, N., Ph.D. Thesis, University of Bologna (2019);
- [67]. Nash, P., Phase diagram of binary nickel alloys, ASM International, Ohio (USA), 1991;
- [68]. Pellini, B., M.Sc. Thesis, University of Bologna (2019);

3. Parte sperimentale

I catalizzatori e i supporti inorganici sviluppati in questo lavoro di tesi sono ossidi misti ottenuti per calcinazione di precursori di tipo idrotalcite (Ht) [1]. I precursori dei catalizzatori sono stati sintetizzati per co-precipitazione [2] o incipient wetness impregnation [3] con soluzioni contenenti i metalli desiderati o cluster metallici, su un supporto prodotto per co-precipitazione. Sono descritti di seguito i metodi di sintesi e di caratterizzazione dei catalizzatori e i test catalitici eseguiti nell'impianto di laboratorio.

3.1 Precursori di tipo idrotalcite

Con il termine idrotalcite si fa riferimento ad una famiglia di composti di origine sintetica con struttura a strati basata su quella della brucite $Mg(OH)_2$ dove alcuni dei cationi bivalenti sono stati sostituiti da cationi trivalenti con raggio ionico simile. Nella struttura della brucite i cationi Mg^{2+} sono coordinati ottaedricamente con gli ioni OH^- e formano strati sovrapposti e uniti attraverso legami tipo ponti a idrogeno [2].

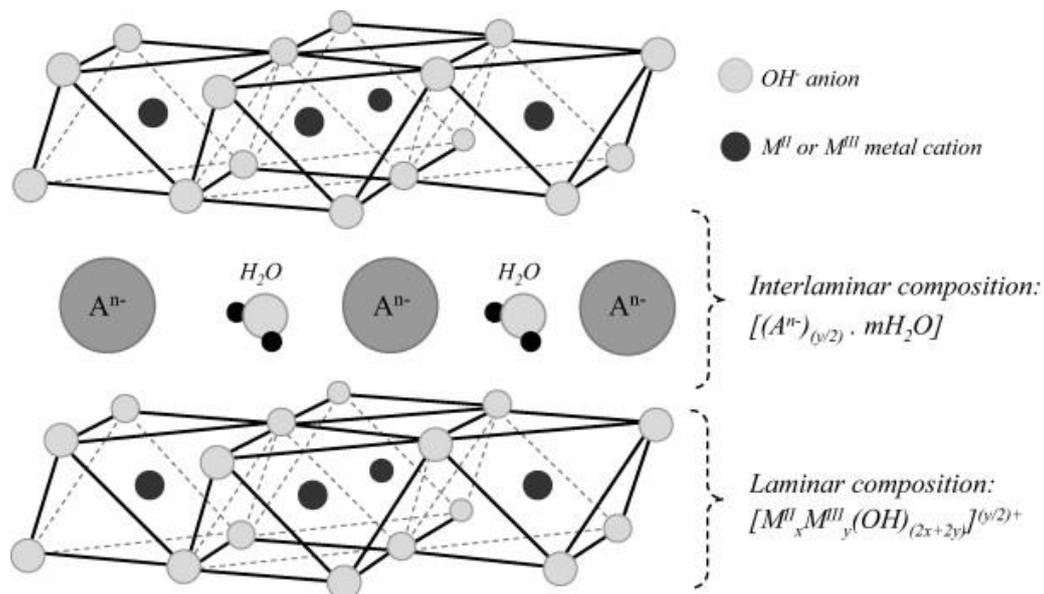


Figura 3.1 Rappresentazione schematica di una struttura tipo idrotalcite [4].

La sostituzione genera fogli caricati positivamente, impilati tra loro che mantengono una carica globale neutra tramite l'intercalazione di anioni scambiabili tra uno strato e l'altro (fig. 3.1). Le fasi Ht possono essere così descritte:



Dove M^{2+} e M^{3+} sono rispettivamente un catione bivalente (Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , ecc.) e un catione trivalente (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , ecc.), A^{n-} è un anione scambiabile (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , SiO_4^{4-} , ecc.) e H_2O è acqua di cristallizzazione che può essere presente negli spazi interstiziali.

Il contenuto di acqua (m) può variare in un ampio intervallo portando ad una vasta classe di solidi isostrutturali. I composti Ht hanno generalmente valori di x che variano tra 0,1 e 0,5 tuttavia, una fase pura si ottiene solo per $0,20 \leq x \leq 0,33$ [1,4].

Oltre a presentare la possibilità di scambiare anioni ed una distribuzione omogenea dei cationi nella struttura, i composti Ht sono semplici e relativamente economici da produrre, sia in scala di laboratorio sia industrialmente [5]. Inoltre, hanno larga applicazione nella catalisi, dato che in seguito alla calcinazione portano ad ossidi misti con ottime proprietà [6] non ottenibili tramite diverso tipo di precursori:

- Estesa area superficiale;
- Omogeneità chimica e proprietà basiche di Lewis forti e modulabili;
- Cristalliti di piccole dimensioni, stabili a trattamenti termici e in grado di formare piccoli cristalliti metallici dopo una fase di riduzione, anch'essi stabili a trattamenti termici;
- Presenza di un "effetto memoria" che consente la ricostruzione della struttura Ht originale in seguito al contatto in condizioni blande del materiale con una soluzione acquosa contenente vari anioni.

Altra proprietà fondamentale per il ruolo che ricoprono in catalisi questi materiali, è la loro basicità superficiale, la quale promuove l'estrazione di protoni dagli idrocarburi, stadio alla base di processi come il reforming. Regolando la basicità di questi precursori è possibile sviluppare catalizzatori particolarmente attivi, e aggiungendo i promotori nella fase di sintesi è possibile garantire l'omogeneità strutturale nel prodotto finale [7].

In letteratura sono diversi i lavori che citano questi materiali come precursori per la sintesi di catalizzatori, attraverso un trattamento termico, attivi nella catalisi delle reazioni di reforming, in particolare utilizzando come fase attiva Ni o leghe di Ni con metalli nobili (Rh) o meno (Cu). Oltre alla fase attiva un parametro fondamentale per questi catalizzatori è il rapporto M^{2+}/M^{3+} , che modifica la basicità e il rapporto fra le quantità delle fasi tipo MgO e tipo spinello, perciò la riducibilità del Ni e dei promotori, insieme all'attività e alla stabilità [5-7].

3.2 Preparazione dei catalizzatori

I catalizzatori studiati in questo lavoro di tesi sono stati preparati tramite co-precipitazione diretta o impregnazione su un supporto ottenuto per co-precipitazione e seguente calcinazione. Successivamente per ognuno sono stati effettuati gli stadi di:

- Calcinazione per ottenere il rispettivo ossido misto;
- Formatura della polvere;
- Riduzione *in situ* ad alta temperatura con idrogeno diluito.

3.2.1 Co-precipitazione diretta

In questa procedura il catalizzatore è stato preparato tramite co-precipitazione degli idrossidi dei cationi scelti, a temperatura e pH controllati. Una volta filtrato e seccato, è stato ottenuto il precursore di tipo idrotalcite.

I catalizzatori prodotti per co-precipitazione diretta sono riportati in tabella 3.1, la nomenclatura scelta per questo tipo di questi catalizzatori è stata:



dove **X** indica la percentuale del Ni in peso [% (p/p)], **Y** è il rapporto molare M^{2+}/M^{3+} , **A** è il metallo promotore aggiunto e **Z** la percentuale di tale metallo in peso [% (p/p)]. Per il precursore di tipo idrotalcite al nome è stato aggiunto in fondo il termine HT.

Catalizzatore	Ni [% (p/p)]	Mg [% (p/p)]	Al [% (p/p)]	A [% (p/p)]
<i>10NiMgAl4_Rh01</i>	10,00	38,96	11,93	0,10 (Rh)
<i>10NiMgAl4_Cu1</i>	10,00	38,23	11,97	1,00 (Cu)

Tabella 3.1 Composizione [% (p/p)] dei catalizzatori ottenuti per co-precipitazione.

3.2.1.1 10NiMgAl4_Rh01 HT

Per eseguire la co-precipitazione sono state preparate due soluzioni con le composizioni riportate in tabella 3.1:

- Soluzione acquosa (2M) contenente i nitrati dei cationi scelti:
 - $Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ (99 %, Sigma Aldrich);
 - $Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ (98 %, Sigma Aldrich);
 - $Ni(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ (99 %, Sigma Aldrich);
 - $Rh(NO_3)_3$ (soluzione 10% in HNO_3 , Sigma Aldrich)
- Soluzione acquosa (1M) di carbonato di sodio.

La soluzione di carbonato di sodio è stata portata a 60°C e sotto vigorosa agitazione a temperatura costante è stata aggiunta goccia a goccia la soluzione contenente i cationi. Il pH è

stato misurato con un pH-metro e mantenuto ad un valore costante di $10,0 \pm 0,1$, tramite l'aggiunta di una soluzione NaOH (3M) goccia a goccia. Al termine dell'aggiunta si sono mantenute le condizioni idrotermali di 60°C , pH 10,0 e vigorosa agitazione per 1 ora.

Il solido è stato separato dal liquido madre filtrandolo sottovuoto con 15 L di acqua distillata ($1,5 \text{ L/g}_{\text{cat}}$) a 60°C ed è stato infine essiccato a 70°C in stufa per una notte.

3.2.1.2 10NiMgAl4_Cu1 HT

Per eseguire questa co-precipitazione sono state preparate due soluzioni con le composizioni riportate in tabella 3.1:

- Soluzione acquosa (2M) contenente i nitrati dei cationi scelti:
 - $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (99 %, Sigma Aldrich);
 - $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (98 %, Sigma Aldrich);
 - $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (99 %, Sigma Aldrich);
 - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ (98%, Sigma Aldrich)
- Soluzione acquosa (1M) di carbonato di sodio.

La soluzione di carbonato di sodio è stata portata a 60°C e sotto vigorosa agitazione a temperatura costante è stata aggiunta goccia a goccia la soluzione contenente i cationi. Il pH è stato misurato con un pH-metro e mantenuto ad un valore costante di $10,0 \pm 0,1$, tramite l'aggiunta di una soluzione NaOH (3M) goccia a goccia. Al termine dell'aggiunta si sono mantenute le condizioni idrotermali di 60°C , pH 10,0 e vigorosa agitazione per 1 ora.

Il solido è stato separato dal liquido madre filtrandolo sottovuoto con 15 L di acqua distillata ($1,5 \text{ L/g}_{\text{cat}}$) a 60°C ed è stato infine essiccato a 70°C in stufa per una notte.

3.2.2 Impregnazione su un supporto

Questa procedura ha previsto una prima sintesi del supporto composto dai soli cationi Mg e Al in un rapporto $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ pari a 4, preparato per co-precipitazione seguendo la medesima procedura adoperata per la sintesi dei catalizzatori co-precipitati; poi una seconda sintesi, con l'impregnazione della fase attiva, preparata come cluster o come soluzione di nitrati dei cationi, sul supporto precedentemente calcinato (seguendo la tecnica illustrata al paragrafo 3.3.3).

3.2.2.1 Impregnazione di Ni-Rh in soluzione

La fase attiva è stata preparata come soluzione di nitrati dei cationi scelti, le cui composizioni sono riportate in tabella 3.2, in acqua:

- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (99 %, Sigma Aldrich);
- $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ (soluzione 10% in HNO_3 , Sigma Aldrich)

Il volume è stato scelto in modo da raggiungere, ma non superare, il punto di fango del supporto durante l'impregnazione eseguita con il metodo dell'incipient wetness impregnation. Per questi catalizzatori è stata scelta la nomenclatura:



dove **X** indica la percentuale del Ni in peso [% (p/p)].

Catalizzatore	Ni [% (p/p)]	Rh [% (p/p)]
<i>NiRh2 IWI</i>	2	0,3
<i>NiRh3 IWI</i>	3	0,5

Tabella 3.2 Composizione [% (p/p)] dei catalizzatori ottenuti per incipient wetness impregnation.

3.2.2.2 Impregnazione di cluster Ni-Rh

La fase attiva è stata preparata nei laboratori di inorganica situati nel Dipartimento dal gruppo della professoressa Iapalucci, che ha sintetizzato dei cluster $[\text{Net}_4]_3[\text{Ni}_{10}\text{Rh}(\text{CO})_{19}]$ secondo la seguente procedura:

- 1) È stato pesato il supporto calcinato e trasferito in uno schlenk;
- 2) Si è tirato il tutto a vuoto per eliminare l'ossigeno presente e si è messo in atmosfera di azoto;
- 3) È stato aggiunto il cluster precedentemente disciolto in CH_3CN e si è posto il tutto in agitazione per 12 h. Si è verificato che tutto il cluster fosse stato trasferito sul supporto tramite un'analisi IR della soluzione, infine è stato completamente evaporato via l'acetonitrile.
- 4) Il cluster è stato decomposto termicamente immergendo lo schlenk in un bagno d'olio a 160°C per 8h e si è verificata la completa decomposizione tramite un'ultima analisi IR.

I catalizzatori prodotti secondo questo metodo sono riportati in tabella 3.3, la nomenclatura scelta è stata:



Dove **X** indica la percentuale del Ni in peso [% (p/p)]. In entrambi i casi si è mantenuto un rapporto molare di 1:10 tra Ni e Rh.

Catalizzatore	Ni [% (p/p)]	Rh [% (p/p)]
<i>NiRh2 Cluster</i>	2	0,3
<i>NiRh3 Cluster</i>	3	0,5

Tabella 3.3 Composizione [% (p/p)] dei catalizzatori ottenuti per impregnazione di cluster.

3.3 Calcinazione dei precursori

I precursori sintetizzati secondo i precedenti metodi sono stati macinati in un mortaio di agata e sottoposti a calcinazione in muffola, secondo la seguente rampa:

- Da 120 a 900°C a 10°C/min;
- 900°C per 360 min;
- Da 900 a 120°C a 10°C/min.

Con questo processo si sono potuti ottenere gli ossidi misti dei rispettivi catalizzatori.

3.4 Formatura delle polveri

Le polveri degli ossidi misti ottenuti per calcinazione dei precursori Ht sono state pressate in una pastigliatrice a 10 t, sono state quindi formate delle pasticche con un diametro di 20 mm ed uno spessore di circa 4 mm. I dischetti sono stati poi frantumati e setacciati su due griglie sovrapposte (30 e 40 mesh), i *macrogranuli* con dimensioni comprese tra questi due limiti sono rimasti tra i setacci e quindi raccolti.

I granuli così ottenuti sono stati utilizzati come “pellets” all’interno del reattore: studi precedenti hanno dimostrato infatti come queste dimensioni riescano ad ottimizzare i gradienti di temperatura radiale e di concentrazione, diminuendo al contempo le resistenze diffusionali. Generalmente è accettato che per questi risultati sia necessario un rapporto tra il diametro del reattore tubolare e quello delle particelle ($d_{\text{reatt.}}/d_{\text{cat.}} \geq 10$) [8].

3.5 Tecniche di caratterizzazione

3.5.1 Diffrazione a raggi X (XRD)

Le analisi XRD delle polveri sono state eseguite con un diffrattometro Philips PW 1050/81, equipaggiato con una sorgente di raggi X PW 1710, contenente un anodo in rame ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0,15418$ nm), un monocromatore in grafite per il raggio diffratto ed un detector X’Celerator. Durante le analisi è stata compiuta una scansione di 2θ da 10 ad 80°, con incrementi di 0,05° ed una velocità di scansione di 15,25 s per ogni punto acquisito.

La distanza tra i piani reticolari “d” è stata calcolata tramite la legge di Bragg (3.2) e le fasi cristalline sono state identificate per confronto con il database ICSD presente all’interno del software X’Pert Highscore®.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad \text{Legge di Bragg} \quad (3.2)$$

Dove:

n è l’ordine di riflessione;

λ è la lunghezza d’onda dei raggi X;

d è la distanza interplanare (Å);

θ è l'angolo d'incidenza.

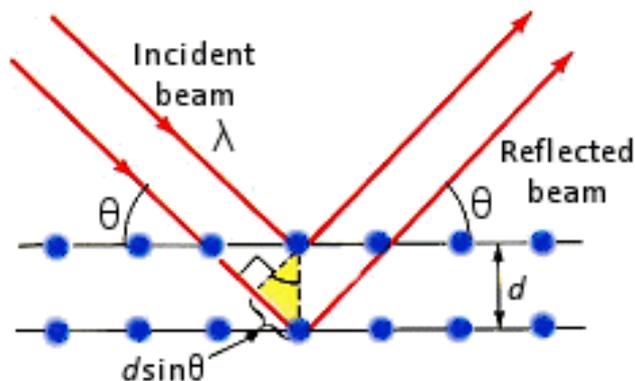


Figura 3.2 Rappresentazione schematica della diffrazione a raggi X [9].

3.5.2 Analisi in programmata di temperatura (TPR/O)

I profili di riduzione e ossidazione in programmata di temperatura sono stati effettuati tramite un *Micromeritics AutoChem II Chemisorption Analyser* (figura 3.3), dotato di un rilevatore a conduttività termica (TCD).

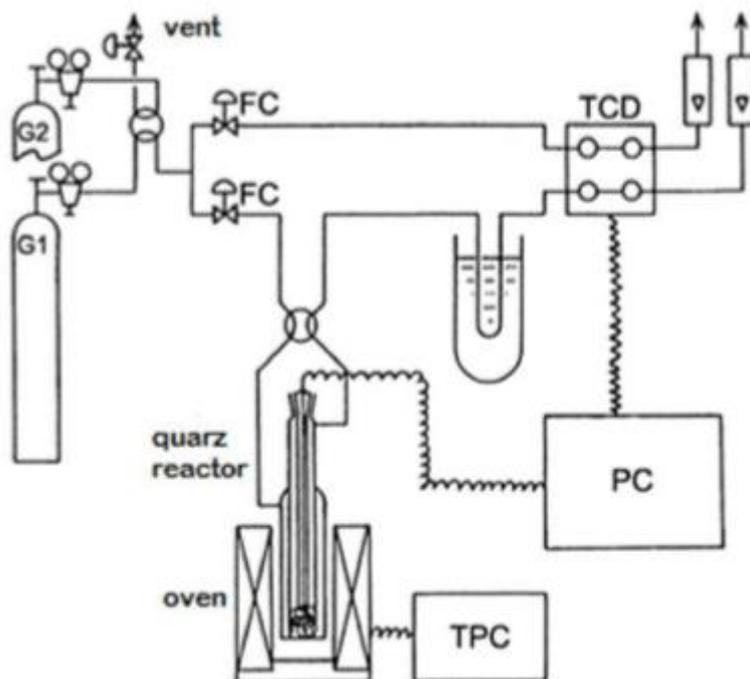


Figura 3.3 Schema rappresentativo dello strumento utilizzato per le analisi in programmata di temperatura.

Il campione è stato pesato (circa 0,15 g) e posto all'interno del reattore di quarzo, dopodiché si sono eseguite due differenti procedure a seconda del tipo di campione:

- Campione HT (non calcinato): pretrattamento, ossidazione e riduzione (ed eventuali altre O/R);
- Campione calcinato: pretrattamento, riduzione e ossidazione (ed eventuali altre R/O);

I vari step delle procedure sono:

- *Pretrattamento*, dove il campione viene pretrattato sotto flusso di He (30 ml/min) da temperatura ambiente fino a 500°C a 10°C/min. La temperatura viene mantenuta a 500°C per un'ora.
- *Riduzione*, dopo aver raffreddato il campione fino ad una temperatura di 35°C si effettua una riduzione con un flusso di H₂/Ar al 5% (v/v) (30 ml/min) riscaldando 10°C fino a 900°C e mantenendo questa temperatura per un'ora.
- *Ossidazione*, dopo aver raffreddato il campione fino ad una temperatura di 35°C si effettua un'ossidazione con un flusso di O₂/Ar al 5% (v/v) (30 ml/min) riscaldando 10°C fino a 900°C e mantenendo questa temperatura per un'ora.

3.5.3 Area superficiale BET

L'area superficiale delle polveri è stata misurata tramite adsorbimento fisico di N₂ ad una temperatura di -196°C con uno strumento *Carlo Erba Sopty 1750* che utilizza il metodo di Braunauer-Emmer-Teller (BET).

Durante le analisi il campione (circa 0,2 g) è stato prima pretrattato tramite un degasaggio a 150°C sottovuoto per eliminare eventuali impurezze presenti e acqua adsorbita, poi immerso in un bagno di azoto liquido ed è stata effettuata la misura. Lo strumento fornisce un valore dell'area superficiale che deve essere normalizzato per la massa del campione analizzato, si ottiene a quel punto l'area superficiale specifica S_{BET} (m²/g).

3.5.4 Microscopia elettronica a trasmissione (TEM)

Le analisi al microscopio elettronico a trasmissione sono state eseguite utilizzando un microscopio *FEI Tecnai F-20 (S)TEM* operante a 200 keV dotato di una sonda EDX.

L'esperimento è basato sull'interazione del campione con un fascio di elettroni e permette di ottenere informazioni riguardo alla composizione, alla cristallinità, alla tipologia delle fasi, alle dimensioni particellari e molto altro.

Durante l'analisi viene prodotto un fascio di elettroni per effetto termoionico e accelerato tramite un potenziale esterno in alto vuoto, viene quindi focalizzato sul campione grazie a delle lenti magnetiche opportunamente orientate. Il fascio una volta raggiunto il

campione viene in parte diffratto e in parte trasmesso, questi due fasci giungono infine ad uno schermo fluorescente dove è possibile osservare una proiezione bidimensionale fortemente ingrandita del campione.

