

ALMA MATER STUDIORUM - UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale "TosoMontanari"

Corso di Laurea Magistrale in Chimica Industriale

Classe LM/71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

Sistemi catalitici per la reazione di water - gas shift a media temperatura

TESI DI LAUREA SPERIMENTALE

Presentato da:

Andrea Venieri

Relatore:

Prof. Giuseppe Fornasari

Co-relatori:

Dr. Chiara Molinari

Prof. Angelo Vaccari

Sessione I

Anno Accademico 2012-2013

Ai miei genitori
Giovanna e Giovanni

Parole chiave:

Water gas shift

Idrogeno

Cu/Zn/Al

Ba, Mg

La, Ce, Zr

Sommario

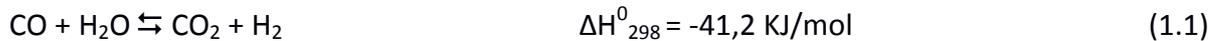
1. Scopo del lavoro	1
2. Introduzione	5
2.1 Riferimenti	10
3. Reazione di Water Gas Shift (WGS)	11
3.1 Introduzione	11
3.2 Cinetica e meccanismo di reazione	13
3.3 Reattori	17
3.4 Formulazioni catalitiche	18
3.4.1 <i>Catalizzatori commerciali</i>	<i>18</i>
3.4.2 <i>Formulazioni per lo shift a media temperatura (MTS)</i>	<i>30</i>
3.5 Disattivazione ed avvelenamento	35
3.6 Sommario delle attività precedenti	37
3.7 Riferimenti	39
4. Parte sperimentale	45
4.1 Fasi tipo idrotalcite (HT)	45
4.2 Preparazione dei precursori tipo idrotalcite (HT)	47
4.3 Metodi di caratterizzazione	48
4.3.1 <i>Diffrazione a raggi X (XRD)</i>	<i>48</i>
4.3.2 <i>Analisi in programmata di temperatura (TPR/O)</i>	<i>49</i>
4.3.3 <i>Analisi dell'area superficiale e della porosimetria</i>	<i>50</i>
4.3.4 <i>Determinazione dell'area superficiale specifica di rame</i>	<i>52</i>
4.4 Prove catalitiche	53
3.4.3 <i>Forma del catalizzatore</i>	<i>53</i>
3.4.4 <i>Attivazione del catalizzatore</i>	<i>54</i>
3.4.5 <i>Impianto pilota</i>	<i>55</i>
3.4.6 <i>Prove catalitiche</i>	<i>57</i>
4.5 Analisi quali-quantitative	58
3.5.1 <i>Gas Cromatografia</i>	<i>58</i>
3.5.2 <i>Elaborazione dati</i>	<i>59</i>
4.5 Riferimenti	61
5. Risultati e discussione	63
5.1 Studio del ruolo della basicità nei catalizzatori Cu/Zn/Al	63

5.1.1	Caratterizzazione dei catalizzatori	64
5.1.2	Effetto del contenuto di Mg sull'attività catalitica.....	72
5.1.3	Sostituzione del Mg con il Ba.....	78
5.1.4	Effetto del Ba sull'attività catalitica.....	82
5.1.5	Stabilità del catalizzatore.....	86
5.1.6	Conclusioni.....	87
5.2	Studio preliminare della stabilizzazione termica	87
5.2.1	Caratterizzazione e prove catalitiche.....	88
6.	Conclusioni	101

1. Scopo del lavoro

Negli ultimi anni è cresciuto notevolmente l'interesse nei confronti dell'H₂ in relazione all'aumento della richiesta energetica mondiale. L'H₂ trova un vasto impiego nell'industria chimica, principalmente nei processi di produzione di ammoniaca e in quelli di raffinazione, anche se le applicazioni più recenti coinvolgono il settore energetico e dell'autotrazione. L'H₂ è impiegato come vettore energetico in celle a combustibile per la produzione di energia elettrica, sostituendo i combustibili fossili ed evitando l'esaurimento delle risorse e le emissioni associate al loro utilizzo.

Attualmente l'H₂ viene prodotto su scala industriale principalmente a partire da materie prime fossili, attraverso processi di reforming degli idrocarburi leggeri, cracking delle frazioni pesanti e gassificazione del carbone e, solo in percentuale minoritaria, a partire da materie prime rinnovabili. Uno dei processi più importanti per la produzione di H₂ è quello che utilizza la reazione di Water - Gas Shift (WGS) (reazione 1.1) per il trattamento delle correnti in uscita dai processi di steam reforming o di ossidazione parziale catalitica.



La reazione viene condotta industrialmente in due stadi caratterizzati da differenti temperature: il primo ad alta temperatura (HTS, circa 350 °C) con catalizzatori a base di Fe ed il secondo a bassa temperatura (LTS, circa 250 °C) con catalizzatori a base di Cu. Negli ultimi anni si è registrato un crescente interesse verso formulazioni catalitiche in grado di operare in un unico stadio a temperatura intermedia (MTS, circa 300 °C). Questi sistemi catalitici possono essere preparati seguendo due diverse modalità; i) partendo da formulazioni per HTS a base di Fe ed introducendo elementi che ne incrementano l'attività; ii) da formulazioni per LTS a base di Cu, migliorandone la stabilità termica.

In questo lavoro di tesi si è cercato di ottenere nuove formulazioni attive e stabili per la reazione di WGS a media temperatura (300 °C). Sono stati presi in considerazione sistemi catalitici ternari del tipo Cu/Zn/Al₂O₃, preparati da precursori di tipo idrotalcite (HT) contenenti Cu. In particolare, anche in considerazione di un recente brevetto ^[1][S. Hatscher, M. Hölzle, T. von fehren, A. Schäfer, US Patent 2012/0063989 A1 (2012) to BASF SE], sono stati sintetizzati sistemi in cui, mantenendo costante il contenuto di Cu, parte dello Zn è stato

sostituito con diversi quantitativi di Mg o Ba, al fine di valutare l'effetto della variazione della basicità sull'attività catalitica.

Nella seconda parte del lavoro, anche in questo caso sulla base della letteratura brevettuale [2][R.M. Sambrook, US Patent 4,835,132 (1989) to Dyson Refractories Ltd], al precursore di riferimento Cu/Zn/Al sono stati aggiunti piccoli quantitativi di La, Ce o Zr per valutarne l'effetto sulla stabilità termica.

1.1 Riferimenti

- [1] S. Hatscher, M. Hölzle, T. von fehren, A. Schäfer, US Patent **2012/0063989 A1** (2012) to BASF.
- [2] R.M. Sambrook, US Patent **4,835,132** (1989) to Dyson Refractories Ltd.

2. Introduzione

La richiesta energetica mondiale è in continua crescita, ma si deve confrontare con l'irreversibile esaurimento delle risorse fossili. Negli ultimi anni la ricerca si è quindi concentrata sulla ricerca di tecnologie alternative basate su materie prime rinnovabili [1]. L'interesse per questa direzione è motivato anche da problematiche ambientali legate all'emissione massiccia di anidride carbonica nell'atmosfera, durante le fasi di lavorazione ed utilizzo dei combustibili fossili. Inoltre, normative sempre più stringenti sulle emissioni rendono necessario l'impiego di combustibili alternativi alle materie prime fossili.

L'attenzione si sta focalizzando verso tecnologie in grado di sfruttare l'H₂ che, oltre a costituire un elemento importante nei processi chimici, rappresenta sempre più un'alternativa ai combustibili fossili. Si tratta di un vettore energetico che può essere impiegato sia in applicazioni fisse che mobili, evitando emissioni di CO_x ed NO_x. Già nel 2010, la produzione mondiale di H₂ ha superato i 550 miliardi di Nm³/y, dei quali circa il 60 % proveniente dal reforming della frazione leggera di idrocarburi, il 30 % dal cracking degli oli pesanti, il 7 % dalla gasificazione del carbone ed il 3 % dall'elettrolisi dell'acqua [2-3].

Lo steam reforming del gas naturale, principale processo di produzione di H₂, non permette di soddisfare la crescente richiesta mondiale; per questo motivo sono stati studiati diversi processi a partire sia da risorse fossili che rinnovabili. Attualmente, però, le tecnologie più sviluppate hanno come reagente di partenza materie prime di natura fossile.

- **Steam reforming**

Lo steam reforming del CH₄ (o del gas naturale) è il processo che soddisfa circa il 50% della richiesta di H₂ totale ed avviene secondo la seguente reazione (Equazione 1.1):



- 1) La reazione è endotermica e favorita ad elevata temperatura (> 750 °C) e bassa pressione.
- 2) L'ottimizzazione del processo ha portato all'utilizzo come reagenti di idrocarburi a catena più lunga [2].

- **Reforming autotermico**

E' la tecnologia maggiormente utilizzata per produrre syngas per la sintesi di metanolo e combustibili mediante il processo Fischer-Tropsch e consiste nel bruciare metano in una fiamma sub-stechiometrica. Le reazioni coinvolte vengono sono (Equazioni 1.3 e 1.4):



Viene condotto ad elevata temperatura (1200-1300 °C nella zona di combustione e 950-1200 °C nella zona dove è presente il catalizzatore), permettendo così un minore utilizzo di ossigeno ($\text{O}_2/\text{CH}_4 = 0,55-0,60$); si alimenta anche del vapore per evitare la formazione di coke sul catalizzatore [4].

- **Ossidazione parziale**

Consiste nella parziale ossidazione del metano (o frazioni petrolifere leggere) ed è il metodo più economico per la produzione di gas di sintesi. A seconda della tecnologia il processo può essere catalitico o non catalitico, secondo l'equazione 1.5:



La produzione di gas di sintesi con questo processo non permette di ottenere elevati valori di selettività [5].

- **Gassificazione del carbone**

Consiste nel trattamento del carbone con vapore acqueo per produrre CO ed idrogeno (Equazione 1.6). Il calore richiesto dalla reazione (endotermica) viene fornito co-alimentando ossigeno, in modo da avere contestualmente la reazione esotermica di combustione [6-7]



- **Dry reforming**

E' il reforming del metano per reazione con CO_2 invece che con vapore (Equazione 1.7).



Da un punto di vista ambientale è interessante per la possibilità di rimuovere un gas con effetto serra, ma richiede una temperatura di esercizio elevata (800 °C) e quindi di una elevata quantità di energia [8].

- **Water gas shift**

La reazione di water gas shift viene impiegata a valle del processo di steam reforming, per aumentare la quantità di H₂ prodotto e ridurre quella di CO. La reazione coinvolta è la seguente (Equazione 1.2):



Questa reazione permette di incrementare la resa in idrogeno del 2-5 % rispetto a quella ottenuta durante la reazione di steam reforming [2].

Accanto alle tecnologie tradizionalmente utilizzate, si stanno sviluppando molti processi basati sull'utilizzo di risorse rinnovabili. Purtroppo, queste tecnologie non sono ancora vantaggiose da un punto di vista economico, se comparate con quelle prima descritte.

Attualmente, circa il 50 % dell'H₂ prodotto viene utilizzato per la sintesi di ammoniaca, (Fig 2.1) mentre la domanda da parte delle raffinerie, inclusi l'idro-trattamento e l'idro-cracking (Tabella 2.1), si attesta intorno al 37 %; questo dato è però in continua crescita, per rispettare la normativa sempre più stringente sui prodotti in uscita dai processi di raffineria [2-9,10]. Ulteriori impieghi sono la produzione di metanolo ed idrocarburi leggeri (circa il 5 % del totale) e la produzione di materie plastiche e di metalli (Fig. 1.1) [2-11].

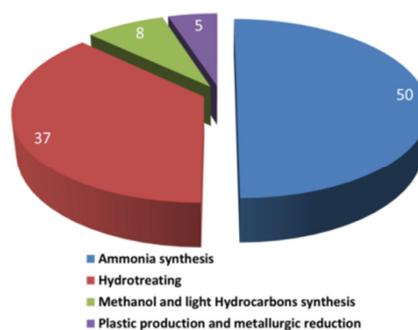


Figura 2.1 Ruolo dell'H₂ nell'industria chimica [12].

Tabella 2.1 Consumo di H₂ nei principali processi di idro-trattamento ed idro-cracking [2].

PROCESSI	SCOPO PRINCIPALE DEL TRATTAMENTO	CONSUMO (Kg _{H2} /tonn _{feed})
IDRO-TRATTAMENTO		
Idro-trattamento della benzina	Eliminazione dei veleni (principalmente solfuri e azoto) per i catalizzatori del reforming e dell'isomerizzazione. Conformità con le specifiche relative al contenuto di solfuri nella benzina.	0.5-10.0
Idro-desolforazione del kerosene	Conformità con le specifiche relative al contenuto di solfuri nei distillati intermedi.	1.0-3.0
Idro-desolforazione del diesel	Conformità con le specifiche relative al contenuto di solfuri nei distillati intermedi.	3.0-12.0
Idrotrattamento di distillati intermedi	Pretrattamento dell'alimentazione per i processi riqualificati, quali FCC (Fluid Catalytic Cracking) e idro-cracking.	5.0-15.0
De-aromatizzazione	Conformità con le specifiche relative al contenuto di aromatici nelle varie frazioni (per esempio nei distillati intermedi).	3.0-15.0
IDRO-CRACKING		
Conversione di distillati intermedi	Conversione delle frazioni pesanti sotto vuoto in prodotti più leggeri quali LPG, virgin nafta, kerosene e diesel (riqualificazione dell'alimentazione)	15.0-25.0
Idro-trattamento e conversione di oli combustibili	Riduzione del contenuto di elementi indesiderati (metalli, solfuri, azoto, etc.) per migliorare la qualità dell'olio combustibile. Parziale riqualificazione dei residui che andranno alimentati.	10.0-25.0

Sempre maggiore è l'interesse per l'H₂ in relazione alle sue applicazioni nelle celle a combustibile (fuel cell) [13-14], che utilizzano l'H₂ come vettore energetico per produrre elettricità e calore. Le celle a combustibile sono in grado di raggiungere efficienze di circa il 60 %, rispetto al 33-35 % ottenibili negli impianti di produzione di elettricità per combustione [15]. Le principali tipologie di celle a combustibile sono descritte in Tabella 2.2.

Tabella 2.2 Principali tipi di celle a combustibile [13].

FUEL CELL	PEMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Elettrolita	Membrana a scambio ionico	KOH _(aq) in amianto solido	H ₃ PO ₄	Li ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃	ZrO ₂ -Y ₂ O ₃
Temperatura [°C]	70-90	120-250	180-230	650-700	800-1000
Carica trasferita	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Catalizzatore anodico	Pt	Metalli non nobili (ad esempio Ni)	Pt	Ni	Ni
Combustibile	H ₂	H ₂	H ₂	Riformato, CO/H ₂	Riformato, CH ₄ , CO/H ₂

Lo sviluppo delle tecnologie di produzione dell'H₂ richiede l'identificazione dei potenziali mercati e dei loro vincoli; i mercati dell'H₂, esistenti e/o potenziali, possono essere identificati come segue [16]:

- Industriale: legato principalmente alla produzione di fertilizzanti (ammoniaca), acciaio, metanolo e H₂ per il cracking e l'idro-desolforazione.
- Veicoli: le esigenze di trasporto possono essere soddisfatte da combustibili complementari a quelli tradizionali o alternativi (metanolo, dimetiletere, carburanti ottenuti nei processi di Fischer-Tropsch) ed, in futuro, dallo stesso H₂.
- Energia: l'H₂ è un candidato interessante per la produzione di energia, principalmente come vettore energetico per il trasporto e lo stoccaggio di energia.
- Commerciale: l'H₂ è considerato per applicazioni commerciali negli edifici per la cogenerazione di energia e calore.

2.1 Riferimenti

- [1] M. Balat, *Int. J. Hydrogen Energy* **33** (2008) 4013.
- [2] M. di Luozzo, *Encyclopaedia of Hydrocarbons*, Treccani, Milano (I), 2006.
- [3] B. van Ruijven, D.P. van Vuuren, B. de Vries, *Int. J. Hydr. En.* **32** (2007) 1655.
- [4] K. Aasberg-Petersen, J. H. B. Hansen, T.S. Christensen, I. Dybkjaer, P.S. Christensen, C.S. Nielsen, S.E.L.W. Madsen, J.R. Rostrup-Nielsen, *Appl. Catal. A* **221** (2001) 379.
- [5] Hu, Y. H., Ruckenstein, E., *Adv. Catal.* **48** (2004) 297.
- [6] T.J. Frankcombe, S.C. Smith, *Carbon* **42** (2004) 2921.
- [7] V. R. Choudhary, S. Banerjee, A. M. Rajput, *J. Catal.* **198** (2001) 136.
- [8] R. Raudaskoski, E. Tuepeinen, R. Lenkkeri, E. Pongràcz, R.L. Keiski, *Catal. Tod.* **144** (2009) 318.
- [9] M.F. Alì, B.M.E. Alì, J.G. Speight, *Handbook of Industrial Chemistry*, Mcgraw-Hill, New York (USA), 2005.
- [10] I.V. Babich, J.A. Moulijn, *Fuel* **82** (2003) 607.
- [11] A.I. Molina, *Catalizadores de cobalto soportados sobre sólidos mesoporosos para reacciones de hidrotratamiento*, PhD Thesis, Malaga University (E), 2006.
- [12] IEA, *Key World Energy Statics*, International Energy Agency, Paris (F), 2011.
- [13] J.H. Hirschenhofer, D.B. Stauffer, R.R. Engleman, M.G. Klett, *Fuel Cell Handbook*, U.S. Department of Energy, Federal Energy Technology Center, West Virginia (USA), 1998.
- [14] C. Song, *Catal. Today* **77** (2002) 17.
- [15] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Butterworth-Heinemann, Oxford (UK), 1998.
- [16] C.W. Forsberg, *Int. J. Hydr. En.* **32** (2007) 431.

3. Reazione di Water Gas Shift (WGS)

3.1 Introduzione

La reazione di Water Gas Shift (WGS) (equazione 2.1) rappresenta uno stadio importante nella produzione industriale di H₂ e consiste nell'ossidazione del CO a CO₂ ad opera del vapor d'H₂O. Viene impiegata a valle dei processi di reforming per rimuovere il CO ed incrementare il contenuto di H₂ [1].



La reazione di Water Gas Shift è leggermente esotermica, con una costante di equilibrio che diminuisce all'aumentare della temperatura; la reazione è quindi favorita a bassa temperatura (Fig. 3.1). La dipendenza della costante di equilibrio dalla temperatura può essere espressa attraverso le differenti equazioni riportate in Tabella 3.1 [1,2,3].

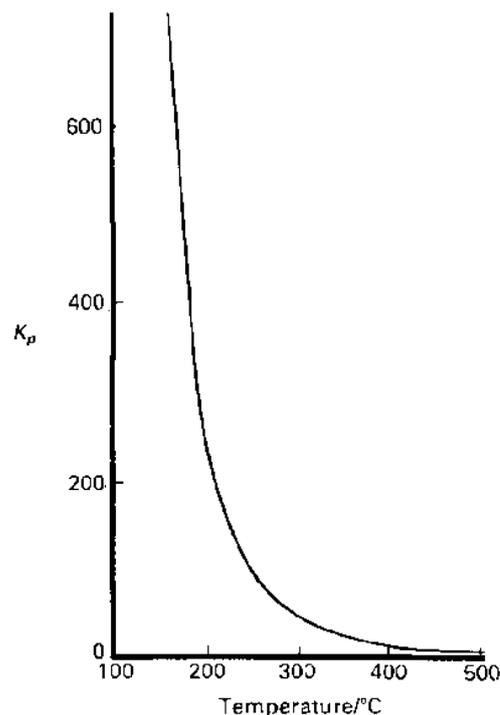


Figura 3.1 Costante d'equilibrio (K_p) in funzione della temperatura per la reazione di WGS [1].

Tabella 3.1 Espressioni della costante d'equilibrio per la reazione di WGS [1,2,3].

Costante d'equilibrio: $K_{eq} \cong \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{P_{H_2O} P_{CO}}$	Rif.
---	------

$K_{eq} = \exp(T(0.63508-0.29353Z)+4.1778)+0.31688)$	[1]	(2.2)
$\ln(K_{eq}) = 5693.5/T + 1.077 \ln T + 5.44 \times 10^{-4} T - 1.125 \times 10^{-7} T^2 - 49170/T^2 - 13.148$	[2]	(2.3)
$K_{eq} = \exp(4577.8/T-4.33)$	[3]	(2.4)

dove T è la temperatura espressa in gradi Kelvin (K).

In condizioni adiabatiche, il calore prodotto dalla reazione incrementa la temperatura, abbassando la conversione del CO. Per ridurre le limitazioni termodinamiche, industrialmente vengono utilizzati due o più letti catalitici adiabatici, intervallati da uno stadio di raffreddamento, preferibilmente comprendente anche la rimozione del CO₂. In questo modo è possibile ottenere, in uscita dal processo, un contenuto in CO inferiore all'1 % in volume. Ottimizzato lo scambio termico, il limite nella conversione dipende quasi esclusivamente dall'attività del catalizzatore [1].

Industrialmente, i due stadi della reazione vengono eseguiti a differenti temperature: i) il primo stadio impiega catalizzatori a base di Fe in un intervallo di temperatura tra 350-450 °C ed è definito High Temperature Shift (HTS); ii) il secondo è condotto a bassa temperatura (190-250 °C) su catalizzatori a base di Cu (Low Temperature Shift o LTS).

I catalizzatori a base di Fe vengono utilizzati nel primo stadio in quanto resistono all'avvelenamento ed hanno bassa selettività in CH₄; nel secondo stadio vengono impiegati catalizzatori a base di Cu, caratterizzati da una maggiore attività, operano a bassa temperatura per la tendenza della fase attiva a sinterizzare. La temperatura del gas di processo in uscita dal letto HTS viene portata da 400 a circa 200 °C (temperatura effettiva del letto a base di Cu) con l'inserimento di uno scambiatore di calore tra i due letti [1], per poi essere inviata allo stadio LTS. Come mostrato in figura 3.2, il sistema a due stadi permette di ottenere un contenuto di CO inferiore a quello raggiungibile con un sistema a singolo stadio. Recentemente, è aumentato l'interesse verso lo sviluppo di nuovi catalizzatori che permettano di condurre il processo in un unico stadio a temperatura intermedia di 250-350 °C (Middle Temperature Shift o MTS), diminuendo i costi operativi.

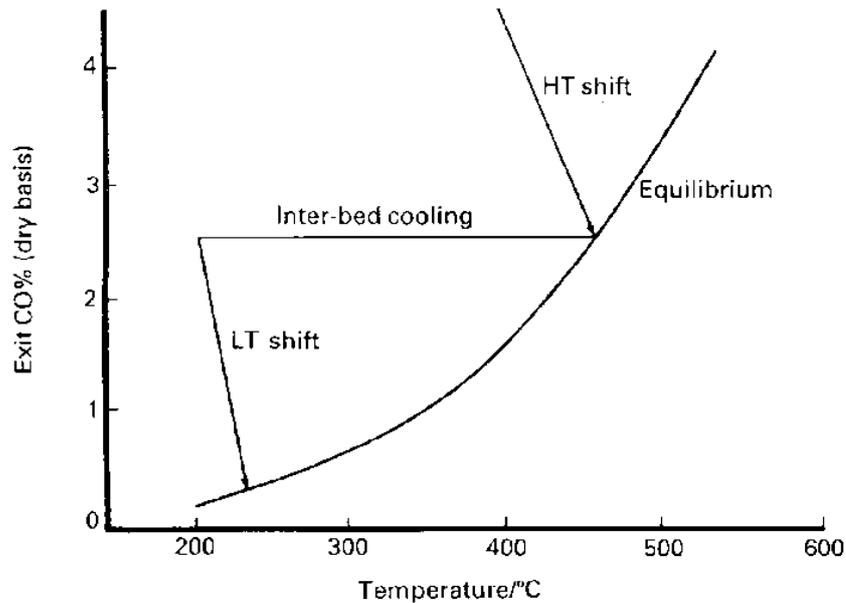


Figura 3.2 Variazione dei livelli di CO nei letti catalitici HTS e LTS [1].

3.2 Cinetica e meccanismo di reazione

Il meccanismo della reazione di WGS, seppure ampiamente studiato, rimane tuttora non ben definito; al variare delle condizioni di reazioni, infatti, i catalizzatori modificano il loro comportamento complicando lo studio. La reazione di WGS comporta la dissociazione della molecola di acqua che può avvenire sul metallo, sul supporto o su entrambi. A sua volta il CO può reagire con le specie contenenti ossigeno (H_2O , OH o O) in fase gas, adsorbite o presenti nel reticolo superficiale [1]. In letteratura vengono proposti due meccanismi possibili: i) quello “*rigenerativo*” (o *redox*) e ii) quello “*associativo*”.

Nel meccanismo *rigenerativo*, l’adsorbimento delle molecole di H_2O e la scissione in H_2 gassoso ed ossigeno atomico avviene sulla superficie del catalizzatore. L’ossigeno atomico adsorbito sui siti catalitici reagisce con le molecole di CO per dare CO_2 (Fig. 2.3) come descritto nelle equazioni (3.5) e (3.6).



dove * è un sito vacante.

Convenzionalmente, il meccanismo *redox* prevede che la dissociazione dell’ H_2O e la produzione di H_2 avvengano separatamente; tuttavia, Callaghan e altri [4] hanno proposto

un meccanismo *redox* alternativo, nel caso di catalizzatori a base di Cu, nel quale la produzione di O_2 e H_2 avviene in un unico passaggio. Lo stadio cineticamente determinante (Rate Determining Step, RDS) è correlato alla composizione dell'alimentazione gassosa [5], al catalizzatore [3,6] ed alle condizioni di reazione, quali la pressione [7] e la temperatura [7,8].

Nel meccanismo associativo, si assume che i due reagenti (CO e H_2O) si adsorbano sulla superficie del catalizzatore e reagiscano formando intermedi, specie formiato ($HCOO$) o carbossile ($HOCO$), che evolvono nei prodotti per poi desorbire dalla superficie (Fig. 3.3) [1].

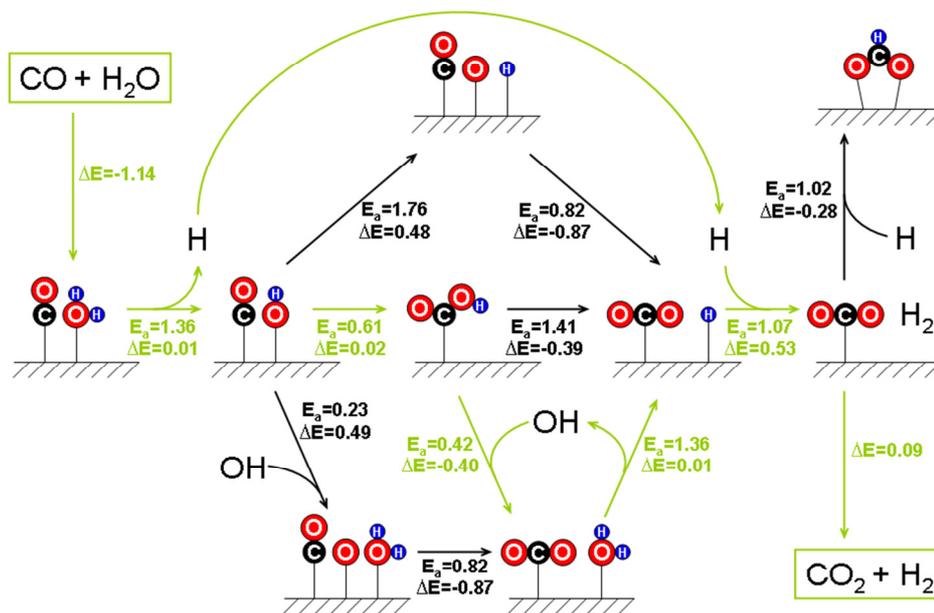


Figura 3.3 Schema di reazione che comprende sia il meccanismo redox che quello associativo. In verde sono evidenziati i passaggi a minore energia per la reazione di WGS.

A sostegno di quest'ultimo meccanismo, alcuni autori [8,9] hanno ipotizzato che la decomposizione del formiato sia lo stadio RDS per i catalizzatori a base di Cu. Inoltre, Shido e Iwasawa [10,11] hanno proposto che la reazione di WGS su ZnO proceda cataliticamente attraverso la formazione di formiati bidentati o di carbonati in assenza di H_2O . Dall'altro lato, alcuni autori [12,13] hanno supposto che le specie carbossiliche superficiali siano gli intermedi dominanti nella reazione di WGS, combinando i risultati sperimentali [8,14] per confermare che non vi è alcuna possibilità di formazione degli intermedi formiati su Cu(111). Recentemente altri autori [15,16] hanno mostrato che l'intermedio carbossilico formato da OH adsorbito e CO superficiale reagisce con un altro OH adsorbito, portando alla formazione

di CO₂. Così come nel meccanismo *redox*, lo stadio RDS dipende dalle condizioni di reazione, in particolare da temperatura, concentrazione di H₂O [17,18,19,20] e pressione [7,12].

La velocità di reazione dipende da vari parametri, tra quali le proprietà del catalizzatore e le condizioni di reazione (temperatura operativa, pressione e composizione dell'alimentazione gassosa). Esistono un gran numero di modelli meccanicistici ed equazioni cinetiche per la reazione di WGS [1]. I modelli di Langmuir-Hinshelwood (LH) (Tabella 3.2, equazioni 3.7 e 3.8) suggeriscono un meccanismo *associativo* con formazione dell'intermedio, che descrive la cinetica della reazione di WGS in un ampio intervallo di temperatura e permette di avere un buon riscontro con i dati sperimentali [21,22,23]. Ayastuy e Amadeo [22,24] riferiscono che il modello LH sia il migliore per descrivere la cinetica della reazione in condizioni LTS e su catalizzatori del tipo Cu/ZnO/Al₂O₃.

Nel 2011, utilizzando la Fluidodinamica Computazionale (Computation Fluid Dynamic, CFD) per differenti modelli delle espressioni della velocità, Smith e altri [25] hanno confermato che il modello LH è in grado di predire la conversione del CO con una minima deviazione rispetto ai dati sperimentali.

Nel meccanismo *redox*, la dissociazione dell'acqua sui siti ridotti è assunta come lo stadio RDS; in Tabella 3.2 vengono riportate le equazioni della velocità (Equazioni 3.9 e 3.10) per questo modello [26,27].

A differenza dei modelli precedenti, i modelli empirici della velocità di reazione (Equazioni 3.11-3.13) non considerano alcun meccanismo, ma sono utili per l'ottimizzazione ed il disegno del reattore. Nel 2005, Choise e Stenger [28] suggerirono un'espressione empirica della velocità (Equazione 3.13) combinando i dati sperimentali con un elevato grado di accuratezza. Questi modelli risultano però essere validi soltanto negli intervalli di temperatura e concentrazione nei quali sono stati condotti gli studi cinetici [3,7,23,24,29].

Tabella 3.2 Equazioni dei modelli cinetici per la reazione di WGS.

Modello	Equazione della velocità	Rif.	
Langmuir-Hinshelwood	$r_{CO} = k \frac{P_{CO}P_{H_2O} - P_{CO_2}P_{H_2}/K_e}{(1 + K_{CO}P_{CO} + K_{H_2O}P_{H_2O} + K_{H_2}P_{H_2} + K_{CO_2}P_{CO_2})^2}$		(3.7)
	$(-r_{CO}) = \frac{k(P_{CO}P_{H_2O} - \frac{P_{CO_2}P_{H_2}}{K_e})}{(1 + K_{CO}P_{CO} + K_{H_2O}P_{H_2O} + K_{CO_2}P_{CO_2}P_{H_2}^{0.5} + K_{H_2}^{0.5}P_{H_2}^{0.5})^2}$	[7]	(3.8)
Redox	$r_{CO} = k \frac{P_{H_2O} - P_{CO_2}P_{H_2}/K_e P_{CO}}{1 + K_{CO_2} \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}}$	[26]	(3.9)
	$r_{CO} = k \frac{K_{CO}K_{H_2O}(P_{CO}P_{H_2O} - P_{CO_2}P_{H_2}/K_e)}{K_{CO}P_{CO} + K_{H_2O}P_{H_2O} + (K_{CO_2} + K_{H_2})P_{CO_2}}$	[27]	(3.10)
Power-law	$r_{CO} = k(P_{CO}P_{H_2O} - P_{CO_2}P_{H_2}/K_e) = kP_{CO}P_{H_2O}(1 - \beta)$	[3]	(3.11)
	$r_{CO} = kP_{CO}^a P_{H_2O}^b P_{H_2}^c P_{CO_2}^d (1 - \beta)$	[9]	(3.12)
	$(-r_{CO}) = 2.96 \cdot 10^5 \exp\left(-\frac{47400}{RT}\right) \left(p_{CO}p_{H_2O} - \frac{p_{CO_2}p_{H_2}}{K_e}\right)$	[13]	(3.13)
	dove $\beta = \frac{P_{CO_2}P_{H_2}}{P_{CO}P_{H_2O}K_e}$	[3,9]	(3.14)
	$k = 1.85 \cdot 10^{-5} \exp\left(12.88 - \frac{1855.5}{T}\right)$	[3]	(3.15)

Nomenclatura

(r _{CO})	velocità di reazione
k	costante di velocità per la reazione di WGS
K _e	costante d'equilibrio
K _i	costante di adsorbimento all'equilibrio per la specie i-esima
p _i	pressione parziale della specie i-esima
a, b, c, d	ordini di reazione dei componenti CO, H ₂ O, H ₂ e CO ₂
T(K)	temperature
R	costante dei gas R= 8.3145 J/mol·K

3.3 Reattori

La tipologia più utilizzata, sia come unità HTS che LTS, è un reattore tubolare a letto singolo adiabatico; spesso viene sostituito da un reattore a letto catalitico multiplo (Fig. 3.4) che permette, mediante uno scambiatore di calore tra i vari letti, il raffreddamento della corrente gassosa [30], al fine di minimizzare i limiti termodinamici. Alcune imprese hanno proposto l'impiego di un reattore a flusso radiale, che permette di ridurre al minimo le perdite di carico e quindi di usare un catalizzatore con grani di dimensioni più piccole. Questo sistema risulta particolarmente vantaggioso nel caso di grandi installazioni, in quanto permette di limitare il volume di catalizzatore e le dimensioni del reattore.

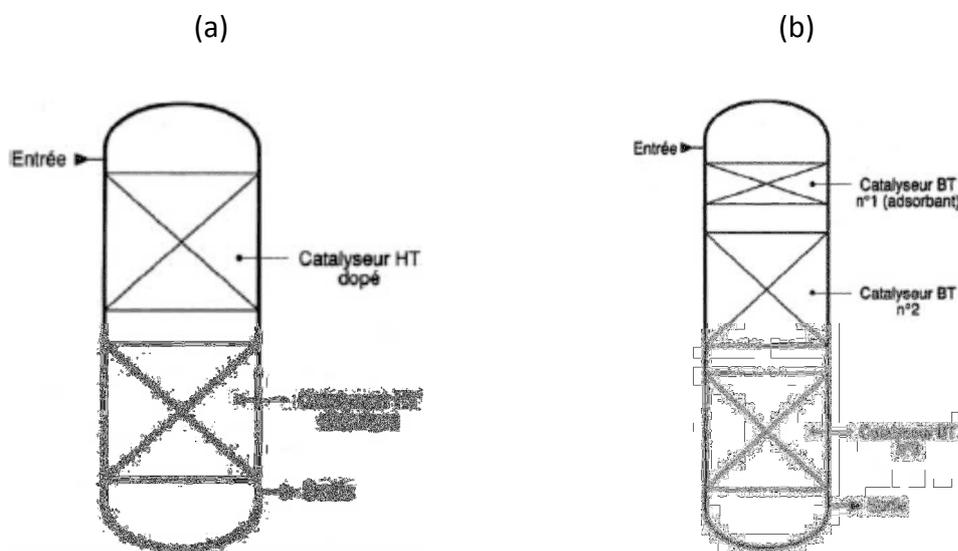


Figura 3.4 Convertitori adiabatici HTS (a) ed LTS (b)[30].

Recentemente sono stati impiegati Reattori a Membrana (MR) (Fig. 3.5), per combinare la reazione con la separazione in un unico stadio. Il MR consiste in un dispositivo multi-tubolare dove il letto catalitico può essere situato all'interno o all'esterno dei tubi. I tubi sono formati da differenti strati uno dei quali, selettivamente permeabile all' H_2 , permette la separazione del prodotto di reazione. Le membrane a base di Pd sono le più permeabili e selettive per l' H_2 [30,31,32,33,34]. I MR a base di Pd mostrano prestazioni soddisfacenti anche ad elevati valori di GHSV (Gas Hourly Space Velocity), raggiungendo una conversione del CO almeno tre volte superiore a quella nei reattori convenzionali [35]. Tra i MR a base di Pd, la lega Pd-Ag è considerata una potenziale candidata per la reazione di WGS grazie ad una permeabilità all' H_2 relativamente alta, una buona selettività di separazione, un'elevata integrità meccanica e stabilità idrotermale [35,36,37].

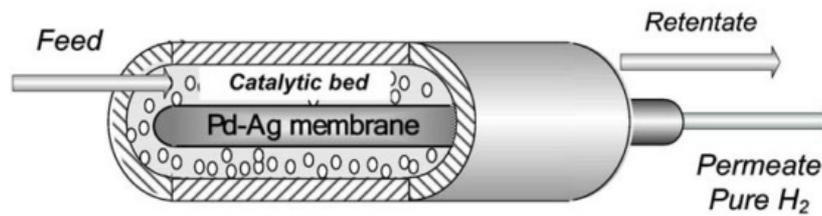


Figura 3.5 Schema di un reattore a membrana tubo in tubo [35].

