

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica
Industriale

**Nuovi catalizzatori per la produzione di
idrogeno mediante reazioni di steam
reforming e ossidazione parziale catalitica**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Michele Nocci

RELATORE

Prof. Francesco Basile

CORRELATORE

Dott. Rodolfo Mafessanti

Sessione III

Anno Accademico 2012-2013

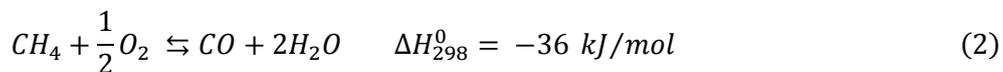
Scopo del lavoro

Negli ultimi decenni molti studi sono stati fatti per individuare e sviluppare nuovi sistemi di generazione e produzione di idrogeno.

Attualmente il metodo più utilizzato su scala industriale è il reforming di idrocarburi, ma per ridurre la dipendenza da combustibili fossili si sta lavorando già da tempo su tecnologie basate su risorse rinnovabili tra cui ad esempio la gassificazione di biomasse, la fotoelettrolisi dell'acqua o il thermochemical water splitting.

Nonostante questi ultimi metodi siano utili e competitivi economicamente su piccola scala, molti progressi devono ancora essere fatti per impiegarli in sistemi di produzione più estesi in quanto risultano ancora inadeguati sia dal punto di vista tecnico che da quello economico per impianti di grandi dimensioni.

Nel presente lavoro di tesi, tra i processi industriali di produzione dell'idrogeno, ci siamo focalizzati in particolare sullo steam reforming (SR-(1)) e sulla ossidazione parziale catalitica (CPO-(2)):



La reazione di steam reforming è una reazione endotermica condotta ad alta temperatura (750-1000°C) mentre l'ossidazione parziale catalitica al contrario è leggermente esotermica e caratterizzata da tempi di contatto brevissimi e da una temperatura di reazione molto elevata.

Per evitare di lavorare a temperature troppo alte è anche importante concentrarsi su un altro processo, l'oxyreforming, che unendo le suddette reazioni permette di ridurre il volume di vapore alimentato, di abbassare quindi il riscaldamento dell'acqua e di tenere bassi i tempi di contatto sul catalizzatore.

In questi processi vengono di solito utilizzati industrialmente catalizzatori a base di Nickel, che presentano però limitazioni dovute alla loro alta sensibilità all'avvelenamento e alla disattivazione dovuta alla formazione di carbone.

Per questo motivo abbiamo preferito studiare principalmente catalizzatori a base di metalli nobili ed in particolare Rodio e Rutenio che sono in grado di svolgere il proprio compito con poca o nessuna formazione di carbone sulla loro superficie.

Lo scopo principale dello studio è stato dunque confrontare tra loro catalizzatori con una diversa fase attiva metallica ma col medesimo supporto costituito da ossido misto di Cerio e Zirconio ($\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$), andando poi a determinare quanto influiscano altri importanti fattori come i metodi di preparazione e di inserimento del metallo sulle prestazioni catalitiche.

1. Introduzione

1.1 Ruolo e produzione industriale dell'idrogeno

L'idrogeno è l'elemento chimico più leggero e abbondante nell'universo, in quanto il 70-80% dell'universo osservabile consiste di idrogeno, ed è una materia prima importante per l'industria chimica.

La maggior parte dell'idrogeno è utilizzata in processi di idrogenazione e di riduzione. Attualmente viene principalmente usato come reagente per la produzione dell'ammoniaca, nella sintesi del metanolo e di altri idrocarburi liquidi o nella produzione di intermedi per materie plastiche, senza dimenticare il suo ruolo in ambito petrolchimico nei vari idrottrattamenti per la raffinazione del petrolio.

L'idrogeno è inoltre un importante vettore energetico e, nonostante ad oggi non sia questo il suo ruolo principale, in futuro l'idrogeno diventerà probabilmente un carburante molto importante soprattutto per le celle a combustibile (fuel cells), che sono in grado grazie ad esso di produrre corrente elettrica e calore, senza emissione di alcun inquinante e con un'elevata efficienza energetica permettendo anche di lavorare a più basse temperature [1].

L'uso di idrogeno come carburante per veicoli inoltre risolverebbe diversi problemi, sia dal punto di vista ambientale che della disponibilità di risorse diversificando le fonti energetiche e riducendo così la dipendenza dal petrolio: dare più spazio ad una fonte rinnovabile potrebbe essere una grande opportunità di investimento per il futuro.