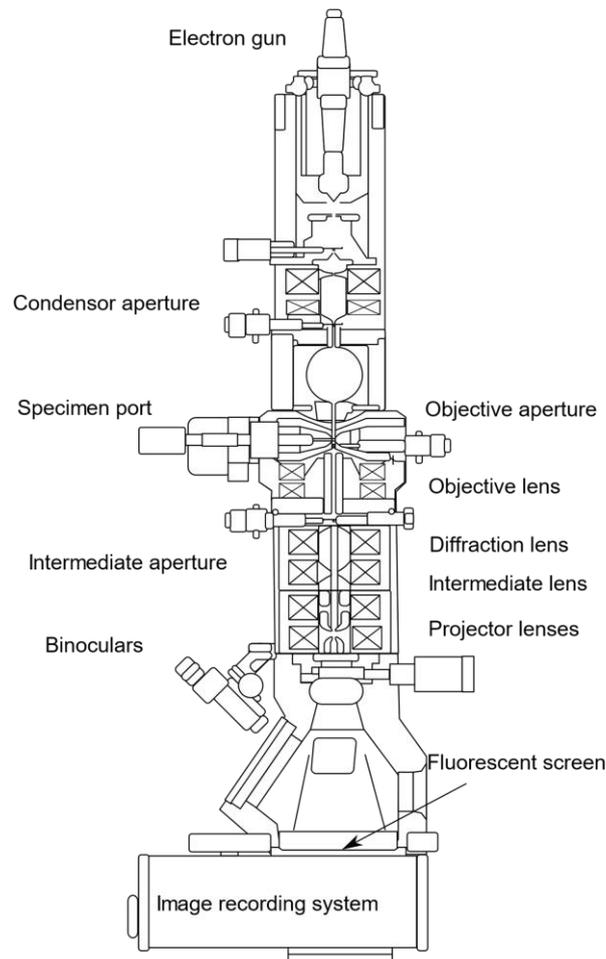


Figura 3.4 Schema di un microscopio elettronico a trasmissione.

3.6 Test catalitici

3.6.1 Impianto di laboratorio

Le prove catalitiche sono state svolte all'interno di un impianto pilota, rappresentato in figura 3.5, composto di 4 sezioni principali: alimentazione, reazione, separazione ed analisi.

La *zona di alimentazione* ha compreso 4 linee di gas (N_2 , H_2 , CH_4 e CO_2) ed un generatore di vapore. La linea di H_2 è stata utilizzata unicamente durante la fase di riduzione per l'attivazione del catalizzatore, la linea di N_2 oltre alla fase di riduzione è stata utilizzata in fase di riscaldamento e di raffreddamento del reattore, o quando lo si è portato in pressione. Le linee di CH_4 e di CO_2 sono state utilizzate durante le prove catalitiche del processo di CRM.

I flussi delle linee gas sono stati controllati da *mass flow controller* (MFC) della *Brooks Instrument* calibrati tramite un flussimetro a bolle. Il flusso di vapore è stato regolato da una

pompa per HPLC della *Jasco* che ha mandato acqua deionizzata ad un evaporatore che generava il vapore a 250°C prima di essere miscelata con gli altri gas ed introdotta quindi nel reattore.

Per misurare e/o analizzare il flusso in entrata al reattore era presente una linea di bypass prima dell'ingresso del reattore, la quale ha consentito un'analisi del gas alimentato evitando però il contatto con il catalizzatore.

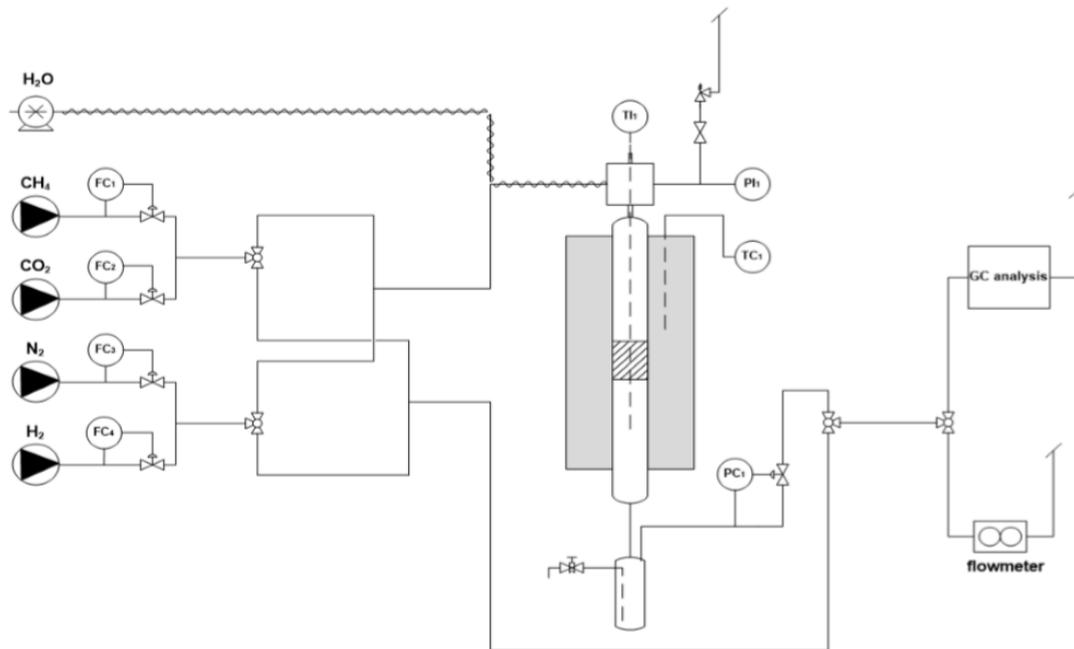


Figura 3.5 Schema dell'impianto pilota di laboratorio.

La *zona di reazione* è stata costituita da un reattore tubolare a letto fisso, con un diametro interno di 8 mm realizzato in *INCOLOY 800 HT*, lega composta da Cr al 19/23 % (p/p), Ni al 30/35 % (p/p) e Fe superiore al 39,5 % (p/p), con un tenore di C dello 0,06/0,10 % (p/p); materiale utilizzato perché inerte alla presenza del CO nell'ambiente di reazione alle temperature utilizzate. Nel reattore è stato collocato il catalizzatore ($V_{\text{cat}} = 1,5 \text{ ml}$, $W_{\text{cat}} \cong 1 \text{ g}$) tra due strati di materiale solido inerte composto di graniglia di quarzo (particelle di circa 20 mesh), questo serviva a riempire il volume morto e a limitare reazioni omogenee indesiderate. Il catalizzatore è stato posto nella zona isoterma del reattore identificata tramite una prova in bianco (paragrafo 3.4.3).

Il riscaldamento è stato effettuato con un forno elettrico cilindrico al cui interno è stato posto verticalmente il reattore, per controllare la temperatura della zona di reazione è stata adoperata una termocoppia *cromel/alumel* ($d = 0,8 \text{ mm}$), che poteva scorrere all'interno di un porta-termocoppia situato verticalmente al centro del reattore.

La pressione è stata misurata tramite un indicatore di pressione (PI) in testa al reattore e regolata con un controllore di pressione (PC) ed una valvola di sicurezza settata in modo tale da intervenire automaticamente in caso di sovrappressione, in coda al reattore.

La *zona di separazione*, presente all'uscita dal reattore è stata costituita da un condensatore mantenuto ad 1°C così da condensare e rimuovere il vapore non reagito presente nel flusso uscente, il gas secco è stato poi inviato al sistema di analisi passando per una trappola riempita con un agente essicante (drierite, CaSO₄, in granuli da 8 mesh impregnati con Sali di Co) per rimuovere eventuali residui d'acqua rimasti nel gas.

Una valvola a tre vie, infine, ha diretto il flusso uscente verso il flussimetro a bolle per misurarne la portata oppure verso la *sezione di analisi*, tramite una valvola a spillo che ne regolava il flusso finale.

3.6.2 Analisi qualitative e quantitative

I gas inviati alla sezione di analisi sono stati introdotti in un gascromatografo online *Agilent Technology 7890 A GC*, dotato di due colonne capillari [1. *CarboPLOT P7* (gas carrier: H₂, 27,5 m/ 750 µm/ 25 µm); 2. *HP-Molesieve* (gas carrier: N₂, 30 m/ 530 µm/ 50 µm)] e di due detector a conducibilità termica (TCD).

3.6.3 Attivazione del catalizzatore

Prima di caricare il catalizzatore è stato misurato il profilo termico del reattore, tramite una prova in bianco realizzata introducendo N₂ nelle condizioni di reazione (900°C a 5 bar) e misurando la temperatura interna facendo scorrere la termocoppia nel suo alloggiamento per l'intera lunghezza del reattore con intervalli di 0,5 cm.

Dal profilo termico si è potuta identificare la zona isoterma del forno, dove è stato caricato il catalizzatore, posto tra due strati di solido inerte. L'attivazione del catalizzatore è stata effettuata per riduzione secondo la seguente procedura:

- Si è rimossa l'aria presente nel reattore tramite un flusso di N₂ a temperatura ambiente per 30 minuti, si è poi portata la pressione fino ad un valore di 5 bar e si è infine riscaldato fino a 300°C con un gradiente di 10°C/min;
- Stabilizzata la temperatura è stato introdotto anche un flusso di H₂ per alimentare complessivamente a 200 ml/min una miscela H₂/N₂ al 10% (v/v) per 30 min;
- Mantenendo costante il flusso, si è infine applicata una rampa di temperatura da 300°C fino a 900°C con una velocità di riscaldamento di 5°C/min, la temperatura finale è stata poi mantenuta per 1 h;

- Al termine è stato interrotto il flusso di H₂ e si è raffreddato il reattore sotto flusso di solo N₂.

3.6.4 Attività catalitica

I catalizzatori a base di Ni testati per la reazione di CRM sono stati valutati tramite prove catalitiche in diverse condizioni di temperatura e rapporto vapore/metano (S/CH₄) riportate in tabella 3.4. Per le prove è stata seguita la procedura:

- 1) Il reattore è stato scaldato fino alla temperatura operativa sotto flusso di N₂, dopodiché la pressione è stata portata ad un valore di 5 bar;
- 2) Il flusso di N₂ è stato interrotto e al reattore è stata quindi alimentata una miscela equimolare di CH₄ e CO₂ e un flusso di vapore tale da rispettare il rapporto S/CH₄ e mantenere costante il valore della velocità spaziale WHSV (e anche del tempo di contatto, τ_c , di conseguenza).
- 3) Le condizioni sono state mantenute per 2 ore, analizzando i gas in uscita dal reattore a 45, 75 e 105 min dall'inizio della prova;
- 4) Una volta terminata la prova, è stato interrotto il flusso dei gas reagenti e ripristinato quello di N₂, portando il sistema alla temperatura scelta per la prova successiva;

Si è ripetuto dal punto 2 al punto 4 per ogni prova della serie, e per ultima è stata svolta una prova a 900°C, con rapporto S/CH₄ = 2 per determinare e valutare l'eventuale disattivazione del catalizzatore tramite un confronto con la prima prova catalitica.

Grazie alle prove a diverse temperature e in diverse condizioni di reforming combinato è possibile valutare l'effetto dei parametri e del vapore nelle diverse quantità sulle proprietà catalitiche e sulla composizione dei gas in uscita.

Prova	Pressione (bar)	Temperatura (°C)	S/CH ₄ (mol/mol)	WHSV (ml h ⁻¹ g _{cat.} ⁻¹)
1	5	900	2,00	50'000
2	5	900	1,00	50'000
3	5	900	0,50	50'000
4	5	800	2,00	50'000
5	5	800	1,00	50'000
6	5	800	0,50	50'000
7	5	700	2,00	50'000
Disattivazione	5	900	2,00	50'000

Tabella 3.4 Condizioni di reazione per le prove catalitiche.

3.6.5 Elaborazione dati sperimentali

Dall'analisi cromatografica dei gas in uscita, che fornisce la composizione del gas secco, insieme ai valori di flusso entrante e uscente dal reattore, è possibile ricavarsi alcuni parametri, quali la conversione dei reagenti (χ_i), il rapporto molare H₂/CO e il bilancio di materia rispetto al carbonio (C_{OUT/IN}), utilizzando le espressioni di seguito:

Conversione dei reagenti

$$\chi_i = \frac{[i]^{IN} - [i]^{OUT}}{[i]^{IN}} \cdot 100 = \left(1 - \frac{\dot{F}_{DG}^{OUT} \cdot y_i^{OUT}}{\dot{F}_{DG}^{IN} \cdot y_i^{IN}}\right) \cdot 100 \quad (3.3)$$

Con $I = \text{CH}_4, \text{CO}_2, \text{CO}$.

Rapporto molare H₂/CO

$$\frac{H_2}{CO} = \frac{y_{H_2}^{OUT}}{y_{CO}^{OUT}} \quad (3.4)$$

Bilancio di materia al carbonio

$$\begin{aligned} C_{\frac{OUT}{IN}} &= \left(\frac{[CH_4]^{OUT} + [CO_2]^{OUT} + [CO]^{OUT}}{[CH_4]^{IN} + [CO_2]^{IN} + [CO]^{IN}} \right) \cdot 100 = \\ &= \left(\frac{\dot{F}_{DG}^{OUT}}{\dot{F}_{DG}^{IN}} \cdot \frac{[y_{CH_4}^{OUT} + y_{CO_2}^{OUT} + y_{CO}^{OUT}]}{[y_{CH_4}^{IN} + y_{CO_2}^{IN} + y_{CO}^{IN}]} \right) \cdot 100 \end{aligned} \quad (3.5)$$

Leggenda:

$y_{CH_4}^{IN}$ = Frazione molare di CH₄ in entrata

$y_{CH_4}^{OUT}$ = Frazione molare di CH₄ in uscita

$y_{CO_2}^{IN}$ = Frazione molare di CO₂ in entrata

$y_{CO_2}^{OUT}$ = Frazione molare di CO₂ in uscita

y_{CO}^{IN} = Frazione molare di CO in entrata

y_{CO}^{OUT} = Frazione molare di CO in uscita

$y_{H_2}^{IN}$ = Frazione molare di H₂ in entrata

$y_{H_2}^{OUT}$ = Frazione molare di H₂ in uscita

\dot{F}_{DG}^{IN} = Flusso di gas secco in entrata

\dot{F}_{DG}^{OUT} = Flusso di gas secco in uscita

3.7 Valutazione energetica ed ambientale del processo di combined reforming

3.7.1 Simulazione del processo su scala industriale

La modellazione dell'impianto di CRM su scala industriale è stata realizzata utilizzando il software Aspen Hysys® (versione 7.3). In questa simulazione è stata adoperata l'equazione di stato per i gas reali di Peng-Robinson (P-R) (equazione 3.6).

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a \cdot \alpha}{V_m^2 + 2bV_m - b^2} \quad (3.6)$$

dove:

p è la pressione assoluta;

V_m è il volume molare;

a e b sono dei coefficienti che tengono conto delle proprietà critiche dei gas;

α è un parametro che ingloba il fattore acentrico delle specie;

R è la costante universale dei gas;

T è la temperatura assoluta.

Questa equazione consente di calcolare le proprietà dei fluidi coinvolti nei processi del gas naturale, pertanto è adatta per essere utilizzata nella modellazione dei processi di reforming del CB [10].

	Oxygen	Nitrogen	Methane	CO	CO2	Hydrogen	H2O
Oxygen	---	-0,01200	0,00000	0,00000	0,09750	0,00000	0,00000
Nitrogen	-0,01200	---	0,03600	0,01150	-0,02000	-0,03600	-0,69648
Methane	0,00000	0,03600	---	0,02100	0,10000	0,20200	0,50000
CO	0,00000	0,01150	0,02100	---	-0,03140	0,02530	-0,38960
CO2	0,09750	-0,02000	0,10000	-0,03140	---	0,12020	-0,12155
Hydrogen	0,00000	-0,03600	0,20200	0,02530	0,12020	---	-0,29980
H2O	0,00000	-0,69648	0,50000	-0,38960	-0,12155	-0,29980	---

Figura 3.6 Schermata dei coefficienti di interazione binaria dell'equazione di stato P-R.

Per risolvere le equazioni sono stati utilizzati i coefficienti di interazione binaria (a e b) riportati in figura 3.6, considerando le reazioni di SR, DR e di combustione del CB, per la produzione del calore necessario alle reazioni di reforming. In figura 3.7 sono mostrati i coefficienti stechiometrici utilizzati per le reazioni coinvolte.

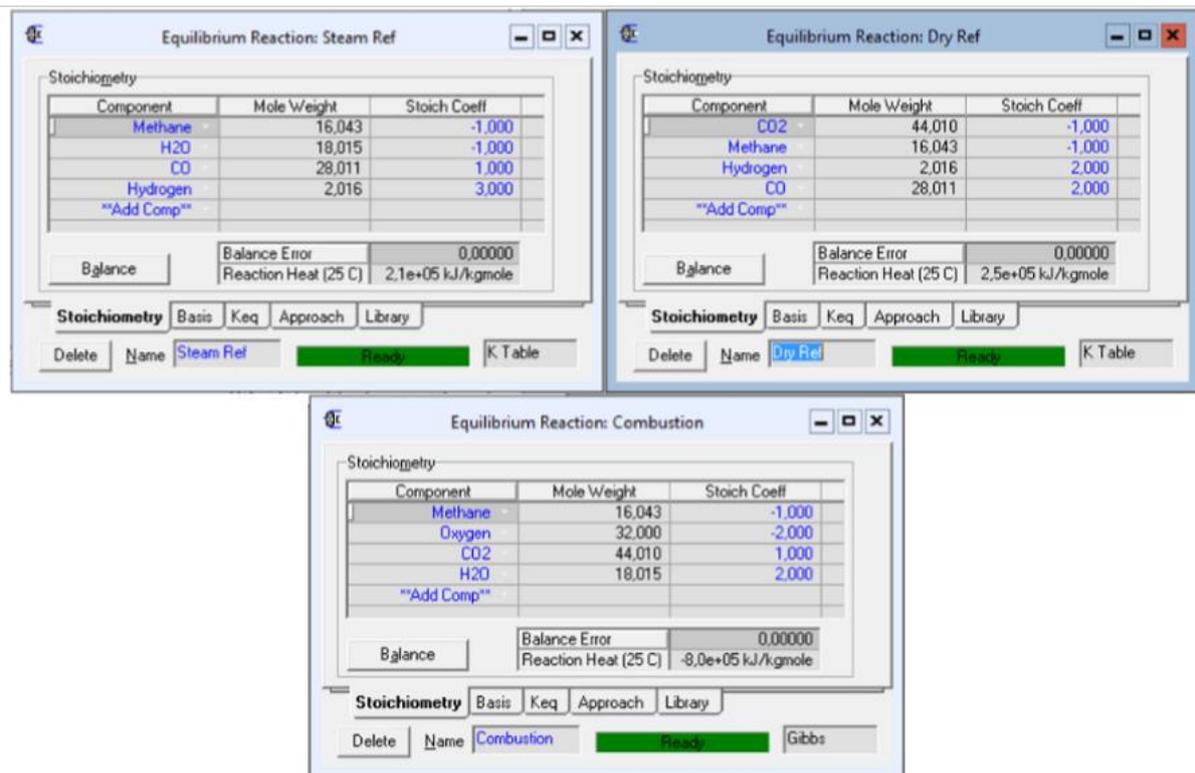
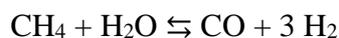


Figura 3.7 Coefficienti stechiometrici usati nelle reazioni di SR, DR e combustione.

Lo studio è stato realizzato considerando esclusivamente l'approccio termodinamico ed ipotizzando che il reattore operasse nelle condizioni di equilibrio. Per questo, sono stati calcolati i valori delle costanti di equilibrio per le reazioni di SR e DR nell'intervallo di temperatura da 0 a 1000 °C. I valori delle costanti di equilibrio sono stati calcolati basandosi sui dati sperimentali raccolti nell'impianto di laboratorio utilizzato in questo lavoro di tesi, facendo riferimento alle equazioni 3.7 e 3.8.



$$K_{eq} = \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2}^3}{p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (3.7)$$



$$K_{eq} = \frac{p_{\text{CO}}^2 \cdot p_{\text{H}_2}^2}{p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{CO}_2}} \quad (3.8)$$

Per la reazione di combustione del CB, si è invece fatto riferimento ad un classico modello ad energia libera di Gibbs, poiché si tratta di una reazione irreversibile.

Dato che il software necessitava di un diagramma di flusso di partenza per effettuare il calcolo iterativo, è stato ipotizzato uno schema semplificato (Fig. 3.8).