3.4 Formulazioni catalitiche

3.4.1 Catalizzatori commerciali

3.4.1.1 Formulazioni per lo shift ad alta temperatura (HTS)

Negli impianti industriali, i catalizzatori utilizzati nei reattori ad alta temperatura sono a base di Fe, grazie alla loro elevata attività, stabilità termica e resistenza all'avvelenamento. Le condizioni operative sono: $T = 350\text{-}450\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $P = 1\text{-}80\text{ atm}$. Questi catalizzatori operano anche in un ampio intervallo del rapporto vapore/gas secco (Stream/Dry Gas o S/DG), e con un livello di impurezze moderatamente alto. Non sono particolarmente sensibili all'avvelenamento da solfuri, comunemente presenti nell'alimentazione gassosa derivante da carbone od olio combustibile, e possono operare con un'elevata concentrazione di CO in ingresso [1].

Considerando le condizioni di reazione, la fase attiva risulta essere una forma di spinello, la magnetite Fe_3O_4 [38,39]. Una piccola aggiunta di Cr alla formulazione aumenta la stabilità termica e la dispersione del Fe; il Cr entra nel reticolo dell'ossido, migliorando la distribuzione del Fe superficiale [40] ed incrementando potenzialmente l'attività catalitica. I catalizzatori a base di ossidi di Fe-Cr sono stati usati industrialmente nelle unità HTS; generalmente, aumentando il contenuto di Cr aumenta la resistenza alla sinterizzazione, ma anche diminuisce l'attività nel tempo, pertanto la composizione ottimale prevede un contenuto di Cr pari all'8 % in peso [41]. Questi catalizzatori sono solitamente preparati per precipitazione di una soluzione di sali di Fe e modificatori (per esempio Cr) con una base, preferibilmente una soluzione di un metallo alcalino (idrossido o carbonato) per migliorare l'omogeneità del precipitato. I solfati sono preferiti per la loro disponibilità ed il basso costo. La precipitazione è condotta a $30\text{-}80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ed un pH compreso tra 6 e 9; il precipitato è normalmente filtrato, lavato ed essiccato [40]. È importante rimuovere ogni

traccia di solfati durante il lavaggio, poiché potrebbero essere convertiti in H₂S durante la riduzione, avvelenando il catalizzatore [1]. L'essiccamento è condotto a bassa temperatura (< 200 °C) per evitare l'ossidazione da Fe₃O₄ a Fe₂O₃ [40]; durante la calcinazione è necessario inoltre evitare la formazione di una grande quantità di CrO₃ per ossidazione dell'Cr₂O₃, secondo la seguente reazione:



La presenza di CrO₃, anche in tracce, è fonte di rischio per gli operatori [1]; pertanto, prima dell'avviamento, l'Fe₂O₃ viene ridotto a Fe₃O₄ e la CrO₃ a Cr₂O₃ (equazioni 3.17-3.20). Industrialmente questa operazione viene effettuata con gas di processo (CO/H₂) a circa 400 °C, scegliendo opportuni rapporti H₂O/H₂ e CO₂/CO [41,42,43], per prevenire la formazione di Fe⁰, che promuove la metanizzazione degli ossidi di carbonio con aumento della temperatura e riduzione della resa in H₂ [1].



Nell'analisi H₂-TPR (Fig. 3.6), i catalizzatori Fe₂O₃/Cr₂O₃ mostrano quattro picchi corrispondenti alla riduzione degli ossidi di Fe e Cr in un intervallo che va da 250 a 800 °C [44]. La riducibilità del catalizzatore dipende fondamentalmente dai dopanti presenti: il Cu promuove la trasformazione della Fe₃O₄ a FeO a bassa temperatura, mentre l'aggiunta di Cr all'ematite (Fe₂O₃) aumenta la temperatura da trasformazione di Fe₂O₃ a Fe₃O₄ [45,44].

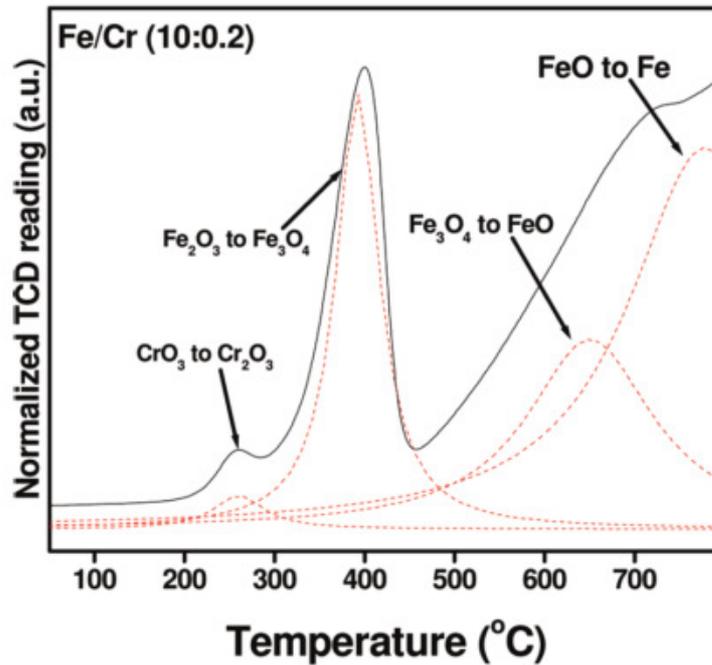


Figura 3.6 Profili H₂-TPR per catalizzatori Fe₂O₃/Cr₂O₃ [44].

Il catalizzatore HTS ridotto è facilmente ossidabile, rilasciando una grande quantità di calore: l'esposizione all'aria, quindi, deve essere fatta in condizioni controllate. Il catalizzatore esausto viene rimosso sotto flusso di N₂ e, successivamente, sottoposto a lenta ossidazione; alternativamente, il reattore viene riempito con H₂O, rimuovendo il catalizzatore bagnato [1].

Ai catalizzatori HTS commerciali (a base di Fe/Cr) è stata aggiunta una piccola quantità di Cu per migliorarne l'attività e la selettività. Questi catalizzatori sono stati impiegati industrialmente in condizioni drastiche (ad esempio un basso rapporto vapore/carbonio (S/C), senza arrivare alla riduzione a Fe⁰), ed offrono una più ampia flessibilità operativa rispetto alle formulazioni HTS classiche [46,47]. In pratica, mentre il Fe rimane la principale fase attiva, il Cu migliora l'attività catalitica ed il Cr agisce da promotore fisico; il Cu però favorisce la sinterizzazione, portando ad un abbassamento dell'area superficiale. L'aumento di attività catalitica ed area superficiale dei catalizzatori per HTS riflette gli effetti sinergici dovuti alla presenza di dopanti [48].

E' stato evidenziato che i catalizzatori commerciali a base di Fe con un elevato contenuto di Cr, 8-14 % in peso, generalmente contengono il 2 % in peso di composti del Cr⁶⁺, altamente tossici per l'uomo e per l'ambiente, sia durante la produzione che in seguito a deposizione su suolo e acque [48,49]. Si è pertanto focalizzata quindi l'attenzione sullo

studio di catalizzatori HTS senza Cr, investigando vari tipi di ossidi alternativi (ad esempio PbO , La_2O_3 , CaO , ZrO_2 , Al_2O_3 , etc.) [48,50,51,52]. Molti studi [38,53,54,55,56] hanno mostrato un comportamento promettente della CeO_2 , grazie all'incremento della riducibilità dei metalli ed all'inibizione della sinterizzazione.

Lee et al. [57] hanno introdotto Ni e Co nei catalizzatori a base di Fe studiandone l'attività in condizioni simili a quelle che si hanno in uscita dal processo di reforming del GPL. I catalizzatori contenenti il 20 % di Ni (denominati $\text{Zn}_5\text{FeNi}_{20}$ e $\text{Co}_5\text{FeNi}_{20}$) hanno mostrato una attività più elevata di quella dei catalizzatori commerciali (Fe/Cr/Cu Johnson Matthey) (Fig. 3.7). I catalizzatori Fe/Ni mostrano, inoltre, una conversione del CO più elevata di quella dei catalizzatori contenenti Cr [58].

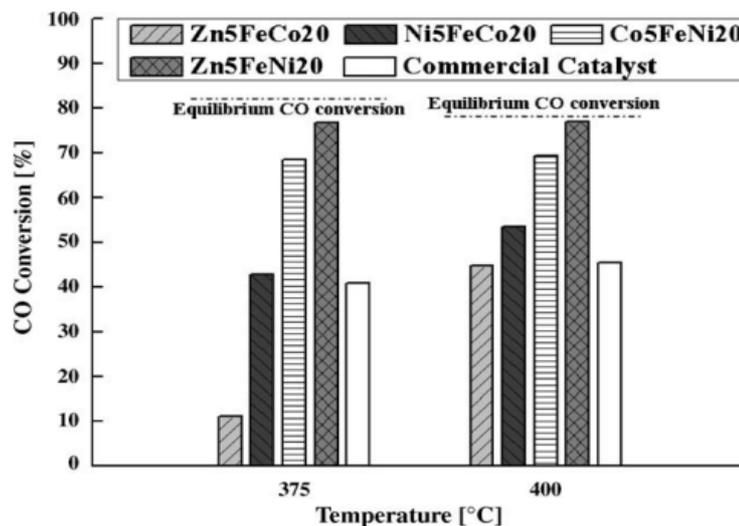


Figura 3.7 Conversione del CO per catalizzatori a tre componenti in funzione della temperatura [57].

Il metodo di preparazione ha un ruolo importante sulle prestazioni catalitiche; il metodo sol-gel risulta essere un'ottima via di sintesi per i catalizzatori Fe-Al-Cu, migliore dei processi di precipitazione/impregnazione [59,60,61]. Il metodo sol-gel, utilizzando agenti di gelificazione quali l'ossido di propilene o l'acido citrico, fornisce un catalizzatore con elevata omogeneità, purezza, area superficiale [62] ed una migliore tolleranza ai solfuri che non i catalizzatori commerciali [63].

Catalizzatori con un contenuto in Cu pari al 10-15 % in peso sono stati studiati utilizzando gas di sintesi derivato da rifiuti, mostrando elevate attività e selettività, nonché una bassa disattivazione nel tempo, in condizioni HTS [64].

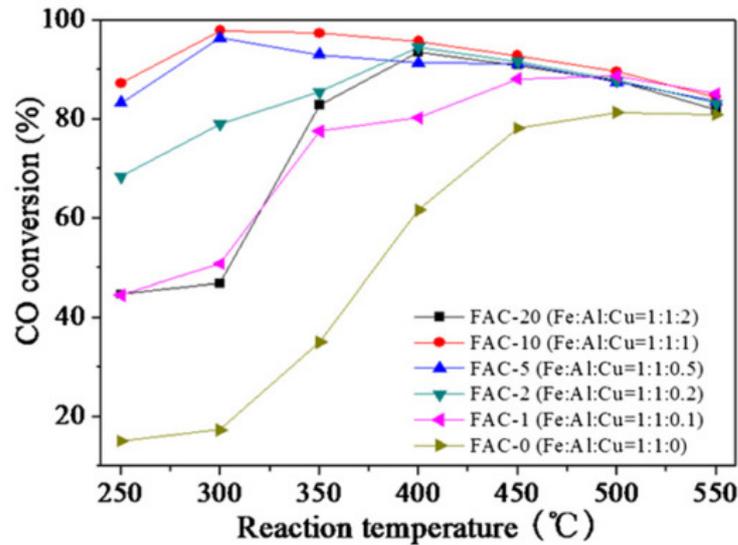


Figura 3.8 Conversione del CO a differenti temperature per catalizzatori i Fe-Al-Cu, con rapporto Fe/Al =1:1 e differenti rapporti molari Fe/Cu [65].

3.4.1.2 Formulazioni per lo shift a bassa temperatura (LTS)

I catalizzatori commerciali LTS ($\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) vengono ampiamente utilizzati a livello industriale; essi mostrano una buona attività a 200-250 °C, permettendo di raggiungere la conversione di equilibrio del CO a bassa temperatura. Nonostante l'elevata attività (con concentrazioni di CO in uscita in condizioni LTS comprese tra 0.1 e 0.3 % in volume), una più elevata selettività e minori reazioni secondarie, questi catalizzatori sono molto sensibili all'avvelenamento ed alla sinterizzazione termica. Le prestazioni catalitiche dipendono fortemente dalle condizioni di reazione, quali il rapporto S/C, il tempo di contatto, la temperatura, la composizione dell'alimentazione gassosa e la pressione [63,66,67,68]. La massima conversione del CO, nelle diverse condizioni di reazione, è raggiunta a 250 °C [67] ed è necessaria un'elevata quantità di H_2O per favorire la reazione diretta di WGS [63,66]. La conversione del CO varia al variare del tempo di contatto per differenti rapporti S/DG [68]: ai più bassi valori del tempo di contatto, il catalizzatore LTS mostra una più elevata conversione del CO ad alti rapporti S/DG; viceversa, la conversione cala diminuendo il rapporto S/DG per tempi di contatto elevati. Utaka ed altri [69] hanno osservato che una piccola quantità di O_2 (1.3 % in volume) aggiunta all'alimentazione gassosa (in uscita dal processo di reforming) accelera la reazione con i catalizzatori $\text{Cu}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$.

I catalizzatori commerciali CuO/ZnO/Al₂O₃ vengono prodotti per co-precipitazione di una soluzione dei nitrati metallici con una soluzione di sodio carbonato a 30-60 °C e pH costante compreso tra 7 e 9. I precipitati vengono filtrati, lavati con acqua deionizzata, essiccati in aria a 100 °C ed infine calcinati da 300 a 500 °C [69,70].

L'alluminio non solo stabilizza i cristalliti metallici di Cu, ma sembra contribuire alla formazione di precursori tipo idrotalcite, con aumento dell'attività [70]. L'attività dei catalizzatori LTS, quindi, dipende dalla dispersione del Cu, dalla granulometria e dalle interazioni col supporto, che sono probabilmente correlate al metodo di preparazione [71,72]. In accordo con Figueiredo et al. [67,73], modifiche della sequenza di co-precipitazione dei nitrati metallici nel corso della preparazione del precursore dei catalizzatori Cu/ZnO/Al₂O₃, condizionano le proprietà finali del Cu⁰ sulla superficie del catalizzatore. I catalizzatori Cu/ZnO-Al₂O₃ ottenuti per co-precipitazione iniziale dei primi due metalli, seguita dalla miscelazione con l'Al precipitato in precedenza, presentano una migliore attività catalitica grazie all'area superficiale più elevata. Tanaka et al [74] hanno mostrato come l'attività dei catalizzatori preparati per impregnazione di γ -Al₂O₃ con una soluzione di nitrati di Cu e Zn (IMP) fosse inferiore a quella dei campioni preparati per co-precipitazione di queste tre soluzioni (COP) (Fig. 3.9).

Tabakova et al. [75], hanno mostrato come catalizzatori a base di Cu (in particolare spinelli CuMn) preparati per combustione con urea in un singolo stadio presentino una più elevata attività e stabilità rispetto agli stessi preparati per co-precipitazione (Fig. 3.10). La sintesi per combustione offre diversi vantaggi rispetto al metodo di co-precipitazione, quali bassi costi di produzione e rapidità di processo, assenza di solventi e conduce ad un materiale omogeneo con un'elevata area superficiale, che non necessita di una successiva calcinazione [75].

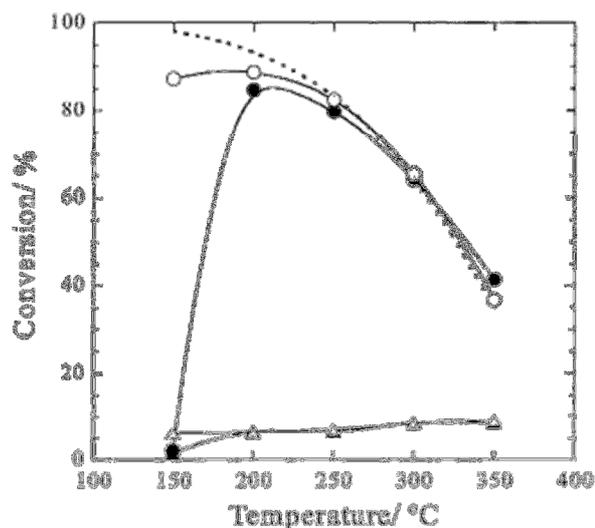


Figura 3.9 Attività dei catalizzatori $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$: (\circ , \bullet) conversione del CO e (\triangle , \blacktriangle) conversione di H_2 su COP-30-30 (cerchio bianco) e IMP-5-5 (cerchio nero), (- - -) conversione all'equilibrio (H_2 37.50 vol%; CO, 1.25 vol%; H_2O , 25.00 vol%; CO_2 , 12.50 vol%; O_2 , 1.25 vol%; velocità spaziale, 6.400h^{-1}) [74].

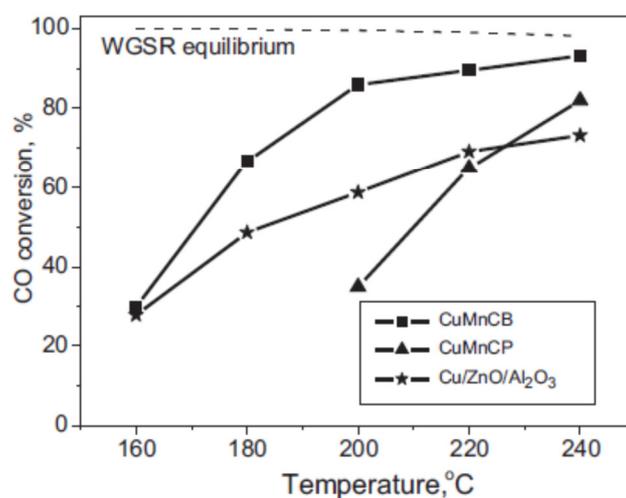


Figura 3.10 Conversione del CO in funzione della temperatura per tre differenti catalizzatori: CuMnCB preparato per combustione di urea, CuMnCP preparato per co-precipitazione e $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$, catalizzatore commerciale assunto come riferimento. Condizioni di reazione: (15 vol.% CO, 10 vol.% CO_2 , 63 vol.% H_2 , 12 vol.% Ar) + H_2O ; pressione parziale del vapore = 31.1 kPa. Sono riportati anche i valori di conversione all'equilibrio (retta tratteggiata) [75].

Le prestazioni catalitiche, oltre che dal metodo di preparazione, dipendono fortemente dalla composizione del catalizzatore stesso. Sekizawa *et al.* [67] hanno sperimentato varie composizioni $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3\text{-MO}_x$, con $\text{M} = \text{Al, Ce, Co, Cr, Fe, Mg, Mn, Sn, Zn,}$ e Zr; $\text{M/Al} = 1$ (Fig. 3.11) e hanno mostrato come il $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$, con l'aggiunta di Zn presenti

un'eccellente attività e raggiunga i valori di equilibrio a 250 °C. Questi catalizzatori hanno anche mostrato un incremento dell'attività all'aumentare del quantitativo di Cu, con un massimo in corrispondenza del 30 % in peso. Tuttavia, un sovradosaggio del Cu causa una diminuzione della dispersione, con la formazione di agglomerati particellari di grandi dimensioni. Non è stato chiarito se i siti attivi nei catalizzatori a base di Cu siano specie Cu^0 , Cu^+ o entrambe.

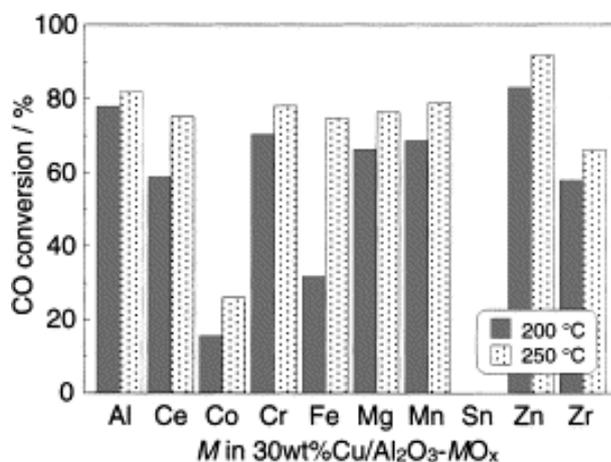


Figura 3.11 Effetto sulla conversione del CO per catalizzatori $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MO}_x$ con Cu al 30 wt.% (CO 12.5 vol.%; H_2O 12.5 vol.%; N_2 75.0 vol.%; GHSV = 7,200 h^{-1} ; T = 200 e 250 °C) [67].

I catalizzatori commerciali vengono ridotti con una bassa percentuale di H_2 in gas inerte, essendo la reazione (3.21) altamente esotermica ed in grado di generare un innalzamento della temperatura del letto catalitico con sinterizzazione e perdita di attività [1].



Gines *et al.* [70] hanno osservato come, prima dell'avviamento, il catalizzatore sia completamente ridotto utilizzando un flusso di $\text{H}_2/\text{N}_2 = 5:95$ in volume ed una temperatura massima di 220 °C, senza alcun fenomeno di sinterizzazione. La riduzione del catalizzatore si considera completa quando le concentrazioni di H_2 in entrata ed uscita non differiscono tra loro per più dello 0,5 % in volume per 4 h, con una temperatura di 225-230 °C [1].

Fierro *et al.* [76], inoltre, hanno mostrato la correlazione tra il comportamento nella riduzione e la temperatura di calcinazione: dai profili ottenuti nelle analisi TPR è possibile notare un singolo picco simmetrico nel caso calcinazioni a temperature più alte, in

conseguenza della sinterizzazione della specie CuO. Fleisch e Mieville [77] riportano che la riducibilità del CuO è più elevata nei sistemi ternari rispetto quelli binari. Il profilo TPR del catalizzatore Cu/ZnO/Al₂O₃ (Fig. 3.12) mostra una sovrapposizione di due o tre picchi, relativi alla riduzione di diverse specie Cu²⁺ [68]: i picchi a 160-170 °C, possono essere assegnati alla riduzione del Cu²⁺ a Cu¹⁺ e di Cu²⁺ e/o Cu¹⁺ a Cu⁰, mentre la spalla a più alta temperatura può essere assegnata a specie di Cu interagenti con la fase contenente Al e più difficili da ridurre.

Va riportato come il catalizzatore ridotto subisca una riossidazione in presenza di aria, sviluppando una grande quantità di calore con relativo innalzamento della temperatura fino a 800 e 900 °C. Pertanto, la procedura di scarico del catalizzatore esausto dal reattore va effettuata raffreddando in N₂ fino ad una temperatura inferiore ai 50 °C, con successiva depressurizzazione del reattore [1].

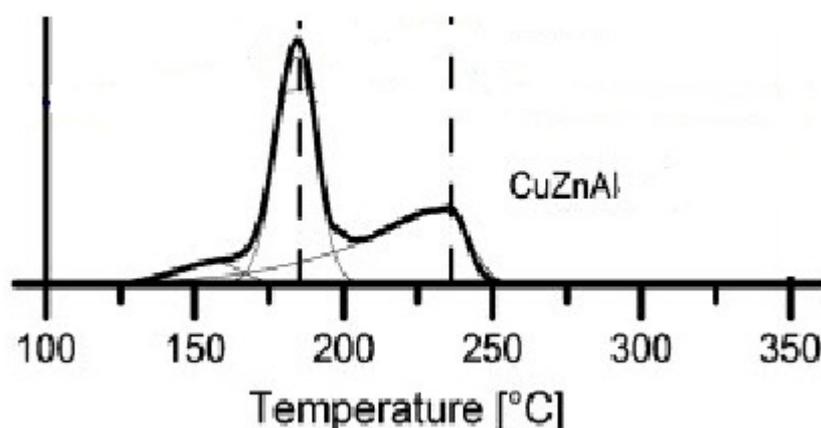


Figura 3.12 Profilo della riduzione in programmata di temperatura (TPR) di un catalizzatore Cu/ZnO/Al₂O₃ calcinato (misurato come consumo di H₂ con un TCD) [78].

Le formulazioni a base di Cu possiedono una buona attività, ma sono sensibili all'avvelenamento ed operano in un intervallo di temperatura limitato a causa della sinterizzazione del Cu. Molti studi si sono focalizzati sulla modifica dei catalizzatori LTS commerciali, sia attraverso l'introduzione di promotori che modificando il metodo di preparazione. Saito e Murata [79] hanno evidenziato come l'attività dei catalizzatori Cu/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃ a 250 °C sia meno influenzata da trattamenti quali la calcinazione e la riduzione ad elevata temperatura (> 220 °C) rispetto ai catalizzatori Cu/ZnO/Al₂O₃ (Fig. 3.13). Altri autori [69] hanno riportato come l'aggiunta di una piccola quantità (0.8 % in peso) di silice colloidale ai catalizzatori a base di Cu/ZnO accresca significativamente la stabilità nei confronti della reazione di WGS rispetto ai catalizzatori senza SiO₂ (Fig. 3.14). Shishido *et al.*

[80] hanno ottenuto elevate attività da parte di precipitati omogenei di Cu/MgO/ZnO grazie alla formazione di specie Cu^+ come siti attivi, favorita dall'aggiunta dello 0.1 % in peso di Mg che conduceva ad un significativo incremento della superficie metallica del Cu e della conversione del CO. Inoltre l'MgO aggiunto in tracce su una catalizzazione Cu/Zn/Al si è rivelato essere il più efficace tra i metalli alcalino-terrosi, evidenziando una maggiore attività e sostenibilità rispetto ai catalizzatori commerciali Cu/ZnO/Al₂O₃ [81].

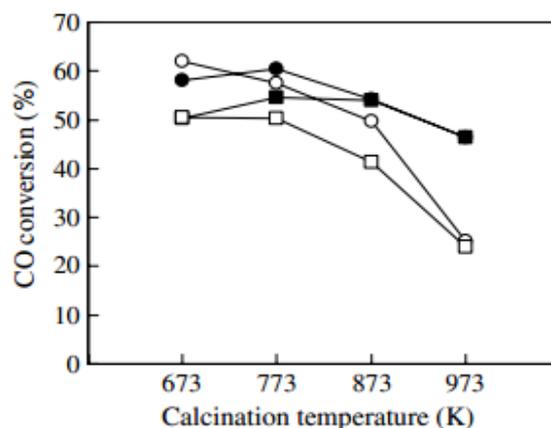


Figura 3.13 Attività per la reazione di WGS dei catalizzatori Cu/ZnO/Al₂O₃ (○, □) e Cu/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃ (■, ●) trattati in H₂ a 300 °C (○, ●) o a 500 °C (□, ■) in funzione della temperatura di calcinazione; (condizioni di reazione: 250 °C, 1.5 atm, alimentazione gassosa (CO 10 vol% ; CO₂ 18 vol% ; H₂ 72 vol%), H₂O/CO = 2.7, GHSV (tranne l'acqua) = 36,000 h⁻¹) [79].

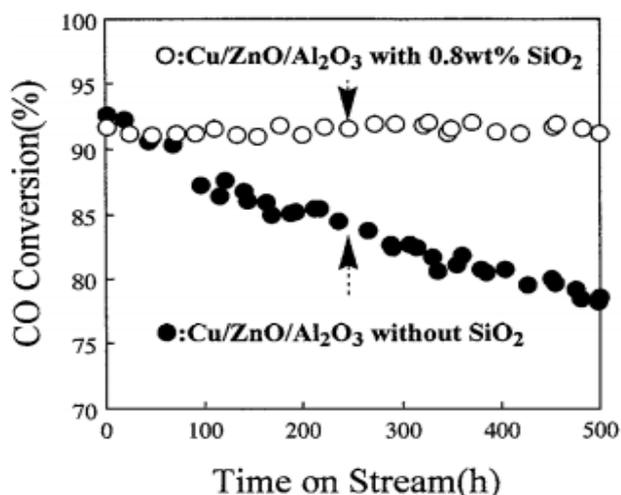


Figura 3.14 Effetto dell'aggiunta di silice ad un catalizzatore Cu/ZnO/Al₂O₃ sulla stabilità a lungo termine nella reazione di shift del CO; (condizioni di reazione: 11 atm, 205 °C, GHSV(secco) 11,250 h⁻¹, vapore/gas = 1.5, e CO/CO₂/H₂ = 3/22/75 v/v). (○) catalizzatore Cu/ZnO/Al₂O₃ con 0.8 wt.% di silice; (●) catalizzatore Cu/ZnO/Al₂O₃ senza silice [69].

Catalizzatori Cu/CeO₂ mostrano elevata attività catalitica nella reazione di WGS sia ad alte che a basse temperature [38,80]. Molti autori hanno provato ad aumentarne le prestazioni cambiando la composizione, aggiungendo altri metalli o modificando il metodo di preparazione. Nel 2011, Li *et al.* [82] hanno investigato l'effetto sulle prestazioni catalitiche di supporti di CeO₂ preparati usando vari precipitanti (NH₃*H₂O; (NH₄)₂CO₃; K₂CO₃). Hanno trovato che Cu/CeO₂ preparato utilizzando NH₃*H₂O presenta la più elevata dispersione di Cu, la migliore stabilità termica e la più alta conversione del CO. I catalizzatori Cu/CeO₂ preparati per co-precipitazione-gelificazione con urea (CO(NH₂)₂) [83] mostrano un'area superficiale più elevata rispetto ai campioni co-precipitati convenzionalmente, grazie alla lenta decomposizione dell'urea [82,84]. Djinović *et al.* [85] hanno riportato che l'attività dei catalizzatori Cu/CeO₂ nella reazione di WGS è correlata all'entità della riduzione del CeO₂ superficiale ed alle interazioni sinergiche tra CuO e CeO₂; l'attività catalitica può essere migliorata con l'aggiunta di La come stabilizzante di struttura [86] o Zr per evitare la formazione di idrossicarbonati di Ce(III) [85,87]. Inoltre, Gunawardana *et al.* [88] hanno trovato che l'80 % del Cu mostra la migliore attività per la reazione di WGS nell'intervallo 150-360 °C (Fig. 3.15).

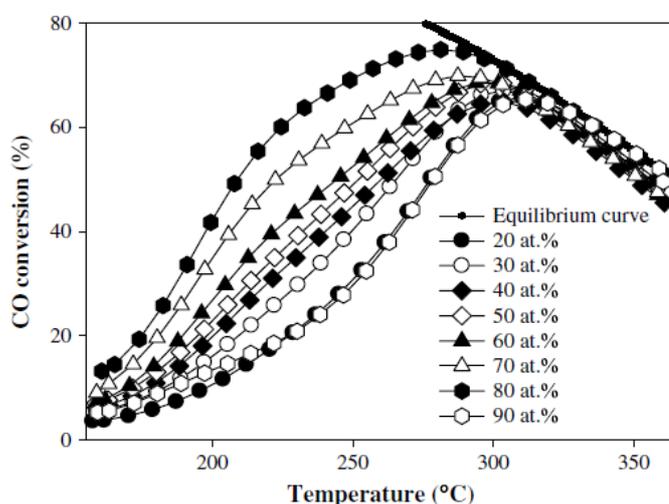


Figura 3.15 L'effetto del contenuto di Cu su catalizzatori rame-ceria nella reazione di WGS tra 150-360 °C. Composizione dell'alimentazione gassosa, CO 5 vol%, CO₂ 10 vol%, H₂O 15 vol%, H₂ 40 vol% ed He 30 vol%, flusso totale 50 ml/min [88].

Recentemente, catalizzatori a base di Au hanno ricevuto attenzione per la loro elevata attività nella reazione di LTS [89,90,91,92,93,94,95,96,97]. Le prestazioni dei catalizzatori dipendono sia dalle proprietà delle particelle di Au che dal supporto [89,98,99].

L'elevato rendimento è generalmente correlato ad effetti sinergici tra Au e supporto, con formazione di intermedi in seguito all'interazione tra reagente adsorbito e fase attiva [18,90,91,100]. Non è comunque ancora certo se la specie attiva sia la fase ossidata o ridotta di Au [101]. Le proprietà finali sono strettamente correlate alla dimensione delle particelle di Au ed alle intime interazioni metallo-supporto sul catalizzatore, dipendenti dal metodo di preparazione [62,87,93,98,99,101,102,103,104,105,106,107,108]. La tecnica migliore per la preparazione di catalizzatori a base di Au ad elevata dispersione è il metodo di deposizione-precipitazione [91,93,109,110], con deposizione di idrossido di Au sul supporto mediante una reazione chimica in soluzione tra $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e Na_2CO_3 . Questa tecnica permette di produrre catalizzatori con una ristretta distribuzione della dimensione delle particelle, con l'Au prevalentemente localizzato sulla superficie del supporto [92,110].

L'ossido di cerio è un supporto appropriato per catalizzatori contenenti metalli nobili; come riportato da Andreeva *et al.* [96], l'Au depositato sulla ceria mostra un'alta attività nella reazione di WGS, nonché un'elevata stabilità nel tempo. Inoltre, le prestazioni dei catalizzatori Au/CeO₂ possono essere fortemente migliorate attraverso l'aggiunta di elementi di terre rare (Nd, Eu, Sm, Y, La) [62,107,111,112], di Zr [87,113], di Ga [114], di Al [108,115], o di Fe [114,116]. L'ossido di Fe è anche considerato un buon supporto per catalizzatori contenenti Au, che mostrano elevata attività a bassa temperatura grazie alle specifiche interazioni tra Au ed il supporto [110,117]. Si osserva però una disattivazione per sinterizzazione dell'ossido di Fe, che porta ad un significativo decremento dell'area superficiale [85,118]. Andreeva *et al.* [96] hanno anche osservato una disattivazione dei catalizzatori a base di Au nel corso delle prove di stabilità a causa dell'agglomerazione di particelle di Au, investigando tre diversi catalizzatori (Pt/CeO₂, Au/CeO₂ e Au/Fe₂O₃) per 48 h. Il campione contenente Pt ha mostrato una buona stabilità, mentre l'attività dei due catalizzatori contenenti Au cala rapidamente, ottenendo particelle di Au di elevate dimensioni dopo reazione (Fig. 3.16) [112]. Nonostante la CeO₂ non sia attiva nella reazione di WGS, i catalizzatori Au/CeO₂ sono inizialmente molto attivi, mostrando valori che sono in alcuni casi superiori a quelle di un catalizzatore commerciale Cu/Zn/Al (Süd-Chemie) [119].

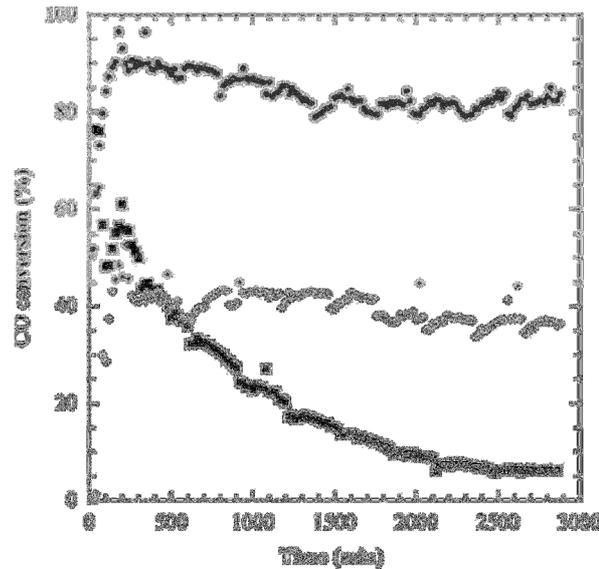


Figura 3.16 Disattivazione nei catalizzatori: Pt/CeO₂ (●) ottenuto per sol-gel, Au/CeO₂ (◆) per co-precipitazione e Au/Fe₂O₃ (■) per deposizione–precipitazione [112].

3.4.2 Formulazioni per lo shift a media temperatura (MTS)

Negli ultimi anni, è stata sviluppata una nuova generazione di catalizzatori per la reazione di WGS al fine di operare a temperature intermedie (intorno ai 300 °C) con elevate attività e selettività, migliorando la stabilità termica rispetto ai catalizzatori commerciali [120]. Questo tipo di catalizzatori permette di operare in un unico convertitore, invece di due reattori HTS ed LTS, riducendo i costi operativi [120].

I catalizzatori Fe-Al-Cu possiedono una buona attività in un ampio intervallo di temperatura [61–65]; la più alta efficienza ottenuta nella conversione del CO è pari al 97,8 % a 300 °C (Fig. 3.8) [65]. Il Cu risulta essere il sito attivo a più bassa temperatura, mentre la magnetite mostra effetti catalitici a temperatura più elevata. A temperatura intermedia il Cu agisce da promotore elettronico in soluzione solida [65]. È stata investigata l'influenza del contenuto di Cu sulle proprietà fisiche e chimiche del catalizzatore [59,60,61]. In accordo con Zhang et al., il Cu promuove la formazione di maghemite (γ -Fe₂O₃) [61] con ottenimento di una maggiore velocità di conversione del CO per un rapporto Cu/Fe pari a uno [65].