Ad oggi la produzione mondiale di idrogeno è pari a $55 \cdot 10^{10}$ Nm³/anno di cui il 60% derivante da reforming di frazioni leggere di idrocarburi, il 30% da cracking di idrocarburi pesanti, il 3% da gassificazione del carbone e sempre il 3% da elettrolisi dell'acqua[1].

I processi per la produzione dell'idrogeno da idrocarburi leggeri in ambito industriale sono principalmente quattro: dry reforming (DR) o CO₂ reforming, steam reforming (SRM), auto-thermal reforming (ATR) e ossidazione parziale (POX). Quando quest'ultima viene condotta in presenza di un catalizzatore eterogeneo è chiamata ossidazione parziale catalitica.

La scelta del processo e della tecnologia di produzione da attuare dipende chiaramente anche dall'uso a cui è destinato l'idrogeno prodotto e dalla materia prima utilizzata; infatti come si nota in figura 1 [2] l'approccio cambia a seconda che si utilizzi un carburante solido, liquido oppure gassoso.

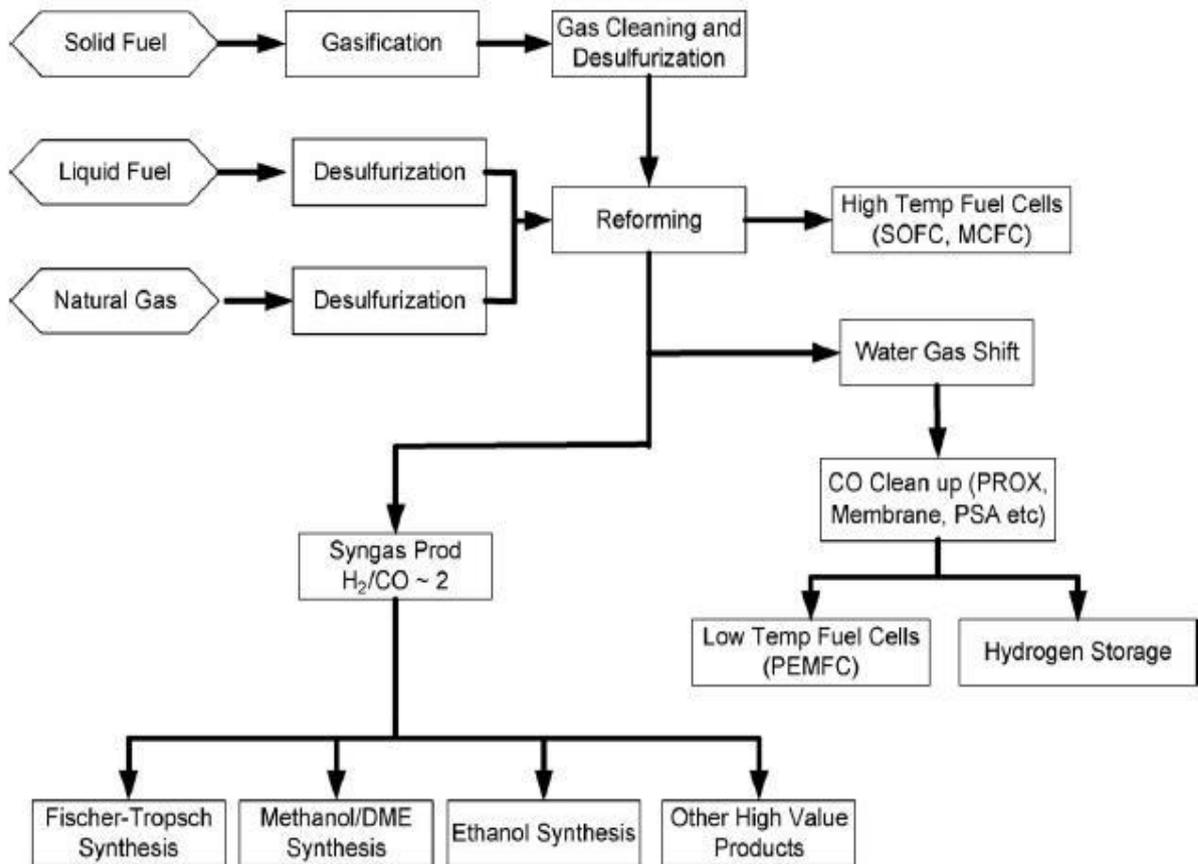


Figura 1: Processi per la produzione di idrogeno da carburanti solidi, liquidi o gassosi[2].

Se si parte da un carburante solido si procede ad una gassificazione e successivamente ad una pulizia del gas con desolforazione per passare poi al reforming e avere gas di sintesi pronto per essere usato; se invece si utilizza gas naturale o combustibili liquidi come materia prima è sufficiente effettuare la desolforazione.