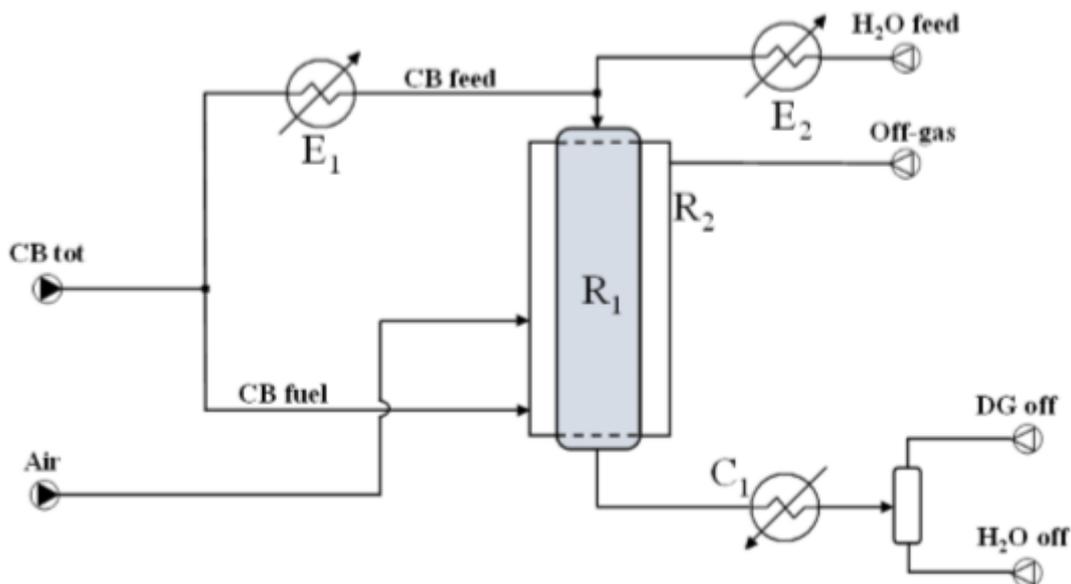


Figura 3.8 Diagramma di flusso semplificato per il processo di combined reforming.

Nel processo di combined reforming simulato su scala industriale (Fig. 3.8) si è assunto di suddividere la corrente di CB entrante, per utilizzarne una parte per produrre energia mediante combustione. Si può infatti notare osservando il diagramma di flusso la presenza di un punto partitore, che suddivide il flusso di CB, mandandone una parte (CB fuel) all'interno del reattore R₂, nel quale viene alimentata anche l'aria per la combustione del metano contenuto nel biogas. L'altra parte del CB in ingresso (CB feed) viene inviata al reattore principale (R₁), dopo essere stata preriscaldata passando attraverso lo scambiatore E₁.

All'interno del reattore R₁, oltre al CB è alimentato il vapore ottenuto facendo passare acqua (H₂O feed) in un evaporatore (E₂). Il gas in uscita dal reattore R₁, costituito da CO, H₂ e parte dei reagenti eventualmente non convertiti, viene fatto passare attraverso un condensatore (C₁) mediante il quale è rimossa l'acqua, ottenendo il gas secco (DG) inviato agli ulteriori impianti di trasformazione.

Inserite tutte le informazioni, il software procedeva all'interpolazione dei dati relativi alle reazioni coinvolte, effettuando un calcolo iterativo fino a convergenza.

3.8 Ciclo di vita del processo

Diverse metodologie per lo studio e la valutazione degli impatti ambientali associati ad un processo e/o prodotto sono state sviluppate negli anni. Attualmente lo strumento principale è il metodo di "Life Cycle Assessment" (valutazione del ciclo di vita o LCA). Il riferimento normativo internazionale per l'esecuzione degli studi di LCA è rappresentato dalle norme ISO della serie 14040, nello specifico:

- UNI EN ISO 1040:2006 – Gestione ambientale – Valutazione del ciclo di vita – Principi e quadro di riferimento;
- UNI EN ISO 1044:2006 – Gestione ambientale – Valutazione del ciclo di vita – Requisiti e linee guida.

La valutazione del ciclo di vita, secondo le norme, deve comprendere le seguenti fasi (Fig. 2.15):

- Definizione dell'obiettivo e del campo di applicazione dello studio;
- Analisi dell'inventario (LCI);
- Valutazione dell'impatto (LCIA);
- Interpretazione dei risultati.

Nella prima fase si stabiliscono le motivazioni per le quali viene condotta l'LCA, l'utilizzo che si vuol fare dei suoi risultati e il tipo di pubblico per il quale sono destinati. Nel definire il campo di applicazione dello studio devono essere descritti e tenuti in considerazione alcuni elementi, come le funzioni del sistema prodotto (o dei sistemi prodotto nel caso di studi comparativi), l'unità funzionale, il sistema di prodotto oggetto dello studio, i confini del sistema, i tipi di impatto, le metodologie di valutazione dell'impatto e la susseguente interpretazione da utilizzare, i requisiti di qualità dei dati iniziali, ecc.

La seconda fase è l'analisi dell'inventario dell'LCA (Life Cycle Inventory o LCI), che comprende la raccolta dei dati ed i procedimenti di calcolo che consentono di quantificare i tipi di interazione che il sistema ha con l'ambiente. Queste interazioni possono riguardare l'utilizzo di risorse (come nel caso in questione) e i rilasci nell'aria, nell'acqua e nel terreno associati al sistema-prodotto [11]. Tuttavia, quando si sviluppa una LCA è possibile individuare nel sistema eventuali co-prodotti generati all'interno del ciclo di vita del processo/prodotto oggetto di studio. La norma UNI EN ISO 14044 prevede che gli elementi in ingresso e in uscita debbano essere allocati ai diversi prodotti in base a procedure chiaramente definite.

Alla fase di inventario segue quella di valutazione dell'impatto dell'LCA, nella quale sono analizzate le modificazioni ambientali generate dal sistema sottoposto allo studio. Questa fase ha lo scopo di valutare i potenziali impatti ambientali provocati dai processi, prodotti o attività, impiegando le informazioni raccolte in sede di inventario. Ad ogni impatto ambientale può essere associato uno o più effetti ambientali e all'esecutore dello studio compete la scelta del livello di dettaglio e degli impatti da valutare, in coerenza con gli obiettivi e il campo di applicazione definiti nella prima fase dello studio. Gli effetti ambientali, d'altra parte, possono essere suddivisi a seconda del livello di azione: globale, regionale o locale [12].

Durante l'ultima fase dell'LCA, l'interpretazione, i risultati delle fasi precedenti vengono sintetizzati, analizzati, controllati e discussi in accordo con l'obiettivo dello studio, per giungere a conclusioni e indicazioni che consentano di migliorare le prestazioni ambientali del sistema-prodotto analizzato. Questa fase ha, quindi, lo scopo di presentare, in maniera quanto più possibile chiara e completa, i risultati delle precedenti fasi, a supporto del processo decisionale di elaborazione e programmazione degli interventi migliorativi. La norma suggerisce, infine, che i risultati della valutazione siano raccolti in una relazione e comunicati in modo completo e preciso al pubblico interessato.



Figura 3.9 Fasi di una LCA secondo la norma UNI EN ISO 14040.

Esistono numerose banche di dati per l'analisi LCA, elaborati in tutto il mondo, con caratteristiche ed orientamento spesso specifici per settori di interesse particolarmente importanti nei paesi che li hanno sviluppati. Poiché in Italia non è ancora stato realizzato un inventario completo, è necessario utilizzare banche dati estere, provvedendo opportunamente a consultarne il più possibile ed eseguire gli adattamenti necessari. Allo scopo esistono diversi software programmati per consentire il recupero dei dati necessari per lo studio. Ad esempio, il software SimaPro® si interfaccia con parecchie banche dati europee, per ottenere il maggior numero di dati e la possibilità di scegliere il processo o il materiale più vicino a quello che si vuole prendere in esame; questo strumento offre inoltre la possibilità di effettuare le valutazioni di impatto ambientale utilizzando diverse metodologie; i principali metodi di valutazione utilizzabili sono, ad esempio, ReCiPe ed Eco-indicator 99.

3.9 Bibliografia

- [1]. Cavani, F., Trifirò, F., Vaccari, A., Catal. Today, **11** (1991), 173 – 301;
- [2]. Vallezi, A., Lino, P., Assaf, E. M., Assaf, J.M., Catal. Today, **289** (2017), 78 – 88;
- [3]. González J. J., Da Costa-Serra J. F., Chica A., Int. J. Hydr. Ener., (2020), <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.02.042>;
- [4]. Salomao R., Milena L. M., Wakamatsu M. H., Pandolfelli V. C., Ceram. Intern., **37** (2011), 3063–3070;
- [5]. Trifirò F., Vaccari A., Comprehensive Supramolecular Chemistry (Atwood J. L., Davies J. E. D., MacNicol D. D., Vögtle F., Eds.), Pergamon, Oxford (UK), 1996, Vol. 7, cap. 8;
- [6]. Takehira, K., J. Nat. Gas Chem., **18** (2009), 237–259;
- [7]. Schiaroli, N., Ph.D. Thesis, University of Bologna (2019);
- [8]. Sanfilippo D., Catal. Today, **34** (1997), 259–260;
- [9]. [https://www.chemistryviews.org/details/ezone/2064331/100th Anniversary_of_the_Discovery_of_X-ray_Diffraction.html](https://www.chemistryviews.org/details/ezone/2064331/100th_Anniversary_of_the_Discovery_of_X-ray_Diffraction.html);
- [10]. Peng D. Y., Robinson D. B., Ind. Eng. Chem. Fundamen., **15** (1976), 59 – 64;
- [11]. Frankl P., Rubik F., Life Cycle Assessment in Industry and Business, Springer, Cham (CH), 2000;
- [12]. Baldo G. L., Rollino S., Stimmeder G., Fieschi M., Int. J. Life Cycle Ass., **7** (2002), 269 – 275.

4 Risultati e discussione

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è stato lo sviluppo di catalizzatori a base di Ni per il processo di combined reforming (CR) del clean biogas (CB). Sulla base del lavoro realizzato, per una più semplice lettura il capitolo è stato suddiviso in tre sezioni:

- Catalizzatori preparati per co-precipitazione;
- Catalizzatori Ni-Rh preparati per impregnazione, utilizzando diversi tipi di precursore;
- Scalabilità e impatto ambientale del processo di combined reforming.

4.1 Catalizzatori preparati per co-precipitazione

Nel lavoro di tesi precedente [1] erano stati valutati alcuni catalizzatori sintetizzati per co-precipitazione, a base di Ni/Mg/Al e contenenti come promotore piccole quantità di Rh o Cu. Prima di valutare il ruolo del metodo di preparazione, i contenuti di Cu o Rh sono stati ottimizzati, approfondendo le correlazioni fra concentrazione e proprietà del catalizzatore e sua attività.

4.1.1 Catalizzatore 10NiMgAl4_Rh01

Il Rh è il promotore che mostra i migliori risultati; la sua presenza anche in piccole percentuali (0,03 % p/p), favorisce notevolmente la conversione del CB. Formando una lega con il Ni, il Rh ne aumenta le prestazioni fino ad una percentuale pari allo 0,5 % p/p, soglia oltre la quale l'effetto promotore rimane invariato [1]. Per ottimizzare l'uso di questo costoso metallo, è stato quindi preparato un catalizzatore con un contenuto di Rh intermedio rispetto a quelli già investigati (0,1% p/p), mantenendo invariato il contenuto di Ni (10% p/p).

La Tabella 4.1 non mostra per i campioni calcinati significative differenze nei valori dell'area superficiale BET in funzione del contenuto di Rh, in accordo con i modesti valori presenti.

Campione	10NiMgAl4_Rh003	10NiMgAl4_Rh01	10NiMgAl4_Rh05
area BET (m ² /g)	91	89	95

Tabella 4.1 Area superficiale specifica BET per i catalizzatori a base di Ni e Rh preparati per co-precipitazione, dopo calcinazione a 900°C.

Per valutare l'influenza della quantità di Rh sulla riducibilità degli ioni Ni²⁺ è stata eseguita un'analisi in programmata di temperatura, costituita da due cicli di riduzione intervallati da uno di ossidazione (TPR/O/R). Il profilo della prima riduzione (Fig. 4.1) presenta

due picchi: il primo, a 455 °C, attribuibile alla riduzione del Rh₂O₃, ed il secondo più intenso a 900 °C assegnabile alla riduzione Ni²⁺ → Ni⁰. Nel profilo relativo al secondo ciclo di riduzione, si osserva il picco di riduzione degli ioni Ni²⁺ pressoché invariato, evidenziando la notevole stabilità delle particelle prodotte, mentre non si osserva quello di riduzione dell’Rh₂O₃ indicando una difficile riossidazione del metallo nobile, che richiede elevate temperature e tempi prolungati.

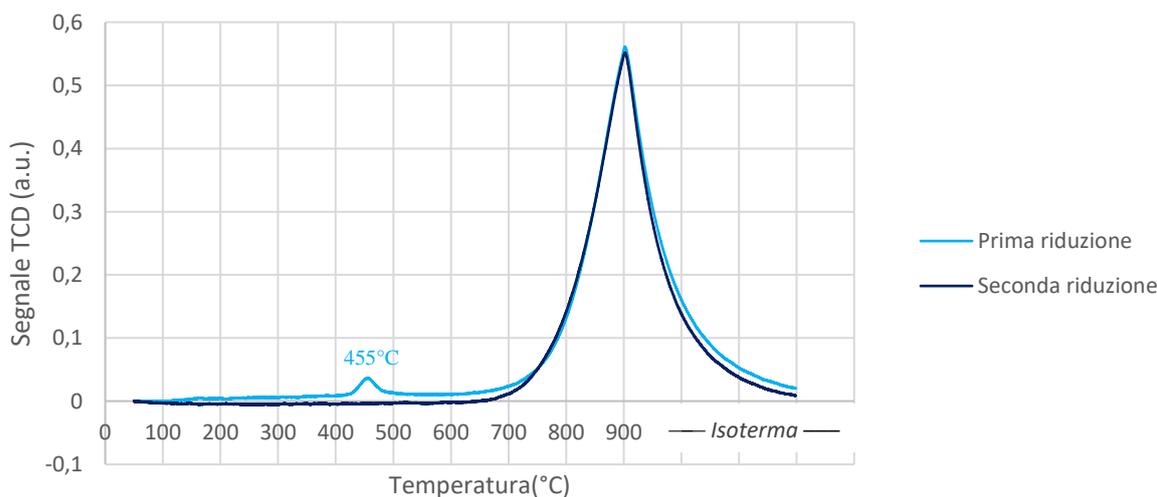


Figura 4.1 profili H₂-TPR per la prima e la seconda riduzione del campione 10NiMgAl₄_Rh01

Confrontando il profilo H₂-TPR della prima riduzione del campione 10NiMgAl₄_Rh01 con quelli dei precedenti campioni Rh003, Rh05 e 10NiMgAl₄ (senza Rh) è possibile notare come sia l’intensità che la temperatura del picco di riduzione degli ioni Ni²⁺ siano simili per i campioni contenenti Rh. È possibile però osservare come all’aumentare del contenuto di Rh la riduzione degli ioni Ni²⁺ inizi a temperature sempre minori (innalzamento della linea di base). Invece, il picco relativo alla riduzione del Rh₂O₃ è assente per il campione 10NiMgAl₄_Rh003, in accordo con la a quantità minima di Rh presente, mentre è osservabile a circa 370 °C per il catalizzatore 10NiMgAl₄_Rh05, dove la sua forma allargata è probabilmente dovuta ad una maggiore dispersione delle particelle sulla superficie del catalizzatore.

Anche il profilo del campione senza Rh mostra il picco di riduzione a 900 °C, che ha però un’intensità inferiore, perché in realtà la riduzione degli ioni Ni²⁺ prosegue oltre la temperatura massima rilevabile a causa della forte interazione con il MgO e/o Al₂O₃ durante la calcinazione, con formazione di una soluzione solida NiO-MgO caratterizzata da un’elevata stabilità [2-4]. Quindi solo una parte degli ioni Ni²⁺ si riduce e la curva non mostra l’azzeramento del segnale TCD al termine dell’esperimento.

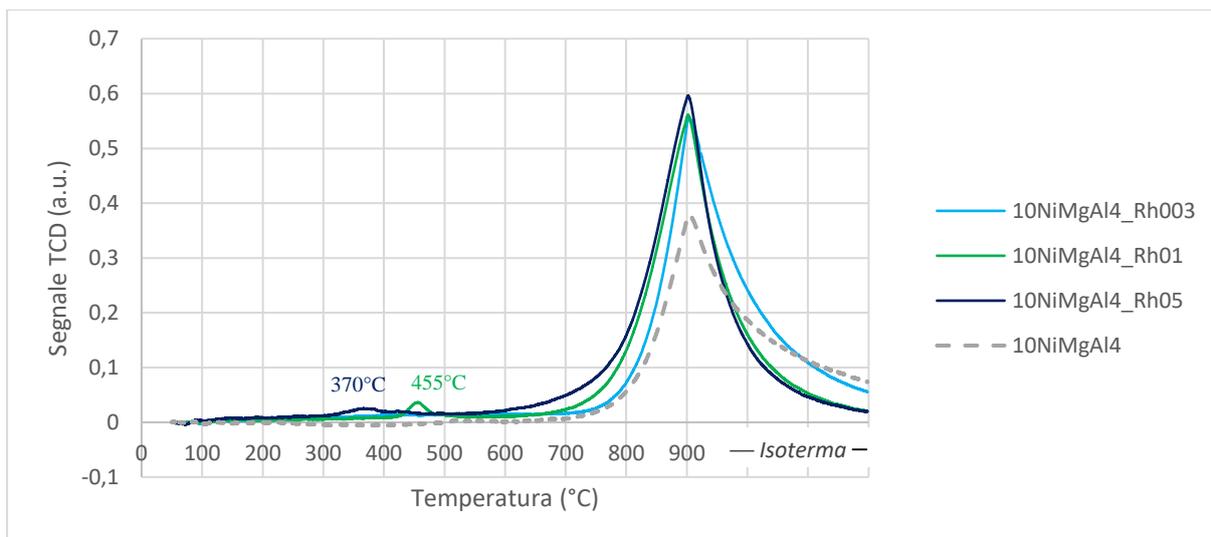


Figura 4.2 profili H₂-TPR per la prima riduzione dei catalizzatori a base di Ni e Rh.

Il campione 10NiMgAl₄_Rh01 mostra quindi una riducibilità degli ioni Ni²⁺ intermedia tra quella dei catalizzatori 10NiMgAl₄_Rh003 e 10NiMgAl₄_Rh05, proporzionale al contenuto di Rh, che favorisce attraverso un meccanismo di *spillover* dell'H₂ una maggiore riduzione degli ioni Ni²⁺, favorita dalla formazione di una lega Ni-Rh superficiale [5].

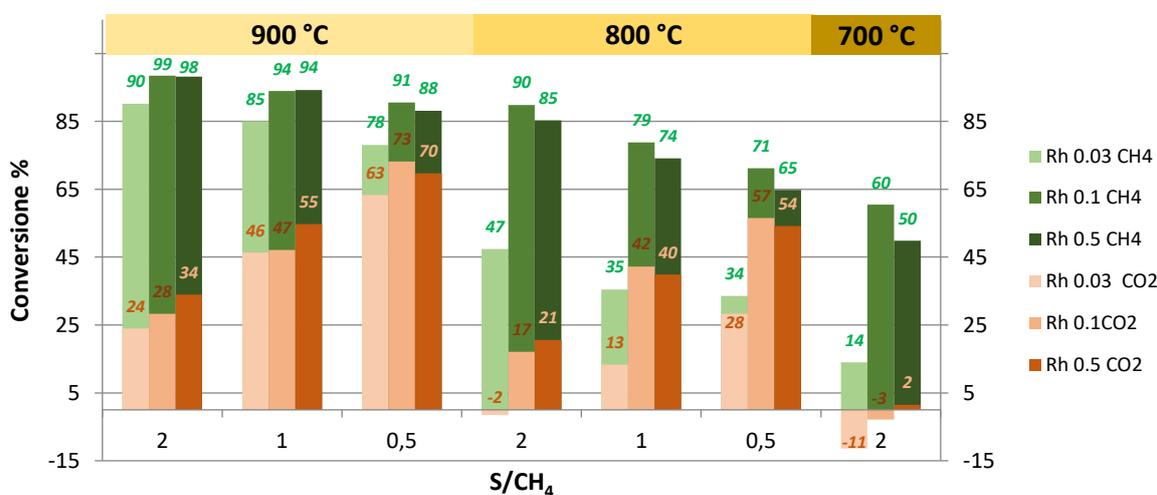


Figura 4.3 Conversione di CH₄ e CO₂ in funzione delle condizioni di reazione per i catalizzatori promossi con diverse percentuali di Rh.

Le prove catalitiche (Fig. 4.3) mostrano una maggiore attività per il catalizzatore con il contenuto intermedio di Rh (0,1 % p/p), con valori più elevati di conversione del CH₄ e della CO₂ e un andamento dell'attività leggermente discendente all'aumentare della concentrazione di promotore (Fig. 4.4), attribuibile alla formazione di una lega bimetallica superficiale, le cui prestazioni sono esaltate dalle sinergie tra i metalli presenti in determinate proporzioni.

La conversione della CO₂ aumenta con la diminuzione del rapporto S/CH₄, cioè al diminuire del quantitativo di vapore introdotto, raggiungendo un valore pari al 73 % a 900 °C per S/CH₄ = 0,5. Invece la conversione del CH₄ aumenta all'aumentare del rapporto S/CH₄, cioè nelle condizioni nelle quali la reazione di SR è favorita. Ad elevati rapporti S/CH₄, in particolare alle più basse temperature, la conversione della CO₂ diminuisce fino a raggiungere valori negativi a causa della reazione di water gas shift (WGS), che avviene in queste condizioni, specialmente per il catalizzatore con minor contenuto di Rh. La reazione di WGS è perciò promossa dal Ni e depressa dalla presenza del Rh, visto che la conversione della CO₂ aumenta gradualmente in queste condizioni con il contenuto di Rh.