I catalizzatori a base di Cu sono generalmente più attivi per la reazione di WGS rispetto a quelli con metalli preziosi, ma risultano meno stabili all'ossidazione da parte dei reagenti gassosi [80]. I catalizzatori contenenti metalli nobili, non sono piroforici ed hanno mostrato un'elevata attività per la reazione di WGS nelle condizioni MTS [121]. Il loro impiego come catalizzatori supportati può offrire vantaggi significativi, tra i quali quelli di

operare a temperature più elevate (favorendo la cinetica), l'assenza di passivazione per esposizione all'aria o a cicli termici e la possibilità di usare tecnologie di wash-coating convenzionali [122]. Questi catalizzatori sono preparati mediante impregnazione ed è stato studiato l'effetto della natura della fase metallica (Pt, Rh, Ru, e Pd) supportata su CeO_2 [83,120,121,122,123,124,125,126,127,128,129,130], Al_2O_3 [120,122], ZrO_2 [130,131,132,133] e TiO_2 [120,134,135,136,137,138,139], permettendo di definire la seguente scala di attività (Fig. 3.17):

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

Alcune differenze nei risultati possono essere attribuite alla natura del supporto utilizzato [120,140,141]; la riducibilità del supporto gioca un ruolo cruciale nelle prestazioni catalitiche dei sistemi contenenti metalli nobili [122]. I catalizzatori a base di Pt mostrano attività significativamente più alte quando sono supportati su ossidi "riducibili" (TiO_2 , CeO_2 , La_2O_3 e YSZ) piuttosto che "non riducibili" (Al_2O_3 , MgO , e SiO_2) [122]; i catalizzatori Pt/ CeO_2 sono 15 volte più attivi dei catalizzatori Pt/ Al_2O_3 [125]. L'attività dei catalizzatori con Pt supportato per la reazione di WGS a singolo stadio decrescono nel seguente ordine [142]:

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

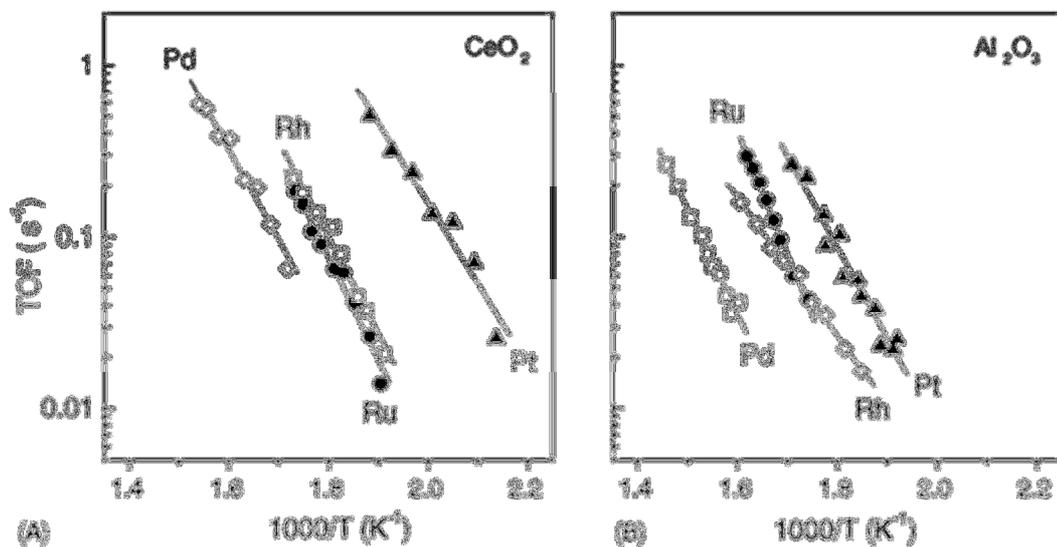


Figura 3.17 Velocità (valori di TOF) di conversione del CO ottenute per catalizzatori contenenti Pt, Rh, Ru, e Pd (0.5 % in peso) supportati su (A) CeO_2 e (B) Al_2O_3 [122].

L'introduzione di metalli nobili su CeO_2 crea difetti superficiali che promuovono la decomposizione degli intermedi di reazione [14]. Pertanto, i metalli preziosi supportati su Ce sono ottimi potenziali catalizzatori per la reazione di WGS [123,142,143]. Alcuni esperimenti

su catalizzatori Pt/CeO₂ condotti da Johnson Matthey (UK) [36] hanno mostrato che questi sistemi esibiscono un'elevata attività in un intervallo di temperatura da 325 a 400 °C (Fig. 3.18). Tuttavia, i catalizzatori perdono attività nelle prove con prodotti del processo di reforming, a causa della progressiva e graduale diminuzione dell'area superficiale e dell'occlusione del supporto da parte delle particelle di Pt. Johnson Matthey ha sviluppato una formulazione catalitica (JM8) contenente Pt non piroforico, con una migliore stabilità ed un'attività di metanizzazione nulla tra i 200 ed i 500 °C [88,144].

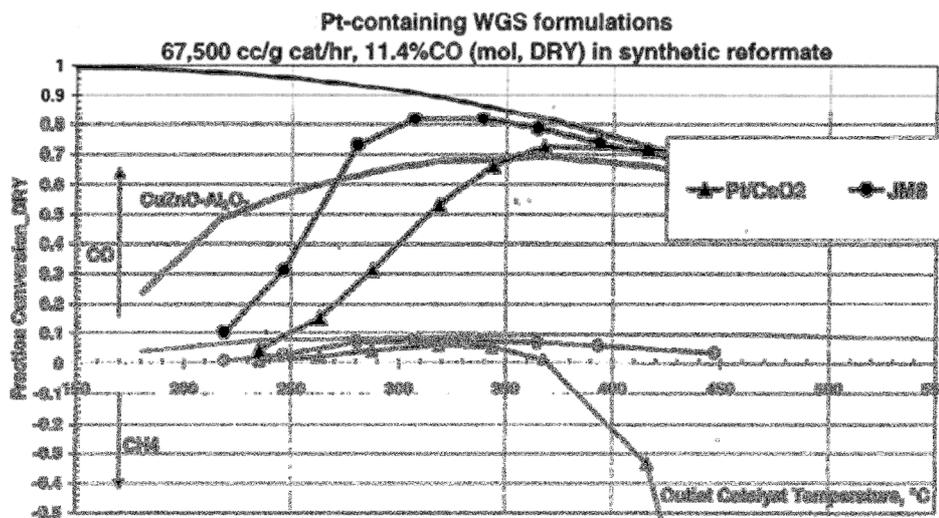


Figura 3.18 Prestazioni di un catalizzatore Johnson Matthey contenente Pt (JM8) nella reazione di WGS confrontate con quelle di un catalizzatore Pt/CeO₂ con lo stesso contenuto di Pt [40].

Alcuni autori [124,145,146,147,148] riportano come ioni Pt all'interno della struttura di CeO₂ in soluzione solida, mostrino un'elevata attività. Ioni Pt e Au nei catalizzatori a base di CeO₂ dopata con 10-20 % di La³⁺ raggiungono elevati livelli di conversione del CO a temperature intermedie [145,146]. Questi catalizzatori si disattivano per formazione di carbonati superficiali, come risultato dell'interazione di La³⁺ con CO₂. L'aggiunta di Ti in sistemi Pt/CeO₂ porta alla formazione di una soluzione solida altamente attiva e non soggetta a disattivazione, per effetto della presenza di ioni Ti⁴⁺ fortemente acidi che evitano la formazione di carbonati [54].

Nano-particelle di Pt stabilizzano il supporto CeO₂, riducendo la sinterizzazione e l'abbassamento dell'area superficiale [149,150]. Roh *et al.* [151,152] hanno sviluppato un metodo per sintetizzare nano-supporti di CeO₂ basato su una precipitazione del carbonato di Ce; questo catalizzatore presenta un'elevata dispersione del Pt (79.3 %) [153]. Alcuni

ricercatori [120,121,122,123] hanno mostrato come i catalizzatori a base di Pt manifestino una più alta conversione del CO rispetto agli altri metalli supportati su CeO₂. Pertanto, i catalizzatori con nano-particelle di Pt su CeO₂ possono essere considerati come candidati promettenti per la reazione di WGS.

Jeong *et al.* [135] hanno evidenziato come l'aggiunta di una piccola quantità di Na (circa il 2 % in peso) accresca l'attività dei catalizzatori con nano-particelle di Pt su CeO₂ nella reazione di WGS a bassa temperatura. La Tabella 3.3 mostra come l'aggiunta di Na riduca le dimensioni dei cristalliti di Pt da 3.0 nm a 2.2 nm, incrementando la dispersione da 37.6 a 51.7 %. Inoltre, piccoli quantitativi di silice (5–10 % in peso) migliorano fortemente le prestazioni catalitiche di Pt/CeO₂ [90].

Tabella 3.3 Caratteristiche dei catalizzatori Pt-Na/CeO₂ e Pt/CeO₂ [135].

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

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

Piccoli quantitativi di Fe (1 % in peso) su catalizzatori Pd/CeO₂ aumenta significativamente la velocità della reazione di WGS [121]. Mahadevaiah *et al.* [145] hanno studiato sia catalizzatori Fe-Pt che a base di Fe supportato su CeO₂ (Ce_{0.65}Fe_{0.33}Pt_{0.02}O_{2-b} e Ce_{0.67}Fe_{0.33}O_{2-b}) ottenuti con metodo sono-chimico a bassa temperatura (Fig. 3.19). Si osserva la completa conversione del CO a 285 °C per i catalizzatori contenenti Pt, mentre quelli contenenti solo Fe raggiungono la conversione totale solo ad elevata temperatura. Non sono stati rilevati sottoprodotti quali CH₃OH, HCHO e CH₄. Il Fe addizionato all'ossido di cerio (Ce_{0.67}Fe_{0.33}O_{2-b}) porta a buoni risultati, ma è necessaria l'aggiunta di Pt per aumentare l'attività nella reazione a temperatura intermedia.

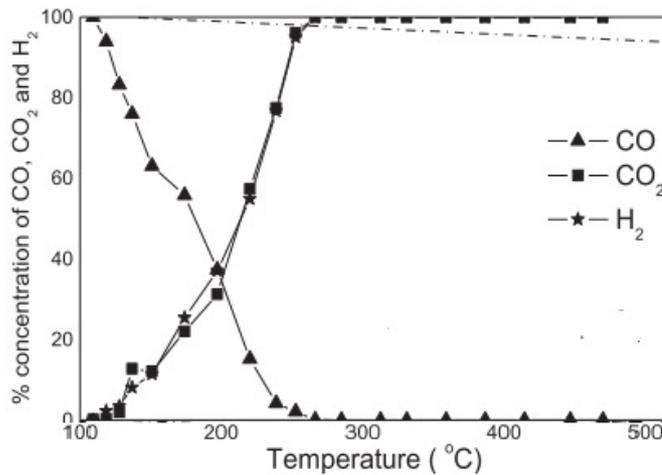


Figura 3.19 Concentrazioni % di CO, CO₂ e H₂ nella reazione di WGS (composizione gassosa: 2 cm³/min CO, 30 cm³/min H₂O bilanciati con N₂ per ottenere un flusso totale di 130 cm³/min) su Ce_{0.65}Fe_{0.33}Pt_{0.02}O₂₋₆ [145].

Fuentes *et al.* [154] hanno studiato catalizzatori a base di Ni, ottenuti da composti di tipo idrotalcite; i catalizzatori di Al-Ni (N_{0.66}A_{0.33}) sono più attivi dei catalizzatori a base di rame (Fig. 3.20); tuttavia, essi presentano una bassa selettività nella reazione di WGS, che può essere incrementata con l'aggiunta di una piccola quantità di Zn. Il catalizzatore più promettente risulta essere il campione Ni_{0.44}Zn_{0.22}A_{0.3}, che mostra la più elevata attività nell'intervallo 250-350 °C e non produce metano [154].

Negli anni passati, alcuni autori si sono concentrati su catalizzatori di Cu supportati su silice (Cu/SiO₂), che hanno evidenziato un'alta attività nella reazione di WGS attivando la dissociazione dell'H₂O [119,154,155]. Questi catalizzatori possono essere preparati mediante differenti metodi: decomposizione termica del precursore supportato su silice [156], impregnazione [157] o Atomio Layer Epitaxy (ALE) [155], incidendo fortemente sulle prestazioni catalitiche. L'epitassia a strato atomico (ALE) permette la deposizione di sottili strati di materiale cristallino, con spessore dell'ordine del singolo strato atomico, attraverso reazioni autolimitanti [158] ed è usata per la preparazione di catalizzatori metallici su scala nanometrica. Chen *et al.* [155] hanno riportato come un catalizzatore Cu/SiO₂, preparato mediante ALE, abbia un'attività nella reazione di WGS più elevata rispetto ai catalizzatori impregnati (IM-Cu/SiO₂) (Fig. 3.21). I catalizzatori bimetallici supportati su SiO₂ (Cu-Ni/SiO₂ o Zn-Ni/SiO₂), preparati per decomposizione termica, mostrano un'area superficiale più elevata di quelli su supporti differenti ed una migliore attività nella reazione di WGS rispetto a quelli preparati per impregnazione o co-precipitazione [112,154].

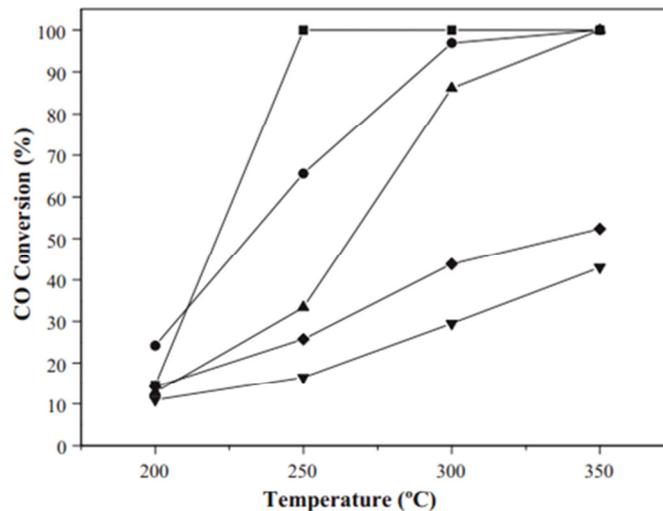


Figura 3.20 Conversione del CO su catalizzatori contenenti Ni-Cu in funzione della temperatura di reazione: $N_{0.66}A_{0.33}$ (■); $N_{0.44}Z_{0.22}A_{0.33}$ (●); $N_{0.33}Z_{0.33}A_{0.33}T$ (▲); $C_{0.44}Z_{0.22}A_{0.33}$ (▼); $C_{0.33}Z_{0.33}A_{0.33}$ (◆) [154].

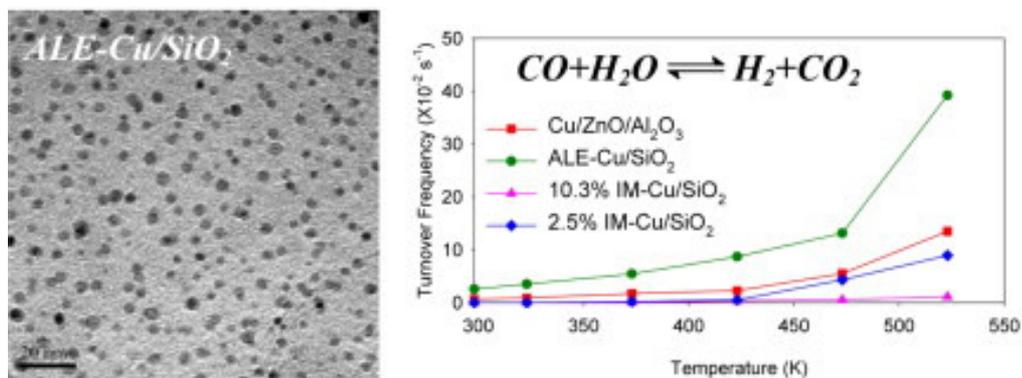


Figura 3.21 Immagine TEM del catalizzatore ALE-Cu/SiO₂ e valori di TOF in funzione della temperatura per ALE-Cu/SiO₂; 20% Cu/ZnO/Al₂O₃; 10.3% IM-Cu/SiO₂ e 2.5% IM-Cu/SiO₂ [155].

3.5 Disattivazione ed avvelenamento

Durante la reazione, il catalizzatore è soggetto ad un processo di disattivazione, nel quale è possibile individuare due fasi distinte. La diminuzione iniziale di attività è attribuibile sia alla crescita che alla agglomerazione delle particelle più piccole. Nei catalizzatori Fe/Cr, la ragione principale della disattivazione è la sinterizzazione termica, con diminuzione dell'area superficiale, riduzione della porosità ed aumento della dimensione delle particelle [159]. In generale, i sistemi a base di Cu sono più sensibili di altri catalizzatori metallici alla disattivazione per sinterizzazione. E' stata riportata una rapida disattivazione, dovuta sia all'avvelenamento che ad una rapida diminuzione dell'area superficiale di Cu dovuta alla sinterizzazione [1].

I catalizzatori HTS solitamente non soffrono di problemi di avvelenamento o formazione di coke. La significativa quantità di H₂S e COS presenti nell'alimentazione gassosa (specialmente negli impianti operanti a carbone) potrebbe comunque convertire gli ossidi di Fe in solfuro di Fe, bloccando i siti catalitici attraverso le seguenti reazioni [1]:



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

I catalizzatori a base di Cu, invece, hanno una bassa resistenza all'avvelenamento; i composti contenenti sia S che Cl sono le principali cause sorgenti di disattivazione. Anche piccole tracce di S devono essere rimosse dall'alimentazione perché la reazione di solforazione è favorita alle condizioni LTS (reazione 3.24). Può essere posizionato lo ZnO in testa al letto catalitico, che forma solfuro di zinco (reazione 3.25), più stabile del solfuro di Cu, evitando l'avvelenamento del Cu [1].



I cloruri sono potenti veleni, abbassando irreversibilmente l'attività dei catalizzatori LTS; sia Zn che Cu reagiscono con HCl formando cloruri aventi elevata mobilità superficiale, con diminuzione dell'attività catalitica. In aggiunta, la formazione di cloruri abbassa il punto di fusione del catalizzatore (es. T_f del CuCl = 430 °C); conseguentemente il catalizzatore perde stabilità termica, con fenomeni di sinterizzazione durante il funzionamento [1].

La presenza di silice è un serio problema per i catalizzatori LTS, depositandosi sulla superficie ed all'interno dei pori, dove reagisce formando zinco silicato. Questo riduce la quantità di ZnO libero disponibile in testa al letto, usato per adsorbire solfuri e cloruri; conseguentemente, lo ZnO introdotto in cima al reattore non è in grado di impedire il trasferimento di questi veleni all'interno del letto catalitico, che si disattiva più rapidamente

[1]. Anche As e P, provenienti rispettivamente dai sistemi per la rimozione di CO₂ e dall'alimentazione dell'H₂O di caldaia, agiscono da veleni per i catalizzatori a base di Cu, ma sono difficilmente presenti nei gas di processo [1].

3.6 Sommario delle attività precedenti

Considerato l'interesse industriale all'implementazione di sistemi catalitici in grado di operare in condizioni MTS, l'attività di ricerca del gruppo si rivolge verso lo studio sia di formulazioni commerciali che di catalizzatori innovativi, definendone le proprietà e le prestazioni catalitiche.

I primi sistemi presi in considerazione erano costituiti da una fase tipo perovskite a base di Fe (elemento attivo nei catalizzatori per HTS), introducendo progressivamente altri elementi al fine di modularne le proprietà chimico-fisiche [160]. Questa tipologia di catalizzatori, infatti, può essere ottenuta partendo da formulazioni per HTS a base di Fe, introducendo elementi attivanti, o da formulazioni per LTS a base di Cu, incrementandone la stabilità termica. In entrambi i casi, per evitare interferenze legate a disomogeneità o segregazioni fasiche, risulta conveniente utilizzare precursori con strutture flessibili, da cui la scelta delle perovskiti, che permettono di ottenere ampi intervalli di composizione.

Dato l'elevato interesse industriale verso sistemi catalitici ternari del tipo Cu/Zn/Al₂O₃, sono stati presi in considerazione questi catalizzatori, preparati da precursori di tipo idrotalcite (HT) contenenti Cu [161]. Questi precursori hanno infatti la capacità di coprire ampi intervalli di composizione e formare, per calcinazione, ossidi misti aventi elevati valori di area superficiale e, dopo riduzione, particelle metalliche stabili e altamente disperse.

Si è osservato come l'aggiunta di Cu alla matrice ossidica Zn/Al comporti un incremento nella conversione del CO e resa in H₂. I catalizzatori con contenuti di Cu pari al 10 e 20 % in peso, ottenuti da precursori idrotalcitici (HT) contenenti carbonati, mostrano elevate attività, selettività e stabilità nella reazione di MTS, raggiungendo la conversione di equilibrio termodinamico del CO indipendentemente dal valore di S/DG e del tempo di contatto (Fig. 3.22). Un ulteriore incremento del contenuto di Cu, il drogaggio del sistema catalitico con il 2% in peso di K e la sostituzione dei carbonati con i silicati in fase di preparazione del precursore HT determinano un peggioramento dell'attività catalitica.

Confrontando i risultati ottenuti con quelli relativi ad un catalizzatore commerciale di ampio utilizzo (a base di Cu su ZnO e Cr₂O₃), è possibile osservare valori di attività migliori, soprattutto considerando che il tempo di contatto utilizzato nei test catalitici è più basso tempo rispetto a quelli comunemente usati a livello industriale. Infine, l'aumento del contenuto di Al favorisce l'omogeneità del precursore HT, portando ad una più elevata dispersione del Cu ed una conseguente migliore prestazione catalitica [162].

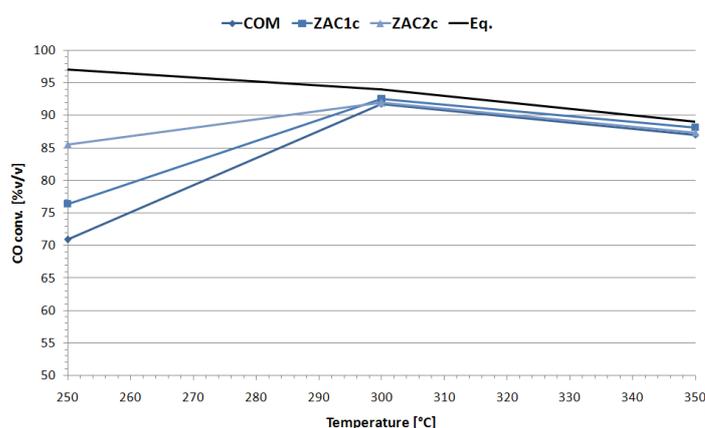


Figura 3.22 Confronto fra la conversione del CO in funzione della temperatura per un catalizzatore commerciale (a base di Cu su ZnO e Cr₂O₃) ed i catalizzatori con il 10 e 20% in peso di rame (ZAC1 e ZAC2) [162]. Condizioni di reazione: S/DG = 0.55; tempo di contatto = 0.5 s. Vengono anche riportati i valori di conversione all'equilibrio.

3.7 Riferimenti

- [1] M.V. Twigg, *Catalyst Handbook*, Wolfe, London (UK), 1996.
- [2] G.C. Chinchin, P.J. Denny, J.R. Jennings, M.S. Spencer, *Appl. Catal.* **36** (1998) 1.
- [3] J.M. Moe, *Chem. Eng. Prog.* **58** (1962) 33.
- [4] C. Callaghan, I. Fishtik, R. Datta, M. Carpenter, M. Chmielewski, A. Lugo, *Surf. Sci.* **541** (2003) 21.
- [5] C.V. Ovesen, P. Stolze, J.K. Norskovand, C.T.A. Campbell, *J. Catal.* **134** (1992) 445.
- [6] C. Ratnasamy, J.P. Wagner, *Catal. Rev.* **51** (2009) 325.
- [7] C.V. Ovesen, B.S. Clausen, B.S. Hammershøi, G. Steffensen, I. Askgaard, T. Chorkendorff, J.K. Nørskov, P.B. Rasmussen, P. Stoltze, P. Taylor, *J. Catal.* **158** (1996) 170.
- [8] T. van Herwijnen, W.A. de Jong, *J. Catal.* **63** (1980) 83.
- [9] J.M. Campbell, J. Nakamura, C.T. Campbell, *J. Catal.* **136** (1992) 24.
- [10] T. Am Shido, A. Yamaguchi, K. Asakura, Y. Iwasawa, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **16** (2000) 67.
- [11] T. Shido, Y. Iwasawa, *J. Catal.* **129** (1991) 343.
- [12] A.A. Gokhale, J.A. Dumesic, M.M. Mavrikakis, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 1402.
- [13] T. Shido, Y. Iwasawa, *J. Catal.* **136** (1992) 493.
- [14] N.A. Koryabkina, A.A. Phatak, W.F. Ruettinger, R.J. Farrauto, F.H. Rebeiro, *J. Catal.* **217** (2003) 233.
- [15] R.J. Madon, D. Braden, S. Kandoi, P. Nagel, M. Mavrikakis, J. a. Dumesic, *J. Catal.* **281** (2011) 1.
- [16] Q. Tang, Z. Chen, X. He, *Surf. Sci.* **603** (2009) 2138.
- [17] H. Nishimura, T. Yatsu, T. Fujitami, T. Uchijima, J. Nakamura, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **155** (2000) 3.
- [18] L.I. Ilieva, D.H. Andreeva, A.A. Andreev, *Thermochim. Acta* **292** (1997) 169.
- [19] D. Tibiletti, A. Goguet, D. Reid, F.C. Meunier, R. Burch, *Catal. Today* **113** (2006) 94.
- [20] R. Burch, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8** (2006) 5483.
- [21] T. Shishido, M. Yamamoto, D. Li, Y. Tian, H. Morioka, M. Honda, T. Sano, K. Takehira, *Appl. Catal. A* **303** (2006) 62.
- [22] N.E. Amadeo, M.A. Laborde, *Int. J. Hydr. En.* **20** (1995) 949.
- [23] C. Rhodes, G.J. Hutchings, A.M. Ward, *Catal. Today* **23** (1995) 43.
- [24] J.L. Ayastuy, M.A. Gutiérrez-Ortiz, J.A. González-Marcos, A. Aranzabal, J.R. González-Velasco, *Ind. Eng. Chem. Res.* **44** (2005) 41.
- [25] R.J. Byron Smith, L. Muruganandam, S. Murthy Shekhar, *Comp. Chem. Eng.* **35** (2011) 2646.
- [26] D.S. Newsome, *Catal. Rev.* **21** (1980) 275.
- [27] E. Fiolitakis, H. Hofmann, *J. Catal.* **80** (1983) 328.
- [28] Y. Choi, H.G. Stenger, *J. Power Sources* **124** (2003) 432.
- [29] T. Salmi, R. Hakkarainen, *Appl. Catal.* **49** (1989) 285.
- [30] P. de Molliens, *In Technique De l'Ingénieur, Traité Génie Des Procédés*, **J 4 080** (1993) 1.
- [31] A.S. Augustine, Y.H. Ma, N.K. Kazantzis, *Int. J. Hydr. En.* **36** (2011) 5350.
- [32] M.D. Falco, L. Marrelli, G. Iaquaniello, *Membrane Reactors for Hydrogen Production Processes*, Springer, London (UK), 2011.
- [33] M.D. Dolan, N.C. Dave, A.Y. Ilyushechkin, L.D. Morpeth, K.G. McLennan, *J. Membr. Sci.* **285** (2006) 30.
- [34] S. Tosti, *Int. J. Hydr. En.* **35** (2010) 12650.
- [35] A. Brunetti, G. Barbieri, E. Drioli, *Chem. Eng. Sci.* **64** (2009) 3448.
- [36] A.L. Mejdell, H. Klette, A. Ramachandran, A. Borg, R. Bredesen, *J. Membr. Sci.* **307** (2008) 96.
- [37] G.Q. Lu, J.C. Diniz, M. Duke, S. Giessler, R. Socolow, R.H. Williams, T. Kreutz, *J. Coll. Interf. Sci.* **314** (2007) 589.
- [38] C. Martos, J. Dufour, A. Ruiz, *Int. J. Hydr. En.* **34** (2009) 4475.
- [39] M.V. Twigg, *Catalyst handbook*, Wolfe, London (UK), 1989 – G.K. Reddy, P. Boolchand, P.G. Smirniotis, *J. Phis. Chem. C* **116** (2012) 11019.

- [40] A.M. Ward, S.A. Axon, P.J. Murray, WO Patent 03,022,427 (2003) to Johnson Matthey.
- [41] M.A. Edwards, D.M. Whittle, C. Rhodes, A.M. Ward, D. Rohan, M.D. Shannon, G.J. Hutchings, C.J. Kiely, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** (2002) 3902.
- [42] M.S. Batista, E.M. Assaf, J.M. Assaf, E.A. Ticianelli, *Int. J. Hydr. En.* **31** (2006) 1204.
- [43] P.N. Hawker, *Hydr. Proc.* **61** (1982) 183.
- [44] G.K. Reddy, K. Gunasekara, P. Boolchand, P.G. Smirniotis, *J. Phys. Chem. C* **115** (2011) 920.
- [45] D.J. Borgas, G.W. Bridger, *Chem. Ind (London)* (1960) 1426.
- [46] K. Babita, S. Sridhar, K.V. Raghavan, *Int. J. Hydr. En.* **36** (2011) 6671.
- [47] G.K. Reddy, P.G. Smirniotis, *Catal. Lett.* **141** (2011) 27.
- [48] E.B. Quadro, M. de L.R. Dias, A.M.M. Amorim, M. do C. Rangel, *J. Braz. Chem. Soc.* **10** (1999) 51.
- [49] G.C. Chinchén, WO Patent A-0,062,410 (1982) to Imperial Chemical Industries Ltd.
- [50] G.C. Chinchén, M.S. Spencer, K.C. Waugh, D.A. Whan, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **83** (1987) 2193.
- [51] J. Tsagaroyannis, K.-J. Haralambous, Z. Loizos, G. Petroustos, N. Spyrellis, *Mat. Lett.* **28** (1996) 393.
- [52] G.C. de Araújo, M. do Carmo Rangel, *Catal. Today* **62** (2000) 201.
- [53] K. Babita, S. Sridhar, K.V. Raghavan, *Int. J. Hydr. En.* **36** (2011) 6671.
- [54] X. Qi, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Ind. Eng. Chem. Res.* **43** (2004) 3055.
- [55] X. Wang, R.J. Gorte, J.P. Wagner, *J. Catal.* **212** (2002) 225.
- [56] Y. Wang, S. Liang, A. Cao, R.L. Thompson, G. Vesper, *Appl. Catal. B* **99** (2010) 89.
- [57] J.Y. Lee, D.-W. Lee, K.-Y. Lee, Y. Wang, *Catal. Today* **146** (2009) 260.
- [58] J.Y. Lee, D.-W. Lee, Y.-K. Hong, K.-Y. Lee, *Int. J. Hydr. En.* **36** (2011) 8173.
- [59] S. Natesakhawat, X. Wang, L. Zhang, U.S. Ozkan, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **260** (2006) 82.
- [60] L. Zhang, X. Wang, J.-M.M. Millet, P.H. Matter, U.S. Ozkan, *Appl. Catal. A* **351** (2008) 1.
- [61] L. Zhang, J.M. Millet, U.S. Ozkan, *Appl. Catal. A* **357** (2009) 66.
- [62] P. Gawade, B. Mirkelamoglu, B. Tan, U.S. Ozkan, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **321** (2010) 61.
- [63] P. Gawade, B. Mirkelamoglu, B. Tan, L. Zhang, U. Ozkan, in *Conf. Proc.*, 09AIChE, Tennessee (USA), 2009.
- [64] D.W. Jeong, V. Subramanian, J.O. Shim, W.J. Jang, *Catal. Lett.* **143** (2013) 438.
- [65] Z. Bao, W. Ding, Q. Li, *Int. J. Hydr. En.* **37** (2012) 951.
- [66] Y. Choi, H.G. Stenger, *J. Power Sources* **124** (2003) 432.
- [67] K. Sekizawa, S.-Ichi Yano, K. Eguchi, H. Arai, *Appl. Catal. A* **169** (1998) 291.
- [68] R.T. Figueiredo, A.L.D. Ramos, H.M.C. de Andrade, J.L.G. Fierro, *Catal. Today* **107–108** (2005) 671.
- [69] T. Utaka, T. Takeguchi, R. Kikuchi, K. Eguchi, *Appl. Catal. A* **246** (2003) 117.
- [70] M.J.L. Ginés, N. Amadeo, M. Laborde, C.R. Apesteguía, *Appl. Catal. A* **131** (1995) 283.
- [71] A.A.G. Lima, M. Nele, E.L. Moreno, H.M. Andrade, *Appl. Catal. A* **171** (1998) 31.
- [72] T. Shishido, S. Nishimura, Y. Yoshinaga, K. Ebitani, K. Teramura, *Catal. Comm.* **10** (2009) 1057.
- [73] S. Nishimura, T. Shishido, K. Ebitani, K. Teramura, T. Tanaka, *Appl. Catal. A* **387** (2010) 185.
- [74] Y. Tanaka, T. Utaka, R. Kikuchi, K. Sasaki, K. Eguchi, *Appl. Catal. A* **238** (2002) 11.
- [75] T. Tabakova, V. Idakiev, G. Avgouropoulos, *Appl. Catal. A* **451** (2013) 184.
- [76] G. Fierro, M.L. Jacono, M. Invers, P. Porta, F. Cioci, R. Lavecchia, *Appl. Catal.* **137** (1996) 327.
- [77] T.H. Fleisch, R.L. Mieville, *J. Catal.* **90** (1984) 165.
- [78] P. Kowalik, W. Próchniak, M. Konkol, T. Borowiecki, *Appl. Catal. A* (2012) in press.
- [79] M. Saito, K. Murata, *Catal. Surv. Asia* **8** (2004) 285.
- [80] T. Shishido, M. Yamamoto, I. Atake, D. Li, Y. Tian, H. Morioka, M. Honda, T. Sano, K. Takehira, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **253** (2006) 270.
- [81] K. Nishida, D. Li, Y. Zhan, T. Shishido, Y. Oumi, T. Sano, K. Takehira, *Appl. Clay Sci.* **44** (2009) 211.

- [82] L. Li, L. Song, H. Wang, C. Chen, Y. She, Y. Zhan, X. Lin, Q. Zheng, *Int. J. Hydr. En.* **36** (2011) 8839.
- [83] Y. Amenomiya, I.A. Emesh, K. Oliver, G. Pleizie, *Proc.s of the Ninth International Congress Catal., Chemical Institute of Canada, Ottawa, Canada* (1988) 634.
- [84] D. Mendes, H. Garcia, V.B. Silva, L.M. Madeira, *Ind. Eng. Chem. Res.* **48** (2009) 430.
- [85] P. Djinić, J. Batista, A. Pintar, *Appl. Catal. A* **347** (2008) 23.
- [86] Y. Li, Q. Fu, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Appl. Catal. B* **27** (2000) 179.
- [87] L. Kundakovic, M. Flytzani-Stephanopoulos, *J. Catal.* **179** (1998) 203.
- [88] P.V.D.S. Gunawardana, H.C. Lee, D.H. Kim, *Int. J. Hydr. En.* **34** (2009) 1336.
- [89] H.S. Potdar, D.W. Jeong, K.S. Kim, *Catal. Lett.* **141** (2011) 1268.
- [90] K.-Ran Hwang, J.-Soo Park, S.-Ki Ihm, *Int. J. Hydr. En.* **36** (2011) 9685.
- [91] T. Tabakova, V. Idakiev, D. Andreeva, I. Mitov, *Appl. Catal. A* **202** (2000) 91.
- [92] D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, A. Andreev, *J. Catal.* **158** (1996) 354.
- [93] D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, A. Andreev, R. Giovanoli, *Appl. Catal. A* **134** (1996) 275.
- [94] D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, R. Giovanoli, *Bulg. Chem. Comm.* **30** (1998) 64.
- [95] D. Andreeva, T. Tabakova, V. Idakiev, P. Christov, R. Giovanoli, *Appl. Catal. A* **169** (1998) 9.
- [96] D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, L. Ilieva, P. Falaras, A. Bourlinos, A. Travlos, *Catal. Today* **72** (2002) 51.
- [97] H. Sakurai, A. Ueda, T. Kobayashi, M. Haruta, *Chem. Comm.* (2012) 271.
- [98] M. Haruta, M. Daté, *Appl. Catal. A* **222** (2001) 427.
- [99] T.V. Choudhary, D.W. Goodman, *Top. Catal.* **21** (2002) 25.
- [100] J. Hua, K. Wei, Q. Zheng, X. Lin, *Appl. Catal. A* **259** (2004) 121.
- [101] N.A. Hodge, C.J. Kiely, R. Whyman, M.R.H. Siddiqui, G.J. Hutchings, Q.A. Pankhurst, F.E. Wagner, R.R. Rajaram, S.E. Golunski, *Catal. Today* **72** (2002) 133.
- [102] J.A. Rodríguez, J. Evans, J. Graciani, J.-B. Park, P. Liu, J. Hrbek, J.F. Sanz, *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 7364.
- [103] M. Haruta, *Catal. Today* **36** (1997) 153.
- [104] M. Shekhar, J. Wang, W.-Sheng Lee, W.D. Williams, S.M. Kim, E.A. Stach, J.T. Miller, W.N. Delgass, F.H. Ribeiro, *J. Am. Chem. Soc.* **134** (2012) 4700.
- [105] R. Pilasombat, H. Daly, A. Goguet, J.P. Breen, R. Burch, C. Hardacre, D. Thompsett, *Catal. Today* **180** (2012) 131.
- [106] N.K. Gamboa-Rosales, J.L. Ayastuy, M.P. González-Marcos, M.A. Gutiérrez-Ortiz, *Int. J. Hydr. En.* (2012) 1.
- [107] D. Andreeva, I. Ivanov, L. Ilieva, M.V. Abrashev, R. Zanella, J.W. Sobczak, W. Lisowski, M. Kantcheva, G. Avdeev, K. Petrov, *Appl. Catal. A* **357** (2009) 159.
- [108] B.S. Çağlayan, A.E. Aksoylu, *Catal. Comm.* **12** (2011) 1206.
- [109] D. Andreeva, M. Kantcheva, I. Ivanov, L. Ilieva, J.W. Sobczak, W. Lisowski, *Catal. Today* **158** (2010) 69.
- [110] Q.-Q. Yu, Y.-Y. Dong, W.-P. Liao, M.-S. Jin, T. He, Z.-H. Suo, *Ranliao Huaxue Xuebao, J. Fuel Chem. Techn.* **38** (2010) 223.
- [111] M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M.J. Genet, B. Delmon, *J. Catal.* **144** (1993) 175.
- [112] A. Luengnaruemitchai, S. Osuwan, E. Gulari, *Catal. Comm.* **4** (2003) 215.
- [113] S. Yang, Y. Zhan, C. Chen, Y. Cao, X. Lin, Q. Zheng, C. Xuebao, *Chinese J. Catal.* **30** (2009) 666.
- [114] J. Vecchiotti, S. Collins, J. Delgado, M. Małecka, E. del Rio, X. Chen, S. Bernal, A. Bonivardi, *Top. Catal.* **54** (2011) 201.
- [115] V. Idakiev, T. Tabakova, K. Tenchev, *J. Porous Mater.* **19** (2012) 15.
- [116] H. Gunes, R. Yildirim, *Int. J. Chem. React. Eng.* **8** (2010) in press.
- [117] T. Tabakova, M. Manzoli, D. Paneva, F. Boccuzzi, V. Idakiev, I. Mitov, *Appl. Catal. B* **101** (2011) 266.