Industrialmente lo step di steam reforming è seguito da un'unità di purificazione del gas di sintesi ($\text{CO} + \text{H}_2$) da CO , che avviene tramite la reazione di water – gas – shift (WGS), seguito a sua volta da ulteriori processi di purificazione dell' H_2 come ad esempio l'ossidazione preferenziale del CO (PROX) o sistemi costituiti da membrane selettive nella separazione di H_2 .

Nonostante questi processi (che tratteremo nei prossimi paragrafi) siano chiaramente i processi di riferimento in questo campo, è importante comunque considerare anche processi che impiegano alcune risorse alternative come carbone, acqua o biomasse per produrre idrogeno.

Per scegliere in ogni caso il processo ideale è essenziale tenere bene a mente cinque criteri:

- 1- Nelle temperature considerate il ΔG deve essere vicino a zero
- 2- Il numero dei passaggi deve essere più basso possibile
- 3- Ogni passaggio individuale deve avere una velocità di reazione alta e simile agli altri
- 4- I sottoprodotti devono essere ridotti al minimo e ogni separazione degli stessi deve essere minima per non avere alti costi energetici
- 5- I prodotti intermedi devono essere gestiti facilmente

1.1.1 Cracking di idrocarburi pesanti

L'idrogeno è ottenuto in quantità significative come sottoprodotto della maggior parte dei processi petrolchimici di cracking, processi attraverso i quali si ottengono idrocarburi leggeri per rottura delle molecole di idrocarburi paraffinici pesanti.

Il processo può essere ottenuto sia per via termica che catalitica. Il metodo termico sfrutta un meccanismo basato su scissioni omolitiche, in cui i legami chimici si rompono in maniera simmetrica generando coppie di radicali; il metodo catalitico sfrutta l'acidità del catalizzatore, spesso costituito da un acido solido come allumina o una zeolite, che provoca scissioni eterolitiche dei legami chimici producendo carbocationi.

Nel cracking catalitico, sui siti del catalizzatore tendono a depositarsi i carbocationi meno reattivi, producendo nel tempo dei depositi carboniosi che diminuiscono l'attività del catalizzatore stesso; questi depositi possono venire rimossi tramite una combustione controllata per ripristinare l'attività del catalizzatore.

Nelle raffinerie mediante processi di cracking, unitamente all'idrogeno che viene di solito riutilizzato in altri processi petrolchimici all'interno dello stesso sito, vengono prodotti composti "leggeri" (ad esempio benzina e GPL) partendo dalle frazioni più pesanti e dai residui di distillazione del petrolio greggio.

1.1.2 Gassificazione del carbone

Questo processo, che produce idrogeno in miscela con ossido di carbonio (syngas), fu sviluppato già nel corso del XIX secolo ed è stato impiegato per lungo tempo, finché la disponibilità di gas naturale e di idrocarburi in grandi quantità e a basso costo lo hanno reso economicamente meno competitivo in molti paesi. Successivamente però l'aumento del

prezzo del petrolio e la presa di coscienza della sua limitata disponibilità hanno determinato negli ultimi decenni un rinnovato interesse per questa tecnologia.

Il processo di gassificazione, fortemente endotermico, avviene a temperature elevate (superiori a 700-800°C), in presenza di una percentuale sotto-stoichiometrica di un agente ossidante, tipicamente aria (ossigeno) o vapore e porta all'ottenimento di gas di sintesi.

I reattori di gassificazione utilizzati sono di vario tipo: a letto fisso, a letto fluidizzato e a letto trascinato. Quest'ultima tecnologia, basata sull'uso di reagenti nebulizzati e ossigeno in regime di equi-corrente, è quella che garantisce una maggiore produttività ed è applicata ad esempio nel processo Texaco sviluppato intorno al 1950 e diventato il più diffuso in ambito industriale (figura 2).

Il tempo di permanenza in questo caso è molto ridotto (2-5 s) e pertanto per ottenere buone conversioni sono necessarie alte temperature (1.200-1.500 °C): ciò implica consumi di ossigeno maggiori rispetto alle due precedenti tipologie di gassificatori, ma un bassissimo contenuto di metano residuo nel gas di sintesi e un'alta conversione del carbone (fino al 99%). Le pressioni operative sono tipicamente nell'intervallo 20-80 bar.