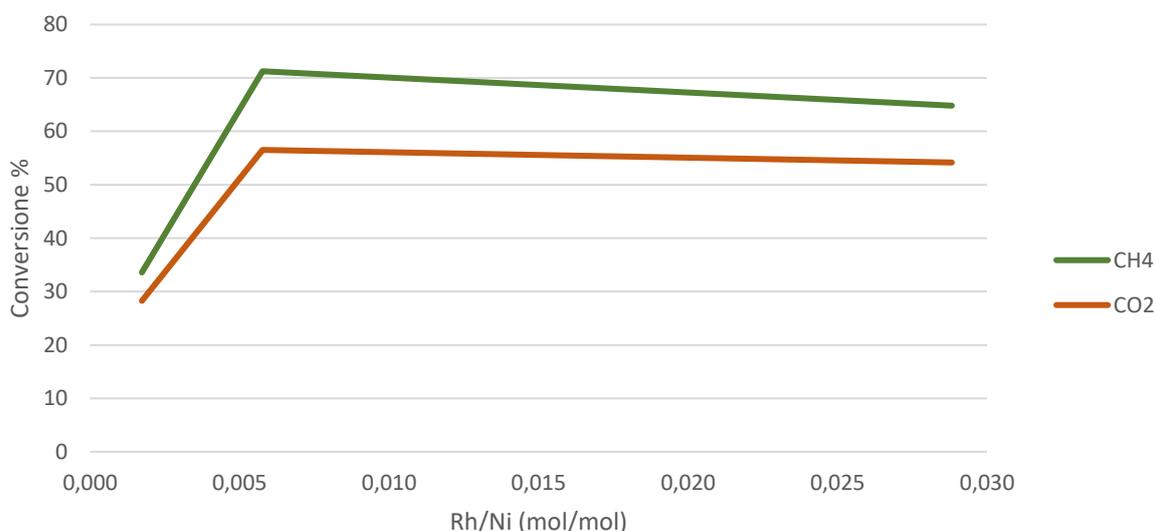


Figura 4.4 Andamento della conversione di CH₄ e CO₂ in funzione del rapporto molare Rh/Ni per la prova a 800 °C e con S/CH₄ = 0,5.

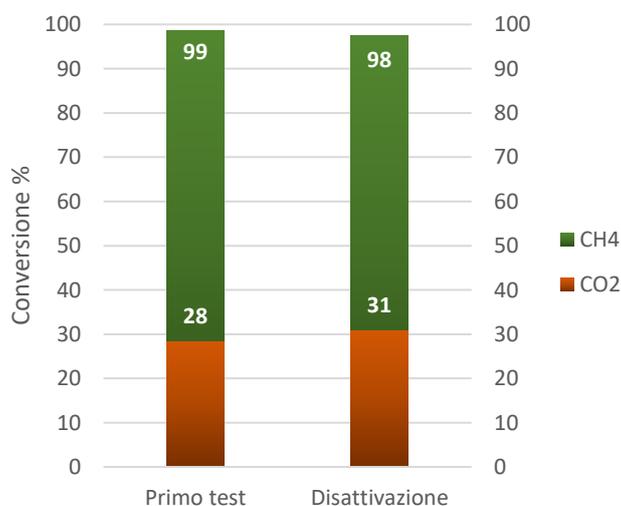


Figura 4.5 Conversione di CH₄ e CO₂ per il primo test e la prova di disattivazione per il catalizzatore 10NiMgAl4_Rh01.

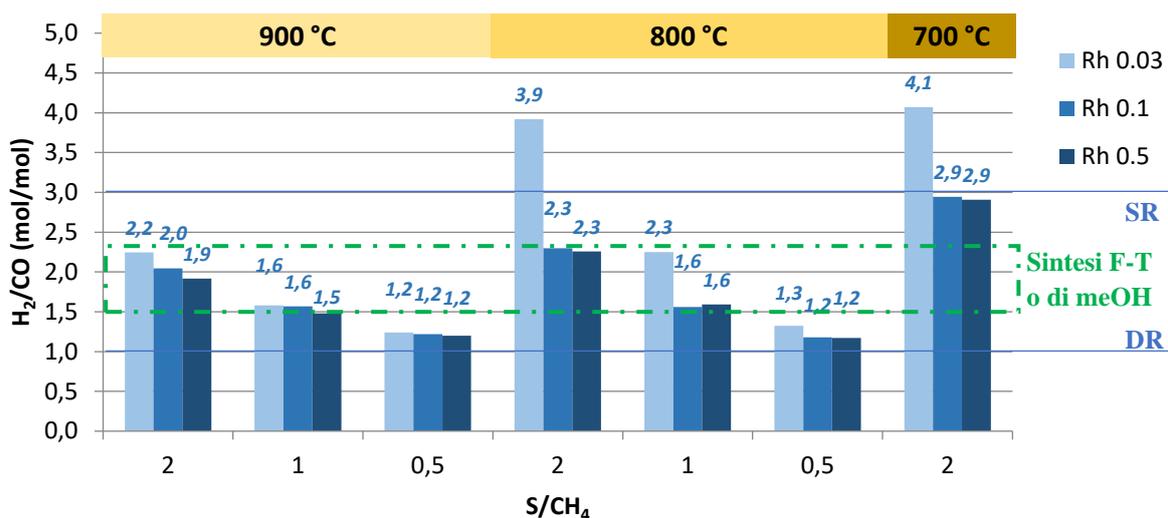


Figura 4.6 Rapporto H₂/CO in funzione delle condizioni di reazione per i catalizzatori promossi con Rh

Per valutare la disattivazione del catalizzatore in seguito alle prove nelle condizioni più favorevoli alla formazione di coke (bassi rapporti S/CH₄) è stata eseguita un'ultima prova (denominata "disattivazione") nelle condizioni di reazione della prima prova catalitica (900 °C, S/CH₄ = 2). I risultati sono confrontati in figura 4.5, evidenziando la buona stabilità del catalizzatore, che mantiene l'attività iniziale.

I rapporti H₂/CO ottenuti nelle diverse prove catalitiche (Fig. 4.6) mostrano valori simili per i campioni Rh01 e Rh05, in accordo con le prestazioni catalitiche riportate in figura 4.3. Il campione Rh003 invece presenta alcune differenze, in particolare a 700 e 800 °C per un rapporto S/CH₄ = 2, dove l'eccesso di H₂ prodotto è imputabile alla reazione di WGS, in accordo con i valori negativi di conversione della CO₂.

4.1.2 Catalizzatore 10NiMgAl4_Cu1

Fra i promotori valutati nei precedenti lavori di tesi, il Cu era sicuramente quello più economico, sebbene le sue prestazioni fossero inferiori a quelle raggiunte con il Rh (paragrafo 2.7.2). Le migliori prestazioni si ottenevano per il catalizzatore promosso con lo 0,5 % (p/p) di Cu [1], mentre il catalizzatore 10NiMgAl4_Cu2 (10% Ni e 2% p/p Cu) era caratterizzato da una riducibilità degli ioni Ni²⁺ inferiore a quella del catalizzatore non promosso 10NiMgAl4, con un netto peggioramento delle prestazioni catalitiche. Il catalizzatore 10NiMgAl4_Cu05 (10% Ni e 0,5% p/p Cu) mostrava una riducibilità superiore rispetto ai sistemi sopra citati con una conseguente migliore attività. Per avere un dato di più ampia validità, è stato preparato un catalizzatore con un contenuto intermedio di Cu (1% p/p).

I diffrattogrammi del campione 10NiMgAl4_Cu1 dopo calcinazione (Fig. 4.6) mostrano la presenza di una fase tipo ossido misto, composto principalmente da MgO, ed una fase tipo spinello MgAl₂O₄. I picchi relativi alle fasi contenenti Ni e Cu sono sovrapposti a quelli delle suddette fasi rendendo impossibile l'identificazione delle fasi NiO, CuO, NiAl₂O₄ e CuAl₂O₄.

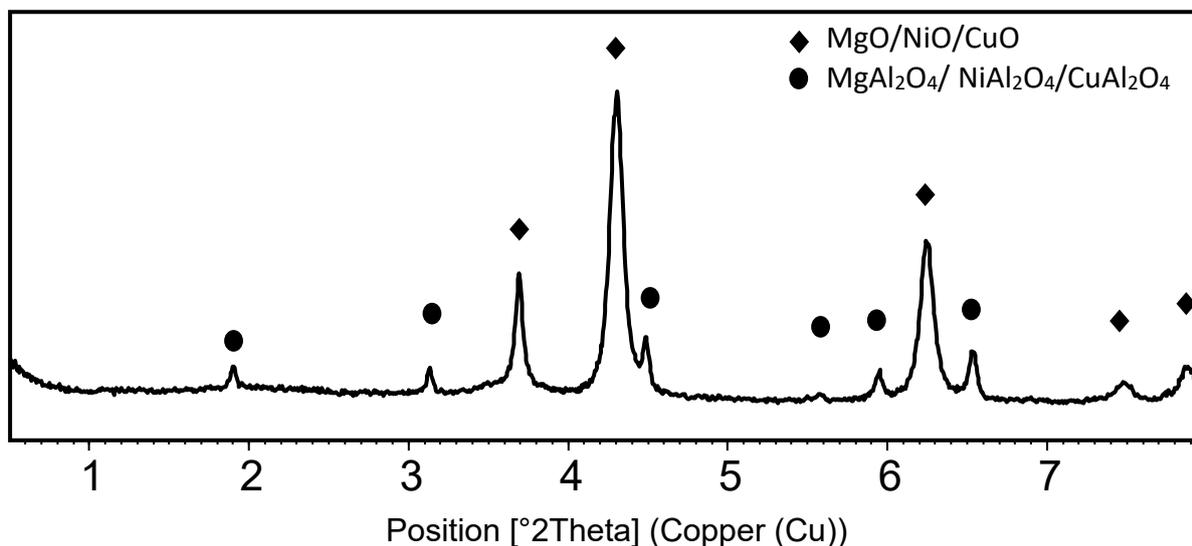


Figura 4.6 Difrattogramma RX del catalizzatore 10NiMgAl4_Cu1 dopo calcinazione.

I valori dell'area superficiale specifica BET dei catalizzatori contenenti Cu prima e dopo reazione (Tabella 4.2) mostrano dopo calcinazione un andamento decrescente all'aumentare del contenuto di Cu, attribuibile alla facilità di sinterizzazione dei composti a base di Cu [6-8].

Campione	area BET (m ² /g)	
	Dopo calcinazione	Dopo reazione
10NiMgAl4_Cu05	74	65
10NiMgAl4_Cu1	65	31
10NiMgAl4_Cu2	56	40

Tabella 4.2 Area superficiale specifica BET per i catalizzatori a base di Ni e Cu preparati per co-precipitazione, dopo calcinazione e dopo reazione.

I valori di area superficiale diminuiscono ulteriormente dopo reazione, in particolare per il campione 10NiMgAl4_Cu1 che mostra una diminuzione del 52 % rispetto al 29 % del campione 10NiMgAl4_Cu2 e il 12 % del campione 10NiMgAl4_Cu05.

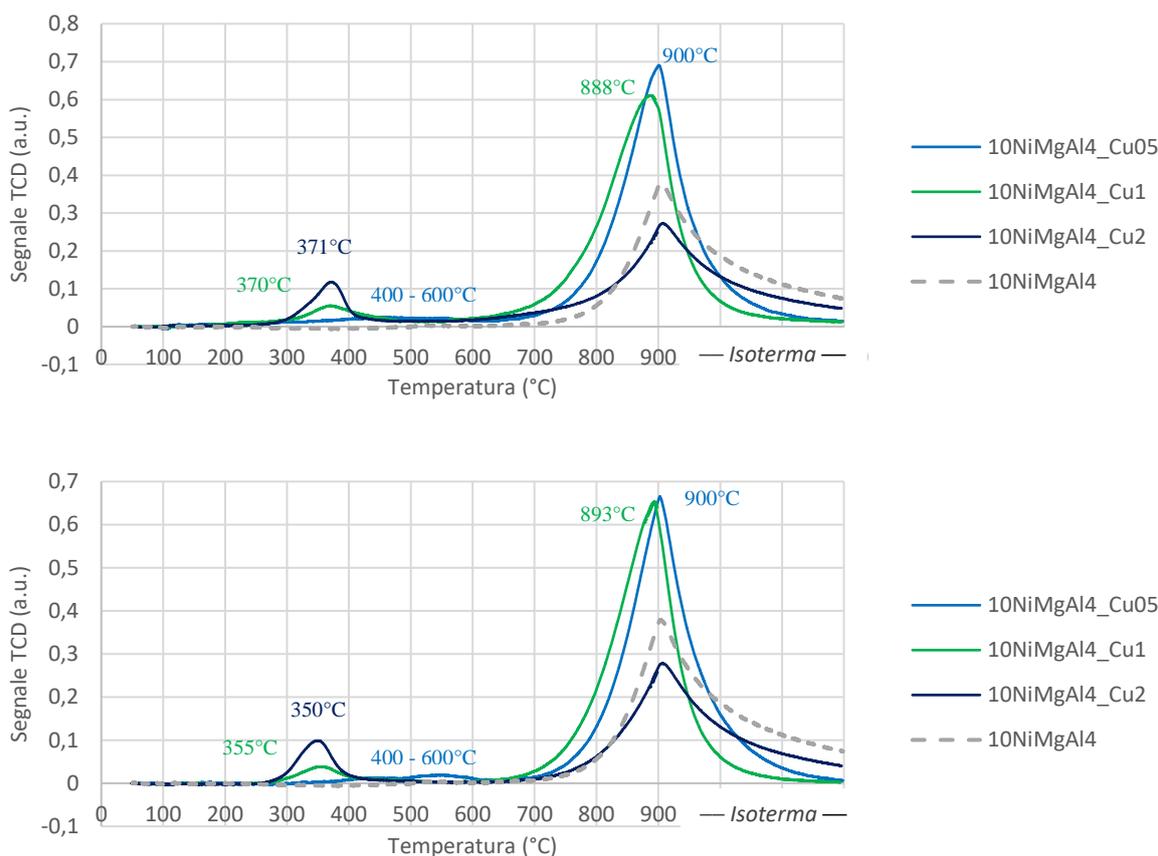


Figura 4.7 profili H₂-TPR della prima riduzione dei catalizzatori a base di Ni e Cu (sopra) e del secondo ciclo di riduzione (sotto).

I profili H₂-TPR (Fig. 4.7) dei catalizzatori dopo calcinazione presentano due picchi ben definiti: uno a circa 350 °C attribuibile alla riduzione degli ioni Cu²⁺ ed uno a 900 °C circa, dovuto invece alla riduzione degli ioni Ni²⁺, più intenso per il catalizzatore con un contenuto intermedio di Cu. A differenza dei profili H₂-TPR dei catalizzatori contenenti Rh, non si osservano significative differenze tra la prima e la seconda riduzione, anche se nel profilo del catalizzatore 10NiMgAl₄_Cu1 si può osservare come il picco relativo alla riduzione degli ioni Ni²⁺ si sposti a temperature leggermente superiori (da 888 a 893°C). Il Cu è infatti poco stabile ad elevata temperatura, tendendo a sinterizzare, con un indebolimento dell'interazione con il Ni e conseguente diminuzione della riducibilità di quest'ultimo.

Il picco relativo alla riduzione degli ioni Cu²⁺ aumenta d'intensità all'aumentare del contenuto, con una diminuzione di temperatura nella seconda riduzione (da 370 a 355 °C per il catalizzatore 10NiMgAl₄_Cu1), risultati entrambi attribuibili alla sinterizzazione del Cu; questa diminuzione è più evidente (da 371 a 350°C) nel campione con un contenuto di maggiore di Cu (10NiMgAl₄_Cu2). Fa eccezione il profilo di riduzione del campione 10NiMgAl₄_Cu05 dove non si osserva un picco ben definito a bassa temperatura, ma un segnale allargato fra 400

e 600 °C, dovuto probabilmente ad un'ampia dispersione delle particelle sulla superficie del catalizzatore.

La differenza tra le aree dei picchi dei campioni 10NiMgAl4_Cu05 e 10NiMgAl4_Cu1 e quelle degli altri due catalizzatori è probabilmente dovuta ad una riduzione non completa degli ioni Ni²⁺, come già illustrato per i catalizzatori contenenti Rh. Infatti, mentre i primi due catalizzatori hanno un segnale TCD che dopo 900°C si azzerava, questo non si osserva sia per il catalizzatore non promosso (10NiMgAl4) che per quello con il maggior contenuto di rame (10NiMgAl4_Cu2). Pertanto, il Cu presente fino all'1% (p/p) favorisce la riduzione degli ioni Ni²⁺, evidenziando una concentrazione ottimale del promotore.

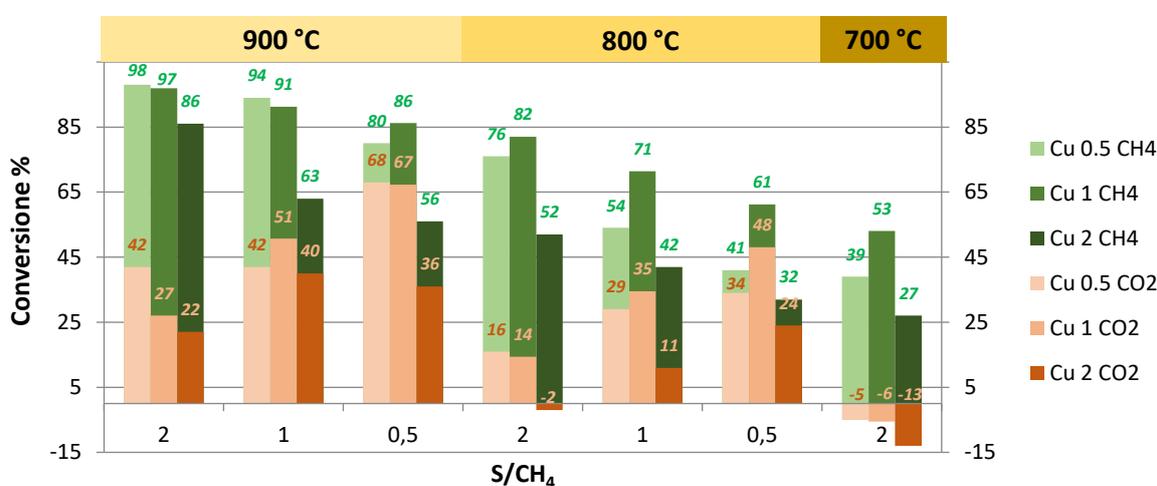


Figura 4.8 Conversione del CH₄ e della CO₂ in funzione delle condizioni di reazione per i catalizzatori promossi con Cu.

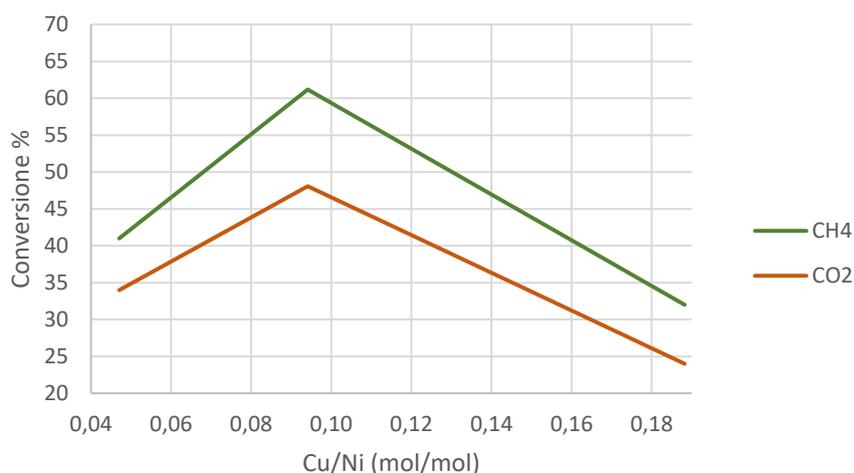


Figura 4.9 Andamento della conversione del CH₄ e della CO₂ in funzione del rapporto molare Cu/Ni per le prove a 800 °C con S/CH₄ = 0,5.

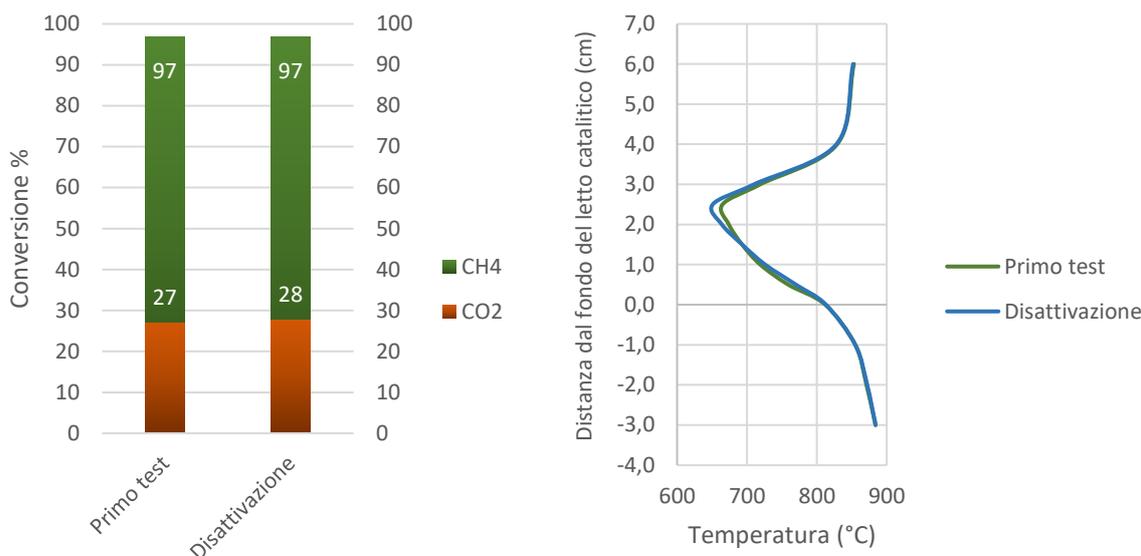


Figura 4.10 (Sinistra) Conversione del CH₄ e della CO₂ per la prima prova e quella di disattivazione per il catalizzatore 10NiMgAl₄_Cu1; (Destra) Profilo termico del reattore per la prima prova e quella di disattivazione.