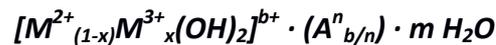
- [118] T. Tabakova, G. Avgouropoulos, J. Papavasiliou, M. Manzoli, F. Boccuzzi, K. Tenchev, F. Vindigni, T. Ioannides, *Appl. Catal.* **B 101** (2011) 256.
- [119] C.H. Kim, L.T. Thompson, *J. Catal.* **230** (2005) 66.
- [120] S. Ratan, C.F. Vales, *Hydr. Proc.* **81** (2002) 57.
- [121] A. Faur Ghenciu, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **6** (2002) 389.
- [122] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, *Catal. Today* **112** (2006) 49.
- [123] S. Hilaire, X. Wang, T. Luo, R.J. Gorte, J. Wagner, *Appl. Catal.* **A 258** (2004) 271.
- [124] C. Wheeler, A. Jhalani, E.J. Klein, S. Tummala, L.D. Schmidt, *J. Catal.* **223** (2004) 191.
- [125] G. Kolb, H. Pennemann, R. Zapf, *Catal. Today* **110** (2005) 121.
- [126] S. Sharma, P.A. Deshpande, M.S. Hegde, G. Madras, *Ind. Eng. Chem. Res.* **48** (2009) 6535.
- [127] L. Sungkwang, B. Joongmyeon, K. Kihyun., *Int. J. Hydr. En.* **34** (2009) 870.
- [128] A.L. Brenno, G. Camilla, S. Stefania, *Int. J. Hydr. En.* **36** (2011) 7750.
- [129] J. Kugai, J.T. Miller, N. Guo, C. Song, *Appl. Catal.* **B 105** (2011) 306.
- [130] C. Mei, Y. Yeung, S.C. Tsang, *J. Phys. Chem. C* **44** (2009) 6074.
- [131] C.M.Y. Yeung, S.C. Tsang, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **322** (2010) 17.
- [132] P.A. Deshpande, G. Madras, *J. AIChE* **56** (2010) 2662.
- [133] M. Boaro, M. Vicario, J. Llorca, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, *Appl. Catal.* **B 88** (2009) 272.
- [134] D.-Woon J. Hari, S.P.H.-Seog Roh, *Catal. Lett.* (2012) in press.
- [135] D.-Woon Jeong, H.S. Potdar, K.-Sun Kim, H.-Seog Roh, *Bull. Korean Chem. Soc.* **32** (2011) 3557.
- [136] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, *J. Catal.* **225** (2004) 327.
- [137] A. Gupta, M.S. Hegde, *Appl. Catal.* **B 99** (2010) 279.
- [138] C.M. Kalamaras, P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, A.M. Efstathiou, *J. Catal.* **264** (2009) 117.
- [139] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, *Appl. Catal.* **B 101** (2011) 738.
- [140] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, *J. Catal.* **267** (2009) 57.
- [141] S.C. Ammal, A. Heyden, in *Conf. Proc.*, 09AIChE, Tennessee (USA), 2009.
- [142] H.-Seog Roh, D.-Woon Jeong, K.-Sun Kim, I.-Hwan Eum, K. Young, *Catal. Lett.* **141** (2011) 95.
- [143] F. Rosa, J.L.G. Fierro, I.D. Gonza, *Catal. Today* **149** (2010) 372.
- [144] R.J. Gorte, S. Zhao, *Catal. Today* **104** (2005) 18.
- [145] N. Mahadevaiah, P. Singh, B.D. Mukri, S.K. Parida, M.S. Hegde, *Appl. Catal.* **B 108–109** (2011) 117.
- [146] L. Mendelovici, M. Steinberg, *J. Catal.* **96** (1985) 285.
- [147] Q. Fu, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Science* **301** (2003) 935.
- [148] R. Si, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** (2008) 2884.
- [149] S. Roy, M.S. Hegde, S. Sharma, N.P. Lalla, A. Marimuthu, G. Madras, *Appl. Catal.* **B 84** (2008) 341.
- [150] P. Bera, K.C. Patil, V. Jayaram, G.N. Subbanna, M.S. Hegde, *J. Catal.* **196** (2000) 293.
- [151] X. Wang, R.J. Gorte, *Appl. Catal.* **A 247** (2003) 157.
- [152] C.J. Shih, Y.J. Chen, M.H. Hon, *Mat. Chem. Phys.* **121** (2010) 99.
- [153] H.-Seog Roh, H.S. Potdar, D.-Woon Jeong, K.-Sun Kim, J.-Oh Shim, W.-Jun Jang, *Catal. Today* (2011) 2.
- [154] E.M. Fuentes, A. da Costa Faro Júnior, T. de Freitas Silva, J.M. Assaf, M. do C. Rangel, *Catal. Today* **171** (2011) 290.
- [155] C.-S. Chen, J.-H. Lin, T.-W. Lai, B.-H. Li, *J. Catal.* **263** (2009) 155.
- [156] A.R.S. Rad, M.B. Khoshgouei, S. Rezvani, A.R. Rezvani, *Fuel Proc. Techn.* **96** (2012) 9.
- [157] C.-S. Chen, J.-H. Lin, T.-W. Lai, *Chem. Comm.* **40** (2008) 4983.
- [158] B.S. Lim, A. Rahtu, R.G. Gordon, *Nat. Mater.* **2** (2003) 749.
- [159] R.L. Keiski, T. Salmi, *Appl. Catal.* **A 87** (1992) 185.

- [160] F. Basile, G. Brenna, G. Fornasari, P. Del Gallo, D. Gary, A. Vaccari, *Preparation of Catalysts* **10** **175** (2010) 472.
- [161] F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, *Catal. Today*, **11** (1991) 173.
- [162] G. Brenna, A. Vaccari, F. Basile, G. Fornasari, R. Faure, D. Gary, *European Patent Application* **EP11306604.7** (2011) to Air Liquide.

4. Parte sperimentale

4.1 Fasi tipo idrotalcite (HT)

Fasi tipo idrotalcite (HT) e le altre fasi simili, note anche come argille anioniche o idrossidi doppi lamellari (Layered Double Hydroxide o LDH), sono solidi lamellari con cariche positive negli strati brucitici bilanciate da anioni scambiabili presenti negli spazi interstiziali [1]. La loro formula generale è:



Le proprietà più interessanti delle fasi tipo idrotalcite (HT) sono la distribuzione omogenea dei cationi nella struttura e la capacità di scambiare gli anioni; inoltre sia in laboratorio che industrialmente hanno un costo di preparazione contenuto. Dopo calcinazione, mostrano proprietà molto interessanti [1–4]:

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

Le fasi HT hanno una struttura riconducibile a quella della brucite $[Mg(OH)_2]$, dove lo ione Mg^{2+} ha una coordinazione ottaedrica con gli spigoli che si uniscono a formare strati infiniti. Questi strati sono impilati uno sull'altro e tenuti insieme da legami tipo ponti ad idrogeno (**Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**1).

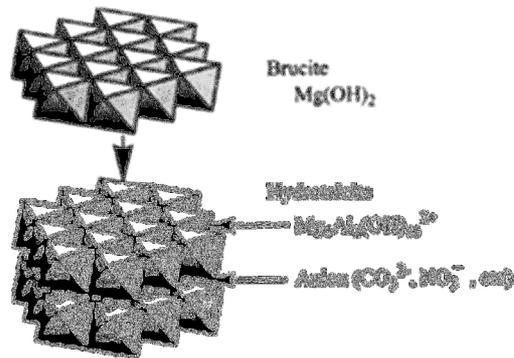


Figura 4.1 Struttura cristallina delle fasi tipo idrotalcite [1].

Quando gli ioni bivalenti Mg^{2+} sono parzialmente sostituiti da ioni trivalenti, con il corretto raggio ionico (Tab. 4.1) (ad esempio Al^{3+} nell'idrotalcite), si genera nella struttura una carica positiva, compensata dagli anioni (CO_3^{2-} , NO_3^- , Cl^- , SiO_4^{4-} , ecc.) che si vanno a posizionare nella regione presente fra due strati. Negli spazi interstiziali si posiziona anche l'acqua di cristallizzazione.

Tabella 4.1 Raggio ionico di alcuni cationi [1].

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

Fasi HT contenenti carbonati silicati come anioni interstiziali possono essere i precursori di catalizzatori, la cui fase attiva è formata per trattamento termico. È stato riportato in letteratura l'utilizzo di questo tipo di catalizzatori nella produzione di gas di sintesi, con Ni, Rh o Ni/Rh come fase attiva [5,6,7]. Le specie metalliche attive sono distribuite sia sulla superficie che all'interno del catalizzatore, per cui non sono sempre accessibili ai reagenti. In questi catalizzatori il rapporto M(II)/M(III) modifica il rapporto fra le quantità delle fasi tipo MgO e spinello. La riducibilità e la stabilità del Ni nei catalizzatori, nei quali è presente la soluzione solida NiO/MgO sono influenzate di valori del rapporto Mg/Al/Ni [8,9].

4.2 Preparazione dei precursori tipo idrotalcite (HT)

I precursori tipo idrotalcite: Cu/Zn/Mg/Al sono stati preparati per co-precipitazione seguendo la procedura illustrata in Figura 4.2 [10]:

- 1) preparazione di una soluzione 2 M dei nitrati di Cu, Zn, Al, Mg, Ba, La, Ce e Zr in acqua deionizzata, secondo la composizione che si voleva ottenere;
- 2) preparazione una soluzione 1 M di NaHCO_3 , in acqua deionizzata ($\text{pH} = 9.0$);
- 3) la soluzione contenente i nitrati è addizionata goccia a goccia alla soluzione dei carbonati, sotto agitazione magnetica, a $60\text{ }^\circ\text{C}$, mantenendo il pH costante ($9,0 \pm 0,1$) con una soluzione di NaOH (3 M). Al termine dello sgocciolamento si mantiene il precipitato sotto agitazione a $60\text{ }^\circ\text{C}$ e pH 9 per 45 min;
- 4) il precipitato è quindi filtrato sotto vuoto, lavato con abbondante acqua a $60\text{ }^\circ\text{C}$ ($500\text{ mL/g}_{\text{HT}}$) ed essiccato in stufa per 12 h a $70\text{ }^\circ\text{C}$;
- 5) il solido così ottenuto è calcinato a $550\text{ }^\circ\text{C}$ ($10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) in una muffola per 6 h;
- 6) il solido è macinato e setacciato ad una frazione 30-40 mesh.

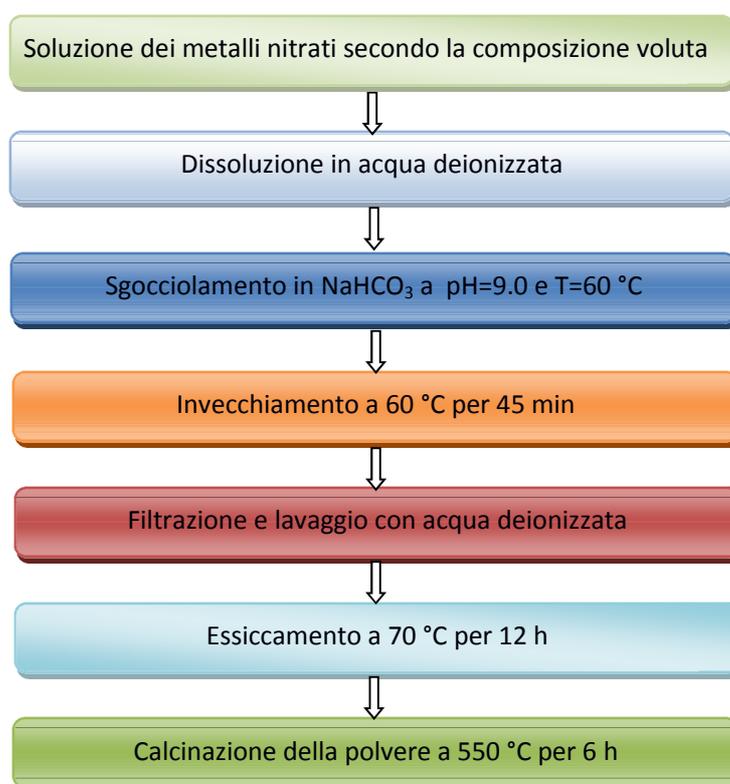


Figura 4.2 Preparazione dei precursori idrotalcitici.

4.3 Metodi di caratterizzazione

4.3.1 Diffrazione a raggi X (XRD)

Le analisi XRD sulle polveri sono state effettuate con uno strumento Philips PW 1050/81 equipaggiato con un monocromatore in grafite per il raggio diffratto ed una sorgente PW 1710 (Cu $K\alpha$, $\lambda = 0,15418$ nm). Le analisi sono state effettuate con una scansione di 2θ da 10° a 80° , con intervalli di $0,1^\circ$ e un tempo di analisi di 2 sec per ogni punto acquisito (Fig. 4.3) [11].

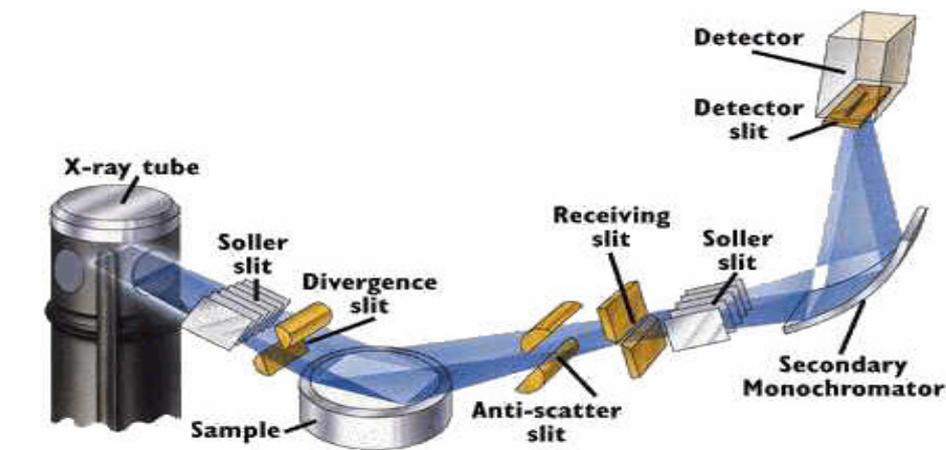


Figura 4.3 Schema dello strumento per l'analisi XRD [5].

Le fasi presenti sono state identificate utilizzando la legge di Bragg (Equazione 4.1) per calcolare il valore di d , confrontandoli poi con quelli riportati in letteratura [12] e presenti nel software: X'Pert Highscore. La dimensione delle particelle (D) è stata calcolata utilizzando la formula di Debye-Scherrer (Equazione 4.2).

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (4.1)$$

$$D = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.2)$$

dove:

- n = ordine di riflessione (numero intero);
- λ = lunghezza d'onda della radiazione incidente;
- d = distanza interatomica fra due piani cristallini (Fig. 4.4);
- θ = angolo di diffrazione;

- k = costante adimensionale (fra 0,89 e 1,39) che dipende dalla geometria di scattering dell'oggetto: viene in genere assunta ≈ 1 perché per calcolarla esattamente occorrerebbe effettuare un profile fitting fra il diffrattogramma ottenuto e quello di un campione perfettamente cristallino;
- $\beta = B - b$ è l'ampiezza integrale di una riflessione situata ad un certo valore di 2θ ; B è l'ampiezza a metà altezza (FWHM), mentre b è la distorsione strumentale calcolata sulla base dell'FWHM ottenuta sempre nelle stesse condizioni per un materiale con dimensioni dei cristalli $> 1000 \text{ \AA}$.

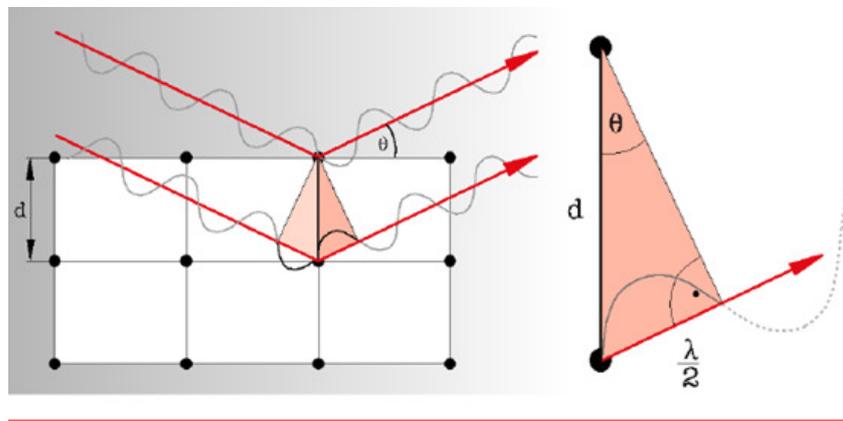


Figura 4.4 Schema della diffrazione dei raggi X [5].

4.3.2 Analisi in programmata di temperatura (TPR/O)

I profili di riduzione o di ossidazione in programmata di temperatura sono stati ottenuti utilizzando un ThermoQuest Instrument TPD/R/O 1100 Catalytic Surface Analyser, equipaggiato con un rivelatore TCD (Fig. 4.Figura 4.5).

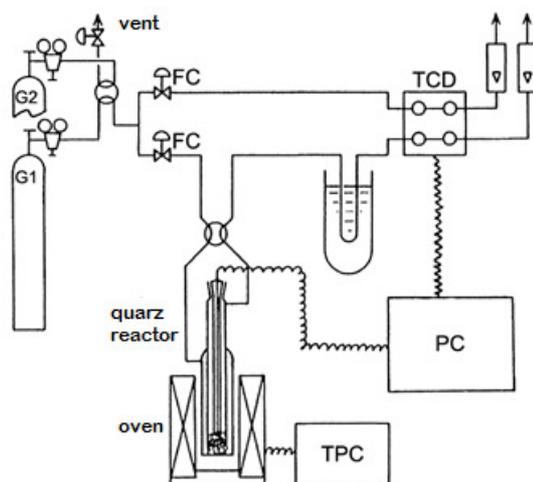


Figura 4.5 Schema dello strumento utilizzato per le analisi TPR/O.

Le analisi sono state effettuate caricando un campione di 0,05 g ed utilizzando la seguente procedura:

1. PRE-TRATTAMENTO: il campione viene pretrattato in una corrente di N_2 (20 ml/min) riscaldandolo da temperatura ambiente a 150 °C. Raggiunta questa temperatura, la si mantiene per 30 min.
2. RIDUZIONE: dopo il raffreddamento a 60 °C, si effettua la riduzione utilizzando una miscela 5 % H_2/Ar (20 ml/min), riscaldando fino a 550 °C (10 °C/min) e mantenendo quindi l'isoterma per 60 min.
3. OSSIDAZIONE: dopo il raffreddamento a 60 °C, si effettua l'ossidazione con una miscela 5 % O_2/He (20 ml/min), riscaldando fino a 550 °C (10 °C/min) e mantenendo quindi l'isoterma per 60 min.

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

4.3.3 Analisi dell'area superficiale e della porosimetria

L'area superficiale dei catalizzatori è stata determinata per fisisorbimento dell'azoto a -196 °C, utilizzando un Carlo Erba Sopty 1750 e l'equazione di Brunauer-Emmet-Teller (BET) (equazione 4.3) [13]. Il campione (0.25 g), preliminarmente trattato a 200 °C sotto vuoto per eliminare le impurezze e l'acqua assorbita in superficie, è analizzato in un bagno di azoto liquido. L'equazione BET è lineare in un intervallo di pressione relativa compreso fra 0.05 e 0.35; V_m e C vengono calcolati dalla pendenza ($C-1/V_m C$) e dall'intercetta

($1/V_m C$) della retta. La superficie specifica (S_{BET} [$m^2 g^{-1}$]) è calcolata utilizzando l'equazione 4.4.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (4.3)$$

$$S_{BET} = \frac{V_m}{V_0} N_A \frac{k}{g_{CAT}} \quad (4.4)$$

dove:

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

Le analisi porosimetriche sono state effettuate utilizzando un Micrometrics ASAP 2020 (Accelerated Surface Area Porosimetry Sistem). I campioni (250 mg) sono stati dapprima degasati sottovuoto a 150 °C fino al raggiungimento e al mantenimento per 30 min di una pressione di 30 $\mu\text{m Hg}$. Dopo il pretrattamento, il campione è stato spostato nella sezione di analisi, dove l'assorbimento/desorbimento dell'azoto viene condotto a -196 °C con l'acquisizione dei punti a determinate pressioni preimpostate. Come con il precedente strumento, si utilizza l'equazione BET per valutare l'adsorbimento e il desorbimento dalle curve isoterme. Il volume e la distribuzione della dimensione dei pori sono stati calcolati utilizzando l'equazione BJH [13]. La classificazione della dimensione dei pori segue lo schema riportato in Tabella 4.3.

Tabella 4.3 Classificazione della dimensione dei pori e corrispondente metodo di analisi.

Tipologia	Dimensione (nm)	Analisi
Micropori	<2	Fisisorbimento di gas
Mesopori	2-50	Fisisorbimento di gas
Macropori	50-400	Fisisorbimento di gas
Macropori e vuoti interparticellari	>400	Intrusione di Hg

4.3.4 Determinazione dell'area superficiale specifica di rame

L'area superficiale specifica del rame è stata misurata utilizzando la reazione con N₂O, mediante cromatografia a pulsii (PC). Nella misura si utilizza l'adsorbimento di N₂O che reagisce con il rame metallico presente in superficie (reazione 4.5), permettendone [14-21].



dove con s si intendono gli atomi superficiali.

Le analisi sono state effettuate caricando 100 mg di campione in un reattore inserito all'interno di un GC Perkin Elmer AutoSystem ed utilizzando una colonna Porapak Q per la separazione di N₂ e N₂O. Il metodo prevedeva i seguenti trattamenti:

1. Riduzione del campione con una miscela H₂/N₂ = 5:95 v/v, con una programmata di temperatura di 10 °C/min da 40 a 220 °C e successiva isoterma di 1 h.
2. Desorbimento dell'H₂, eventualmente presente sulla superficie del campione, mediante un flusso di He per 20 min e successivo raffreddamento (10 °C/min) fino a 60 °C
3. Analisi del campione a 60 °C, introducendo pulsii successivi di 1,0 ml di N₂O, inviati attraverso una valvola a 6 vie (He = gas di trasporto) (Fig. 4.6), fino a che il quantitativo di N₂O in uscita differiva da quello in entrata per meno dell'1%.

L'analisi quali-quantitativa di N₂O e N₂ in uscita è stata realizzata utilizzando un TCD; calcolando l'area specifica del rame metallico a partire dalla quantità di N₂O decomposto e di N₂ formato ed assumendo una densità del rame pari a 1,46x10¹⁹ atomi Cu/m² ed un fattore stechiometrico Cu/N₂O = Cu/N₂ = 2. L'accuratezza della misura dell'area superficiale del rame risulta superiore al 95 %.; tuttavia, i risultati dipendono strettamente dalle condizioni operative (temperatura, tempo di contatto, concentrazione di N₂O, dimensione delle

particelle di Cu, pressione di degasamento, tempo di degasamento, ecc.) per cui non possono essere direttamente comparati fra loro i risultati ottenuti in questa tesi e quelli di letteratura.

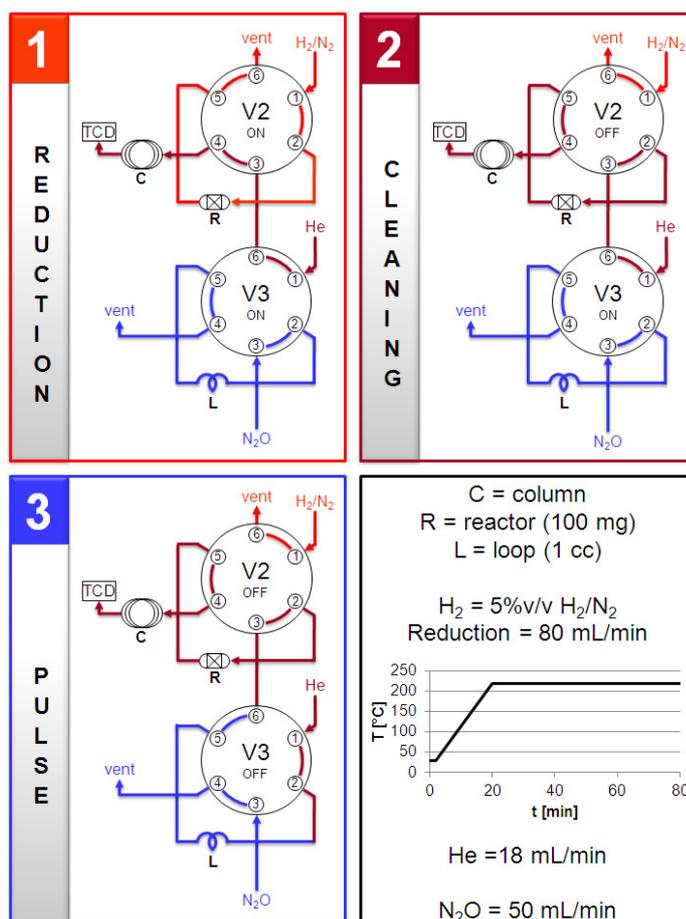


Figura 4.6 Configurazione delle valvole a 6 vie per l'analisi dell'area superficiale del Cu metallico, utilizzando pulsioni di N_2O (L=loop; R=reattore; C=colonna).

4.4 Prove catalitiche

3.4.3 Forma del catalizzatore

Le polveri degli ossidi misti ottenuti per calcinazione dei precursori idrotalcitici sono state pressate in un pasticcatore in acciaio inox (diametro della pasticca 20 mm e spessore 4 mm) sotto una pressione omogenea di $3,2 \text{ tonn/cm}^2$. Dopo 15 min, rimossa la pressione, si macinava e setacciava la pasticca per ottenere granuli della dimensione desiderata. La dimensione ideale del campione da caricare nel reattore era di 30-40 mesh per ottimizzare il gradiente di temperatura radiale e la concentrazione, diminuendo così i fenomeni diffusivi

($d_{\text{reattore}}/d_{\text{CAT}} \geq 5$). Inoltre, era importante avere una lunghezza del letto catalitico in grado di evitare cammini preferenziali, che potevano modificare il tempo di contatto reale ($d_{\text{reattore}}/d_{\text{CAT}} \geq 10$) [16].

3.4.4 Attivazione del catalizzatore

L'attivazione per riduzione dei catalizzatori è stata effettuata utilizzando una miscela di H_2/N_2 e regolando il quantitativo di H_2 per avere un massimo di temperatura di 220 °C. La pressione di N_2 è di 1,0 MPa, con una velocità spaziale del flusso gassoso in ingresso compresa fra 300 e 400 h^{-1} . La tipica procedura, utilizzata anche industrialmente, è riportata in figura 4.7.

- 1) Si rimuove l'ossigeno dal reattore inviando un flusso di azoto, scaldando il reattore fino a 175 °C (1 °C/min).
- 2) Una volta raggiunta la temperatura di 175 °C, si aggiunge all'azoto un flusso di H_2 pari allo 1.2 % (v/v), mantenendo costante la temperatura in ingresso per le successive 2 h.
- 3) Al termine delle 2 h, si incrementa la temperatura fino a 220 °C (1 °C/min), mantenendo la composizione della miscela H_2/N_2 a 1.2 % (v/v).
- 4) Una volta raggiunta la temperatura di 220 °C, si aumenta la concentrazione di H_2 fino al 4,0 % (v/v), mantenendo costante la temperatura per le successive 20 h.
- 5) La riduzione si considera conclusa quando si ha un consumo di H_2 inferiore allo 0,2 % (v/v) per un tempo superiore alle 2 h.

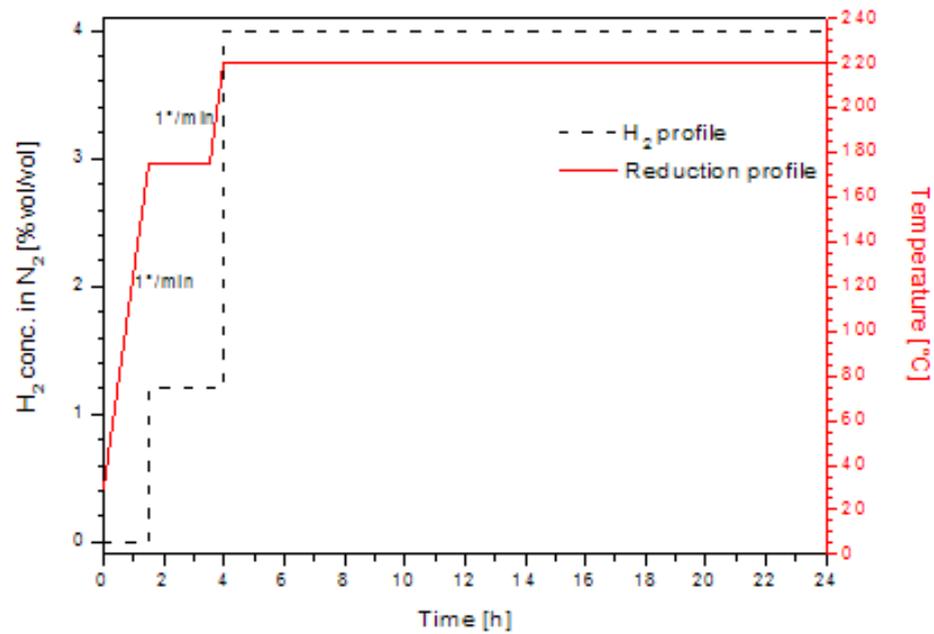


Figura 4.7 Profilo nell'attivazione per riduzione dei catalizzatori.

3.4.5 Impianto pilota

Le prove catalitiche sono stati effettuate utilizzando un impianto pilota da laboratorio, che può essere schematizzato in 4 sezioni principali: alimentazione; reazione; separazione ed analisi (Fig. 4.8).

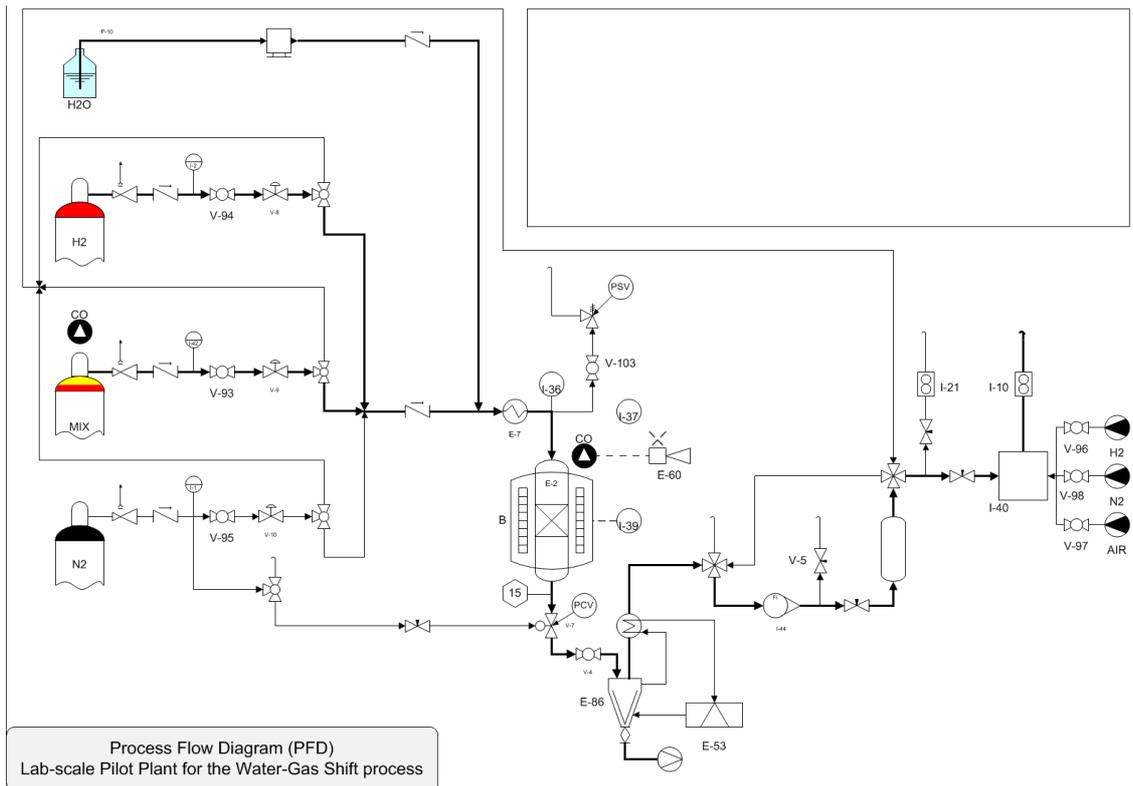


Figura 4.8 Flow sheet dell'impianto pilota da laboratorio.

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

La sezione di reazione era composta da un reattore tubolare a letto fisso, con diametro interno di 1.0 cm, posizionato verticalmente all'interno di un forno. All'interno del reattore era inserita una termocoppia (cromel/alumel $d = 0.8$ mm) per misurare accuratamente il profilo di temperatura assiale. Infatti, la carica del catalizzatore si deve trovare in una zona isoterma compresa fra altre due riempite con un inerte (**Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**9). Il reattore era di INCOLOY 800 HT, lega composta da cromo (19 – 23 %), nickel (30 – 35 %) e ferro (> 39.5 %) con un contenuto in carbonio dello 0.06 –

0.10 % (p/p). La pressione era controllata all'uscita del reattore, dopo il separatore gas/liquido.

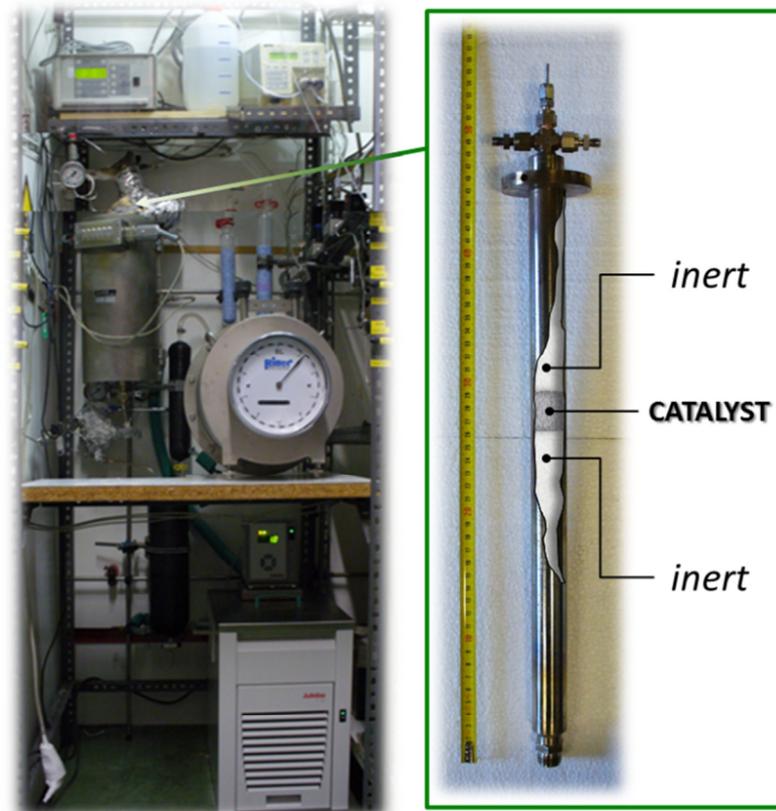


Figure 4.9 Pictures of the lab-scale pilot plant and tubular reactor.

All'uscita dal reattore il gas entrava in un separatore gas/liquido (0 °C) per condensare il vapore non reagito; successivamente il flusso veniva misurato utilizzando un contalitri meccanico (WGM). I gas di sintesi erano infine essiccati passando in una trappola riempita con drierite 8 mesh (CaSO_4 impregnata con un sale di Co come indicatore) per rimuovere i residui di acqua presenti nel gas. Infine, una valvola a spillo regolava il flusso di gas da inviare al gas cromatografo (GC).

3.4.6 Prove catalitiche

L'attività dei catalizzatori è stata valutata in funzione di differenti parametri operativi: pressione (P), temperatura in uscita dal letto catalitico (T), rapporto vapore/gas secco (Steam to Dry Gas, S/DG) e tempo di contatto (τ). Le condizioni operative, il più possibile prossime a quelle industriali, sono elencate in **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**4. Lo studio non è stato focalizzato sulla valutazione dell'attività catalitica dei

campioni, per definire le migliori condizioni operative. Infine, per valutare la stabilità di alcuni catalizzatori nel tempo, sono state effettuate alcune prove della durata di 100 h a 300 °C con $\tau = 1$ sec e $S/DG = 0.25$.

Tabella 4.4 Elenco delle condizioni utilizzate per le diverse prove catalitiche.

OPERATING CONDITIONS		WET GAS		FLOW CONDITIONS	
T_{exp} (°C)	P_{exp} (°C)	S/DG (v/v)	S/C (v/v)	t (s)	GHSV (h^{-1})
250	15	0,55	1,96	0,50	7200
250	15	0,55	1,96	1,00	3600
250	15	0,25	0,89	1,00	3600
300	15	0,55	1,96	0,25	14400
300	15	0,55	1,96	0,5	7200
300	15	0,55	1,96	1,00	3600
300	15	0,25	0,89	1,00	3600
350	15	0,55	1,96	0,50	7200
350	15	0,55	1,96	1,00	3600
350	15	0,25	0,89	1,00	3600

4.5 Analisi quali-quantitative

3.5.1 Gas Cromatografia

I gas di sintesi prodotti sono stati analizzati utilizzando un gas cromatografo PERKIN ELMER Autosistem XL, dotato di una colonna impaccata Carbosphere 80/100 (6 ft x 1/8 in di diametro esterno) capace di separare H_2 , CO, CH_4 e CO_2 , con una temperatura del forno di 120 °C. Per analizzare il quantitativo di H_2 è stato utilizzato un rivelatore TCD (gas di trasporto N_2), mentre per CO, CH_4 e CO_2 è stato utilizzato un rivelatore FID preceduto da un metanizzatore (**Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.10**). Una valvola a 6 vie era utilizzata per iniettare in colonna un volume di gas costante, attraverso un loop campionatore di 1 ml (**Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.11**).

FID

TCD

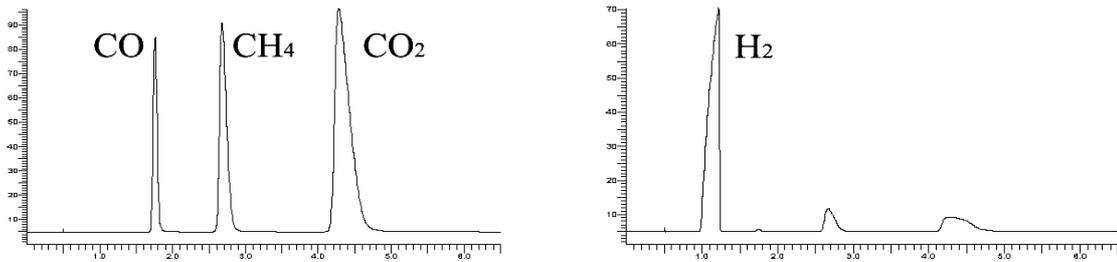


Figura 4.10 Tipici cromatogrammi FID e TCD dei gas in uscita dal reattore.

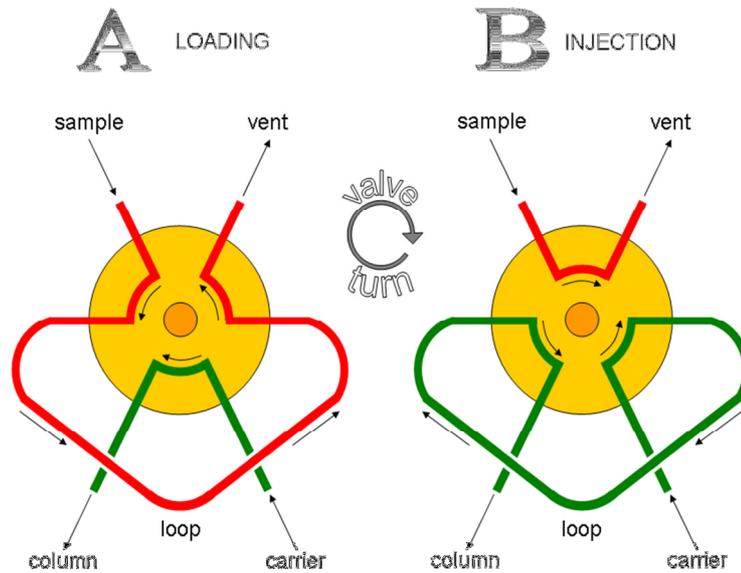


Figure 4.11 Schema della valvola a 6 vie per l’iniezione nella colonna cromatografica: (A) fase di caricamento; (B) fase di iniezione.

3.5.2 Elaborazione dati

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

Conversione del CO
$\chi_{CO} = \frac{[CO]^{IN} - [CO]^{OUT}}{[CO]^{IN}} 100 = 1 - \frac{[CO]^{OUT}}{[CO]^{IN}} 100 = \left(1 - \frac{\%CO^{OUT} F_{DG}^{OUT}}{\%CO^{IN} F_{DG}^{IN}} \right) 100$
Conversione di H₂O
$\chi_{H_2O} = \frac{[H_2O]^{IN} - [H_2O]^{OUT}}{[H_2O]^{IN}} 100 = 1 - \frac{[H_2O]^{OUT}}{[H_2O]^{IN}} 100 = \left(1 - \frac{V_{H_2O}^{OUT} 1,006}{F_{H_2O}^{IN} t_{FLUSSO}} \right) 100$

Selettività
$S_j = \frac{[j]}{[CO]^{IN} - [CO]^{OUT}} 100 = \frac{[j]^{OUT} - [j]^{IN}}{[CO]^{IN} - [CO]^{OUT}} 100 = \left(\frac{\%j^{OUT} F_{DG}^{OUT} - \%j^{IN} F_{DG}^{IN}}{\%CO^{IN} F_{DG}^{IN} - \%CO^{OUT} F_{DG}^{OUT}} \right) 100$ <p>dove $j = CO_2, CH_4, H_2$</p>
Resa in H₂
$\gamma_{H_2} = \frac{[H_2]}{[CO]^{IN}} 100 = \frac{[H_2]^{OUT} - [H_2]^{IN}}{[CO]^{IN}} 100 = \left(\frac{\%H_2^{OUT} F_{DG}^{OUT} - \%H_2^{IN} F_{DG}^{IN}}{\%CO^{IN} F_{DG}^{IN}} \right) 100$ $\gamma_{H_2} = \frac{[H_2]}{[CO]^{IN}} 100 = \frac{[H_2]}{[CO]^{IN} - [CO]^{OUT}} \frac{[CO]^{IN} - [CO]^{OUT}}{[CO]^{IN}} 100 = \frac{\chi_{CO} S_{H_2}}{100}$
Bilancio al C
$\%C_{OUT/IN} = \frac{[CO]^{OUT} + [CH_4]^{OUT} + [CO_2]^{OUT}}{[CO]^{IN} + [CH_4]^{IN} + [CO_2]^{IN}} 100$ $= \left(\frac{\%CO^{OUT} + \%CH_4^{OUT} + \%CO_2^{OUT} \frac{F_{DG}^{OUT}}{F_{DG}^{IN}}}{\%CO^{IN} + \%CH_4^{IN} + \%CO_2^{IN}} \right) 100$

Nomenclatura

$\%CO^{IN}$ = percentuale di CO in ingresso	$\%CO^{OUT}$ = percentuale di CO in uscita
$\%CH_4^{IN}$ = percentuale di CH ₄ in ingresso	$\%CH_4^{OUT}$ = percentuale di CH ₄ in uscita
$\%CO_2^{IN}$ = percentuale di CO ₂ in ingresso	$\%CO_2^{OUT}$ = percentuale di CO ₂ in uscita
$\%H_2^{IN}$ = percentuale di H ₂ in ingresso	$\%H_2^{OUT}$ = percentuale di H ₂ in uscita
F_{DG}^{IN} = flusso di Dry Gas	F_{DG}^{OUT} = flusso di Dry Gas in uscita
$F_{H_2O}^{IN}$ = flusso di H ₂ O in ingresso	$V_{H_2O}^{OUT}$ = volume di H ₂ O in uscita
t_{FLUSSO} = tempo del flusso	

4.5 Riferimenti

- [1] F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, *Catal. Today* **11** (1991) 173.
- [2] J.I. Di Cosimo, V.K. Díez, M. Xu, E. Iglesia, C.R. Apesteguía, *J. Catal.* **178** (1998) 499.
- [3] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, J. Primo, *J. Catal.* **151** (1995) 60.
- [4] K. Takehira, *Catal. Surv. Japan* **6** (2003) 19.
- [5] F. Basile, G. Fornasari, A. Vaccari, *Encyclopedia of Surface and Colloid Science, New York* (2002) 909.
- [6] F. Basile, A. Vaccari, *Layer Double Hydroxides – Present and Future, New York* (2001) 285.
- [7] L. Basini, G. Fornasari, F. Trifirò, A. Vaccari, *Italian Patent 1,273,491; European Patent EP 725,038 B1* (1996) to SNAMPROGETTI.
- [8] F. Basile, L. Basini, M. D'Amore, G. Fornasari, A. Guarinoni, D. Matteuzzi, G. Del Piero, F. Trifirò, A. Vaccari, *J. Catal.*, **173** (1998) 247.
- [9] F. Basile, G. Fornasari, E. Poluzzi, A. Vaccari, *Appl. Clay Sci.*, **13** (1998) 329.
- [10] G. Brenna, A. Vaccari, F. Basile, G. Fornasari, R. Faure, D. Gary, *European Patent Application EP 11306604.7* (2011) to Air Liquide.
- [11] H.P. Klug, L.E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures*, Wiley, New York (USA), 1974.
- [12] *Powder Diffraction File, Inorganic Phases*, International Centre for Diffraction Data, Swarthmore PA (USA), 1991.
- [13] J.S. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, New York (USA), 1982.
- [14] T.J. Osinga, B.G. Linsen, W.P. van Beek, *J. Catal.* **7** (1967) 277.
- [15] B. Dvořák, J. Pašek, *J. Catal.* **18** (1970) 108.
- [16] J.J.F. Scholten, J.A. Konvalinka, *Trans. Farad. Soc.* **65** (1969) 2465.
- [17] J.W. Evans, N.W. Cant, D.L. Trimm, M.S. Wainwright, *Appl. Catal.* **6** (1983) 355.
- [18] K. Narita, N. Takezawa, H. Kobayashi, I. Toyoshima, *React. Kinet. Catal. Lett.* **19** (1982) 91.
- [19] G. Sengupta, D.K. Gupta, M.L. Kundu, S.P. Sen, *J. Catal.* **67** (1981) 223.
- [20] G.C. Chinchin, C.M. Hay, H.D. Vandervell, K.C. Waugh, *J. Catal.* **103** (1987) 79.
- [21] D. Sanfilippo, *Catal. Today* **34** (1997) 259.

5. Risultati e discussione

5.1 Studio del ruolo della basicità nei catalizzatori Cu/Zn/Al

Partendo dai catalizzatori sviluppati nei precedenti lavori di tesi [1,2], nei quali era stato indagato l'effetto del contenuto di Cu sull'attività catalitica a partire da precursori HT, si è cercato di migliorarne le prestazioni catalitiche mediante l'aggiunta nei precursori di un metallo alcalino o alcalino terroso, in particolare Mg [3,4,5], per migliorare sia la conversione del CO che la dispersione del Cu. Si è cercato inoltre di comprendere la natura dei siti attivi, investigando il ruolo dell'ZnO e la sua interazione con il Cu. Come catalizzatore di riferimento è stato scelto ZAC23c (ZnAlCuXYc, X = % Cu p/p, Y = M^{2+}/M^{3+} mol/mol, c = ottenuto da carbonati), in quanto a 250 e 300 °C, per bassi rapporti S/DG (S/DG = 0.25), non permetteva di raggiungere valori di conversione all'equilibrio.

I catalizzatori sintetizzati (Tabella 5.1) avevano un contenuto di Mg compreso tra 3.75 e 15.89 % (p/p), sostituendo parte dello Zn e mantenendo così costante il rapporto M^{2+}/M^{3+} (mol/mol). In particolare, sono stati preparati precursori HT del tipo Cu/Zn/Mg/Al, aventi formula generale $(Cu,Zn,Mg)_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$, con un contenuto di ioni Cu^{2+} pari al 20 % (p/p). I campioni sono stati preparati utilizzando un rapporto molare M^{2+}/M^{3+} pari a 3, sostituendo lo Zn progressivamente con Mg. I precursori così preparati sono stati nominati ZAC23cMY, dove M indica la presenza del Mg e Y indica il rapporto molare Zn/Mg (Tabella 5.1).

Tabella 5.1 Composizione dei catalizzatori contenenti Mg.

Campione	Cu (% p/p)	Zn (% p/p)	Mg (% p/p)	Al (% p/p)	M^{2+}/M^{3+} (mol/mol)	Zn/Mg (mol/mol)
ZAC23c	20.0	46.3	0.00	9.2	3	0.00
ZAC23cM4	20.0	40.4	3.75	9.8	3	4.00
ZAC23cM1	20.0	29.3	10.87	10.9	3	1.00
ZAC23c M0.65	20.0	24.4	13.96	11.3	3	0.65
ZAC23cM0.5	20.0	21.4	15.89	11.6	3	0.50

5.1.1 Caratterizzazione dei catalizzatori

Sia i precursori che i catalizzatori, prima e dopo reazione, sono stati caratterizzati mediante diffrattometria a raggi X (XRD). In tutti i precursori (a) sono presenti i riflessi relativi alla struttura idrotalcitica. Dopo calcinazione (b), a seguito della decomposizione dell'idrotalcite, si ha la formazione di ossidi misti: essendo presente come frazione maggioritaria lo ZnO è osservabile in tutti i campioni; i riflessi relativi al MgO sono presenti nei diffrattogrammi relativi ai catalizzatori ZAC23cM0.65 e ZAC23cM0.50 (Fig. 5.4b-5.5b), nei quali il contenuto di Mg è maggiore. Nei diffrattogrammi relativi ai catalizzatori scaricati dopo reazione (c), è possibile osservare i riflessi relativi alle fasi: ZnO, spinello di Zn o Cu (ZnAl_2O_4 o CuAl_2O_4), Cu^0 e CuO.

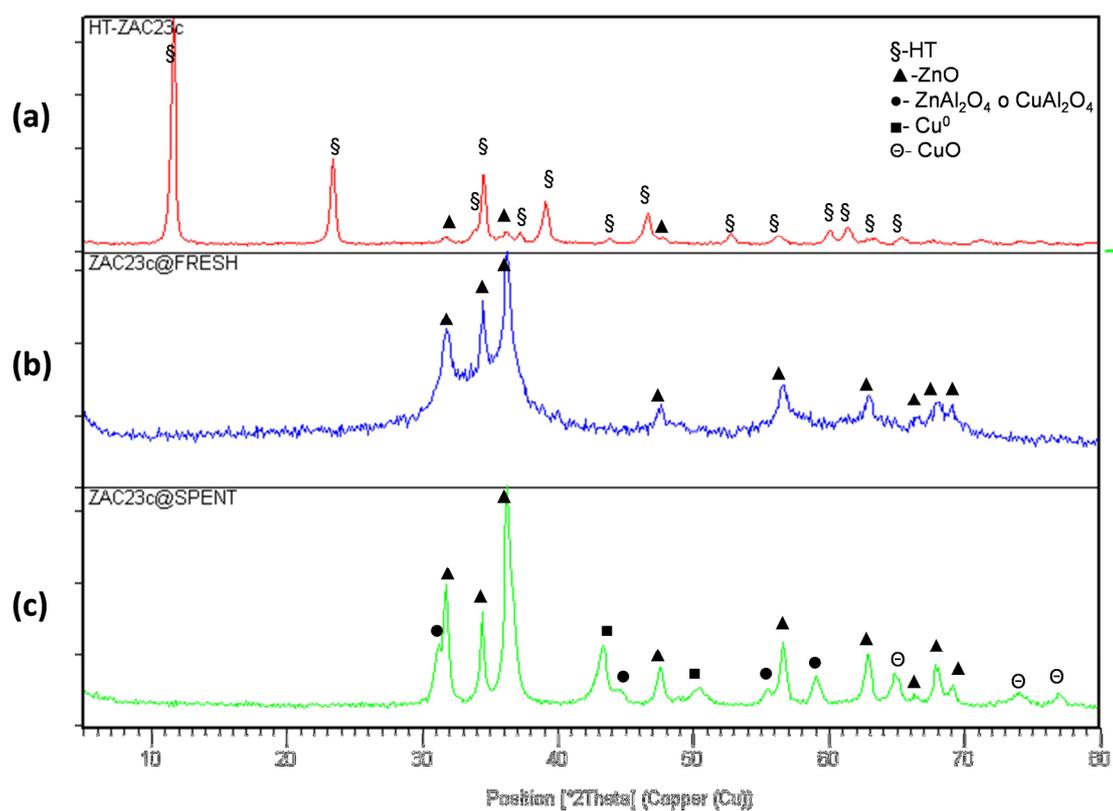


Figura 5.1 Diffrattogramma RX di ZAC23c: (a) HT; (b) fresh; (c) spent

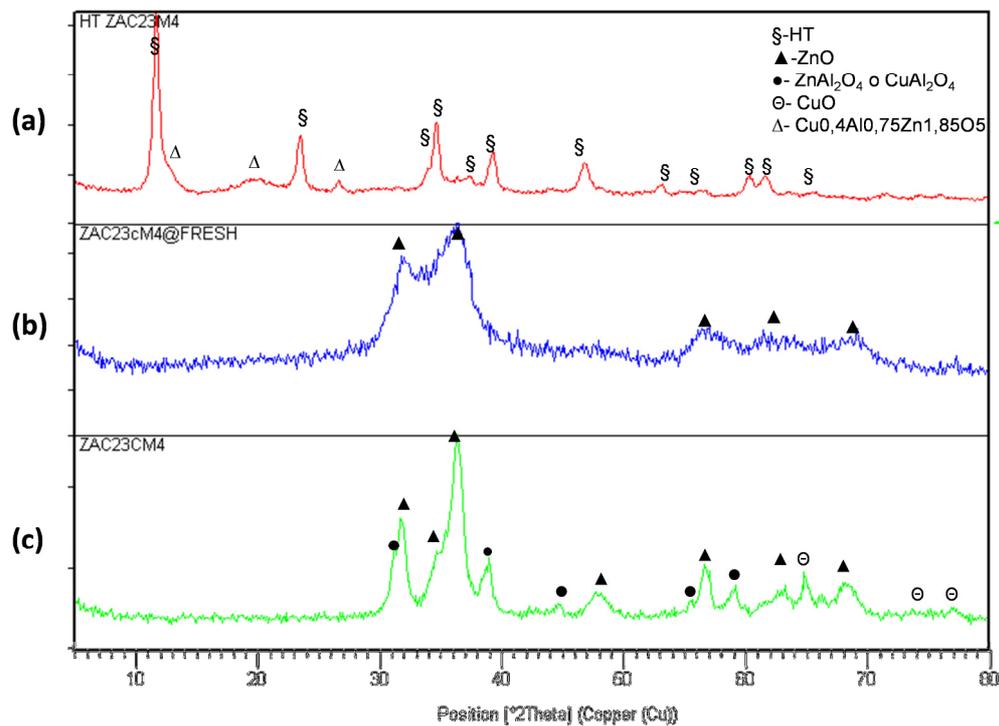


Figura 5.2 Difrattogramma RX del campione ZAC23cM4: (a) precursore essiccato; (b) campione calcinato; (c) campione scaricato.

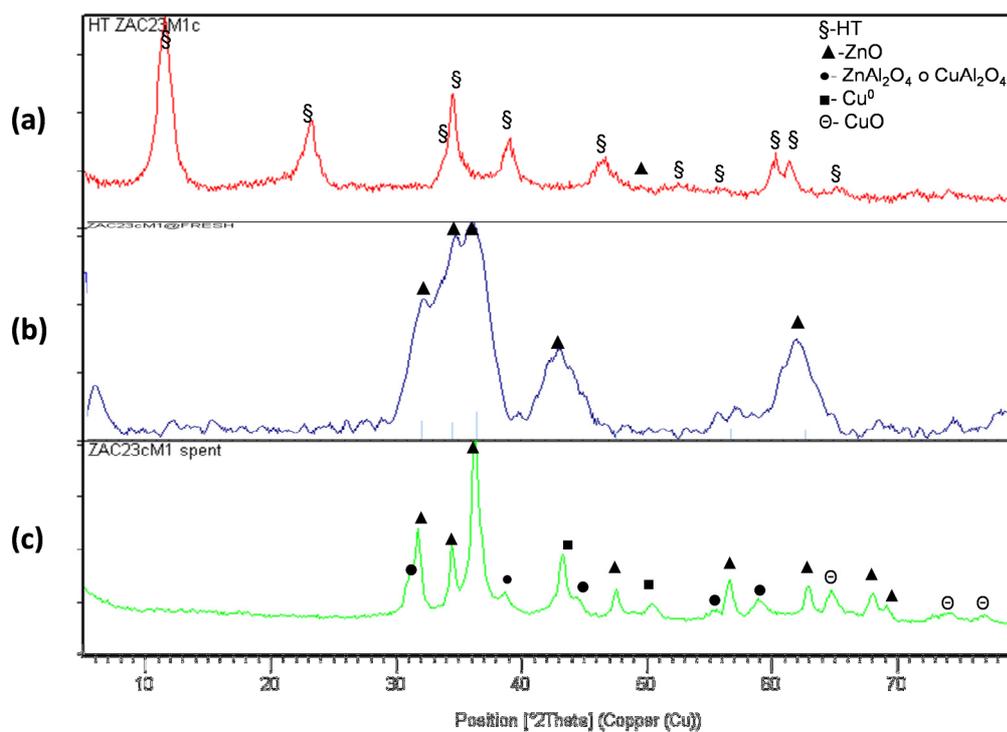


Figura 5.3 Difrattogramma RX del campione ZAC23cM1.00: (a) precursore essiccato; (b) campione calcinato; (c) campione scaricato.

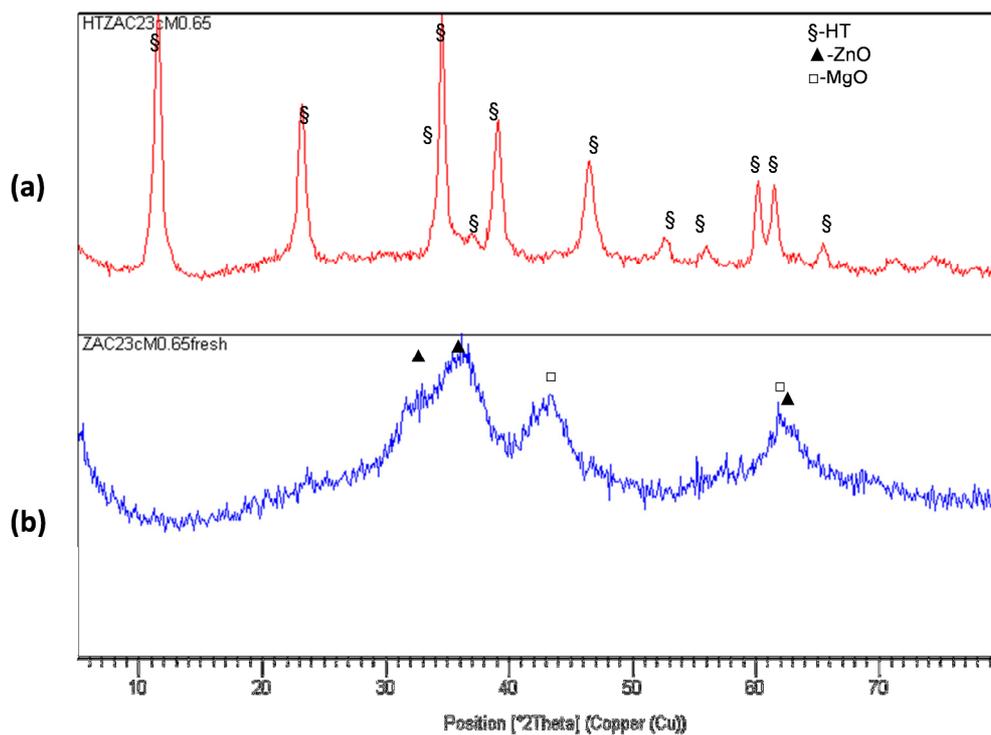


Figura 5.4 Difrattogramma RX del campione ZAC23cM0.65: (a) precursore essiccato; (b) campione calcinato; (c) campione scaricato.

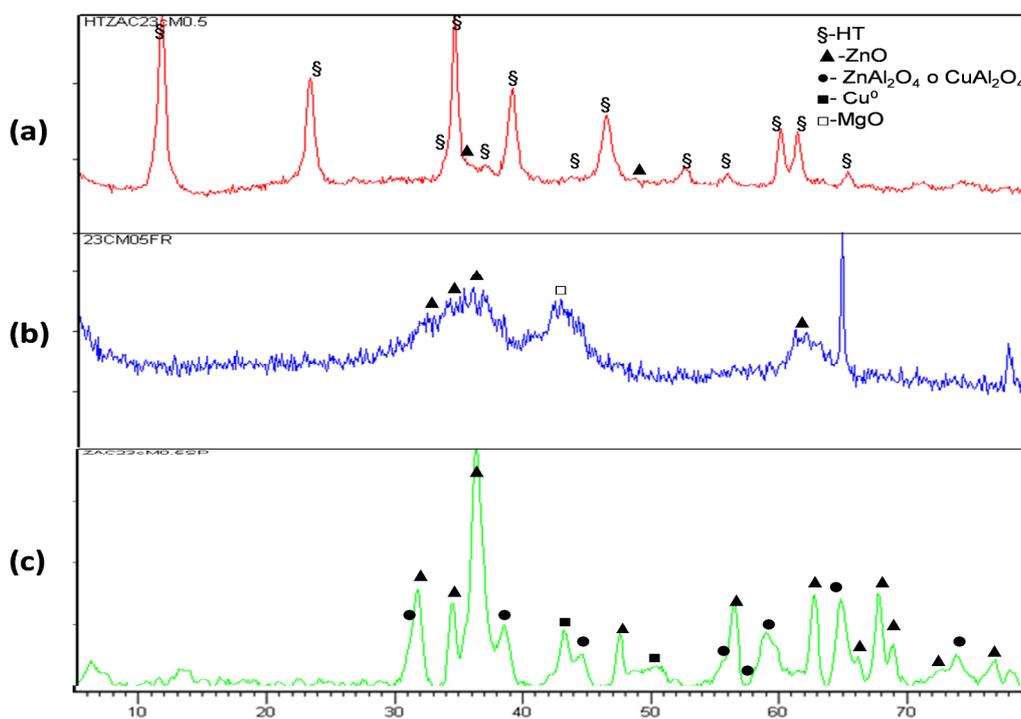


Figura 5.5 Difrattogramma RX del campione ZAC23cM0.50: (a) precursore essiccato; (b) campione calcinato; (c) campione scaricato.

In Tabella 5.2 sono riportate le composizioni e le caratteristiche fisiche dei catalizzatori sintetizzati. E' possibile osservare come l'introduzione di Mg comporti un miglioramento delle proprietà fisiche, con un aumento dell'area superficiale, che nel campione a maggiore contenuto di Mg raggiunge un valore doppio rispetto al catalizzatore di riferimento. Un andamento analogo si può osservare per i valori di area superficiale metallica di Cu e dispersione del Cu stesso (Tabella 5.2). Questo può essere dovuto all'MgO, in grado di stabilizzare strutturalmente i catalizzatori, fornendo una maggiore dispersione della fase attiva [4,5].

Tabella 5.2 Caratterizzazione dei precursori HT calcinati, prima e dopo reazione; si riporta anche per confronto i dati del campione di riferimento ZAC23c.

Campione	Fasi individuate tramite XRD	Area superficiale BET (m ² /g)	Cu surface area (m ² /g _{cat})	Cu surface area (m ² /g _{Cu})	D _{Cu} (%)	Volume dei pori (cm ³ /g)	Diametro dei pori (nm)	
ZAC23c	Prima	ZnO	48	4.9	24.5	3.8	0.35	28
	Dopo	ZnO, spinello, CuO, Cu ⁰	33	5.1	25.5	3.9	0.35	34
ZAC23cM4.00	Prima	ZnO	64	8.5	42.4	6.5	0.45	19
	Dopo	ZnO, spinello, CuO	49	8.3	41.7	6.4	0.40	23
ZAC23cM1.00	Prima	ZnO	95	13.8	68.8	10.6	0.46	9
	Dopo	ZnO, spinello, CuO, Cu ⁰	41	3.0	14.9	2.2	0.29	16
ZAC33cM0.65	Prima	ZnO e MgO	71	10.8	55.0	8.3	0.48	11
	Dopo	-	-	-	-	-	-	-
ZAC33cM0.50	Prima	ZnO e MgO	81	10.1	49.8	7.7	0.49	13
	Dopo	ZnO, spinello, Cu ⁰	46	4.3	21.7	3.3	0.21	11

Dalle analisi H₂-TPR (Temperature Programmed Reduction) (Fig.5.6) effettuate sui campioni calcinati, è possibile osservare un picco di riduzione a circa 300 °C, attribuibile alla riduzione di CuO stabilizzato (Tabella 5.3). I campioni contenenti Mg mostrano una diminuzione della temperatura di riduzione di circa 30-40 °C rispetto al catalizzatore di riferimento, in generale collegata al contenuto di Mg stesso. Tuttavia, il catalizzatore ZAC23cM4.00 mostra una temperatura di riduzione intermedia tra quelle relative ai

catalizzatori ZAC23c0.50 e ZAC23cM0.65, nonostante il suo minor contenuto di Mg. Per i catalizzatori a base di rame è possibile ipotizzare la presenza di diverse specie di Cu^{II} , con interazioni più o meno forti fra gli ossidi (Tabella 5.3) [6]. Alcuni autori [7,8,9,10,11] hanno attribuito la presenza di un unico picco allargato alla riduzione di CuO “superficiale” e “strutturale” in una fase mista CuO/ZnO , ipotizzando una forte interazione con il supporto. L’eventuale presenza di una spalla a più bassa temperatura, osservabile in questo caso soltanto nel campione di riferimento a circa $280\text{ }^{\circ}\text{C}$, potrebbe essere attribuita alla formazione del Cu^{I} come intermedio della reazione $\text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{0}}$. Infatti, la velocità di riduzione da Cu^{I} a Cu^{0} è solo lievemente inferiore a quella della riduzione di Cu^{II} a Cu^{I} con conseguente formazione di un unico picco di riduzione allargato. Come riportato in letteratura [6], lo ZnO non si riduce nelle condizioni di analisi utilizzate.

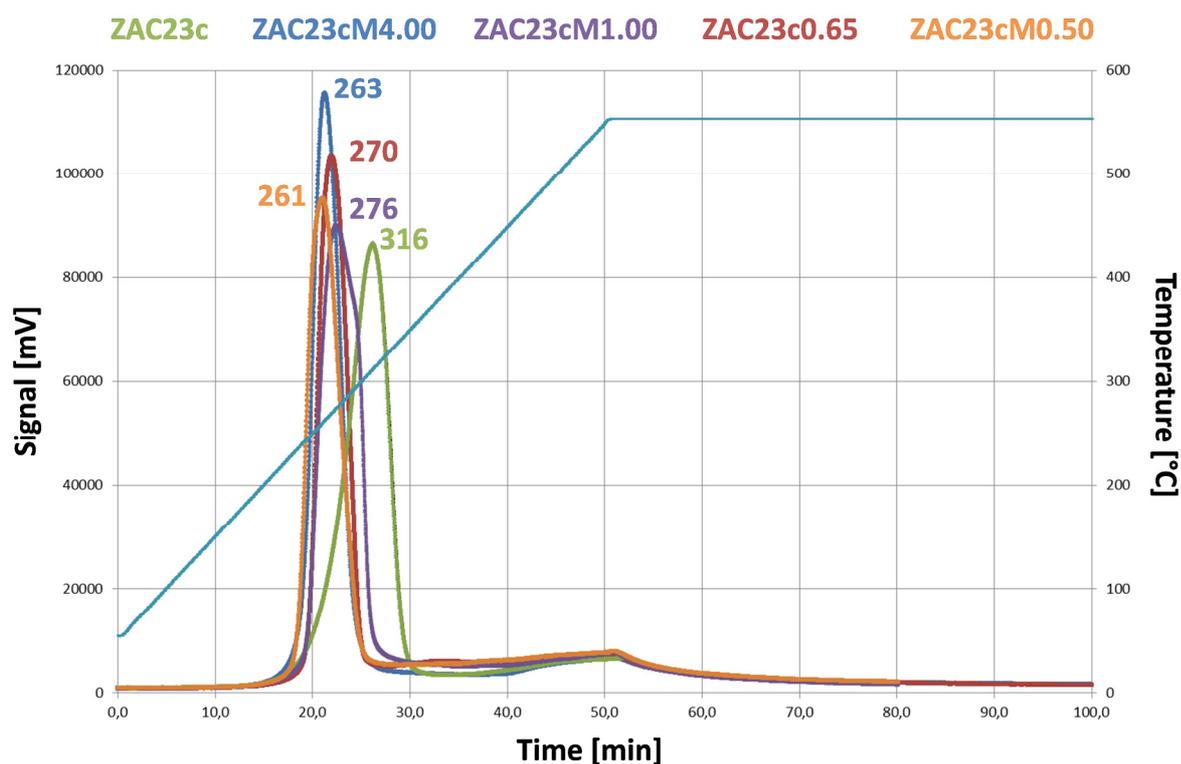


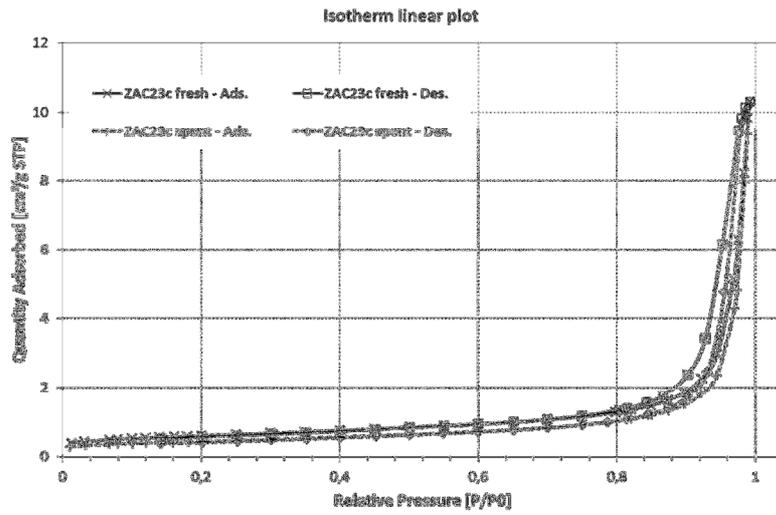
Figura 5.6 Analisi TPR dei catalizzatori ottenuti per calcinazione dei precursori HT ZAC23c, ZAC23cM4.00, ZAC23cM1.00, ZAC23cM0.65 e ZAC23cM0.50.

Tabella 5.3 Possibili specie contenenti Cu in funzione della temperatura [7,8,9,10,11].

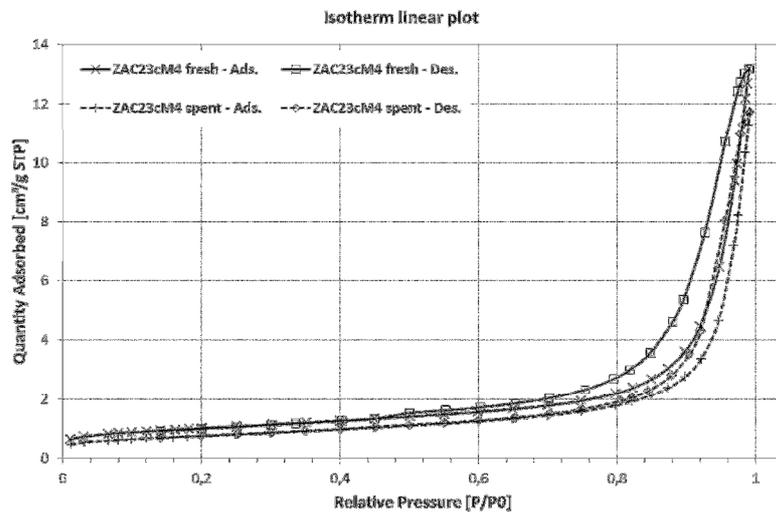
Specie	T [°C]	Descrizione	Riduzione
CuO superficiale	160-250	Piccole particelle altamente disperse	$\text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}$ $\text{Cu}^{\text{II}} \text{ o } \text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{0}}$
CuO	250-330	CuO fortemente legato allo ZnO CuO strutturale	$\text{Cu}^{\text{II}} \text{ o } \text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{0}}$
Spinello di Cu	400-600	Cu(II) nella matrice	$\text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{0}}$

Sui catalizzatori prima e dopo reazione sono state condotte analisi porosimetriche, nelle quali sono state registrate isoterme di adsorbimento di tipo IV (secondo la classificazione IUPAC) con isteresi di tipo H4 (Fig. 5.7), indicando la presenza di mesopori (20-500 Å) in tutti i catalizzatori [12]. All'aumentare del contenuto di Mg è possibile osservare sia un aumento del fenomeno di isteresi che uno scostamento tra le curve relative al catalizzatore prima (fresh) e dopo (spent) reazione, indicando come all'aumentare del quantitativo di Mg diminuisca la resistenza strutturale, con fenomeni di sintering più marcati nel corso della reazione (Fig. 5.7). Questo dato è in accordo con le diminuzioni dell'area superficiale BET e del volume dei pori (V_{pori}) e l'incremento del diametro medio dei pori (d_{pori}) (Tabella 5.2). Questo andamento è attribuibile ad una sinterizzazione strutturale, con parziale collasso dei pori più piccoli e formazione di altri aventi maggiori dimensioni, in accordo a quanto osservato nella determinazione, mediante il metodo BJH, della distribuzione dei pori nei campioni (Fig. 5.8). Sia prima che dopo reazione l'andamento è di tipo bimodale, con un'accentuata presenza di pori di grandi dimensioni (40-1000 Å), con l'eccezione del catalizzatore ZAC23cM1.00, per il quale è possibile osservare la presenza di pori di circa 80 Å (Fig. 5.8c). All'aumentare del contenuto di Mg aumenta il contributo dei pori di dimensioni intermedie, con lo spostamento del picco a circa 100 Å. Dopo reazione, in tutti i campioni si osserva un aumento del diametro medio dei pori.