Le prove catalitiche (Fig. 4.8) confermano l'andamento dei profili H₂-TPR, mostrando valori di conversione del CH₄ e della CO₂ più elevati per il catalizzatore con un contenuto di Cu pari all'1,0 % (p/p), indipendentemente dalle condizioni di reazione, con un andamento "a vulcano" (Fig. 4.9) più marcato rispetto a quello discusso in precedenza per i catalizzatori Ni-Rh ed un'attività inferiore: ad esempio, a 800°C e con S/CH₄ = 0,5, la conversione del CH₄ è pari al 61 % per questo catalizzatore rispetto al 71 % per il campione 10NiMgAl₄_Rh01, mentre quelle del CO₂ sono rispettivamente 48 e 57 %.

La prova di disattivazione al termine del ciclo di test catalitici (Fig. 4.10) presenta valori di conversioni del CH₄ e della CO₂ invariati rispetto alla prima prova, evidenziando l'assenza di significativi fenomeni di disattivazione. I profili termici della prima prova e di quella di disattivazione (Fig. 4.10) sono sovrapponibili per tutta la lunghezza del reattore.

I rapporti H₂/CO delle prove catalitiche (Fig. 4.11) presentano valori molto variabili, senza una chiara correlazione con la composizione; per il campione con il 2 % (p/p) di Cu si possono notare valori leggermente superiori rispetto a quelli per gli altri due catalizzatori, soprattutto a 700 e 800°C, attribuibili ad un maggior peso della reazione di WGS, della quale il Cu⁰ è uno dei più conosciuti catalizzatori.

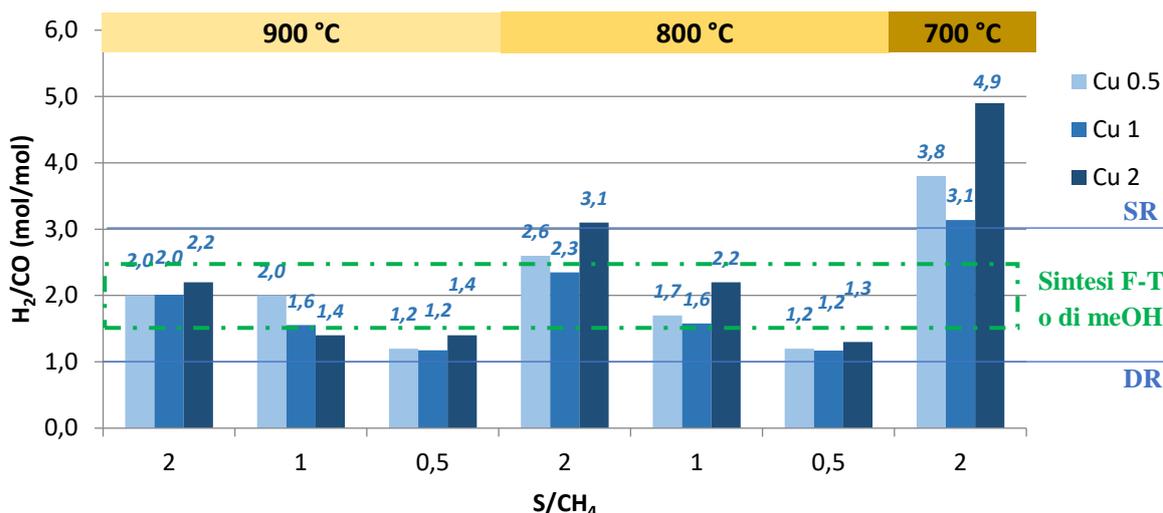


Figura 4.11 Rapporti H₂/CO in funzione delle condizioni di reazione per i catalizzatori promossi con Cu

4.1.3 Conclusioni preliminari

Per i catalizzatori ottenuti per co-precipitazione di precursori Ht è stata ottimizzata la quantità di Cu o Rh presente nella formulazione. I catalizzatori contenenti Ni e Rh mostrano a concentrazioni superiori allo 0,1 % (p/p) di precursore un leggero peggioramento delle prestazioni catalitiche, che non compromette però in maniera drammatica l'attività nella reazione di SR del CB. I catalizzatori contenente Ni e Cu mostrano un netto miglioramento dell'attività catalitica per un contenuto di Cu dell'1 % (p/p), con un drastico peggioramento delle prestazioni all'aumentare del contenuto di Cu, probabilmente dovuto ad un parziale ricoprimento dei siti attivi di Ni⁰, in accordo con la maggiore attività nella reazione di WGS a basse temperature.

Come osservato in precedenti studi [1], il promotore migliore si è confermato il Rh (Fig. 4.12), tuttavia se le differenze tra i catalizzatori sono limitate, altri fattori come prezzo e disponibilità diventano rilevanti: il Cu è infatti molto più economico e disponibile sul mercato, con un costo che è circa 5.000 volte inferiore a quello del Rh (Tabella 4.3).

Metallo	Ni	Cu	Rh
Prezzo (EUR/g)	0,14	0,07	385

Tabella 4.3 Prezzi dei metalli utilizzati adoperati (al 08/9/2020) [9].

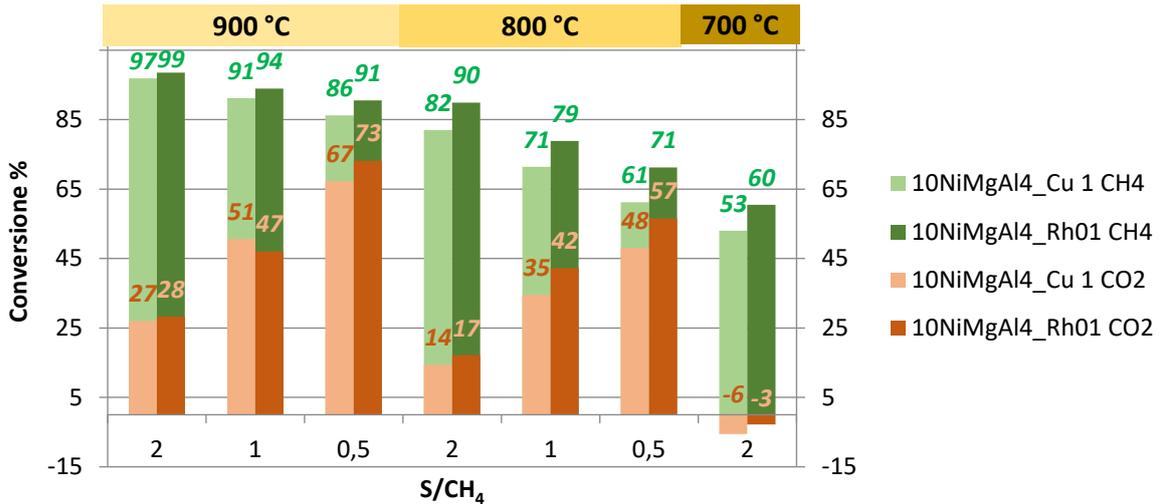


Figura 4.12 Conversione del CH₄ e della CO₂ per i catalizzatori promossi con Rh o Cu ed ottenuti per co-precipitazione.

4.2 Catalizzatori Ni-Rh preparati per impregnazione

L'utilizzo di clusters permette di ottenere particelle metalliche preformate di Ni e Rh, nelle quali i metalli sono presenti in un rapporto molare Ni/Rh = 10:1, favorendo la dispersione delle particelle e la formazione di una lega bimetallica.

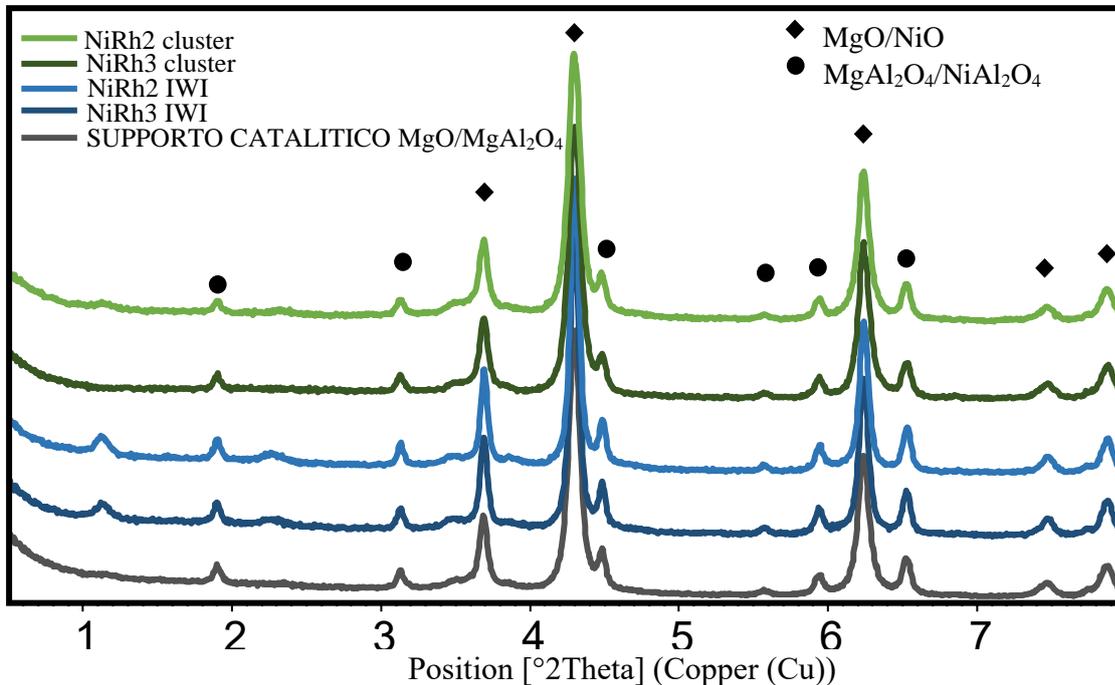


Figura 4.13 Difrattogrammi RX dei catalizzatori NiRh IWI, NiRh Cluster e del solo supporto dopo calcinazione di un precursore Mg-Al Ht.

I diffrattogrammi RX dei campioni NiRh IWI, NiRh Cluster e del supporto (Fig. 4.13) mostrano i picchi relativi ad una fase tipo MgO ed una fase tipo spinello MgAl₂O₄ sovrapposti

a quelli delle fasi NiO e NiAl₂O₄. Non si osserva invece alcuna fase contenente Rh a causa del basso contenuto presente e dell'elevata dispersione sulla superficie. Non emergono differenze sostanziali tra i diffrattogrammi RX dei diversi campioni, con una cristallinità più accentuata per i catalizzatori NiRh IWI che presentano un picco a 45° più stretto rispetto quelli dei catalizzatori NiRh Cluster. L'unica differenza è il picco a 11,5° nei campioni NiRh Cluster, probabilmente dovuto ad una fase Ht, riformatasi per "effetto memoria" nel tempo trascorso fra la calcinazione e l'analisi.

4.2.1 Catalizzatori Ni-Rh IWI

Per validare i vantaggi dell'impregnazione di cluster bimetallici Ni-Rh, è stato utilizzato un metodo più tradizionale per preparare due catalizzatori per *incipient wetness impregnation* (IWI) dell'ossido misto di Al e Mg ottenuto da un precursore Ht con una soluzione di Ni(NO₃)₂ e Rh(NO₃)₃, nelle due composizioni: 2% Ni e 0,3% Rh per il catalizzatore NiRh2 IWI e 3% Ni e 0,5% (p/p) Rh per il catalizzatore NiRh3 IWI.

L'area superficiale specifica (Tabella 4.4) dei due catalizzatori dopo calcinazione aumenta con il contenuto di Ni e Rh, in accordo con quanto osservato per i catalizzatori ottenuti per co-precipitazione (paragrafo 4.1.1). Al termine del ciclo di prove catalitiche, l'area superficiale diminuisce per entrambi i catalizzatori, anche se in maniera più marcata per il catalizzatore NiRh3 IWI che mostra una diminuzione di circa il 60 % rispetto al 25 % del catalizzatore NiRh2 IWI

Campione	area BET (m ² /g)	
	Dopo calcinazione	Dopo reazione
NiRh2 IWI	50	38
NiRh3 IWI	60	26

Tabella 4.4 Area superficiale specifica BET per i catalizzatori preparati per incipient wetness impregnation, dopo calcinazione a 900°C e dopo reazione.

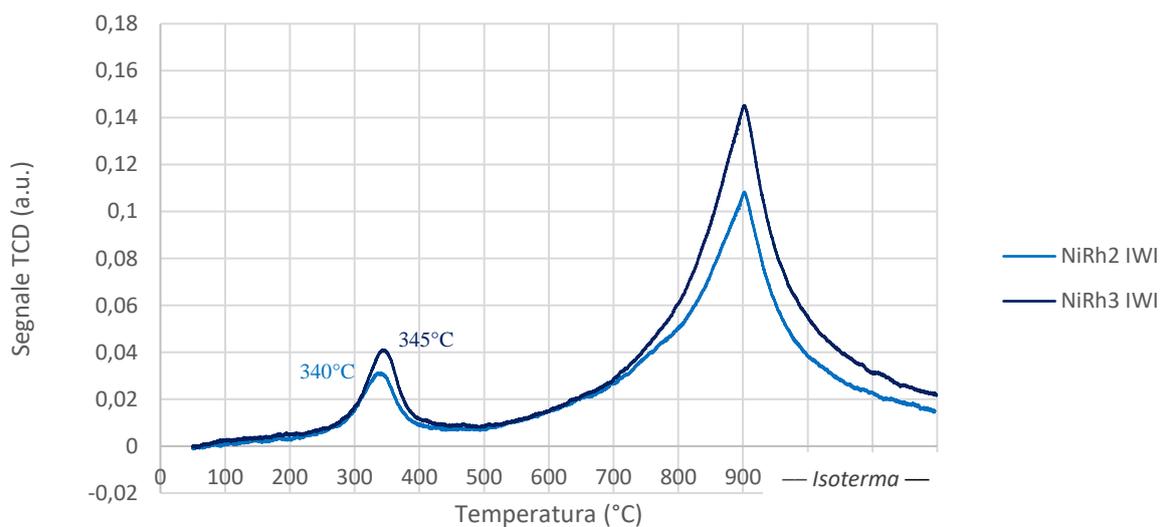


Figura 4.14 profili H₂-TPR per i campioni NiRh IWI

I profili H₂-TPR dei campioni NiRh2 IWI e NiRh3 IWI (Fig. 4.14) mostrano un picco meno intenso a più bassa temperatura (340°C per NiRh2 IWI e 345°C per NiRh3 IWI) attribuibile alla riduzione degli ioni Rh³⁺, mentre quello a temperatura più elevata (circa 900°C) è assegnabile alla riduzione degli ioni Ni²⁺.

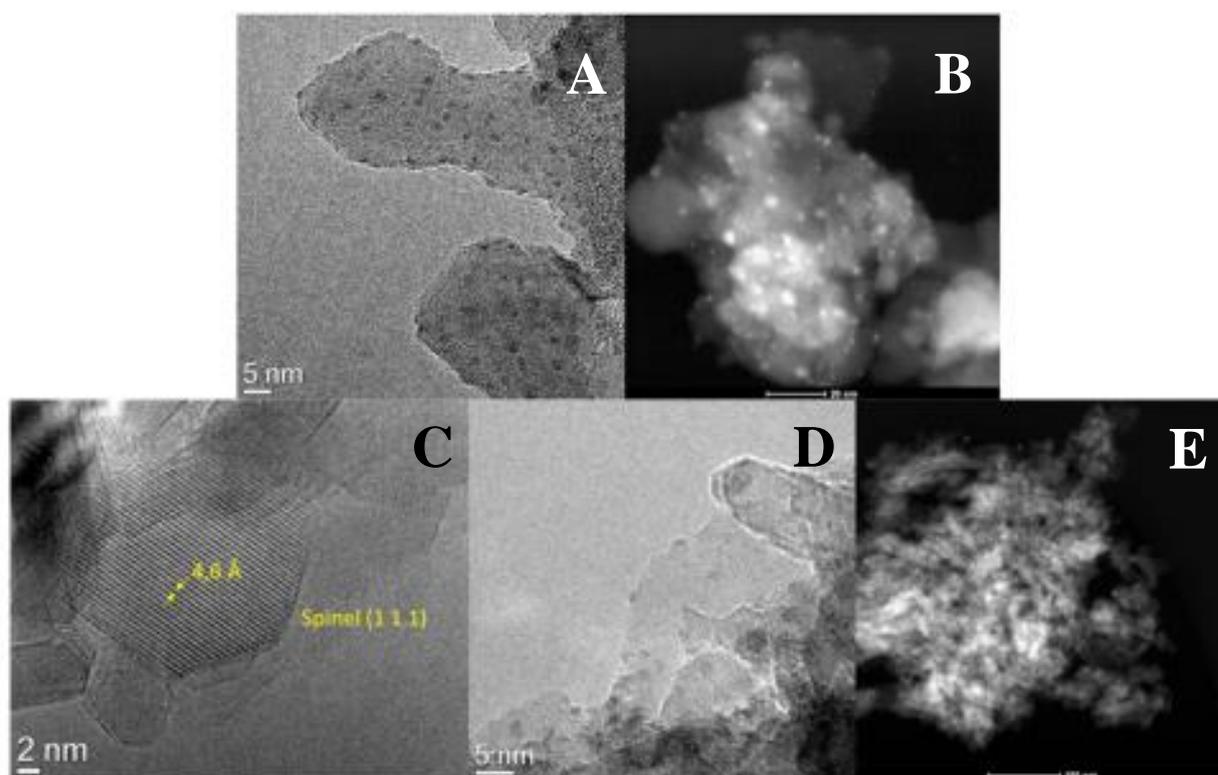


Figura 4.15 Immagini TEM/(S)TEM-HAADF dei catalizzatori dopo riduzione:
NiRh2 IWI (A e B) e NiRh3 IWI (C, D e E).

Le particelle di fase attiva dopo riduzione sono omogeneamente disperse su tutta la superficie di entrambi i catalizzatori, come si può osservare nelle immagini (S)TEM (Fig. 4.15). Anche nelle immagini TEM si osservano queste particelle di pochi nanometri sulla superficie ben distanziate tra loro.

Nell'immagine C (Fig. 4.15) è possibile riconoscere una fase cristallina dalla serie di linee equidistanziate tra loro, che caratterizzano una famiglia di piani con una distanza di 4,6 Å, che corrisponde alla famiglia (1 1 1) delle fasi tipo spinello $MgAl_2O_4$ o $NiAl_2O_4$ non distinguibili tra loro con questo tipo di analisi.

Le dimensioni delle particelle dopo riduzione (Fig. 4.16) sono per entrambi i catalizzatori inferiori ai 10 nm, con una stretta distribuzione centrata a circa 2,0 nm (46 % per il NiRh2 IWI e 42 % per il NiRh3 IWI) ed un diametro medio rispettivamente di 3,0 nm per il campione NiRh2 IWI e di 2,9 per il NiRh3 IWI.

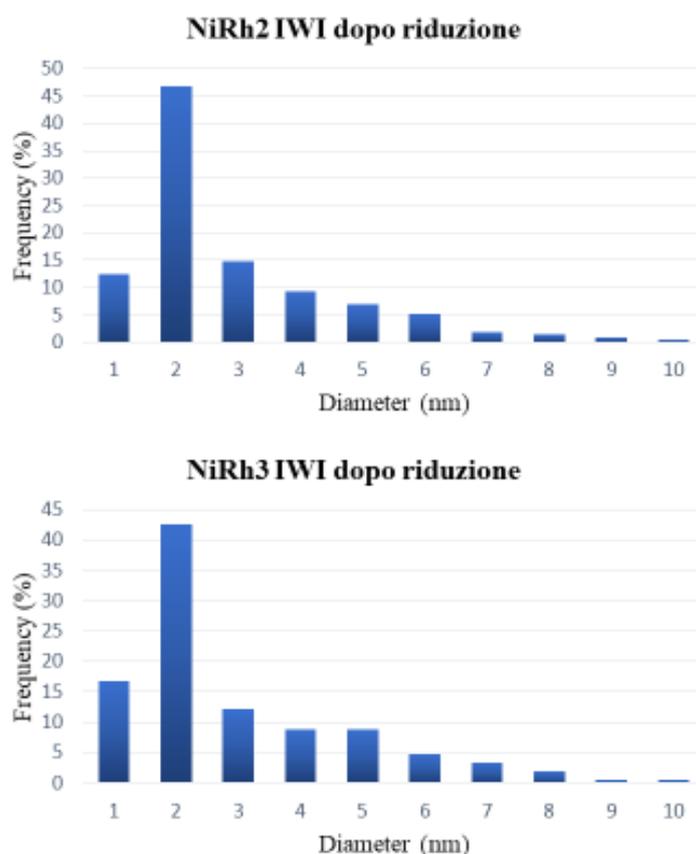


Figura 4.16 Distribuzioni dimensionali delle particelle metalliche dopo riduzione per i catalizzatori NiRh IWI.