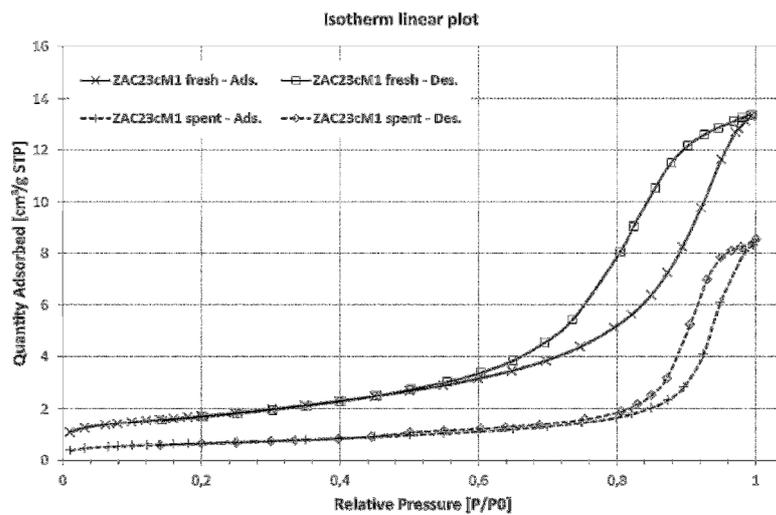
(a)



(b)



(c)



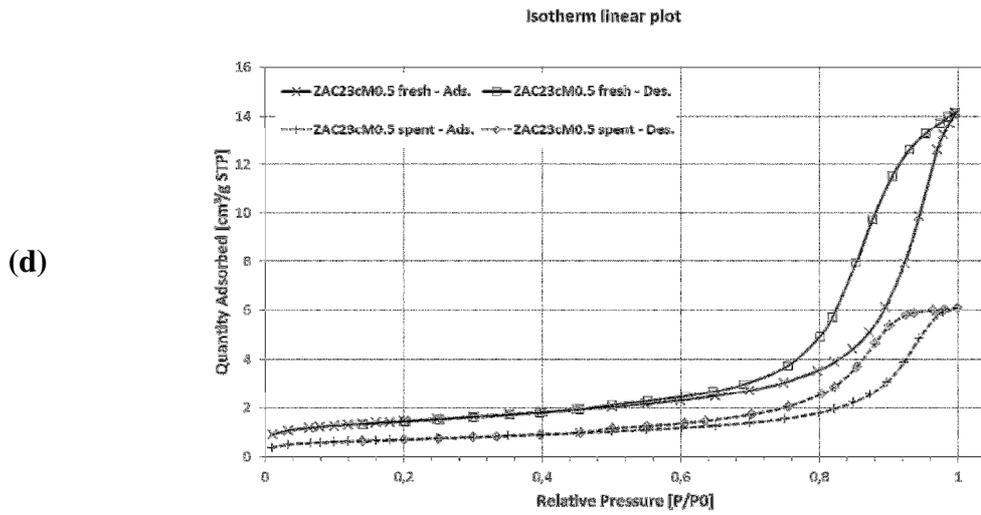
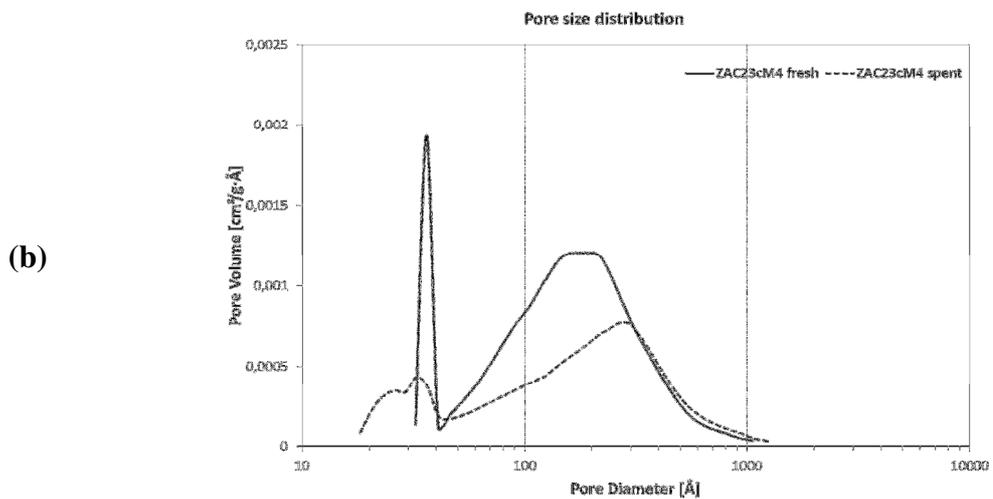
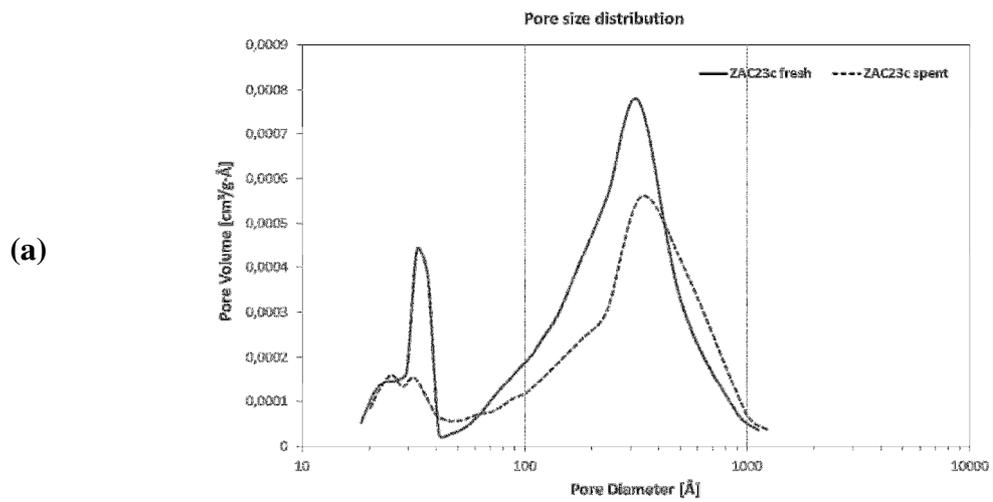
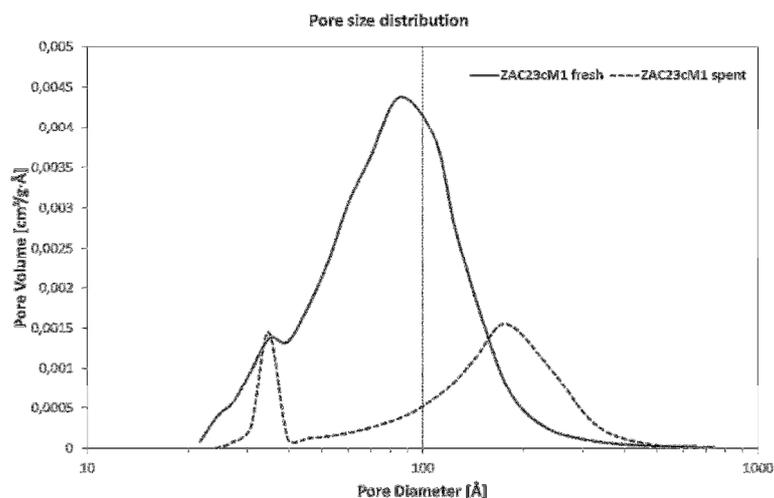


Figura 5.7 Isotherme di adsorbimento dei catalizzatori: (a) ZAC23c; (b) ZAC22cM4.00; (c) ZAC23cM1.00; (d) ZAC23cM0.50.



(c)



(d)

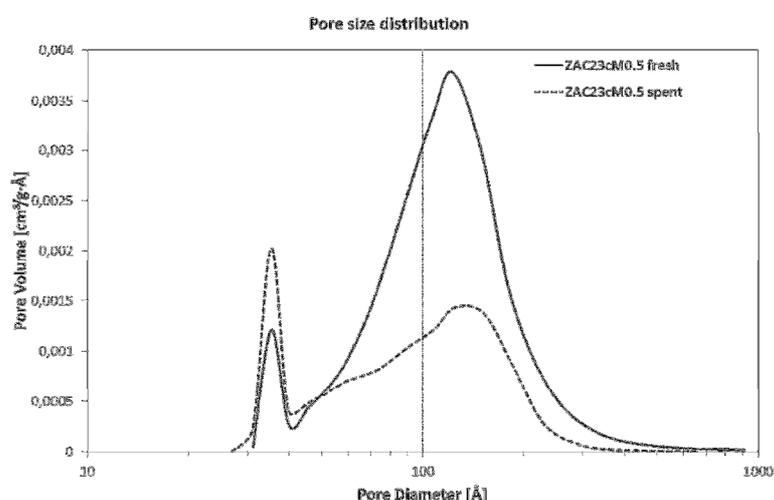


Figura 5.8 Distribuzione BJH dei pori nei catalizzatori prima e dopo reazione: (a) ZAC23c; (b) ZAC23cM4.00; (c) ZAC23cM1.00; (d) ZAC23cM0.50.

5.1.2 Effetto del contenuto di Mg sull'attività catalitica

I catalizzatori sono stati sottoposti a prove catalitiche nelle condizioni operative sono elencate in Tabella 4.4. Di seguito vengono riportati (Tabella 5.4, 5.5 e 5.6 e Fig. 5.9, 5.10 e 5.11) i risultati di attività catalitica, confrontati con i valori di conversione all'equilibrio.

Indipendentemente dai valori del rapporto S/DG e tempo di contatto utilizzati, i catalizzatori ZAC23c (0.0 % Mg p/p) e ZAC23cM4.00 (3.75 % Mg p/p) mostrano un'attività catalitica paragonabile sia a media (300 °C) che ad alta temperatura (350 °C) (Fig. 5.9, 5.10 e 5.11), con conversione del CO prossima al valore di equilibrio. Per quanto riguarda invece le prove eseguite a 250 °C, ZAC23cM4.00 evidenzia una maggiore reattività, raggiungendo

l'equilibrio termodinamico per rapporti S/DG e tempi di contatto elevati ($S/DG = 0.55$ v/v e $t = 1$ s) (Fig. 5.10).

Tabella 5.4 Valori di conversione del CO al variare della temperatura per i catalizzatori ZAC23c, ZAC23cM4.00, ZAC23cM1.00, ZAC23cM0.65 e ZAC23cM0.50 (Condizioni di reazione: $H_2/CO/CH_4/CO_2 = 72.0/18.8/4.6/4.6$ v/v; $P = 15$ bar; $S/DG = 0.55$; $t = 0.5$ s).

$S/DG = 0.55$; $t = 0.5$ s	Conversione del CO [% v/v]					
T [°C]	Eq.	ZAC23c	ZAC23c M4	ZAC23c M1	ZAC23c M0.65	ZAC23c M0.5
250	97	85	88	74	59	47
300	94	92	92	70	84	91
350	89	87	88	56	-	87

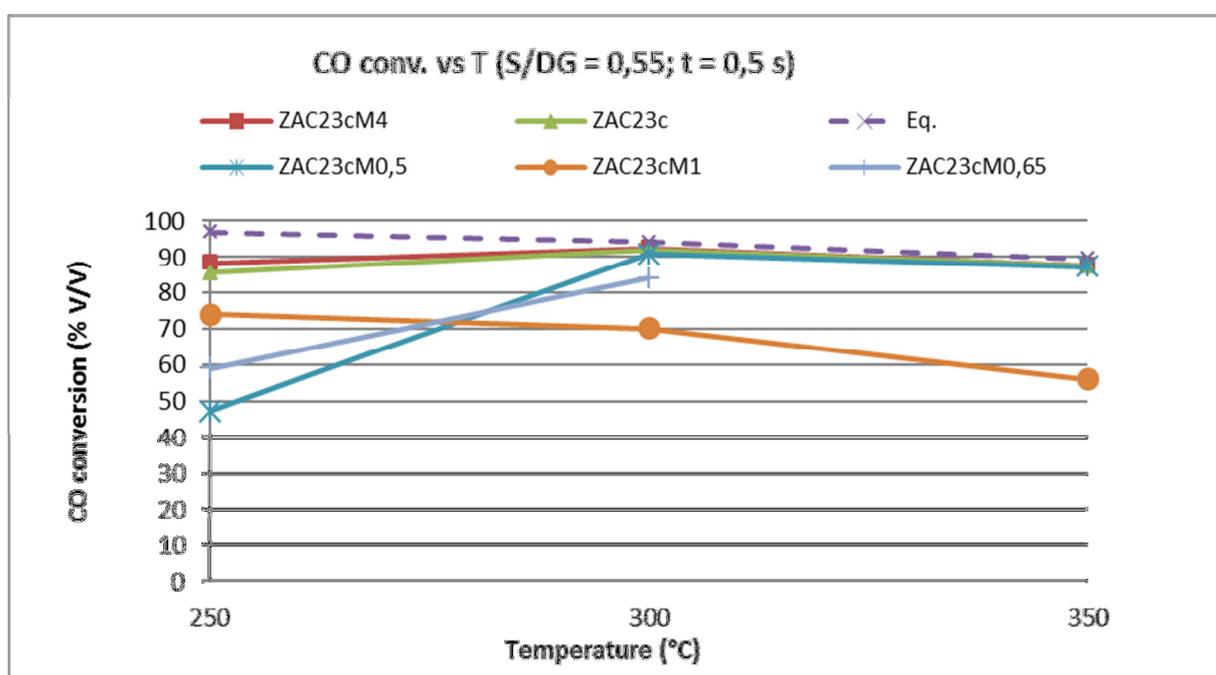


Figura 5.9 Conversione del CO al variare della temperatura per i catalizzatori a diverso contenuto di Mg: ZAC23c, ZAC23cM4.00, ZAC23cM1.00, ZAC23cM0.65 e ZAC23cM0.50 (Condizioni di reazione: $H_2/CO/CH_4/CO_2 = 72.0/18.8/4.6/4.6$ v/v; $P = 15$ bar; $S/DG = 0.55$; $t = 0.5$ s).

Tabella 5.5 Valori di conversione del CO al variare della temperatura per i catalizzatori ZAC23c, ZAC23cM4.00, ZAC23cM1.00, ZAC23cM0.65 e ZAC23cM0.50 (Condizioni di reazione: $H_2/CO/CH_4/CO_2 = 72.0/18.8/4.6/4.6$ v/v; $P = 15$; bar $S/DG = 0.55$; $t = 1$ s).

S/DG = 0.55; t = 1 s	Conversione del CO [% v/v]					
	Eq.	ZAC23c	ZAC23c M4	ZAC23c M1	ZAC23c M0.65	ZAC23c M0.5
T [°C]						
250	97	85	95	84	69	63
300	94	92	93	45	90	86
350	89	87	88	72	-	88

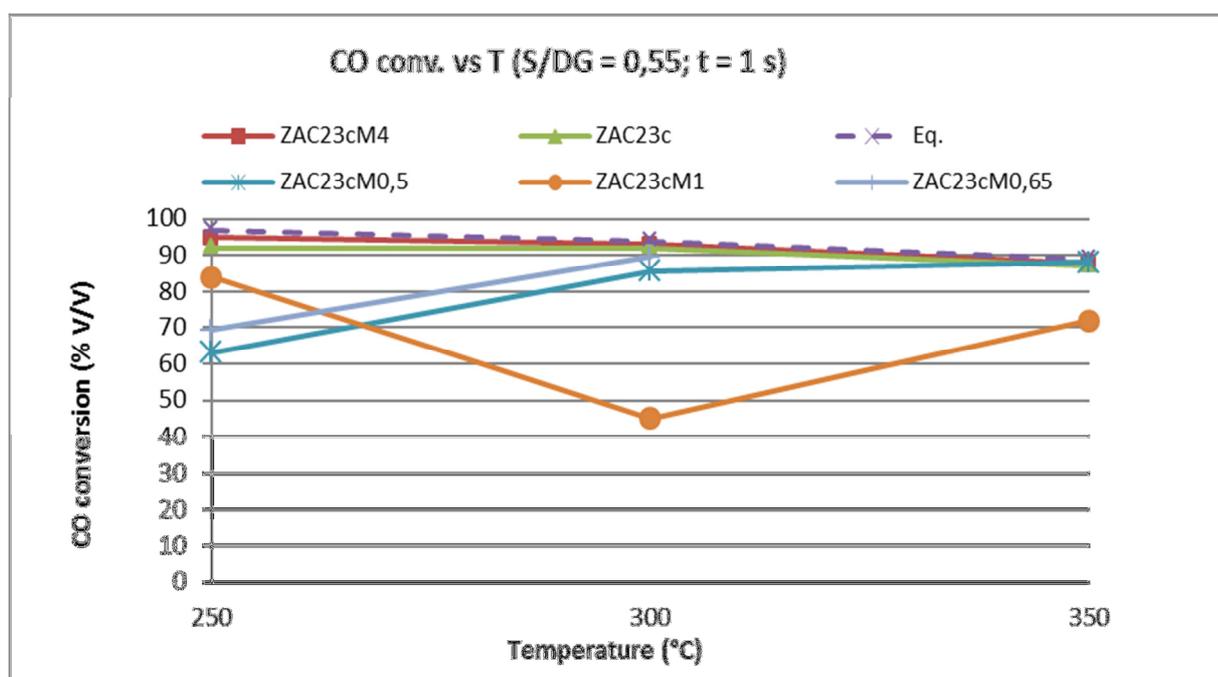


Figura 5.10 Conversione del CO al variare della temperatura per i catalizzatori a diverso contenuto di Mg: ZAC23c, ZAC23cM4.00, ZAC23cM1.00, ZAC23cM0.65 e ZAC23cM0.50 (Condizioni di reazione: $H_2/CO/CH_4/CO_2 = 72.0/18.8/4.6/4.6$ v/v; $P = 15$ bar; $S/DG = 0.55$; $t = 1$ s).

Tabella 5.6 Valori di conversione del CO al variare della temperatura per i catalizzatori ZAC23c, ZAC23cM4.00, ZAC23cM1.00, ZAC23cM0.65 e ZAC23cM0.50 (Condizioni di reazione: $H_2/CO/CH_4/CO_2 = 72.0/18.8/4.6/4.6$ v/v; $P = 15$; bar $S/DG = 0.25$; $t = 1$ s).

$S/DG = 0.25$; $t = 1$ s	Conversione del CO [% v/v]					
T [°C]	Eq.	ZAC23c	ZAC23c M4	ZAC23c M1	ZAC23c M0.65	ZAC23c M0.5
250	88	68	71	45	36	30
300	81	77	75	62	52	56
350	72	69	68	69	-	60

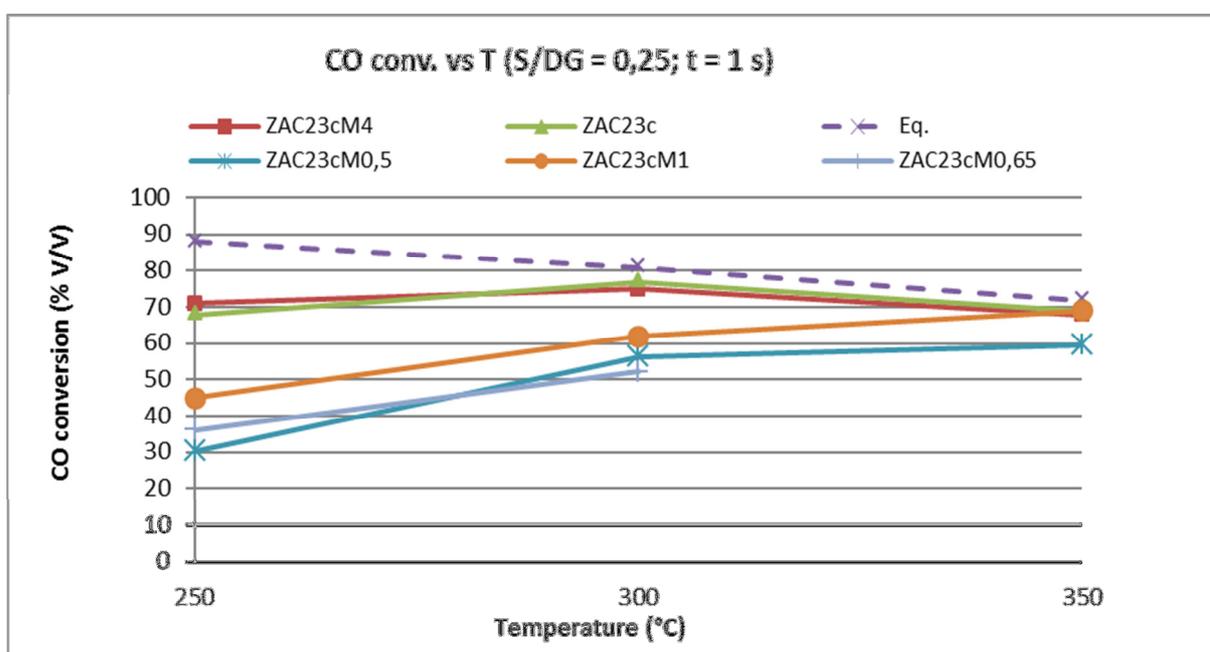


Figura 5.11 Conversione del CO al variare della temperatura per i catalizzatori a diverso contenuto di Mg: ZAC23c, ZAC23cM4.00, ZAC23cM1.00 ZAC23cM0.65 e ZAC23cM0.50 (Condizioni di reazione: $H_2/CO/CH_4/CO_2 = 72.0/18.8/4.6/4.6$ v/v; $P = 15$ bar; $S/DG = 0.25$; $t = 1$ s).

E' possibile notare come all'aumentare del contenuto di Mg si abbia una diminuzione della conversione del CO nelle prove condotte a 250 °C, indipendentemente dal rapporto S/DG e dal tempo di contatto (Fig. 5.12). In condizioni MTS (300 °C) è possibile raggiungere valori di conversione del CO prossimi all'equilibrio solo per elevati rapporti S/DG (0.55); per

$S/DG = 0.25$, si ha una diminuzione dell'attività proporzionale all'aumento del contenuto di Mg. Per il catalizzatore ZAC23cM1.00 le anomalie riscontrate rispetto agli andamenti previsti, con il mancato raggiungimento dell'equilibrio termodinamico in condizioni MTS ed HTS per un rapporto S/DG pari a 0.55, sono attribuibili ad errori sperimentali.

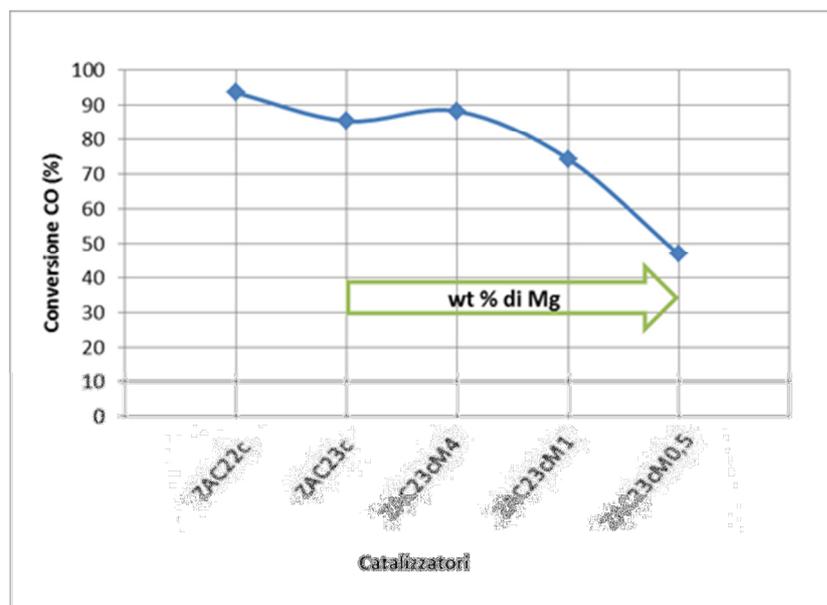


Figura 5.12 Conversione del CO al variare del contenuto di Mg (Condizioni di reazione: $H_2/CO/CH_4/CO_2 = 72.0/18.8/4.6/4.6$ v/v; $P = 15$ bar; $T = 250$ °C; $S/DG = 0.55$; $t = 0.5$ s). Per confronto viene riportato anche il catalizzatore ZAC22c, caratterizzato dallo stesso contenuto di Cu ma un minor contenuto di Zn rispetto a ZAC23c.

Nonostante si noti un leggero incremento dell'attività rispetto al catalizzatore di riferimento (ZAC23c) per un'aggiunta di Mg pari al 3.75 % p/p, aumentandone il contenuto l'attività diminuisce bruscamente, sebbene siano maggiori i valori di area superficiale BET, area superficiale metallica del Cu e dispersione del Cu (Tabella 5.2). E' possibile dedurre che un aumento del contenuto di Mg oltre il 4 % p/p comporti un abbassamento della conversione del CO diminuendo il quantitativo di ZnO disponibile per l'interazione con il Cu metallico. Pertanto, l'aggiunta di Mg, pur comportando un miglioramento delle proprietà fisiche dei campioni calcinati, diminuisce la reattività, indicando differenti interazioni tra il Cu e l'ossido nel quale è disperso (MgO o ZnO), con un effetto sulla reattività nella reazione di WGS [4,5].

E' possibile ipotizzare la formazione di uno spinello tipo ZnAl_2O_4 o MgAl_2O_4 e quindi calcolare la quantità di ZnO libero per interagire con la fase attiva di Cu. Considerando le energie di occupazione preferenziale dei siti ottaedrici (P-values) per i cationi bivalenti Zn^{2+} e Mg^{2+} (rispettivamente -31.6 e -5) [13], e di conseguenza quella di occupare i siti tetraedrici, si può ipotizzare la formazione preferenziale di uno spinello regolare tipo ZnAl_2O_4 . Si è quindi assunto che l'Al presente vada interamente a formare lo spinello, dove gli ioni Zn^{2+} occupano i siti tetraedrici preferenzialmente rispetto agli ioni Mg^{2+} . In Tabella 5.7 sono riportati per i catalizzatori sintetizzati i calcoli relativi ai rapporti molari tra ZnO e Cu (ZnO/Cu) e ZnO libero e spinello ZnAl_2O_4 (ZnO/ ZnAl_2O_4), per i campioni in ordine crescente del rapporto ZnO/Cu. Per confronto viene riportato anche il catalizzatore ZAC22c, caratterizzato dallo stesso contenuto di Cu ma un minor contenuto di Zn rispetto a ZAC23c. In Figura 5.13 è possibile osservare come la conversione del CO risulti correlata al contenuto di ZnO libero, aumentando con il rapporto ZnO/Cu fino ad un massimo in corrispondenza del valore di ZnO/Cu pari a 1.2 mol/mol, rimanendo poi pressoché costante e confermando l'importanza dell'interazione tra Cu e ZnO sull'attività catalitica.

Tabella 5.7 Sommario dei dati per i catalizzatori con o senza Mg, ordinati per incremento del rapporto ZnO/Cu. (I valori di conversione del CO sono ottenuti nelle seguenti condizioni di reazione: $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 72.0/18.8/4.6/4.6$ v/v; P = 15 bar; T = 250 °C; S/DG = 0.55; t = 0.5 s).

Campione	Cu (%mol)	Zn (%mol)	Mg (%mol)	Al (%mol)	ZnAl_2O_4 (%mol)	ZnO/Cu (mol/mol)	ZnO/ ZnAl_2O_4 (mol/mol)	Conv. del CO (% V/V)
ZAC23cM0.5	18.2	18.9	37.9	25.0	10.8	0.4	0.75	46.9
ZAC23cM0.65	18.7	22.2	34.1	25.0	10.8	0.6	1.06	58.9
ZAC23cM1	19.5	27.7	27.8	25.0	10.8	0.9	1.57	74.0
ZAC22C	22.3	44.4	0.0	33.3	16.7	1.2	1.67	93.6
ZAC23cM4	21.7	42.6	10.7	25.0	10.8	1.5	2.95	88.3
ZAC23C	23.1	51.9	0.0	25.0	12.5	1.7	3.15	85.5

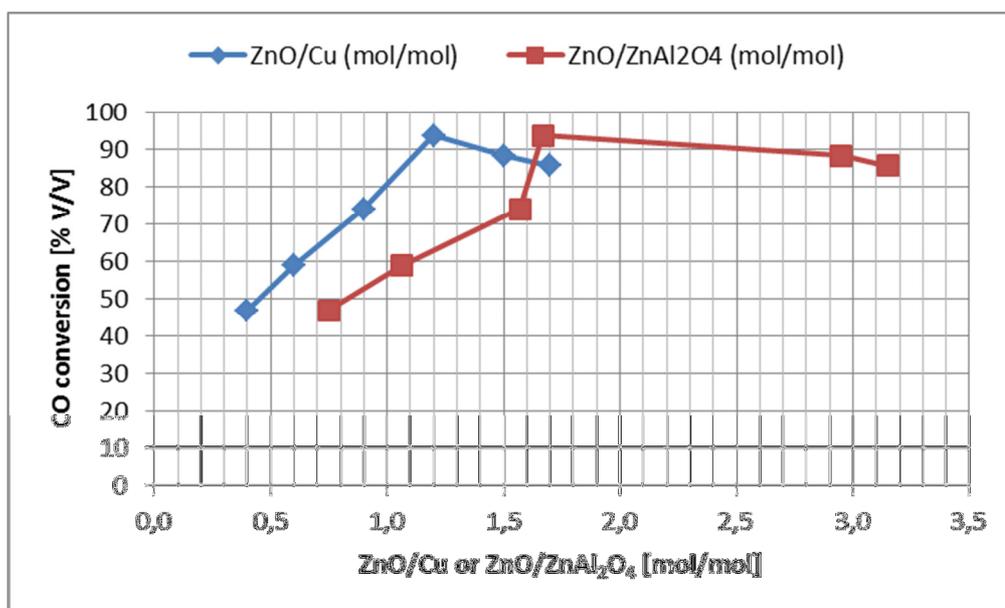


Figura 5.13 Conversione del CO al variare dei rapporti molari ZnO/Cu e ZnO/ ZnAl₂O₄ (Condizioni di reazione: H₂/CO/CH₄/CO₂ = 72.0/18.8/4.6/4.6 v/v; P = 15 bar; T = 250 °C; S/DG = 0.55; t = 0.5 s).

5.1.3 Sostituzione del Mg con il Ba

Nelle prove catalitiche precedenti è stato osservato come il campione a più basso contenuto di Mg, ZAC23cM4.00, mostrasse un miglioramento dell'attività rispetto al catalizzatore di riferimento (ZAC23c), raggiungendo l'equilibrio a 300 °C indipendentemente dal rapporto S/DG e dal tempo di contatto. Si è quindi cercato di evidenziare se questo miglioramento delle proprietà fosse dovuto all'aumento della stabilità del catalizzatore nel corso della reazione o all'incremento della basicità del sistema legata all'aggiunta di Mg. È stato quindi sostituito il Mg con il Ba, caratterizzato da una più marcata basicità e da un maggiore raggio ionico e di conseguenza dall'impossibilità di formare un precursore omogeneo idrotalcitico. In Tabella 5.8 vengono riportati i risultati della caratterizzazione condotta sul campione contenente Ba, confrontandone le proprietà con quelle dei campioni ZAC23c e ZAC23cM4.00. Si può osservare come la sostituzione del Mg con il Ba porti ad una diminuzione sia dell'area superficiale BET che dell'area superficiale metallica del Cu (Tabella 5.8). Gli ioni Mg²⁺ e Zn²⁺ possono formare strutture tipo idrotalcite con gli ioni Al³⁺ favorendo dopo la calcinazione la dispersione degli ioni Cu²⁺, mentre questo non avviene con ioni di maggiori dimensioni come il Ba²⁺ [14].

Tabella 5.8 Caratterizzazione dei precursori idrotalcitici calcinati, prima e dopo reazione. Si riportano i dati dei campioni contenenti Mg e Ba ed il riferimento ZAC23c.

Campione		Area superficiale BET (m ² /g)	Cu surface area (m ² /g _{cat})	Cu surface area (m ² /g _{Cu})	D _{Cu} (%)	Volume dei pori (cm ³ /g)	Diametro dei pori (nm)
ZAC23c	Prima	48	4.9	24.5	3.8	0.35	28
	Dopo	33	5.1	25.5	3.9	0.35	34
ZAC23cM4	Prima	64	8.5	42.4	6.5	0.45	19
	Dopo	49	8.3	41.7	6.4	0.40	23
ZAC33cB4	Prima	37	4.8	24.1	3.7	0.27	18
	Dopo	31	4.5	22.3	3.5	0.21	30

Sul campione contenente Ba, prima e dopo reazione, è stata condotta un'analisi porosimetrica che ha portato all'individuazione di isoterme di adsorbimento di tipo IV della classificazione IUPAC, con isteresi di tipo H4 (Fig. 5.14) [12], suggerendo la presenza di mesoporosità (20-500 Å). Dal confronto dei risultati ottenuti per il catalizzatore prima e dopo reazione, è possibile notare come il campione contenente Ba presenti valori di area superficiale BET pressoché costanti, mentre ZAC23c e ZAC23cM4.00 evidenziano una leggera diminuzione legata a fenomeni di sinterizzazione. Il volume dei pori (V_{pori}) si mantiene pressoché costante in tutti i catalizzatori calcinati, mentre il diametro medio (d_{pori}) aumenta nei catalizzatori scaricati rispetto a quelli freschi (Tabella 5.8), suggerendo una sinterizzazione strutturale, con parziale collasso dei pori più piccoli e formazione di altri con maggiori dimensioni. Dalla distribuzione porosimetrica dei campioni prima e dopo reazione (Fig. 5.15), è possibile notare una distribuzione bimodale, con accentuata presenza di pori di grandi dimensioni (40 - 1000 Å). In particolare, dopo reazione, in tutti i campioni si conferma una diminuzione della porosità intermedia (da 40 a 300 Å) con un aumento dei pori con diametro maggiore (300 - 1000 Å) e formazione di pori piccoli (< 40 Å).

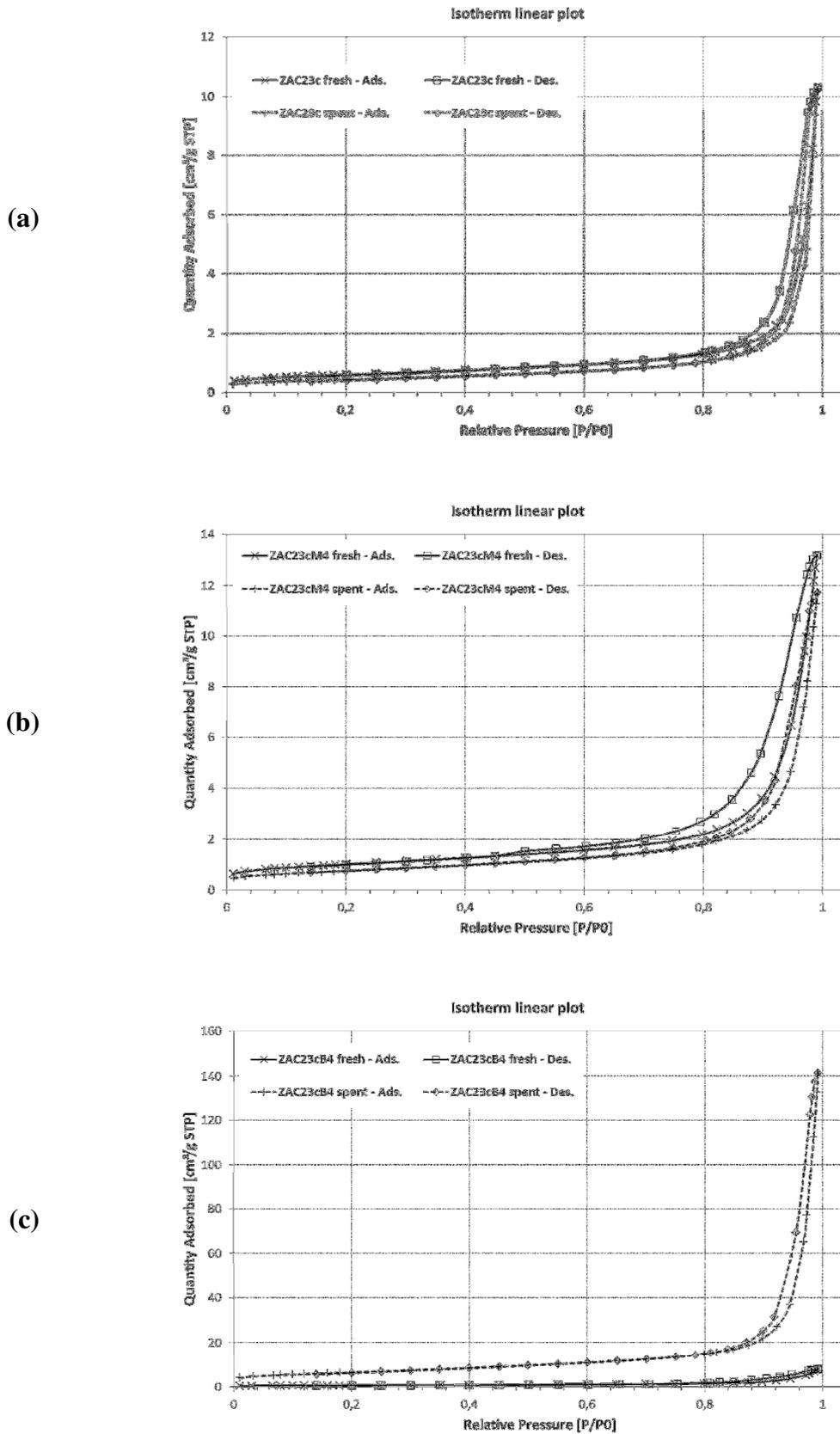


Figura 5.14 Isotherme di adsorbimento dei catalizzatori: (a) ZAC23c; (b) ZAC22cM4.00; (c) ZAC23cB4.00.