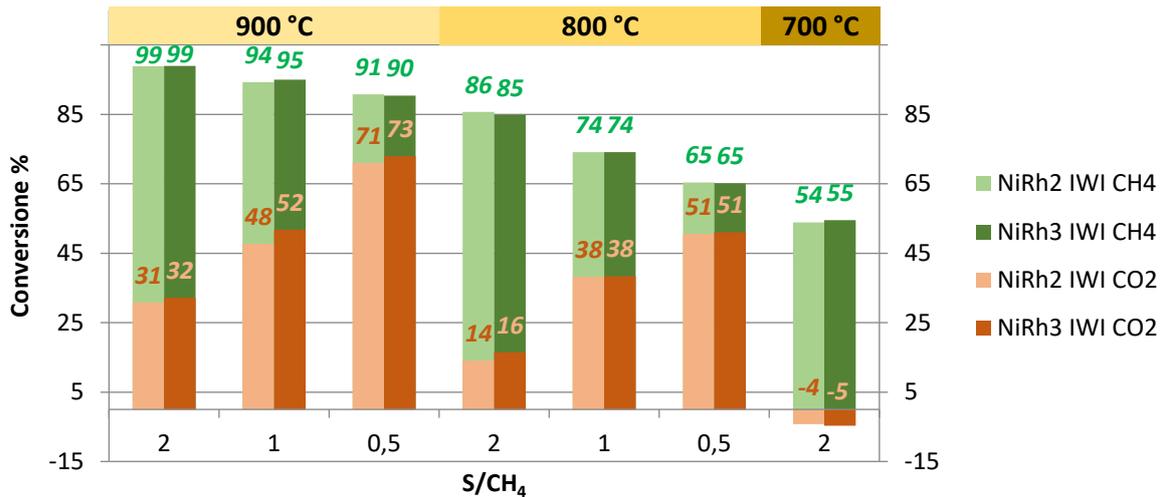


Figura 4.17 Conversione di CH₄ e CO₂ in funzione delle condizioni di reazione per i catalizzatori NiRh IWI

Le prove catalitiche (Fig. 4.17) mostrano prestazioni molto simili tra i due catalizzatori, con piccole variazioni non significative: ad esempio, nelle prove ad 800 °C con S/CH₄ = 1,0 si registra una conversione del 74 % per il CH₄ e del 38 % per la CO₂ e con S/CH₄ = 0,5 rispettivamente del 65 % e del 51 % per entrambi i catalizzatori. L'assenza di un aumento delle prestazioni con l'incremento del contenuto di Ni e Rh può essere giustificata da una distribuzione invariata delle dimensioni delle particelle (caratterizzate dalla stessa composizione) nonostante l'aumento della quantità di fase attiva (Fig.4.16).

Il rapporto H₂/CO del gas di sintesi prodotto nelle diverse prove non varia significativamente per i due catalizzatori; anche in questo caso è possibile notare la presenza della reazione di WGS a 700 °C che porta ad una conversione negativa della CO₂ e ad elevati rapporti H₂/CO (Fig. 4.18).

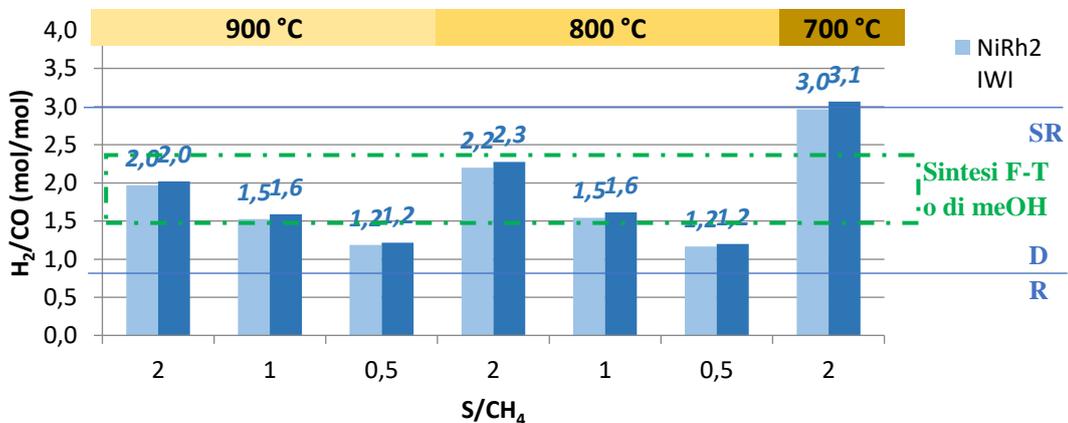


Figura. 4.18 Rapporto H₂/CO in funzione delle condizioni di reazione per i catalizzatori NiRh IWI.

Le prove di disattivazione effettuate al termine del ciclo di prove (Fig. 4.19) non hanno mostrato differenze significative per entrambi i catalizzatori rispetto alle prime prove sia nella conversione del CH₄ che in quella di CO₂, indicando l'assenza di fenomeni di disattivazione.

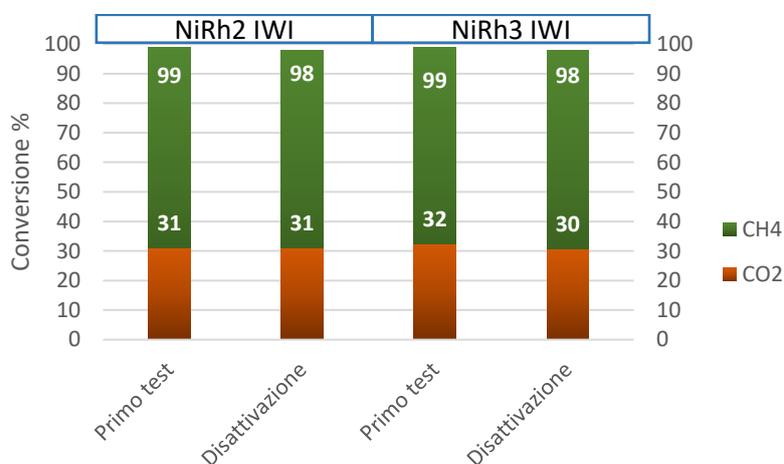


Figura 4.19 Conversione del CH₄ e della CO₂ per la prima prova e quella di disattivazione per i catalizzatori NiRh IWI.

4.2.2 Catalizzatori Ni-Rh Clusters

L'utilizzo di clusters bimetallici dovrebbe permettere di controllare le dimensioni delle particelle di fase attiva usate per impregnare il supporto, a differenza del metodo di co-precipitazione o di impregnazione con soluzioni dei cationi, dove le particelle metalliche sono ottenute dopo riduzione, ottenendo particelle con una migliore dispersione. Inoltre, mettendo direttamente in contatto Ni e Rh in forma metallica l'effetto promotore della lega potrebbe aumentare l'attività catalitica in modo maggiore rispetto a quella ottenuta per impregnazione.

Campione	area BET (m ² /g)	
	Dopo calcinazione	Dopo reazione
NiRh2 Cluster	73	43
NiRh3 Cluster	80	39

Tabella 4.5 Area superficiale specifica BET per i catalizzatori preparati per impregnazione di Cluster dopo calcinazione e dopo reazione.

L'area superficiale specifica BET dei campioni calcinati (Tabella 4.5) aumenta con il contenuto di Ni e Rh, in analogia a quanto osservato per i campioni ottenuti per *incipient wetness impregnation*, ma con valori però maggiori di oltre il 30 % per entrambi i campioni. Dopo reazione, anche in questo caso si osserva una diminuzione dell'area superficiale, più

marcata per il catalizzatore NiRh3 Cluster (circa il 50%) rispetto al campione NiRh2 Cluster (40%).

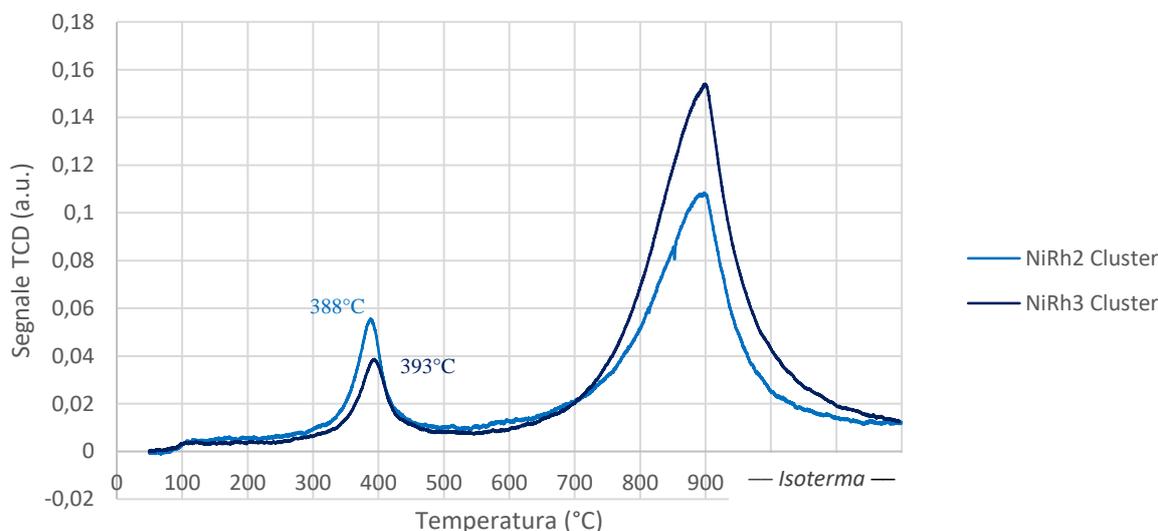


Figura 4.20 profili H₂-TPR per i campioni NiRh Cluster

I profili H₂-TPR (Fig. 4.20) anche in questo caso sono caratterizzati dal picco di riduzione degli ioni Rh³⁺ a 388 °C per NiRh2 Cluster ed a 393 °C per NiRh3 Cluster, che avviene a temperatura più elevata rispetto a quella nei campioni NiRh IWI (rispettivamente 340 e 345 °C) e da quello di riduzione degli ioni Ni²⁺ a circa 900 °C. Inoltre, mentre l'intensità dei picchi legati alla riduzione degli ioni Ni²⁺ cresce con la concentrazione del metallo, aumentando da NiRh2 Cluster a NiRh3 Cluster (2 e 3 % p/p di Ni rispettivamente), per i picchi di riduzione degli ioni Rh³⁺ si osserva un andamento opposto: è possibile ipotizzare la formazione di particelle di fase attiva più piccole e/o con maggiori difettività, con conseguente aumento della quantità di H₂ attivato e ceduto per spillover alle fasi contenenti ioni Ni²⁺, con inizio della riduzione a temperatura inferiore.

Le distribuzioni dimensionali delle particelle metalliche dopo riduzione sono riportate in figura 4.21; anche per questi catalizzatori come per i precedenti NiRh IWI le particelle hanno diametri inferiori ai 10 nm, tuttavia, la distribuzione è più ampia ed il diametro medio superiore (circa 5,8 nm per NiRh2 Cluster e 6,7 nm per NiRh3 Cluster). Pertanto, l'effetto legato alla riduzione degli ioni Rh³⁺ non può essere attribuita a particelle di fase attiva più piccole. Questi risultati mostrano come l'impregnazione di cluster metallici per la preparazione dei catalizzatori non garantisca a priori un vantaggio in termini di distribuzione dimensionale delle nanoparticelle metalliche.

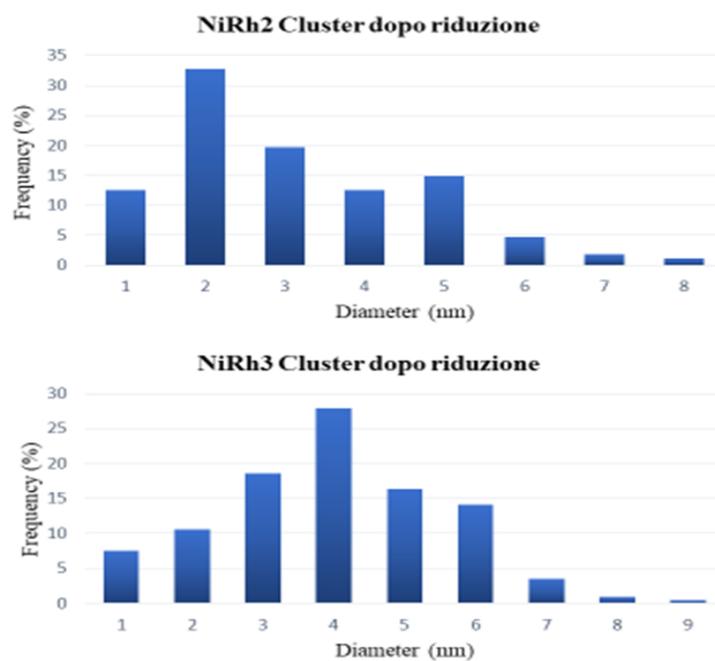


Figura 4.21 Distribuzioni dimensionali delle particelle metalliche dopo riduzione per i catalizzatori NiRh Cluster

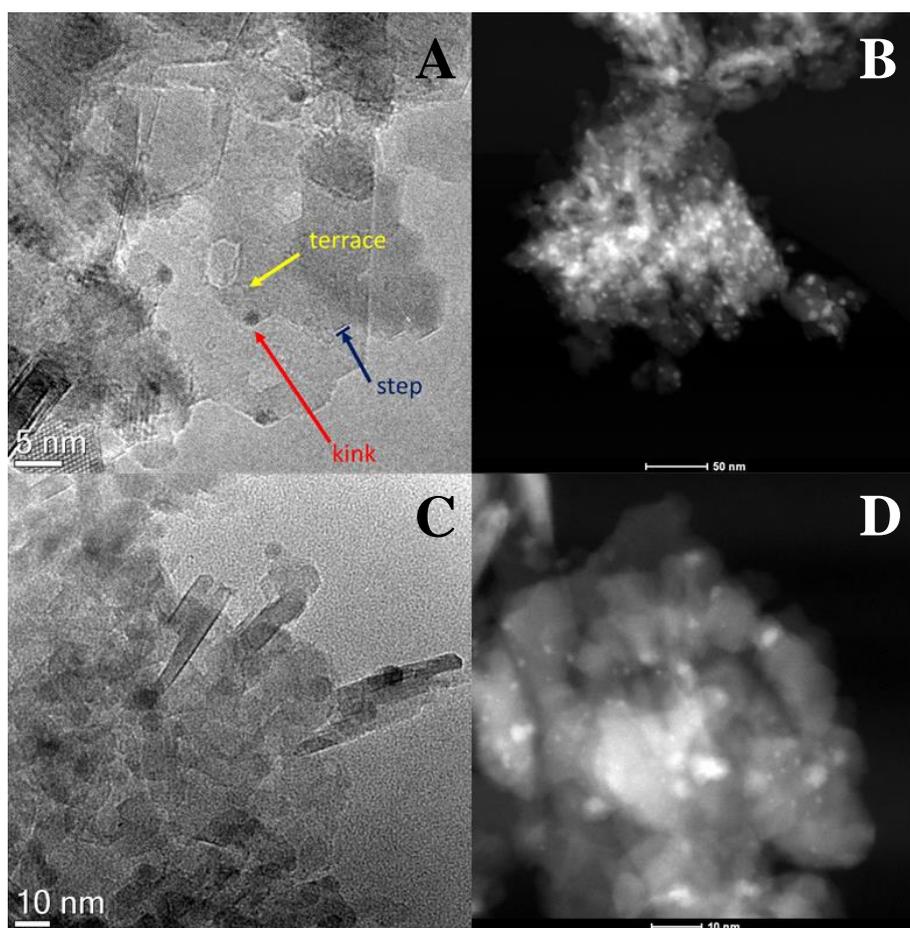


Figura 4.22 Immagini TEM/(S)TEM-HAADF dei catalizzatori dopo riduzione: NiRh2 Cluster (A e B) e NiRh3 Cluster (C e D).

Le immagini (S)TEM (Fig. 4.22) mostrano come anche in questo caso le particelle di fase attiva siano ben distribuite su tutta la superficie del campione, con assenza di grandi agglomerati. Nell'immagine TEM A, si può notare come le particelle del campione NiRh2 Cluster si trovino prevalentemente sui *kink* del supporto, suggerendo una maggiore difettività che potrebbe giustificare l'anomalia nei profili di riduzione discussa in precedenza (Fig. 4.20). Nell'immagine C invece appaiono molto bene dei *rods* del supporto cristallino tipo spinello, già evidenziato nelle analisi XRD (Fig. 4.13).

In figura 4.23 è riportato il confronto dei profili H₂-TPR per i campioni 10NiMgAl4_Rh01, NiRh3 IWI, NiRh3 Cluster e 10NiMgAl4. Il picco di riduzione degli ioni Rh³⁺ si sposta progressivamente a temperature maggiori passando dai campioni preparati per impregnazione al campione preparato per co-precipitazione, indicando una stabilità ed una interazione metallo-supporto crescenti in funzione del metodo di sintesi. Anche il picco di riduzione degli ioni Ni²⁺ si sposta a temperature più elevate con lo stesso andamento: per i catalizzatori ottenuti per impregnazione non si osservano importanti differenze, mentre il profilo del campione ottenuto per co-precipitazione (10NiMgAl4_Rh01) è più intenso in accordo con la maggiore quantità di Ni presente (10 % rispetto al 3 % in NiRh3 IWI o Cluster).

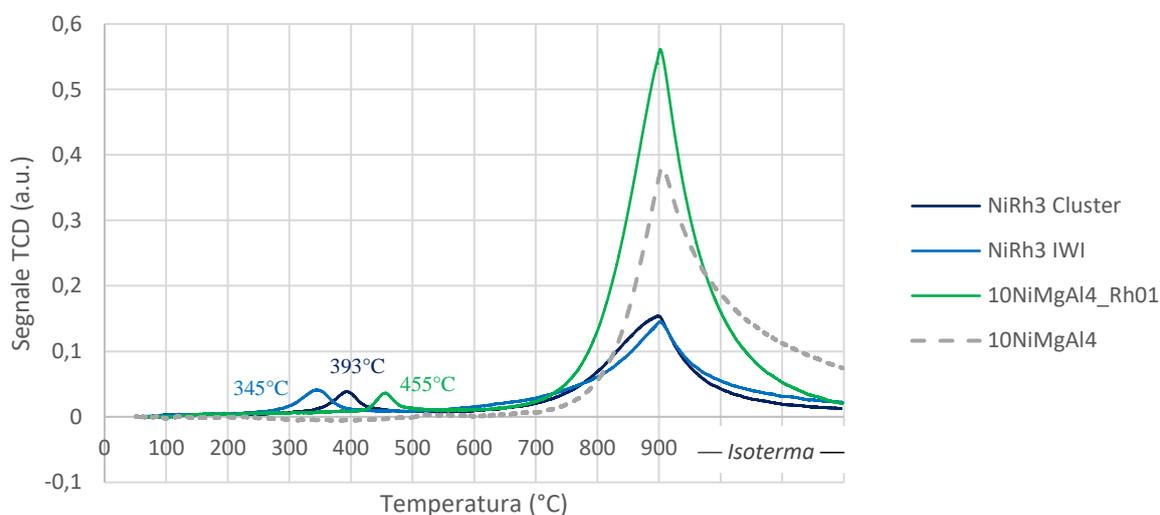


Figura 4.23 Profili H₂-TPR per i campioni NiRh3 Cluster, NiRh3 IWI, 10NiMgAl4_Rh01 e 10NiMgAl4.

Il catalizzatore NiRh3 Cluster (Fig. 4.24) mostra le migliori conversioni del CB indipendentemente dalla temperatura, in accordo con la maggiore quantità di fase attiva; tuttavia, questo catalizzatore mostra anche una propensione a promuovere la reazione di WGS a 700 °C, con un valore di conversione della CO₂ inferiore a quello del campione con il 2 % di Ni (NiRh2 Cluster).