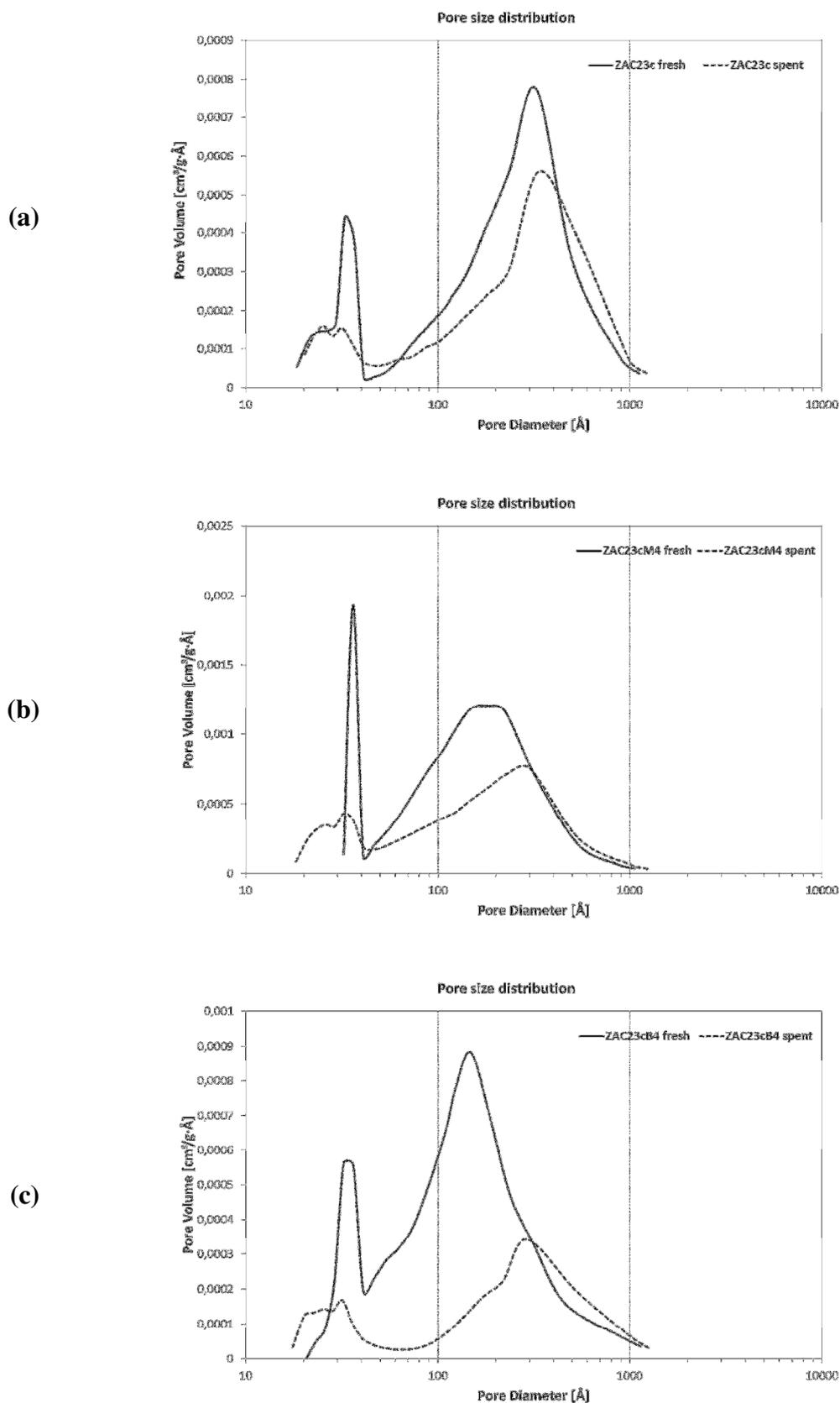


Figura5.15 Distribuzione BJH dei pori nei catalizzatori prima e dopo reazione: (a) ZAC23c; (b) ZAC23cM4.00; (c) ZAC23cB4.00.

Le analisi H₂-TPR (Fig. 5.16) dei catalizzatori calcinati contenenti Mg e Ba mostrano solo il picco attribuibile alla riduzione del CuO a Cu⁰. Il campione contenente Mg presenta un picco più stretto a 263 °C, mentre il campione contenente Ba mostra un picco più basso ed allargato a 252 °C circa. In entrambi i casi si osserva una diminuzione della temperatura di riduzione di circa 40-50 °C rispetto al campione di riferimento ZAC23c, indice di una maggiore riducibilità attribuibile ad una minore interazione fra il Cu e la matrice ossidica.

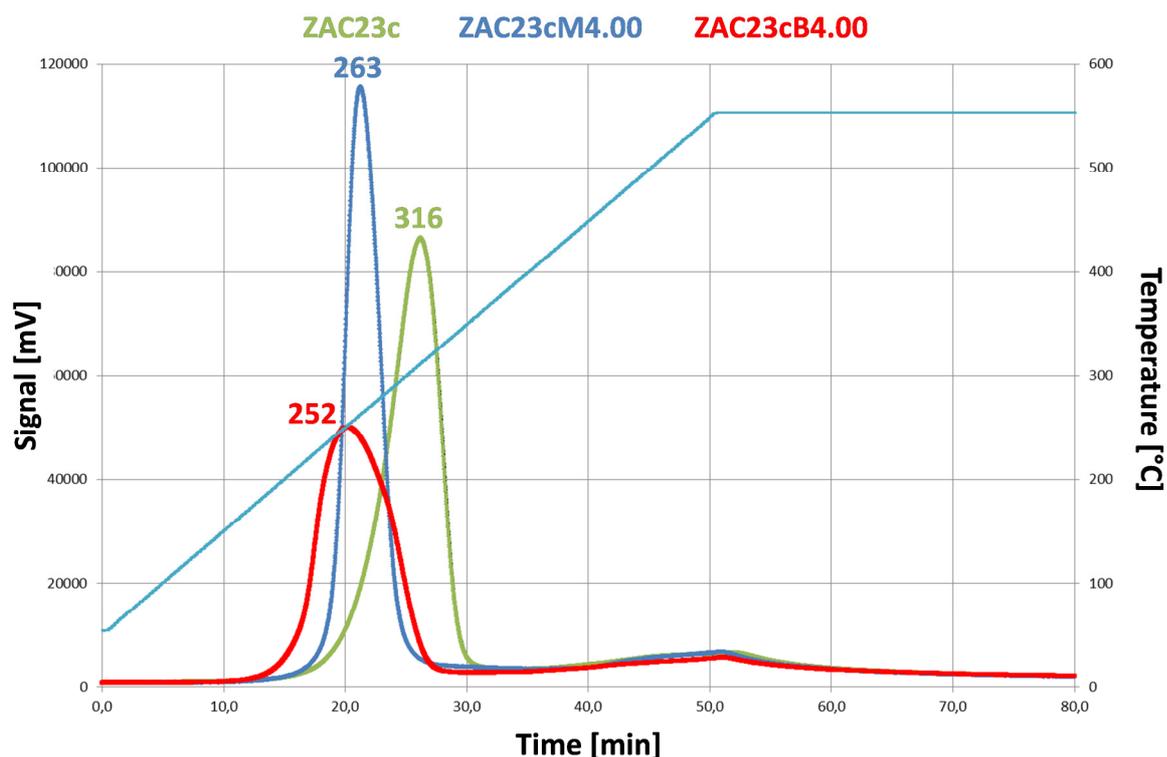


Figura 5.16 Analisi TPR dei catalizzatori ottenuti per calcinazione dei precursori HT di ZAC23c, ZAC23cM4.00 e ZAC23cB4.00.

5.1.4 Effetto del Ba sull'attività catalitica

Il catalizzatore contenente Ba è stato sottoposto a prove catalitiche nelle condizioni riportate in Tabella 4.4. I risultati ottenuti sono stati confrontati con quelli ottenuti con i catalizzatori ZAC23c e ZAC23cM4.00. Di seguito si riportano (Tabella 5.9, 5.10 e 5.11 e Figura 5.17, 5.18 e 5.19) gli andamenti della conversione del CO al variare della temperatura, confrontando i risultati ottenuti con i valori all'equilibrio.

Tabella 5.9 Conversione del CO in funzione della temperatura per i catalizzatori ZAC23c, ZAC23cM4.00 e ZAC23cB4.00 (Condizioni di reazione: $H_2/CO/CH_4/CO_2 = 72.0/18.8/4.6/4.6$ v/v; $P = 15$ bar $S/DG = 0.55$; $t = 0.5$ s).

$S/DG = 0.55$; $t = 0.5$ s	Conversione del CO [% v/v]			
T [°C]	Eq.	ZAC23c	ZAC23cM4.00	ZAC23cB4.00
250	96.8	85.5	88.3	91.7
300	94.1	91.9	92.4	93.5
350	89.4	87.4	87.6	87.7

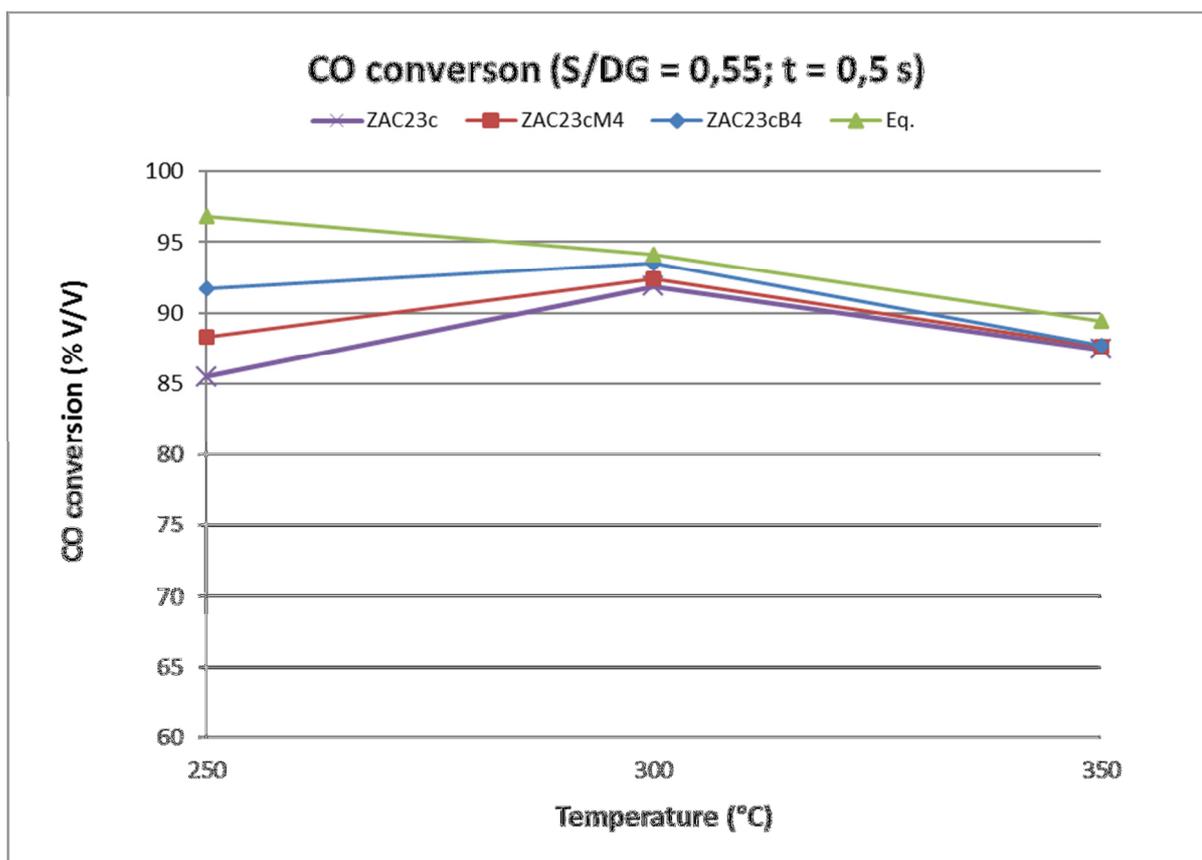


Figura 5.17 Conversione del CO in funzione della temperatura per i catalizzatori ZAC23c, ZAC23cM4.00 e ZAC23cB4.00 (Condizioni di reazione: $H_2/CO/CH_4/CO_2 = 72.0/18.8/4.6/4.6$ v/v; $P = 15$ bar; $S/DG = 0.55$; $t = 0.5$ s).

Tabella 5.10 Valori di conversione del CO al variare della temperatura per i catalizzatori ZAC23c, ZAC23cM4.00 e ZAC23cB4.00 (Condizioni di reazione: $H_2/CO/CH_4/CO_2 = 72.0/18.8/4.6/4.6$ v/v; $P = 15$ bar; $S/DG = 0.55$; $t = 1$ s).

$S/DG = 0.55$; $t = 1$ s	Conversione del CO [% v/v]			
T [°C]	Eq.	ZAC23c	ZAC23cM4.00	ZAC23cB4.00
250	97.0	92.4	95.3	95.0
300	94.2	92.2	93.2	93.8
350	89.4	86.8	87.7	84.0

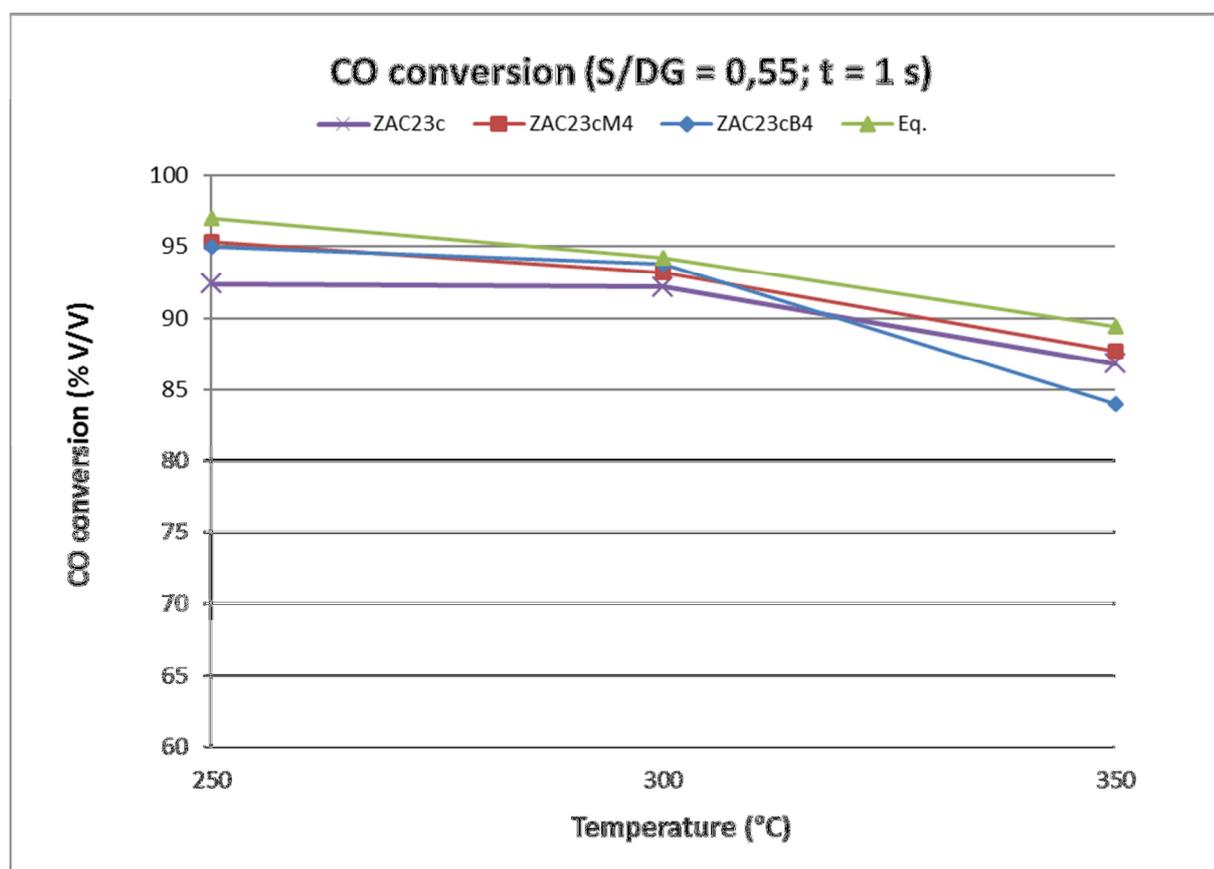


Figura 5.18 Conversione del CO in funzione della temperatura per i catalizzatori ZAC23c, ZAC23cM4.00 e ZAC23cB4.00 (Condizioni di reazione: $H_2/CO/CH_4/CO_2 = 72.0/18.8/4.6/4.6$ v/v; $P = 15$ bar; $S/DG = 0.55$; $t = 1$ s).

Tabella 5.11 Conversione del CO in funzione della temperatura per i catalizzatori ZAC23c, ZAC23cM4.00 e ZAC23cB4.00 (Condizioni di reazione: $H_2/CO/CH_4/CO_2 = 72.0/18.8/4.6/4.6$ v/v; $P = 15$ bar; $S/DG = 0.25$; $t = 1$ s).

$S/DG = 0.25$; $t = 1$ s	Conversione del CO [% v/v]			
T [°C]	Eq.	ZAC23c	ZAC23cM4.00	ZAC23cB4.00
250	88.3	68.1	71.1	66.3
300	80.9	76.7	75.5	79.6
350	72.9	69.2	68.3	69.7

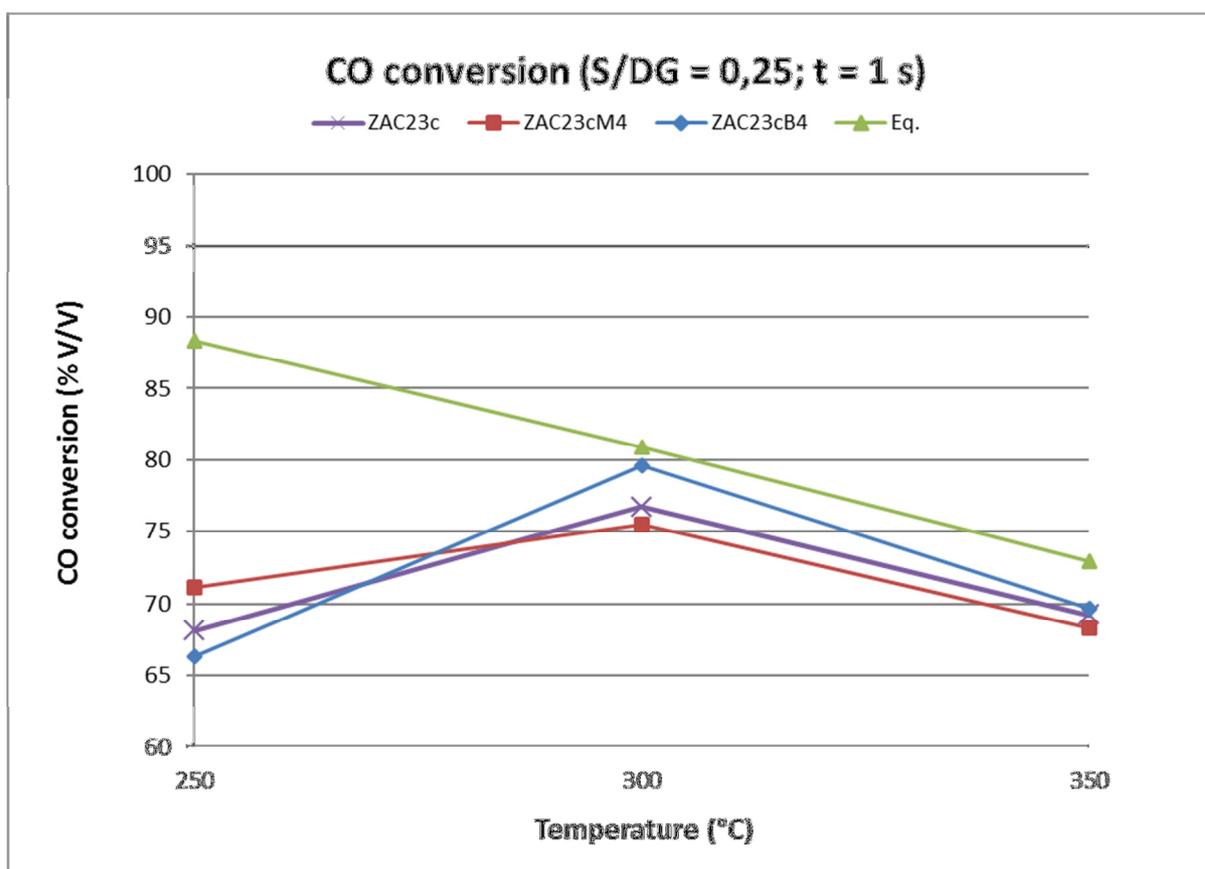


Figura 5.19 Conversione del CO in funzione della temperatura per i catalizzatori ZAC23c, ZAC23cM4.00 e ZAC23cB4.00 (Condizioni di reazione: $H_2/CO/CH_4/CO_2 = 72.0/18.8/4.6/4.6$ v/v; $P = 15$ bar; $S/DG = 0.25$; $t = 1$ s).

Indipendentemente dai valori del rapporto S/DG e del tempo di contatto, il catalizzatore ZAC23cB4.00 mostra una maggiore attività a media temperatura (300 °C) rispetto ai campioni ZAC23c e ZAC23cM4.00 specialmente nelle condizioni di S/DG = 0.25 e t = 1s, raggiungendo l'equilibrio termodinamico. In condizioni LTS (250 °C) sia il catalizzatore contenente Ba che quello contenente Mg mostrano una maggiore reattività rispetto a ZAC23c per elevati rapporti S/DG (0.55 v/v). Invece, abbassando il rapporto S/DG (0.25) il campione contenente Ba mostra una conversione del CO più bassa rispetto agli altri sistemi catalitici (Fig. 5.19). Ad elevata temperatura (350 °C) tutti i catalizzatori presentano reattività confrontabili avvicinandosi all'equilibrio. La diminuzione della reattività del catalizzatore ZAC23cB4.00 nelle condizioni di S/DG 0.55 v/v e tempo di contatto 1 s (Fig. 5.18) può essere ricondotta ad un attribuito all'errore sperimentale.

5.1.5 Stabilità del catalizzatore

Al termine delle prove catalitiche condotte nelle condizioni riportate in Tabella 4.4, è stata ripetuta la prova iniziale a 250 °C, S/DG = 0.55 e t = 0.5 s per valutare una eventuale disattivazione del catalizzatore (prova di ritorno), confrontando i risultati ottenuti con quelli della prova iniziale (Tabella 5.12). L'introduzione di elementi basici, quali Mg e Ba, porta ad un incremento dell'attività catalitica, rilevante nel caso del Ba. La sostituzione del Mg con il Ba però comporta una maggiore disattivazione del catalizzatore nel tempo con un decremento della conversione di circa 15 punti percentuali per il catalizzatore contenente Ba, circa tre volte superiore a quelli riscontrati con ZAC23c e ZAC23cM4.00.

Tabella 5.12 Valori di conversione del CO iniziale e finale per i catalizzatori ZAC23c, ZAC23cM4.00 e ZAC23cB4.00 (Condizioni di reazione: H₂/CO/CH₄/CO₂ = 72.0/18.8/4.6/4.6 v/v; P = 15 bar; T = 250 °C; S/DG = 0.55; t = 0.5 s).

Campione	Conversione del CO Test iniziale [% v/v]	Conversione del CO Test di ritorno [% v/v]
ZAC23c	85.5	78.2
ZAC23cM4	88.3	83.4
ZAC23cB4	91.7	76.4

5.1.6 Conclusioni

L'aggiunta di Mg ha un effetto positivo sull'attività catalitica dei sistemi Cu/Zn/Al ottenuti da precursori idrotalcitici. In piccoli quantitativi, il Mg porta ad un aumento della conversione del CO, con effetti più evidenti a 250 °C. Un ulteriore incremento del contenuto di Mg, sebbene migliori le proprietà fisiche del catalizzatore in termini di area superficiale e dispersione del Cu, sia sul campione calcinato che su quello scaricato, peggiora drasticamente l'attività catalitica. L'aggiunta di Mg in piccole quantità può portare alla stabilizzazione della specie attiva Cu^+ e promuovere un meccanismo di redox superficiale tra Cu^0 e Cu^+ [5,15]. E' possibile correlare la conversione del CO con il rapporto ZnO/Cu o ZnO/ZnAl₂O₄, mettendo in luce il ruolo nella reazione di WGS dell'interazione tra Cu^0 e ZnO libero. Tanto maggiore è la quantità di ZnO libero, tanto maggiore è la reattività del sistema catalitico, incrementata ulteriormente dall'aggiunta di piccole quantità di Mg.

Confrontando i catalizzatori contenenti Mg e Ba (ZAC23cM4.00 e ZAC23cB4.00) si può osservare come un aumento della basicità del catalizzatore porti ad un miglioramento delle prestazioni catalitiche, in particolare nelle condizioni MTS (300 °C), suggerendo una più facile dissociazione dell'acqua per effetto della stabilizzazione degli ioni ossidrili ad opera dei siti basici (Fig. 5.17, 5.18 e 5.19); tuttavia questo fenomeno è accompagnato da una diminuzione della stabilità catalitica nelle condizioni di reazione.

5.2 Studio preliminare della stabilizzazione termica

Nei sistemi catalitici Cu/Zn/Al, ottenuti a partire da precursori idrotalcitici, è possibile introdurre modeste quantità di elementi quali La, Ce o Zr, per aumentare la stabilità termica ed idrotermale del catalizzatore in analogia ai dati di letteratura [16]. Partendo dal catalizzatore ZAC23c sono state effettuate modifiche nella composizione, sostituendo parte dell'Al con La, Ce o Zr, con un rapporto molare Al/R pari a 50. Sono stati così preparati i catalizzatori ZAC23cL50, ZAC23cC50, e ZAC23cZ50 sostituendo parte dell'Al con La, Ce o Zr.

Tabella 5.13 Composizione dei catalizzatori contenenti La, Ce o Zr.

Campione	Cu (% p/p)	Zn (% p/p)	Al (% p/p)	R (La, Ce o Zr) (% p/p)	M ²⁺ /M ³⁺ (mol/mol)	Al/R (mol/mol)
ZAC23c	20.0	46.3	9.2	0	3	0
ZAC23cL50	20.0	45.7	8.9	0.9	3	50
ZAC23cC50	20.0	45.7	8.9	0.9	3	50
ZAC23cZ50	20.0	45.7	8.9	0.9	3	50

5.2.1 Caratterizzazione e prove catalitiche

I sistemi ottenuti, precursore essiccato e campione calcinato a 550 °C, sono stati caratterizzati mediante diffrattometria a raggi X (XRD). In tutti i precursori (Figura 5.20) sono presenti i riflessi della fase idrotalcitica; nel campione di riferimento ZAC23c è osservabile anche la fase ZnO (Fig. 5.20a), mentre gli altri campioni mostrano anche riflessi di una fase ossidica mista Cu-Al-Zn. Dopo calcinazione (Fig. 5.21) in tutti i campioni sono osservabili solo i riflessi della fase ZnO.

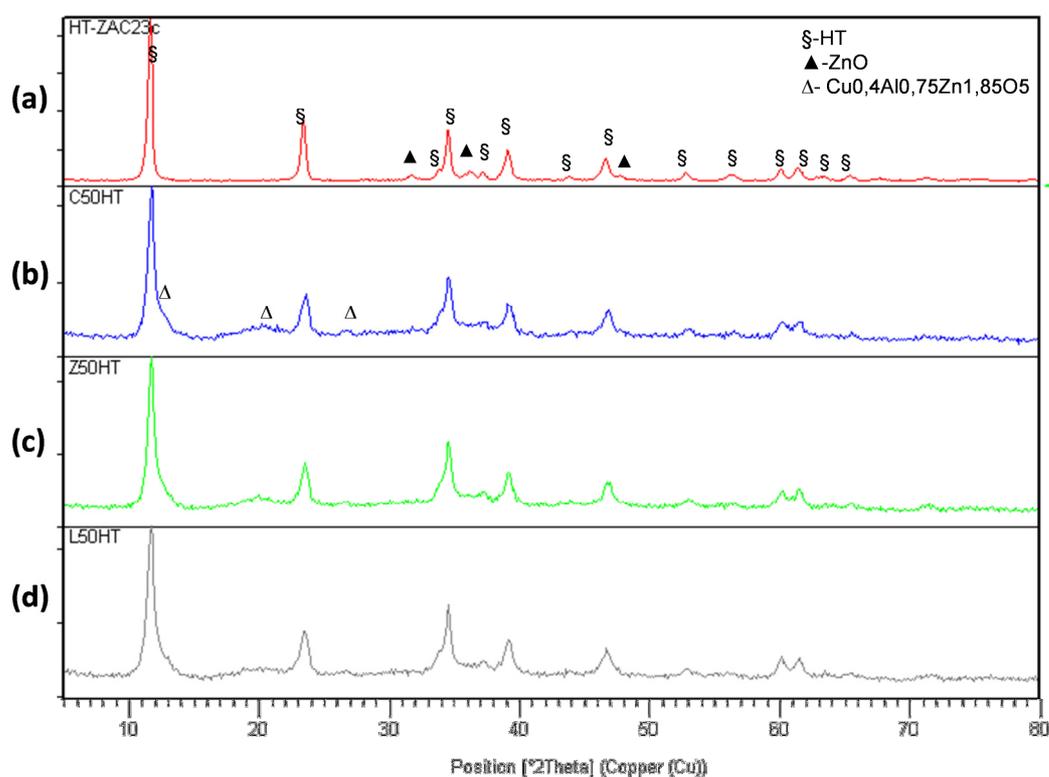


Figura 5.20 Diffrattogrammi RX dei precursori essiccati: (a) ZAC23c; (b) ZAC23cL50; (c) ZAC23cC50; (d) ZAC23cZ50.

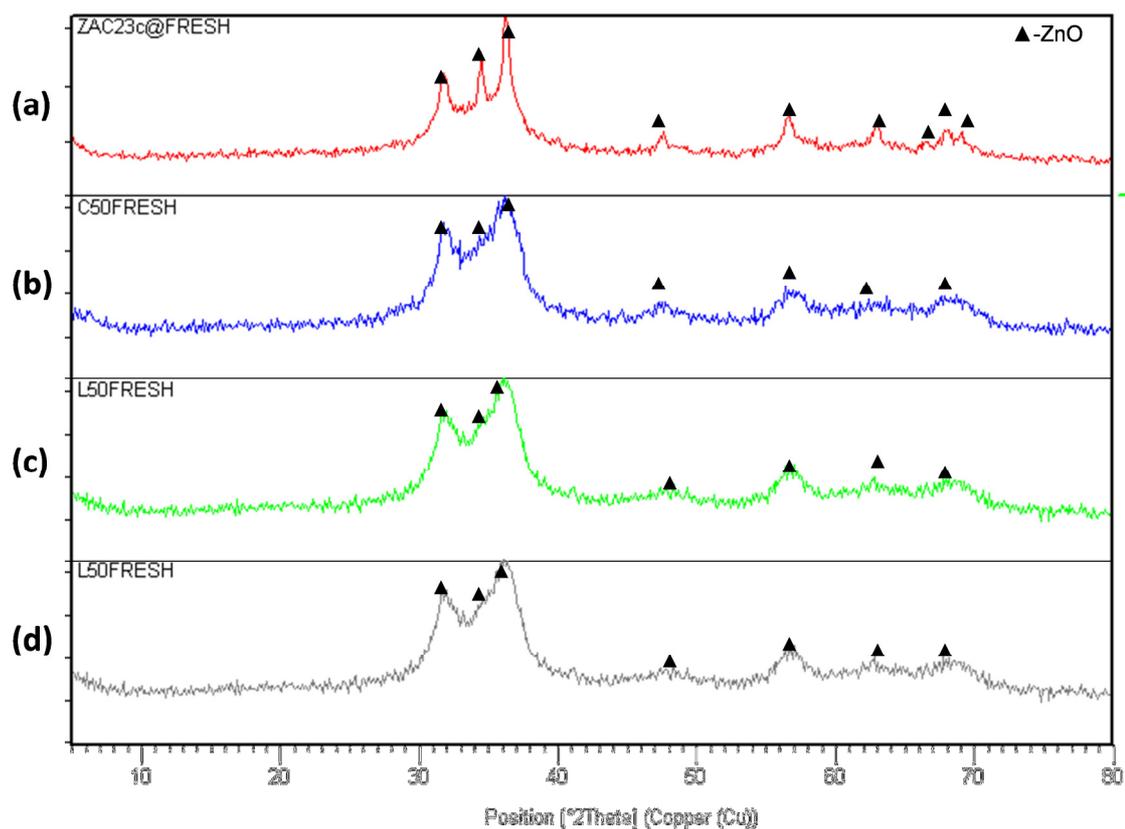


Figura 5.21 Difrattogrammi RX dei campioni calcinati a 550 °C: (a) ZAC23c; (b) ZAC23cL50; (c) ZAC23cC50; (d) ZAC23cZ50.

Tabella 5.14 Caratterizzazione dei precursori idrotalcitici calcinati, prima e dopo reazione. Si riportano i dati dei campioni contenenti La, Ce e Zr ed il riferimento ZAC23c.

Campione		Area superficiale BET (m ² /g)	Cu surface area (m ² /g _{cat})	Cu surface area (m ² /g _{Cu})	D _{Cu} (%)	Volume dei pori (cm ³ /g)	Diametro dei pori (nm)
ZAC23c	Prima	48	4.9	24.5	3.8	0.35	28
	Dopo	33	5.1	25.5	3.9	0.35	34
ZAC33cL50	Prima	70	8.5	42.4	6.5	0.36	16
	Dopo	31	-	-	-	0.30	32
ZAC33cC50	Prima	58	8.3	41.1	6.3	0.35	19
	Dopo	-	-	-	-	-	-
ZAC33cZ50	Prima	76	9.1	45.7	7.0	0.39	20
	Dopo	67	-	-	-	0.34	40

Confrontando i valori di area superficiale BET del catalizzatore di riferimento ZAC23c con quelli dei nuovi catalizzatori sintetizzati, è possibile notare un importante incremento dell'area superficiale (Tabella 5.14), in particolare nei sistemi contenenti La e Zr, con un analogo effetto per quanto riguarda l'area superficiale e la dispersione del Cu⁰.

Le analisi H₂-TPR sui catalizzatori calcinati (Fig.5.22), mostrano un picco di riduzione compreso tra 250 e 300 °C, attribuibile alla riduzione del CuO a Cu⁰ (Tabella 5.3); queste temperature sono inferiori di 30-50 °C rispetto a quella del campione di riferimento ZAC23c, indicando una maggiore riducibilità del Cu legata all'introduzione di La, Ce o Zr (Fig. 5.22).