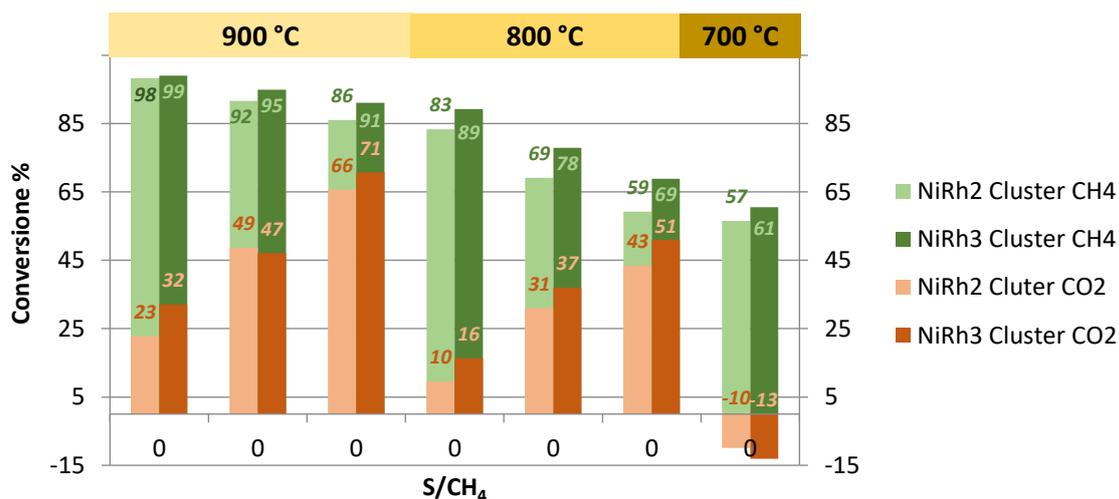


Figura. 4.24 Conversione del CH₄ e della CO₂ in funzione delle condizioni di reazione per i catalizzatori NiRh Cluster

I rapporti H₂/CO delle prove catalitiche (Fig. 4.25) sono molto simili tra loro, indicando come la quantità di fase attiva influenzi solo la conversione del CB, con l'eccezione delle prove a 700 °C dove il catalizzatore NiRh2 Cluster mostra un rapporto H₂/CO leggermente superiore dovuto alla diversa entità delle reazioni di SR e WGS già discussa in precedenza.

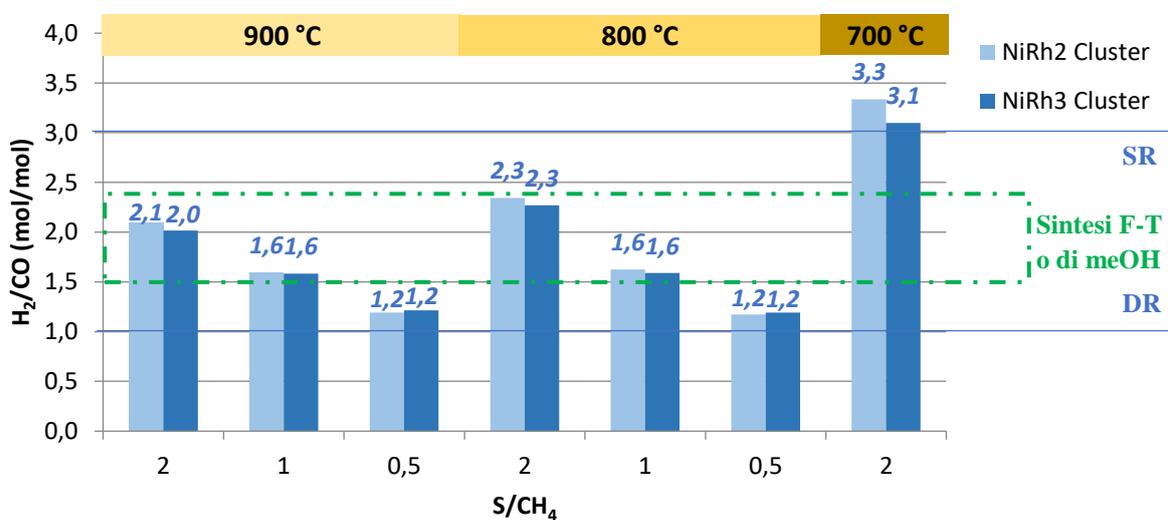


Figura 4.25 Rapporti H₂/CO in funzione delle condizioni di reazione per i catalizzatori NiRh Cluster

Nelle prove di disattivazione (Fig 4.26) non si osservano significative differenze per quanto riguarda la conversione del CH₄, presenti invece per quella della CO₂: in particolare si rileva un aumento del 6 % per il campione NiRh2Cluster ed una diminuzione del 7 % per il campione NiRh3 Cluster, attribuibili ad un'attivazione/disattivazione maggiore nelle reazioni di DR e SR o ad una maggiore/minore attività di WGS dopo il ciclo di prove.

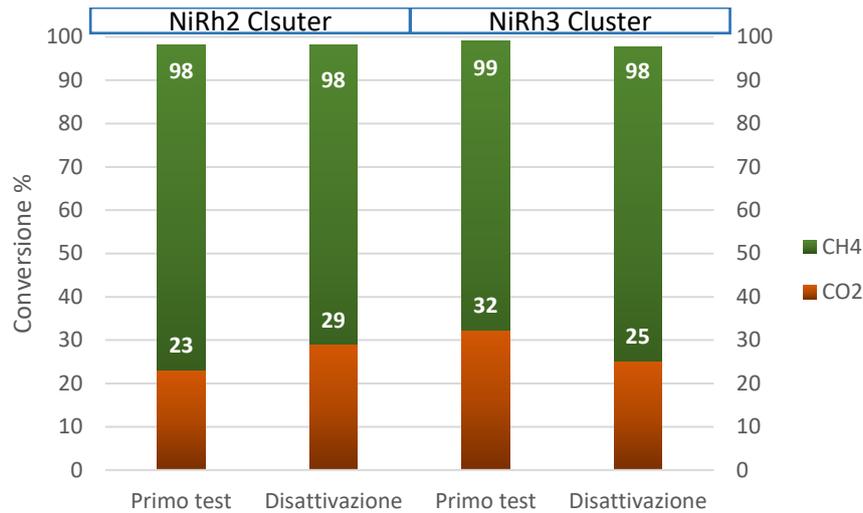


Figura 4.26 Conversione del CH₄ e della CO₂ per il primo test e la prova di disattivazione nei catalizzatori NiRh Cluster.

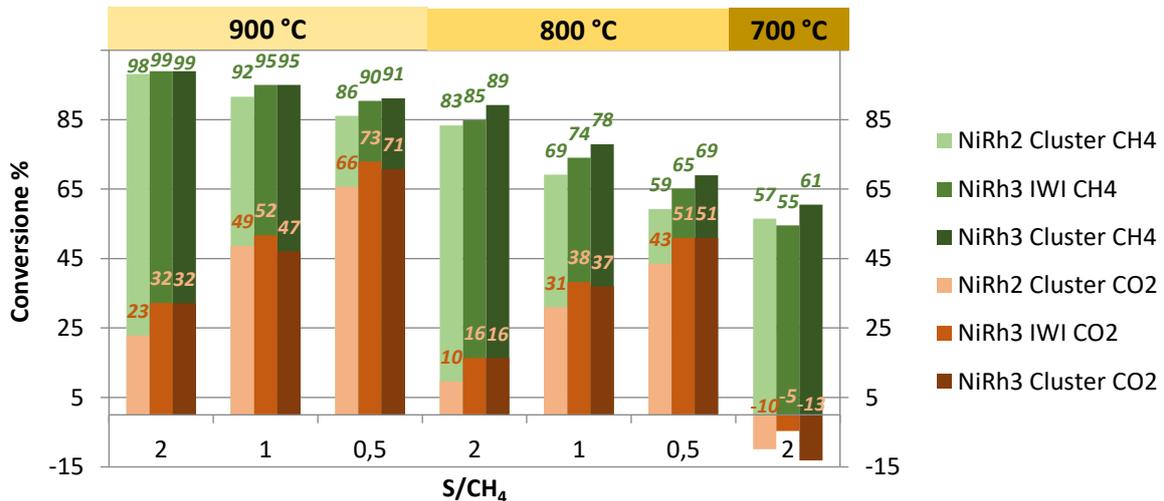


Figura 4.27 Conversione di CH₄ e CO₂ in funzione delle condizioni di reazione per i catalizzatori NiRh Cluster e NiRh IWI

I risultati delle prove catalitiche dei campioni preparati per impregnazione, di nitrati o clusters, sono confrontati in figura 4.27, per limiti di spazio i risultati dei catalizzatori NiRh IWI sono rappresentati dal migliore dei due, il campione NiRh3 IWI. I catalizzatori ottenuti per *incipient wetness impregnation* mostrano conversioni intermedie rispetto a quelli preparati per impregnazione di clusters, con il catalizzatore NiRh3 Cluster che presenta i valori di conversione del CH₄ più elevati, superiori del 4 % per tutte le prove a 800°C e del 6% per quelle a 700 °C rispetto al catalizzatore NiRh3 IWI, dimostrandosi il più attivo, mentre il catalizzatore NiRh2 Cluster si è rivelato il meno attivo di tutti.

I catalizzatori NiRh IWI risultano inoltre meno attivi nella reazione di WGS dei catalizzatori NiRh Cluster, con in tutte le prove valori della conversione del CO₂ pari o inferiori per il catalizzatore NiRh3 Cluster, nonostante la conversione del metano superiore, in particolare nella prova a 700°C.

La figura 4.28 riporta i rapporti H₂/CO dei catalizzatori preparati per impregnazione, i risultati molto simili indicano che nonostante le differenti conversioni del CH₄ e della CO₂, la composizione del gas di sintesi prodotto per questi catalizzatori è influenzato principalmente dalle condizioni di reazione.

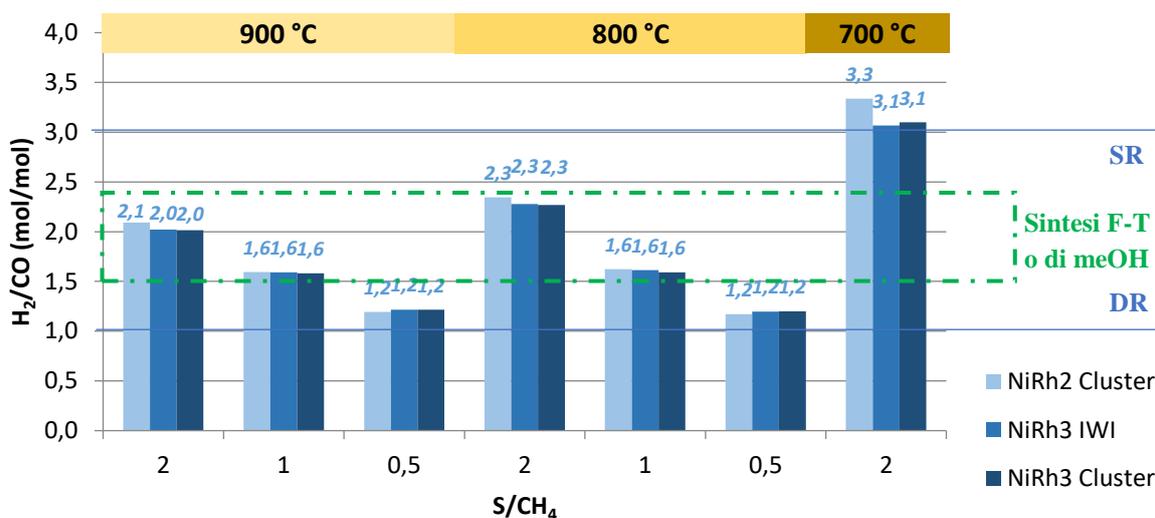


Figura 4.28 Rapporti H₂/CO in funzione delle condizioni di reazione per i catalizzatori ottenuti per impregnazione.

4.2.3 Conclusioni preliminari

La formazione di cluster non garantisce minori dimensioni delle particelle ed una loro migliore distribuzione, ma dimensioni leggermente maggiori e distribuzioni più allargate rispetto ai catalizzatori prodotti per *incipient wetness impregnation* (IWI). Questo comportamento potrebbe dipendere dal tipo di impregnazione utilizzato, con nel caso dei catalizzatori NiRh Cluster, ottenuti per *wet impregnation*, comporta una parziale presenza della fase attiva al di fuori dei pori del supporto. Nonostante ciò, i catalizzatori NiRh Cluster hanno mostrato una maggiore interazione Ni-Rh con una riducibilità degli ioni Ni²⁺ leggermente superiore, confermando la possibilità di promuovere la formazione della lega bimetallica partendo da Ni e Rh in intimo contatto già prima dell'impregnazione e seguente calcinazione.

Una migliore interazione tra i metalli è supportata anche dall'attività catalitica, che non varia rispetto al contenuto per i campioni NiRh IWI, mentre varia in maniera proporzionale per

i catalizzatori NiRh Cluster, dove il catalizzatore NiRh3 Cluster è nettamente più attivo. Ad avere un effetto più rilevante sull'attività è la maggiore sinergia tra i due metalli: sebbene il catalizzatore NiRh3 IWI (a parità di contenuto) mostra una migliore dispersione della fase attiva, il catalizzatore NiRh3 Cluster presenta un'attività migliore con una conversione del CH₄ superiore del 6 % anche 700 °C (Fig. 4.27).

4.3 Scalabilità e impatto ambientale del processo di combined reforming

La scalabilità e l'impatto ambientale del processo di combined reforming (CR) sono stati studiati in collaborazione con il gruppo di ricerca del professor Passarini. La simulazione del processo è stata realizzata con il software Aspen-Hysys® (versione 7.3) partendo dai dati ottenuti nell'impianto di laboratorio; si è sviluppato un diagramma di flusso ottimizzato per impostare i bilanci di materia ed energia necessari per la valutazione degli impatti ambientali.

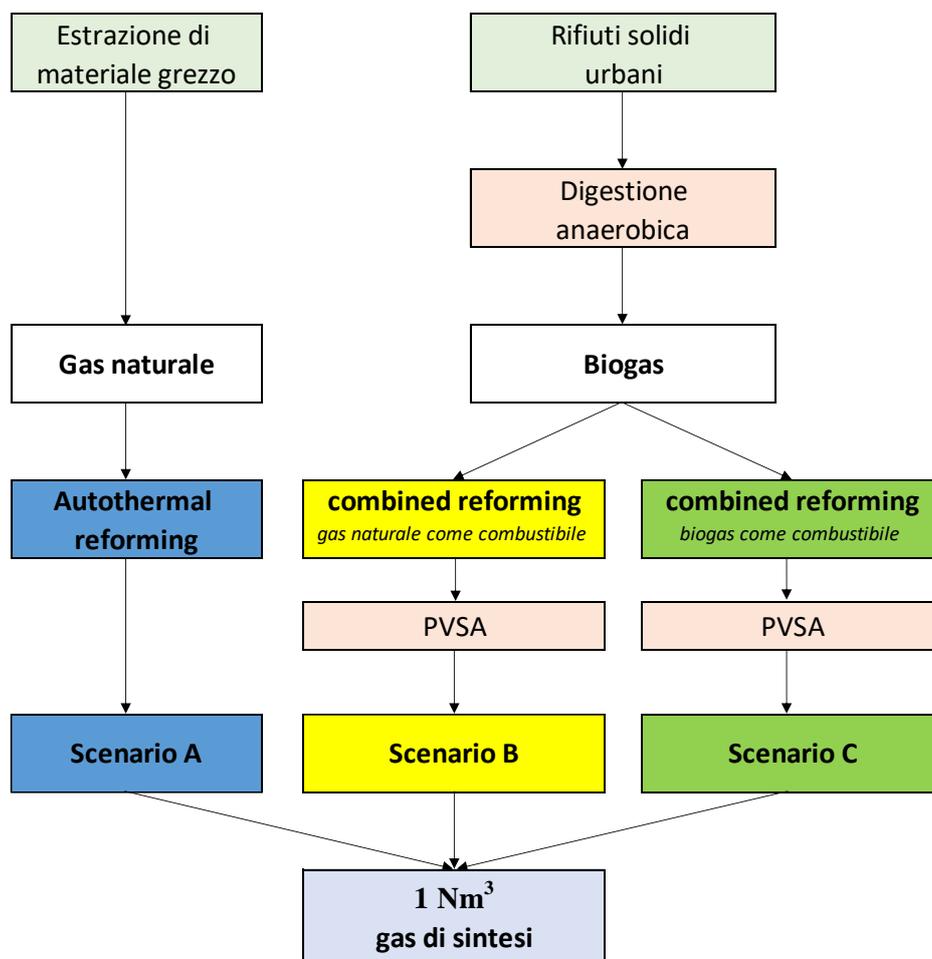


Figura. 4.29 Schema a blocchi dello studio di LCA effettuato.

Il modello dell'impianto di CR, sviluppato con due scenari alternativi, è stato confrontato con quello del processo di ATR alimentato con gas naturale, che attualmente è un processo industriale consolidato per la produzione di gas di sintesi con una composizione adatta alle reazioni di Fischer-Tropsch e di produzione del metanolo.

Per confrontare i vari scenari si è scelta come unità di riferimento la produzione di 1 Nm³ di gas di sintesi con un rapporto H₂/CO = 1,95 e una purezza superiore al 92 %. Lo studio di LCA prende in considerazione il processo partendo dalla produzione (o estrazione) delle materie prime fino all'ottenimento del gas di sintesi (Fig. 4.29). Per entrambi gli scenari di CR, considerando la presenza di CO₂ residua al termine della reazione, è stato previsto un ulteriore stadio di purificazione per *pressure vacuum swing adsorption* (PVSA) del gas secco in uscita dal reformer.

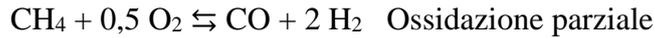
In tutti gli scenari la fornitura dell'energia elettrica necessaria è prevista dalla rete elettrica ed il consumo termico dalla combustione di gas naturale o clean biogas (CB). È stato inoltre imposto che il calore e l'energia elettrica in eccesso venissero recuperati con un'efficienza rispettivamente del 50 e del 31%. Questi recuperi sono stati considerati come impatti evitati, in un'ottica che favorisce la chimica sostenibile cercando di evitare di produrre rifiuti, di inquinare e di depauperare le risorse fossili.

4.3.1 Scenario A: autothermal reforming del gas naturale

Nel primo scenario (Fig. 4.30) è stato analizzato un impianto ATR analogo a quelli attualmente utilizzati per la produzione industriale di gas di sintesi con rapporto H₂/CO = 1,95 a partire da gas naturale. L'impianto è costituito di due reattori: un pre-reformer, dove avviene la reazione di steam reforming (SR) a bassa temperatura (circa 450 °C) ed il reformer principale che opera a temperature maggiori (tra 1200 e 2000 °C circa).

L'alimentazione del pre-reformer è costituita da gas naturale, compresso a 24,5 bar, e acqua alimentata da una pompa centrifuga a 24,5 bar e vaporizzata in uno scambiatore di calore che sfrutta il calore residuo del gas in uscita dal reattore. Successivamente la miscela dei gas in uscita dal pre-reformer viene inviata al reattore primario. Il reattore ATR è costituito di tre zone:

- *zona di combustione*, dove la miscela contenente CH₄ è miscelata con l'O₂ proveniente da una linea precompressa a 24,5 bar e preriscaldata in uno scambiatore di calore che sfrutta lo stesso gas in uscita dal reformer fino a 580 °C circa. I gas sono bruciati in fiamma con una reazione sub-stechiometrica che porta alla produzione di CO e H₂O e ad una temperatura di 1994 °C.



- *zona termica*, qui le reazioni in fase gassosa di SR del metano (SMR) e water gas shift (WGS) procedono lentamente ed il reforming non ha ancora raggiunto l'equilibrio.



- *zona catalitica*, dove si raggiunge la conversione finale del CH_4 grazie al catalizzatore di SMR ed il gas di sintesi in uscita dal reattore è all'equilibrio.

Il gas in uscita è caratterizzato da una temperatura molto elevata (1186 °C) e viene perciò sfruttato per riscaldare il pre-reformer e tutte le alimentazioni a monte del processo. Il gas di sintesi prodotto viene poi portato a pressione atmosferica e successivamente inviato a un condensatore dove la maggior parte dell'acqua residua è separata, ottenendo un gas secco composto principalmente da CO e H_2 , con purezza superiore al limite necessario (92 %) e composizione adatta ai processi successivi.

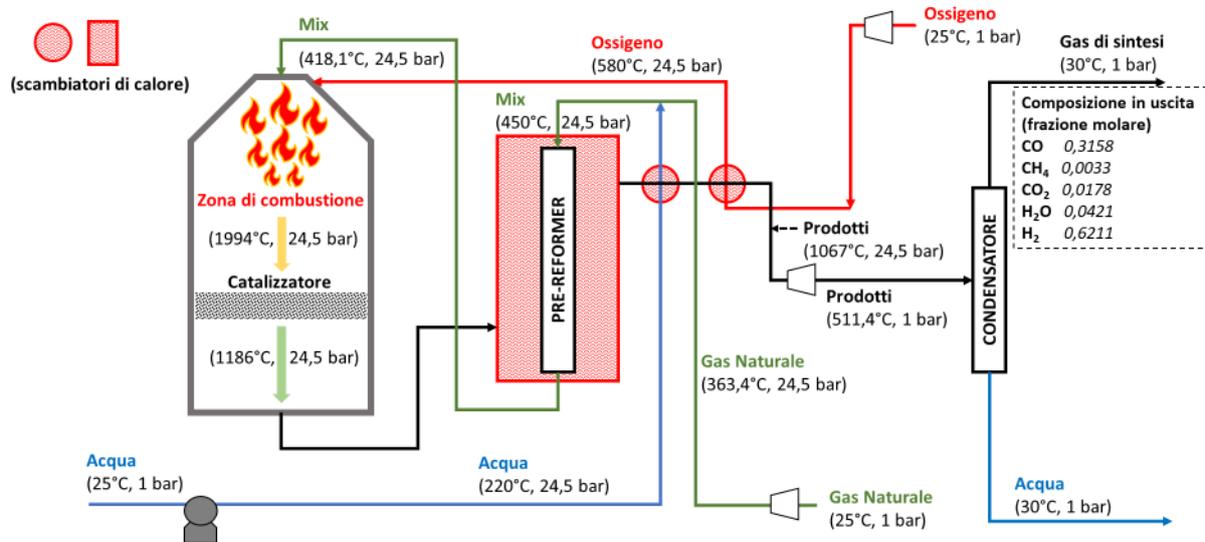


Figura 4.30 Schema di flusso del processo di autothermal reforming (scenario A).