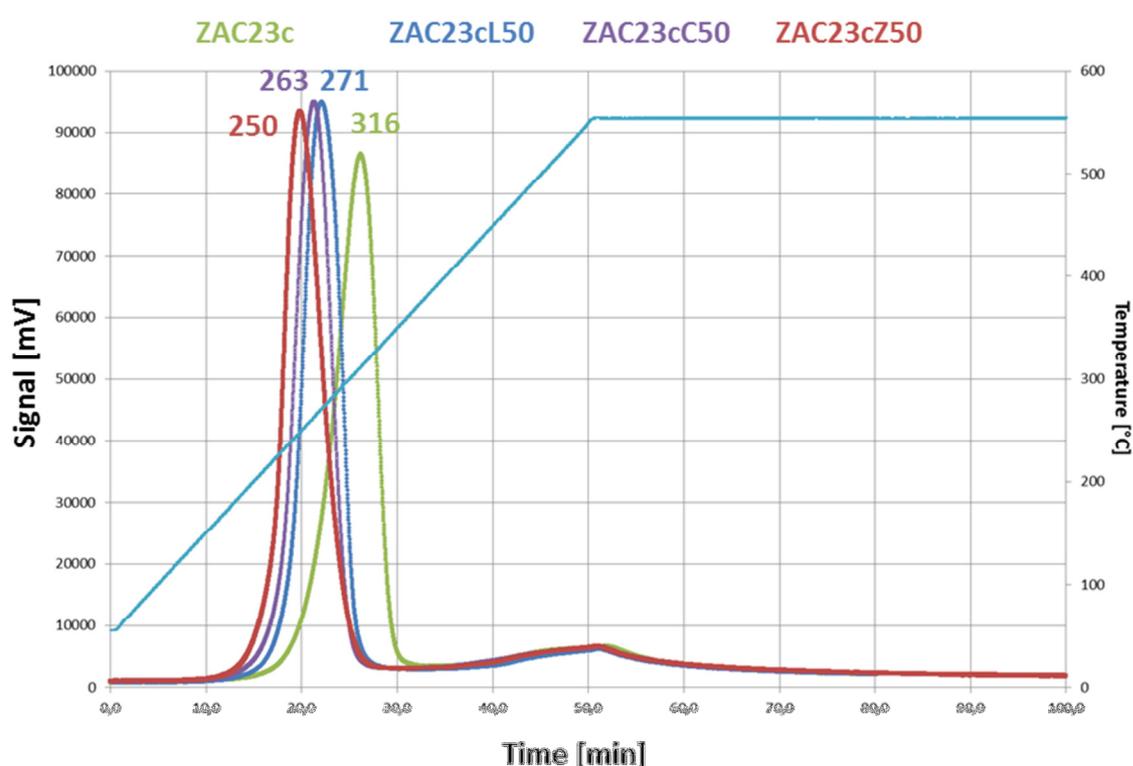
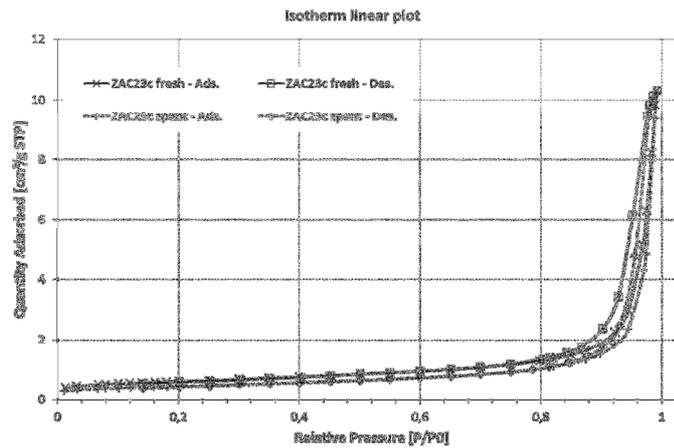


Figura 5.22 Analisi TPR dei campioni ottenuti per calcinazione dei precursori di ZAC23c, ZAC23cL50, ZAC23cC50 e ZAC23cZ50.

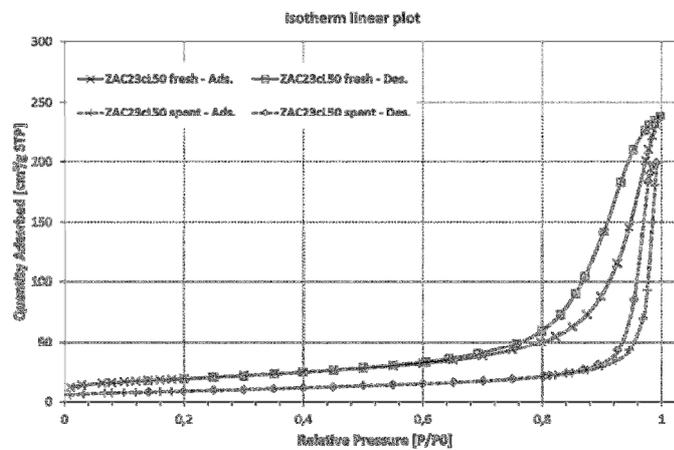
Sui catalizzatori calcinati e su quelli scaricati dopo reazione (ZAC23cL50 e ZAC23cZ50) è stata condotta un'analisi porosimetrica, registrando isoterme di adsorbimento di tipo IV (secondo la classificazione IUPAC) con isteresi di tipo H4 (Fig. 5.23), indici della presenza di mesopori (20-500 Å) in tutti i catalizzatori [12]. L'introduzione di La o Zr porta ad un aumento del fenomeno di isteresi, con uno scostamento tra le curve prima (fresh) e dopo (spent) reazione. La determinazione, mediante il metodo BJH, della distribuzione dei pori

(Fig. 5.24) mostra andamenti di tipo bimodale sia prima che dopo la reazione, con un'accentuata presenza di pori di grandi dimensioni ($> 300 \text{ \AA}$) (Fig. 5.24), il cui contributo è maggiore nei campioni contenuti La, Ce e Zr rispetto al campione di riferimento ZAC23c. Dopo reazione, in tutti i campioni si osserva una diminuzione dei pori con diametro intermedio ($40 - 300 \text{ \AA}$) e la corrispondente formazione di pori con diametro maggiore.

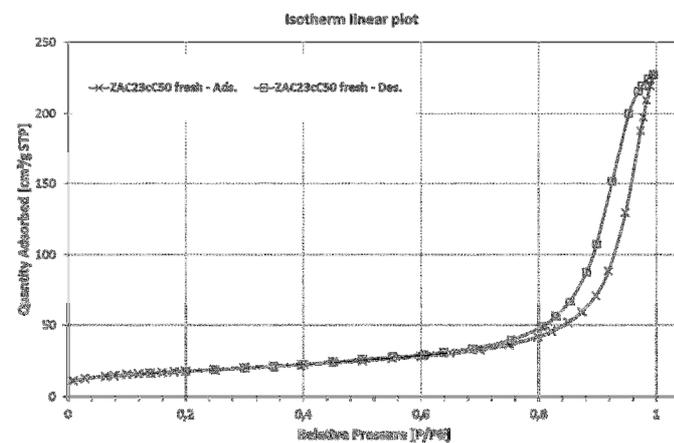
(a)



(b)



(c)



(d)

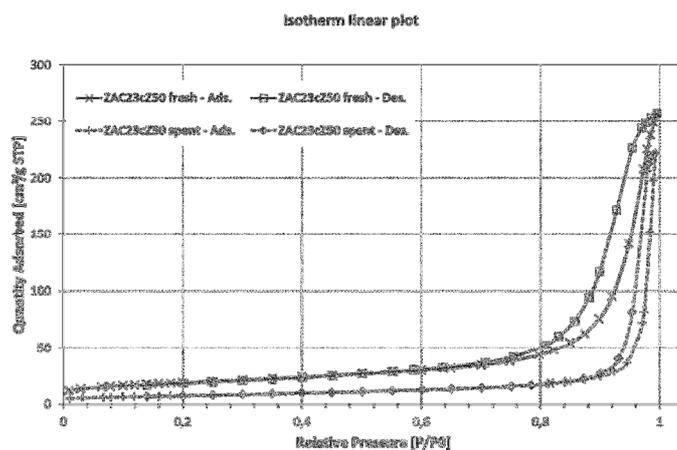
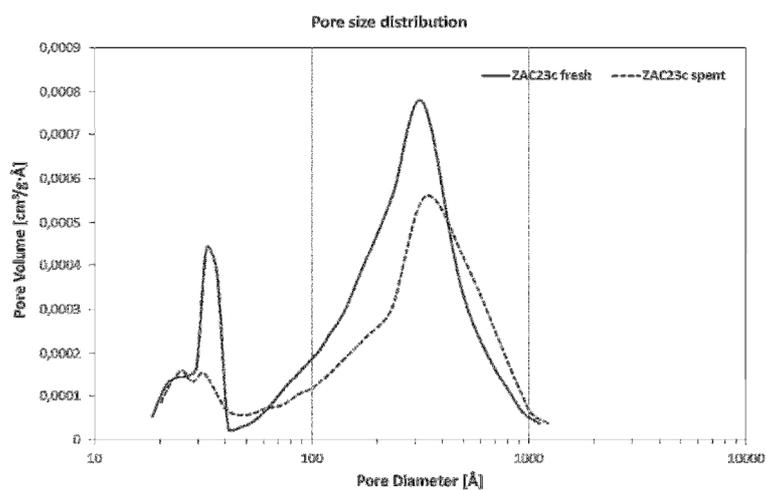
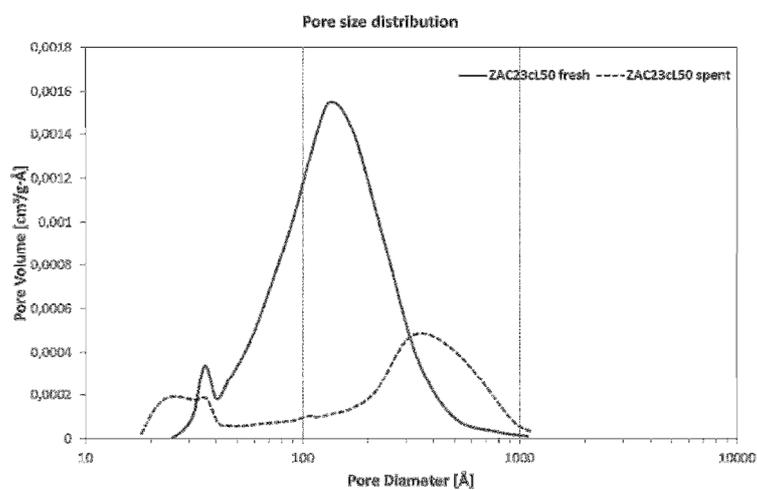


Figura 5.23 Isotherme di adsorbimento dei catalizzatori: (a) ZAC23c; (b) ZAC22cL50; (c) ZAC23cC50; (d) ZAC23cZ50.

(a)



(b)



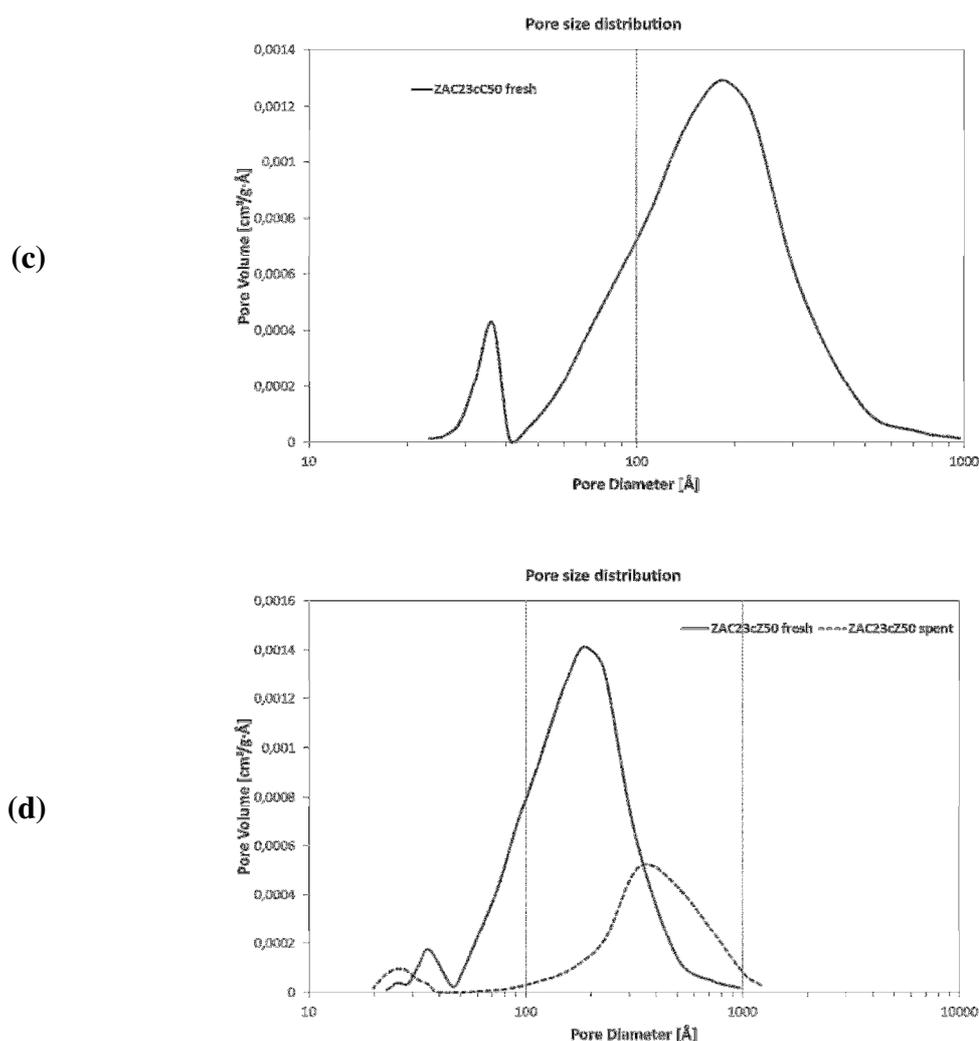


Figura 5.24 Distribuzione BJH dei pori nei catalizzatori prima (fresh) e dopo (spent) reazione: (a) ZAC23c; (b) ZAC23cL50; (c) ZAC23cC50; (d) ZAC23cZ50.

Per valutare la stabilità termica dei campioni contenenti La, Ce o Zr, i precursori essiccati sono stati calcinati a diverse temperature (360-460-550 °C), registrando l'andamento dell'area superficiale BET. I valori ottenuti (Tabella 5.15) mostrano un notevole aumento dell'area superficiale per tutti i catalizzatori rispetto a quello di riferimento; in particolare è possibile notare come alla maggiore temperatura di calcinazione (550 °C) il campione contenente Zr mantenga un valore più elevato (Tabella 5.15), evidenziando una maggiore stabilità termica.

Tabella 5.15 Area superficiale BET in funzione della temperatura di calcinazione per i catalizzatori contenenti La, Ce o Zr.

T calc. [°C]	As ZAC23c [m ² /g]	As ZAC23cL50 [m ² /g]	As ZAC23cC50 [m ² /g]	As ZAC23cZ50 [m ² /g]
360	57	95	89	94
460	62	94	82	91
550	33	70	58	76

Sui catalizzatori contenenti La e Zr, che presentano i valori più elevati di area superficiale, sono state condotte le prove catalitiche riportate in Tabella 4.4. I risultati sono riportati nelle Tabelle 5.15, 5.16 e 5.17 ed in figura 5.25, 5.26 e 5.27, dove i valori di conversione del CO sono confrontati con quelli relativi all'equilibrio termodinamico. L'attività dei catalizzatori risultano simili indipendentemente dalle condizioni di reazione; si può notare come con un rapporto S/DG = 0.55 v/v, t = 0.5 s e T = 250°C, i catalizzatori contenenti La e Zr mostrino una maggiore attività rispetto a quello di riferimento ZAC23c (Fig. 5.25).

Tabella 5.16 Conversione del CO in funzione della temperatura per i catalizzatori ZAC23c, ZAC23cL50 e ZAC23cZ50 (Condizioni di reazione: H₂/CO/CH₄/CO₂ = 72.0/18.8/4.6/4.6 v/v; P = 15 bar; S/DG = 0.55; t = 0.5 s).

S/DG = 0.55; t = 0.5 s	Conversione del CO [% v/v]				
	T [°C]	Eq.	ZAC23c	ZAC23cL50	ZAC23cZ50
	250	96.8	85.5	91.3	91.7
	300	94.1	91.9	93.8	93.5
	350	89.4	87.4	87.6	88.7

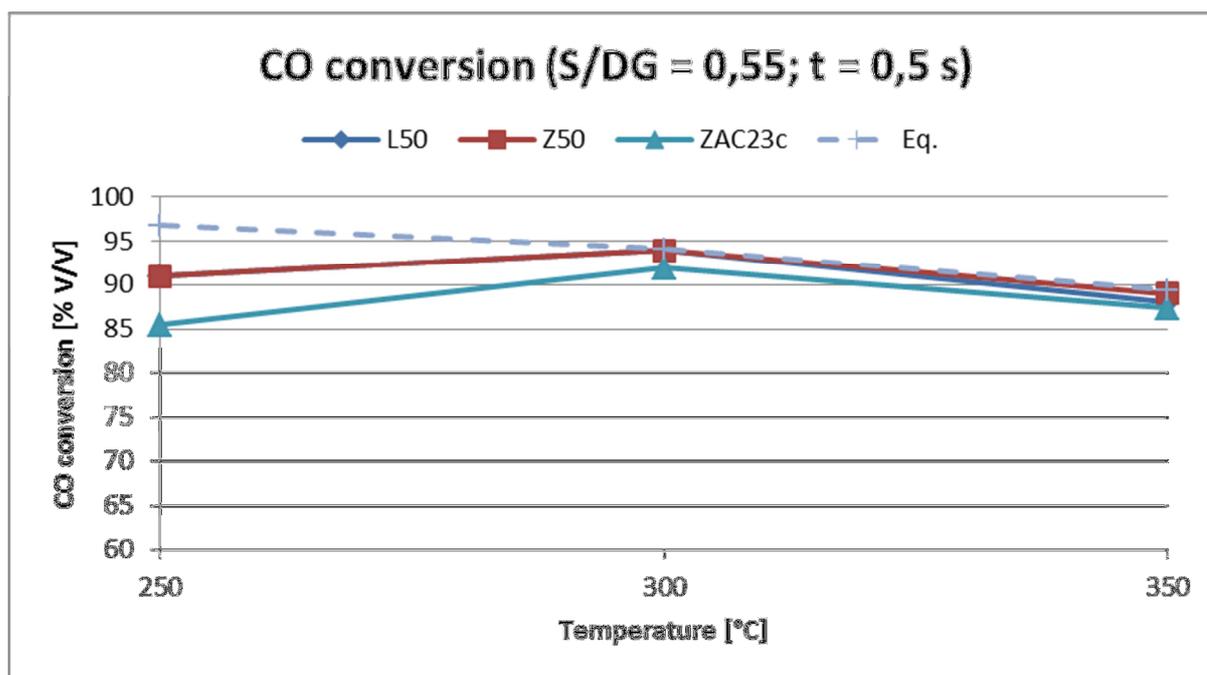


Figura 5.25 Conversione del CO in funzione della temperatura per i catalizzatori ZAC23c, ZAC23cL50 e ZAC23cZ50 (Condizioni di reazione: $H_2/CO/CH_4/CO_2 = 72.0/18.8/4.6/4.6$ v/v; $P = 15$ bar; $S/DG = 0.55$; $t = 0.5$ s).

Tabella 5.17 Conversione del CO in funzione della temperatura per i catalizzatori ZAC23c, ZAC23cL50 e ZAC23cZ50 (Condizioni di reazione: $H_2/CO/CH_4/CO_2 = 72.0/18.8/4.6/4.6$ v/v; $P = 15$ bar; $S/DG = 0.55$; $t = 1$ s).

S/DG = 0.55; t = 1 s	Conversione del CO [% v/v]			
	T [°C]	Eq.	ZAC23c	ZAC23cL50
250	97.0	92.4	95.3	95.0
300	94.2	92.2	93.2	93.8
350	89.4	86.8	87.7	87.0

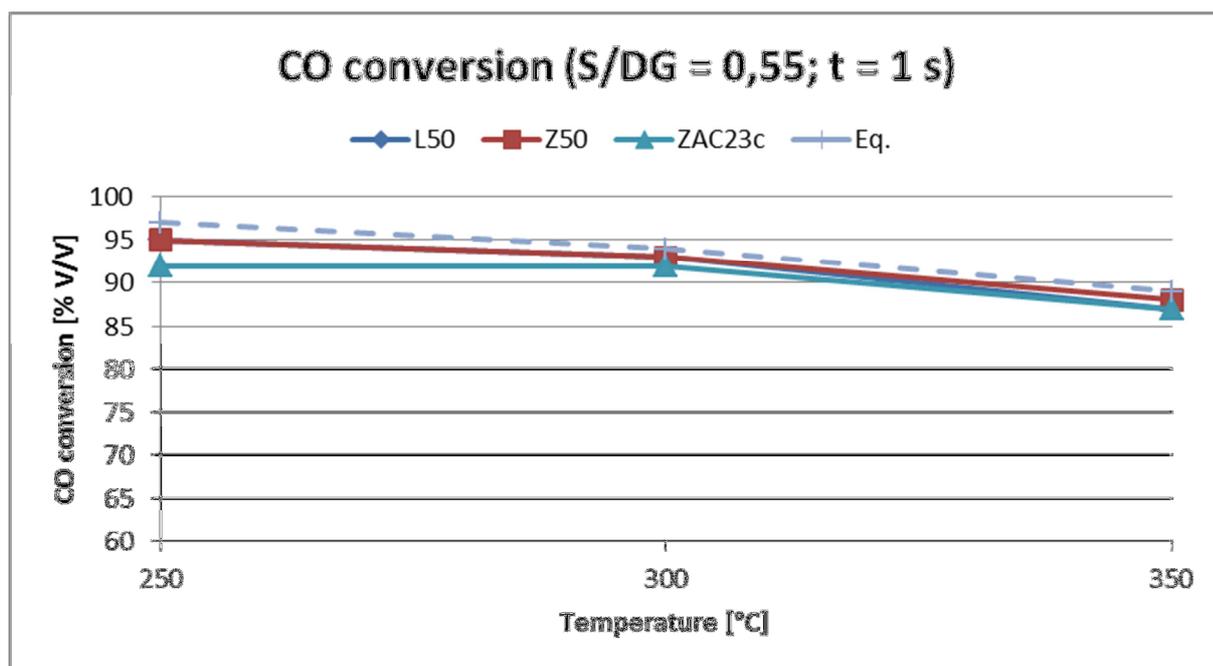


Figura 5.26 Conversione del CO in funzione della temperatura per i catalizzatori ZAC23c, ZAC23cL50 e ZAC23cZ50. (Condizioni di reazione: $H_2/CO/CH_4/CO_2 = 72.0/18.8/4.6/4.6$ v/v; $P = 15$ bar; $S/DG = 0.55$; $t = 1$ s).

Tabella 5.18 Conversione del CO in funzione della temperatura per i catalizzatori ZAC23c, ZAC23cL50 e ZAC23cZ50 (Condizioni di reazione: $H_2/CO/CH_4/CO_2 = 72.0/18.8/4.6/4.6$ v/v; $P = 15$ bar; $S/DG = 0.25$; $t = 1$ s).

S/DG = 0.25; t = 1 s	Conversione del CO [% v/v]				
	T [°C]	Eq.	ZAC23c	ZAC23cL50	ZAC23cZ50
250		88.3	68.1	64.1	68.3
300		80.9	76.7	77.5	78.4
350		72.9	69.2	67.3	70.7

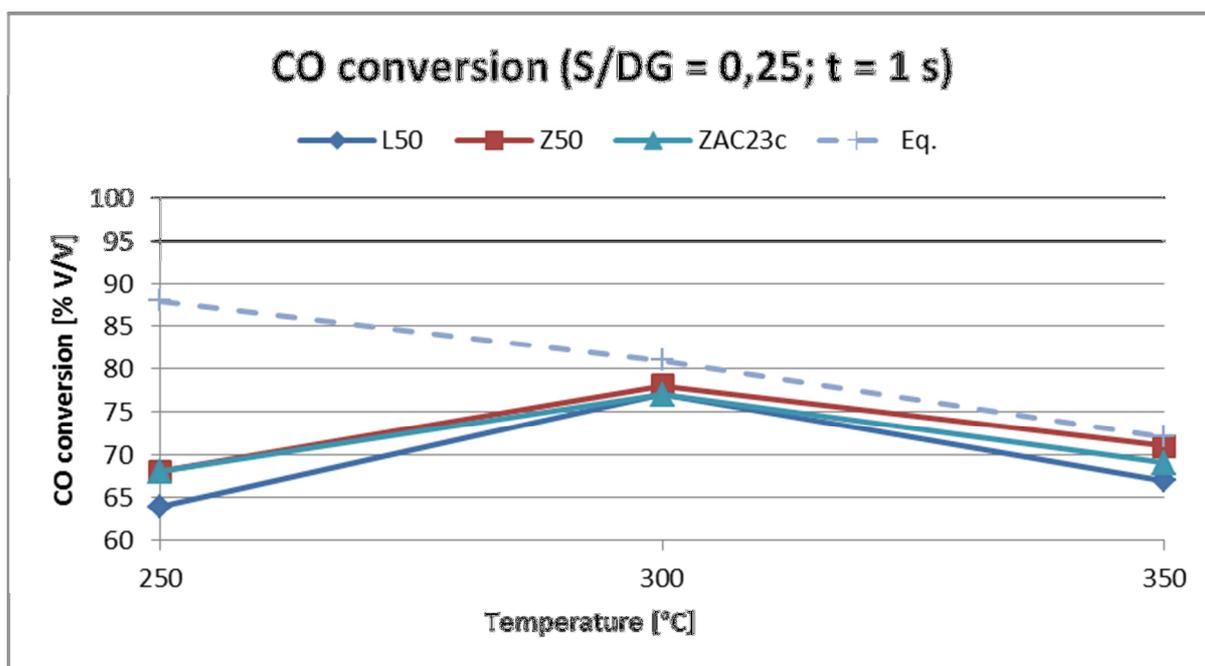


Figura 5.27 Conversione del CO in funzione della temperatura per i catalizzatori ZAC23c, ZAC23cL50 e ZAC23cZ50 (Condizioni di reazione: $H_2/CO/CH_4/CO_2 = 72.0/18.8/4.6/4.6$ v/v; $P = 15$ bar; $S/DG = 0.25$; $t = 1$ s).

Per valutare la stabilità del catalizzatore nelle condizioni di reazione, sono stati effettuati alcuni cicli termici seguendo la procedura riportata in figura 5.28; l'aumento e la successiva diminuzione della temperatura avevano lo scopo di sottoporre il catalizzatore a stress termici per accelerare il processo di "invecchiamento".

La Tabella 5.19 mostra come entrambi i catalizzatori mostrino valori di attività iniziale e finale confrontabili; in particolare dopo 16 h di cicli termici (300-500 °C) la diminuzione dell'attività è nell'ordine dei 10 punti percentuali.

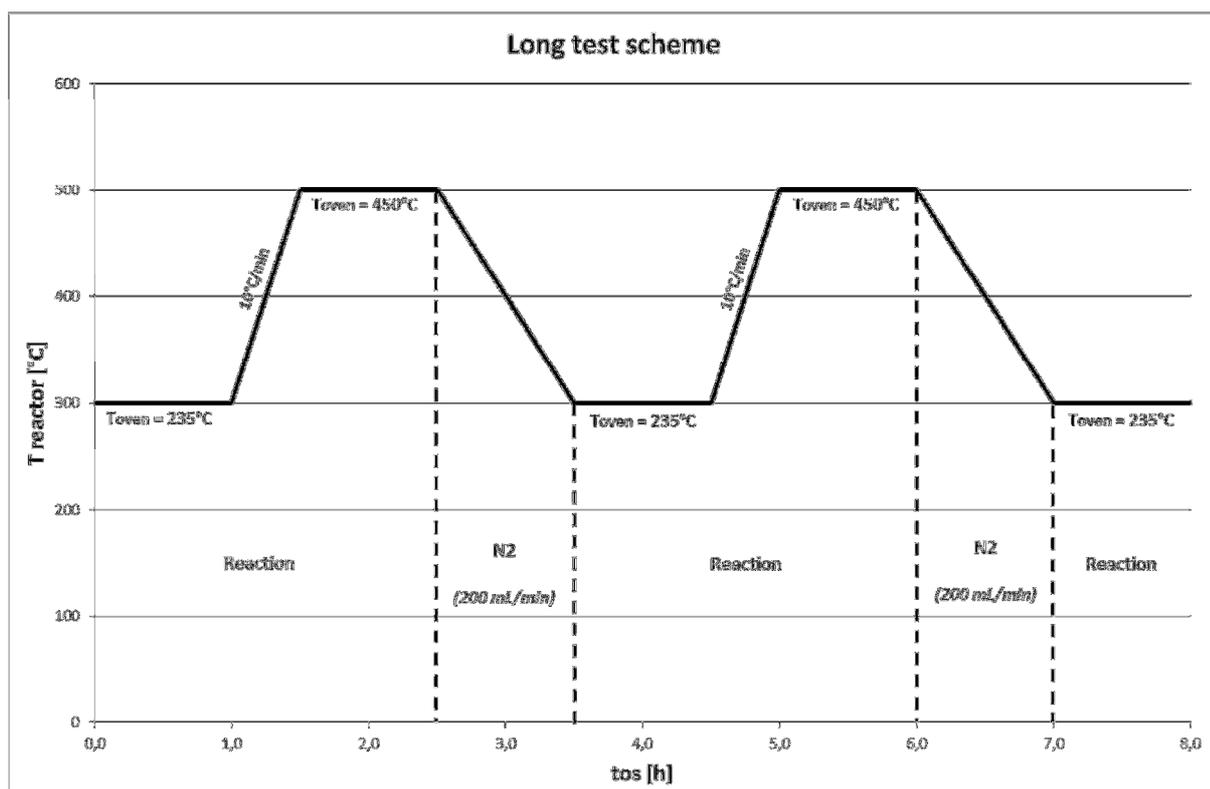


Figura 5.28 Modalità di esecuzione degli stress termici condotti sui catalizzatori ZAC23cL50 e ZAC23cZ50 (Condizioni di reazione: $H_2/CO/CH_4/CO_2 = 72.0/18.8/4.6/4.6$ v/v; $P = 15$ bar; $T = 300-500$ °C; $S/DG = 0.25$ v/v; $t = 1$ s).

Tabella 5.19 Conversione del CO iniziale e finale per i catalizzatori ZAC23cL50 e ZAC23cZ50 durante le prove di stabilità termica (Condizioni di reazione: $H_2/CO/CH_4/CO_2 = 72.0/18.8/4.6/4.6$ v/v; $P = 15$ bar; $T = 300-500$ °C; $S/DG = 0.25$ v/v; $t = 1$ s).

Campione	Conversione del CO iniziale [% v/v]	Conversione del CO finale [% v/v]
ZAC23cL50	77.2	67.4
ZAC23cZ50	77.8	69.5

E' possibile pertanto concludere che l'aggiunta di La, Ce e Zr a sistemi catalitici Cu/Zn/Al permette di ottenere un aumento della stabilità termica, sia in termini di proprietà fisiche che di attività catalitica. La stabilizzazione termica della struttura del catalizzatore viene confermata dai risultati di area superficiale. A seguito dei trattamenti termici di invecchiamento accelerato, non si riscontrano importanti diminuzioni di attività catalitica,

evidenziando un'elevata stabilità della fase attiva. Per meglio valutare l'aumento della stabilità termica potrebbe tuttavia essere interessante valutare la variazione di attività, rispetto al catalizzatore di riferimento, dei sistemi contenenti La e Zr sottoposti a calcinazione a maggiori temperature.

5.3 Riferimenti

- [1] M. Paris, Sviluppo di nuovi catalizzatori per la reazione di water gas shift a media temperatura, Tesi di Laurea Magistrale, Università di Bologna, a.a. 2010-2011.
- [2] T. Quang Nguyen, New catalysts for the water gas shift reaction at middle-temperature, Tesi di Laurea Magistrale, Università di Bologna, a.a. 2011-2012.
- [3] S. Hatscher, M. Hölzle, T. von fehren, A. Schäfer, *US Patent 2012/0063989 A1* (2012) to BASF.
- [4] K. Nishida, D. Li, Y. Zhan, T. Shishido, Y. Oumi, T. Sano, K. Takehira, *Appl. Clay Sci.* **44** (2009) 211.
- [5] T. Shishido, M. Yamamoto, I. Atake, D. Li, Y. Tian, H. Morioka, M. Honda, T. Sano, K. Takehira, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **253** (2006) 270.
- [6] Y. Okamoto, K. Fukino, T. Imanaka, S. Teranishi, *J. Phys. Chem.* **87** (1983) 3740.
- [7] W. R. A. M. Robinson, J. C. Mol, *Appl. Catal.* **60** (1990) 61.
- [8] G. L. Castiglioni, A. Vaccari, G. Fierro, M. Inversi, M. Lo Jacono, G. Minelli, I. Pettiti, P. Porta, M. Gazzano, *Appl. Catal.* **123** (1995) 123.
- [9] J. Als-Nielsen, G. Grübel, B. S. Clausen, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* **B 97** (1995) 522.
- [10] T. L. Reitz, P. L. Lee, K. F. Czaplewski, J. C. Lang, K. E. Popp, H. H. Kung, *J. Catal.* **199** (2001) 193.
- [11] H. P. Klug, L. E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures*, Wiley, New York (USA), 1974.
- [12] IUPAC Reporting physisorption data for gas/solid systems, *Pure Appl. Chem.* **57** (1985) 603.
- [13] O. Muller, R. Roy, *The Major Ternary Structural Families*, Springer-Verlag, Berlin (D), 1974, 41.
- [14] Cavani F., Trifirò F., Vaccari A., *Catal. Today* **11** (1991) 173.
- [15] T. Shishido, M. Yamamoto, D. Li, Y. Tian, H. Morioka, M. Honda, T. Sano, K. Takehira, *Appl. Catal. A* **303** (2006) 62.
- [16] R.M. Sambrook, *US Patent 4,835,132* (1989) to Dyson Refractories Ltd.

6. Conclusioni

In questo lavoro di tesi sono state sintetizzate nuove formulazioni di catalizzatori per la reazione di WGS a media temperatura (300°C), partendo da sistemi catalitici del tipo Cu/Zn/Al in grado di raggiungere valori di conversione del CO prossimi all'equilibrio. Lo studio si è sviluppato su due linee principali: studio del ruolo della basicità del catalizzatore sull'attività ed incremento della stabilità termica del sistema.

Partendo dal catalizzatore di riferimento ZAC23c (20 % Cu p/p) sono state aggiunte quantità crescenti di Mg osservando come per bassi contenuti di Mg (3.75 % p/p) l'attività mostri un miglioramento, in particolare a bassa temperatura (250 °C). Questo effetto è attribuibile ad un miglioramento delle proprietà fisiche del catalizzatore (area superficiale BET, area superficiale metallica e dispersione del Cu) con il minore contenuto di Mg. Si può inoltre ipotizzare una differente interazione tra il Cu e l'ossido nel quale si trova disperso (MgO o ZnO), che ne influenza l'attività nella reazione di WGS, giustificando la diminuzione di conversione del CO all'aumentare del contenuto di Mg.

La conversione del CO può essere correlata con i rapporti ZnO/Cu o ZnO/ZnAl₂O₄, mettendo in luce il ruolo dell'interazione tra il Cu⁰ e ZnO nella reazione; si può osservare come la conversione del CO aumenti con il rapporto ZnO/Cu, fino al raggiungimento di un massimo, oltre il quale essa rimane pressoché costante. L'aggiunta del Mg in piccole quantità, inoltre, incrementa ulteriormente l'attività catalitica. Questo effetto può essere anche giustificato dalla formazione di MgO, in grado di stabilizzare la specie attiva Cu⁺ e catalizzare la reazione di WGS attraverso la promozione di un meccanismo di riduzione-ossidazione superficiale.

L'aumento della basicità del catalizzatore, legato all'aggiunta di Ba al posto del Mg, porta ad un miglioramento delle prestazioni catalitiche, in particolare nelle condizioni MTS (300 °C), attribuibile ad una maggiore dissociazione dell'acqua per effetto della stabilizzazione degli ioni OH⁻ da parte dei siti basici. Parallelamente si ha un abbassamento della stabilità catalitica nelle condizioni di reazione, che porta ad una disattivazione con diminuzione della conversione di circa 15 punti percentuali.

Nella seconda parte del lavoro, partendo dallo stesso catalizzatore di riferimento (ZAC23c), sono state introdotte piccole quantità di La, Ce o Zr, in grado di aumentare la

stabilità termica del catalizzatore. I precursori sono stati calcinati a diverse temperature (360-460-550 °C), valutando l'andamento dell'area superficiale BET, osservando valori più elevati per tutti i catalizzatori sostituiti. In particolare il campione contenente Zr mostrava un elevato valore di area superficiale anche dopo calcinazione a 550 °C.

Le prove catalitiche sono state condotte sui catalizzatori contenenti La e Zr che mostravano i valori più elevati di area superficiale e che, operando a $S/DG = 0.55$ v/v, $t = 0.5$ s e $T = 250^\circ\text{C}$, evidenziano una maggiore attività rispetto a quello di riferimento. Infine, in seguito a trattamenti termici di invecchiamento accelerato, i sistemi contenenti La e Zr non hanno evidenziato importanti diminuzioni dell'attività catalitica. Pertanto, l'aggiunta di La, Ce e Zr ha permesso di ottenere catalizzatori caratterizzati da un'elevata stabilità termica, sia in termini di proprietà fisiche che di attività catalitica.

Ringraziamenti

Le parole non sono il mio forte ma alcuni ringraziamenti sono doverosi.

Il primo va ai miei genitori **Giovanna** e **Giovanni**, che hanno sempre creduto in me e nelle mie spesso nascoste potenzialità di studente.

Un grazie caloroso va a **Dino**, **Simo**, **Cava** e **Gabri**, amici fraterni su cui poter sempre contare e al cui pensiero non può che tornare il sorriso.

Grazie ai ragazzi del laboratorio, senza il cui aiuto questo lavoro non sarebbe stato portato a termine, ed in particolare a **Chiara** per la disponibilità, l'aiuto e la pazienza concessami.

Un ringraziamento ai Professori **Vaccari** e **Fornasari** che mi hanno permesso di portare a termine questo lavoro di tesi, mostrando sempre molta disponibilità.

Ed infine il Grazie forse più grande va ad **Ila**, che considero oramai parte integrante della mia vita e che con il suo appoggio incondizionato, la sua vicinanza ed il suo aiuto mi è stato possibile superare più facilmente le difficoltà e crescere sotto molti punti di vista.