4.3.2 Scenario B: combined reforming alimentato con gas naturale

Nel secondo scenario, il processo di CR del CB viene condotto in un unico reattore collocato all'interno di una fornace riscaldata per combustione del gas naturale, in maniera analoga agli impianti di reforming attuali, composta di due zone:

- *zona radiante*, dove sono presenti dei bruciatori alimentati con gas naturale e aria, che vengono miscelati e bruciano fornendo calore al reattore;

- *zona convettiva*, dove gli off-gas della combustione vengono utilizzati per preriscaldare le linee di alimentazione prima di uscire dalla fornace (Fig. 4.31).

In questo caso, nel reattore, dove è presente il catalizzatore, avviene la reazione di CR alimentando CB compresso a 30 bar e preriscaldato a 750 °C e vapore, ottenuto da una linea d'acqua compressa a 30 bar con una pompa centrifuga e poi preriscaldato nella zona convettiva della fornace a 950 °C. I gas in uscita dal reformer sono prima parzialmente decompressi in una turbina collegata al compressore iniziale mediante un albero co-cavitante, massimizzando così il recupero energetico, poi ulteriormente decompressi fino a pressione atmosferica ed inviati in un condensatore. Il gas secco prodotto è ulteriormente trattato per eliminare buona parte della CO₂ residua e ottenere gas di sintesi con composizione idonea ai processi successivi.

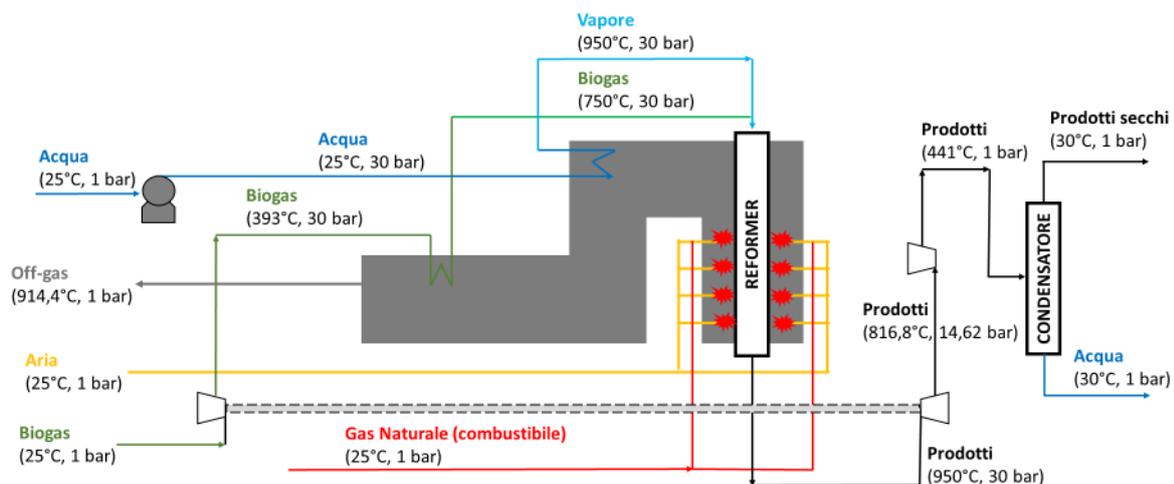


Figura 4.31 Schema di flusso del processo di combined reforming alimentato con clean biogas e riscaldato tramite combustione di gas naturale (scenario B).

4.3.3 Scenario C: combined reforming alimentato con clean biogas

L'ultimo scenario analizzato, anche questo relativo al processo di CR (Fig. 4.32), prevede una alimentazione di CB, suddivisa in due linee: una diretta al reattore, passante per il compressore e la zona convettiva della fornace, dove è riscaldata dai fumi di scarico in uscita, in maniera analoga allo scenario B. L'altra porzione di CB viene invece miscelata con aria e utilizzata come combustibile nei bruciatori presenti nella zona radiante della fornace, che riscaldano il reattore e lo mantengono alla temperatura operativa.

Le linee di acqua, aria, off-gas e prodotti rimangono invariate rispetto allo scenario B, così come le condizioni di reazione. Inoltre, anche in questo caso a valle del processo è necessario rimuovere la CO₂ dal gas secco ottenuto.

Sebbene l'utilizzo del CB come combustibile consenta di sfruttare una risorsa rinnovabile e di evitare l'immissione di nuova CO₂ in atmosfera, esso è caratterizzato da un potere calorifico inferiore a quello del gas naturale, limitato dalla presenza proprio della CO₂ (≈ 50 % v/v); è perciò necessaria una portata di combustibile maggiore per garantire lo stesso flusso di calore verso il reattore. Lo scopo di questo scenario è quello di scoprire se, adottando questa configurazione, sia possibile ottenere un minor impatto ambientale a scapito di una intensificazione dell'utilizzo del CB.

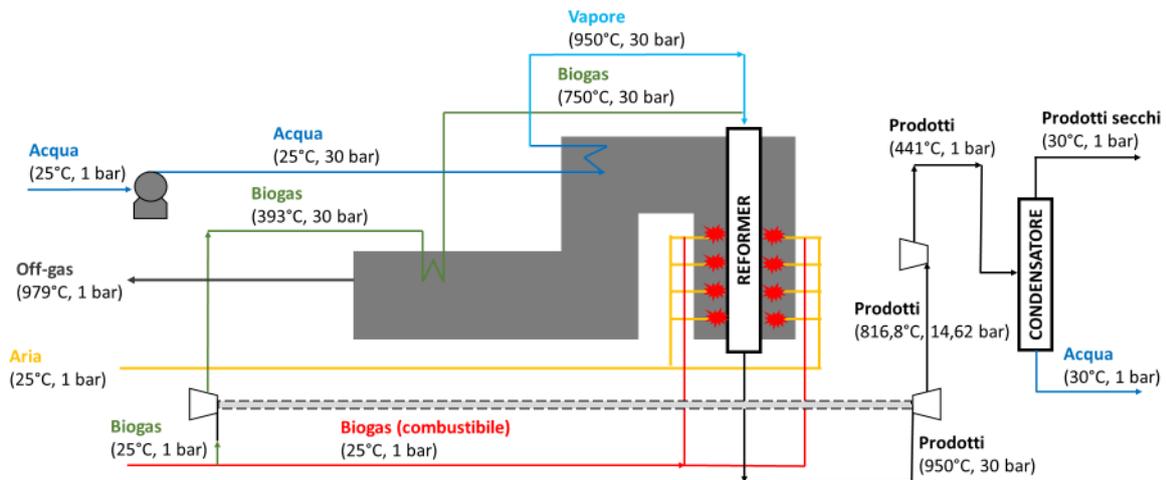


Fig. 4.32 Schema di flusso del processo di combined reforming alimentato con clean biogas e riscaldato tramite combustione di clean biogas (scenario C).

4.3.4 Confronto dei risultati

I tre scenari sono stati valutati utilizzando i seguenti metodi di analisi: i) ReCiPe (sigla che indica le iniziali degli istituti e dei più importanti collaboratori che lo hanno progettato) e ii) CED (Cumulative Energy Demand); il primo permette di prevedere l'impatto ambientale del processo attraverso la valutazione di diverse categorie di impatto (riscaldamento globale, consumo d'acqua, ecc.). Il secondo invece analizza le risorse necessarie, legate direttamente o indirettamente al processo, dividendole in rinnovabili e non rinnovabili ed il risultato è in termini di equivalenti energetici (MJ eq.).

4.3.4.1 Metodo ReCiPe

Per il metodo ReCiPe è stata scelta la categoria del riscaldamento globale, che ha mostrato dei valori singoli elevati e considera un impatto di tipo globale (Fig. 4.33).

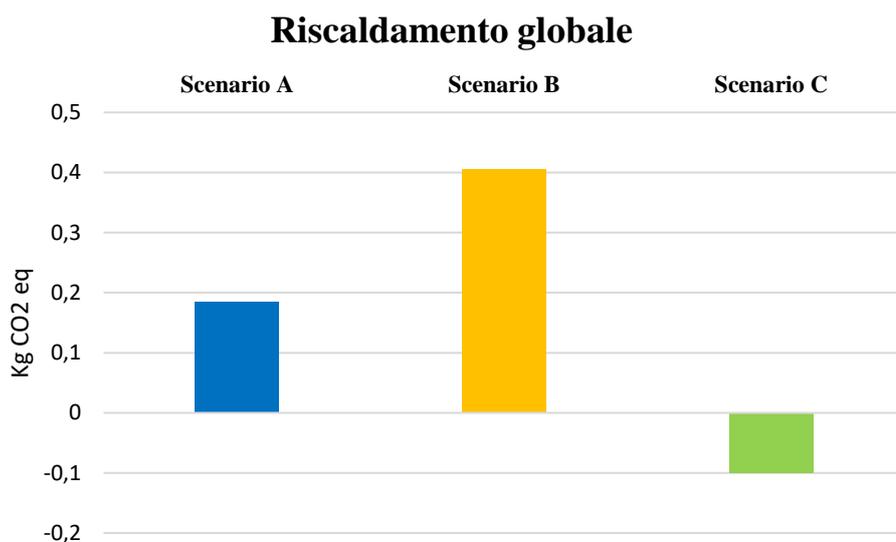


Fig. 4.33 Risultati con il metodo ReCiPe per la categoria del riscaldamento globale.

I risultati mostrano un netto peggioramento passando dallo scenario A allo scenario B, indicando come nonostante l'impiego del CB e del CR per la produzione di gas di sintesi, l'utilizzo del gas naturale per la produzione di calore comporti elevate emissioni di CO₂ rispetto al processo ATR, nonostante la minore quantità di gas naturale impiegato (fig. 4.34).

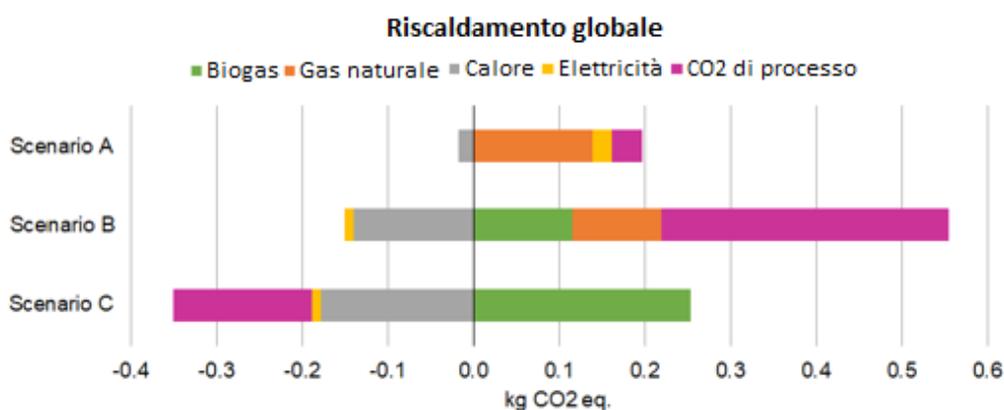


Figura 4.34 Analisi dei vari contributi al parametro riscaldamento globale.

Nello scenario C, invece, il parametro diventa negativo, mostrando come non solo l'utilizzo del CB anche per il riscaldamento, benché alimentato in quantità maggiori, non comporti un incremento delle emissioni, ma le faccia diminuire ad un valore negativo. Questo è dovuto al fatto che mentre l'utilizzo di combustibili fossili comporta l'immissione di nuova CO₂ in atmosfera, quello di risorse rinnovabili non presenta questo problema in quanto emettono solo la CO₂ che hanno assorbito durante la crescita, quindi l'anidride carbonica convertita in gas di sintesi è da considerarsi sottratta all'atmosfera, potendosi parlare di un processo di carbon capture and utilisation (CCU).

4.3.4.2 Metodo CED

In Tabella 4.6 sono riportati i risultati ottenuti col metodo CED per ogni scenario, espressi in MJe_q e suddivisi in consumo di risorse rinnovabili e non rinnovabili. Il valore totale diminuisce dallo scenario A a quello C, proporzionalmente alle risorse non rinnovabili utilizzate. Lo scenario C non prevede l'utilizzo di gas naturale e mostra un minimo consumo di risorse non rinnovabili, comunque maggiore di quello relativo alle risorse rinnovabili. Il consumo di risorse non rinnovabili è presente anche in questo caso perché il fabbisogno elettrico del processo è soddisfatto dalla rete elettrica, che si basa ancora sullo sfruttamento di risorse fossili. Gli scenari A e B che utilizzano direttamente il gas naturale, mostrano un consumo di risorse non rinnovabili spiccatamente maggiore.

Processo	Unità	Totale	Non rinnovabili	Rinnovabili
Scenario A	MJe _q .	14.69	14.64	0.04
Scenario B	MJe _q .	10.92	10.65	0.27
Scenario C	MJe _q .	2.28	1.68	0.59

Tabella 4.6 Valutazione del consumo di risorse per ogni scenario (metodo CED).

Processo	Grado di rinnovabilità (%)
Scenario A	0,3
Scenario B	2,5
Scenario C	26,0

Tabella 4.7 Valutazione del grado di rinnovabilità per i tre scenari.

Un altro parametro utile al fine della valutazione d'impatto ambientale dei processi è il loro "grado di rinnovabilità", che tiene conto della percentuale di risorse rinnovabili utilizzate sul totale (Tabella 4.7). Dai valori ottenuti è possibile affermare come utilizzando il CB solo come reagente, si possa ottenere soltanto un discreto vantaggio ambientale (scenario B con grado di rinnovabilità = 2.5%), che cresce drasticamente nel caso si modifichi il sistema di riscaldamento del reattore, eliminando del tutto il gas naturale (scenario C con grado di rinnovabilità = 26,0%).

4.3.5 Conclusioni preliminari

La simulazione del processo di CR su scala industriale mostra che esiste un'effettiva possibilità di ridurre l'impatto ambientale dei processi di reforming, tuttavia la scelta del combustibile utilizzato per il riscaldamento del processo ha un effetto determinante sulle emissioni totali di CO₂ e, conseguentemente, sull'impatto ambientale.

Lo scenario che prevede l'utilizzo di CB anche come combustibile risulta essere il migliore, con il più elevato grado di rinnovabilità ed un impatto sul riscaldamento globale negativo, cioè con una diminuzione della CO₂ emessa in atmosfera ed una sua conversione in prodotti chimici di valore, con un valido processo di carbon capture and utilisation (CCU).

D'altra parte, lo stesso processo con riscaldamento ottenuto per combustione di gas naturale comporta emissioni maggiori del processo di ATR ed un grado di rinnovabilità che, sebbene maggiore, è circa 10 volte inferiore al processo che usa CB anche come combustibile.

4.4 Bibliografia

- [1]. Schiaroli N., Ph.D. Thesis, University of Bologna (2019);
- [2]. Bepari S., Basu S., Pradhan N. C., Dalai A. K., Catal. Today, **291** (2017), 47-57;
- [3]. Djaidja A., Libs S., Kiennemann A., Barama A., **113** (2006), 194-200;
- [4]. Li M., Wang X., Li S., Wang S., Ma X., Int. J. Hydrogen Energy, **35** (2010), 6699-6708;
- [5]. Theofanidis S. A., Pieterse J. A. Z., Poelman H., Longo A., Sabbe M. K., Virginie M., Detavernier C., Marin G. B., Galvita V. V., Appl. Catal. B-Environ, **267** (2020), 118691;
- [6]. Rajkhowa T., Marin G. B., Thybaut J. W., J. Ind. Eng. Chem, **54** (2017), 270-277;
- [7]. Vasiliadou E., Lemonidou A., Appl. Catal. A **396** (2011), 177-185;
- [8]. Twigg M. V., Spencer M. S., Appl. Catal., A **212** (2001), 161-174;
- [9]. <https://www.legor.com/it/quotazione-metalli>;

5. Conclusioni

Nel corso di questo lavoro di tesi il processo di combined reforming (CR) per la produzione di gas di sintesi ($\text{CO} + \text{H}_2$) a partire da clean biogas (CB), si è rivelato una valida alternativa agli attuali metodi industriali, steam reforming (SR) e autothermal reforming (ATR), che utilizzano gas naturale come alimentazione. In particolare, la sostituzione di questi processi con il CR del CB permette l'utilizzo di una risorsa rinnovabile e di evitare nuove emissioni di CO_2 , impiegandola come reagente.

I catalizzatori a base di Ni attualmente utilizzati nei processi industriali di SR e ATR si sono rivelati poco idonei per il processo di CR, disattivandosi rapidamente nelle condizioni di reazione in seguito a sintering e/o formazione di coke. Nei precedenti lavori di tesi era stato mostrato come la disattivazione potesse essere sensibilmente ridotta e l'attività migliorata promuovendo catalizzatori Ni/Mg/Al con piccole quantità metalli, come Rh o Cu. In questo lavoro di tesi le concentrazioni di Rh o Cu sono state ottimizzate, evidenziando in entrambi i casi un andamento a vulcano. Nel caso del Rh oltre il contenuto ottimale le prestazioni diminuiscono con un plateau che non compromette eccessivamente l'attività, mentre con il Cu oltre la concentrazione ottimale le prestazioni diminuiscono drasticamente. Fra questi promotori, il Rh si è dimostrato il più attivo rispetto al Cu già a contenuti inferiori, tuttavia con un'applicazione limitata dal costo e dalla disponibilità sul mercato.

L'utilizzo di cluster per la preparazione di catalizzatori Ni-Rh non comporta un miglioramento della morfologia delle particelle, portando a distribuzioni più ampie e dimensioni maggiori delle particelle di fase attiva. Tuttavia, grazie alle sinergie dovute alla migliore interazione tra i metalli, già uniti nel precursore prima dell'impregnazione, si ottengono migliori prestazioni nei catalizzatori ottenuti per impregnazione di cluster rispetto a quelli ottenuti per impregnazione dei corrispondenti nitrati.

La studio della scalabilità e di LCA ha mostrato non solo l'effettiva fattibilità di un processo di CR del CB su scala industriale, ma ha anche evidenziato come questo processo abbia un buon grado di rinnovabilità. Le emissioni di CO_2 diventano negative utilizzando il CB come combustibile per soddisfare il fabbisogno termico dell'impianto. Tuttavia, utilizzando il gas naturale come combustibile al posto del CB, questi vantaggi diminuiscono drasticamente e le emissioni aumentano superando quelle del processo di ATR.

Ringraziamenti

Voglio per primo ringraziare il *Prof. Vaccari*, al quale devo diversi preziosi insegnamenti che ho appreso durante questi mesi da tesista, imparando di più su me stesso, sul mondo della chimica ma soprattutto sulla serietà e la dedizione nel lavoro, sulla collaborazione con i colleghi e sull'attenzione ai dettagli. Grazie per la pazienza infinita, per il tempo dedicato e l'attenzione rivolta.

Ringrazio l'intero gruppo per avermi accolto e fatto sentire da subito parte del team, ascoltando e valutando le mie proposte e aiutandomi a maturare i miei ragionamenti.

In particolare, ringrazio il *Dr. Schiaroli* per avermi seguito per tutto questo periodo, per avermi spronato e aiuto nei momenti più duri. Grazie per aver risposto a tutte le mie domande, i dubbi e le proposte senza aver mai perso la pazienza o la voce. Un profondo grazie anche al *Dr. Lucarelli* per avermi aiutato durante questo lavoro di tesi, per i suoi insegnamenti e consigli.

Ringrazio i Proff. Iapalucci, Passarini e Fornasari, con i loro rispettivi gruppi di ricerca per aver collaborato a questo lavoro di tesi e senza i quali non sarebbe stato possibile.

Ringrazio l'intero gruppo di Catalisi, sempre disponibili e attenti, e gli altri tesisti, Daniele, Antonia, Francesco, Pio, Giulia, Alessia, Saverio, Monica, Riccardo, Gabriele, che in questi mesi un po' difficili a causa del virus sono stati allegri compagni di pranzo e un sollievo dalla tensione della quarantena.

Voglio ringraziare di cuore la mia compagna, Giorgia, per avermi dato supporto nei momenti difficili e sopportato quando lo stress diveniva ingestibile. Grazie per la pazienza e la dolcezza infinita che hai saputo dimostrare.

Ringrazio i miei genitori, Marina e Silvano, che dall'inizio di questo percorso di studi, fino ad ora, hanno dimostrato supporto, comprensione e attenzione alle mie esigenze, anche e soprattutto nei momenti peggiori, senza di loro non sarei potuto arrivare fin qui.

Voglio infine ringraziare i miei nonni, tutti e soprattutto le mie nonne, Antonietta e Francesca, che sin da piccolo mi hanno insegnato i valori dell'impegno, della dedizione e del lavoro, e che in questi anni più che mai mi hanno aiutato a superare le sfide più ardue.

Grazie a tutti voi e anche a coloro che non ho citato ma che sono chiaramente presenti nella mente, che in questi anni di università mi hanno aiutato, ascoltato, fatto sorridere.