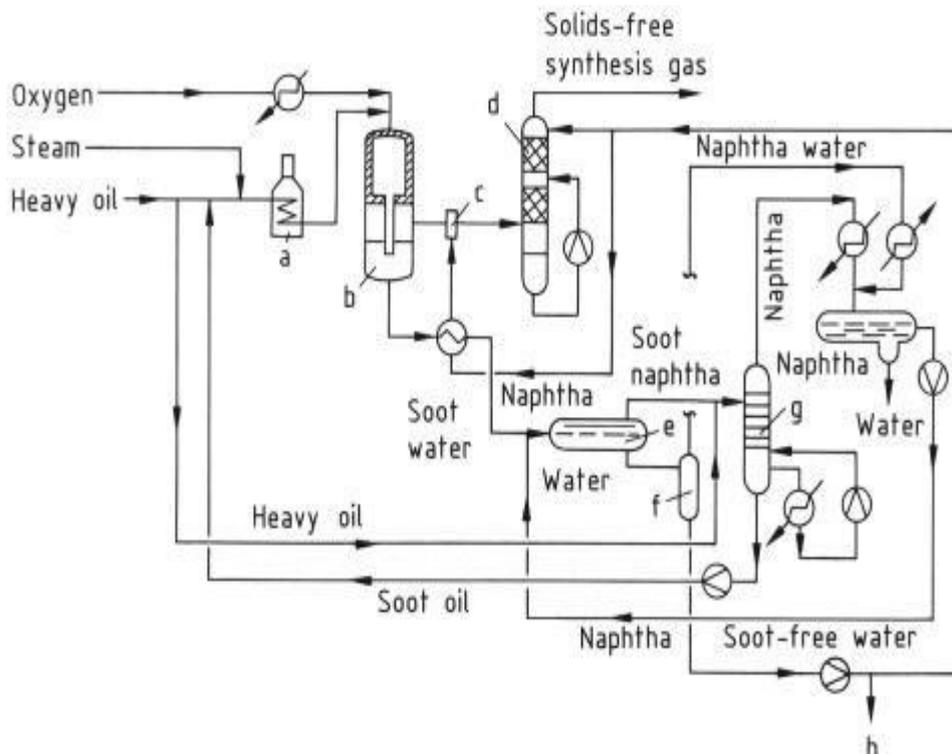


Figura 2: Processo di gassificazione Texaco[3].

1.1.3 Idrogeno dall'acqua

Molta ricerca è stata fatta negli anni sul processo di separazione dell'idrogeno e ossigeno dall'acqua, tanto che i suoi primi usi commerciali risalgono al 1890 [4]. Le tecnologie per questo tipo di processo sono principalmente tre: elettrolisi, termolisi e fotoelettrolisi.

L'elettrolisi è il metodo più semplice ed usa una corrente elettrica che passa attraverso due elettrodi per convertire l'acqua in H_2 e O_2 con sistemi che, a livello commerciale, hanno un'efficienza del 56-73% anche a bassa temperatura e funzionano sostanzialmente convertendo l'energia elettrica in energia chimica sottoforma di idrogeno e di ossigeno come utile sottoprodotto.

I più comuni sistemi per l'elettrolisi sono gli elettrolizzatori alcalini, ma si stanno diffondendo sempre di più anche quelli basati su membrane di scambio o su celle con ossidi solidi che sono i sistemi più efficienti a livello elettrico, anche se i meno sviluppati a livello tecnologico.

Gli elettrolizzatori hanno il grande vantaggio non solo di produrre idrogeno ad alta purezza, ma anche di poter lavorare ad alta pressione, eliminando così la necessità di costosi compressori per l'idrogeno [5].

Per quanto riguarda invece la termolisi, per decomporre le molecole di acqua a idrogeno e ossigeno [6] si usa unicamente calore con un'efficienza del processo globale vicina al 50%.

L'acqua è caratterizzata da una temperatura di decomposizione di ben $2500^{\circ}C$ e ovviamente è difficile sia trovare materiali stabili a queste temperature sia trovare fonti di calore affidabili; per questo motivo sin dalle prime fasi della ricerca negli anni '60 e '80 è stato proposto l'uso di reagenti chimici per abbassare la temperatura ben al di sotto di $2500^{\circ}C$ anche se è richiesto in questi casi operare a più alte pressioni.

C'è da tenere presente infine che a causa delle temperature e pressioni elevate e del problema della corrosione è sempre più necessario sviluppare ulteriormente la tecnologia o provare nuovi materiali.

Per quanto concerne la fotoelettrolisi infine, essa utilizza la luce del sole per decomporre direttamente l'acqua, usando materiali semiconduttori simili a quelli impiegati negli impianti fotovoltaici.

Negli impianti usati per questo processo infatti si ha un fotocatodo o un fotoanodo immerso in un elettrolita in fase acquosa, ma invece di usare energia elettrica si usa come detto la luce solare per avere l'energia necessaria (figura 3).

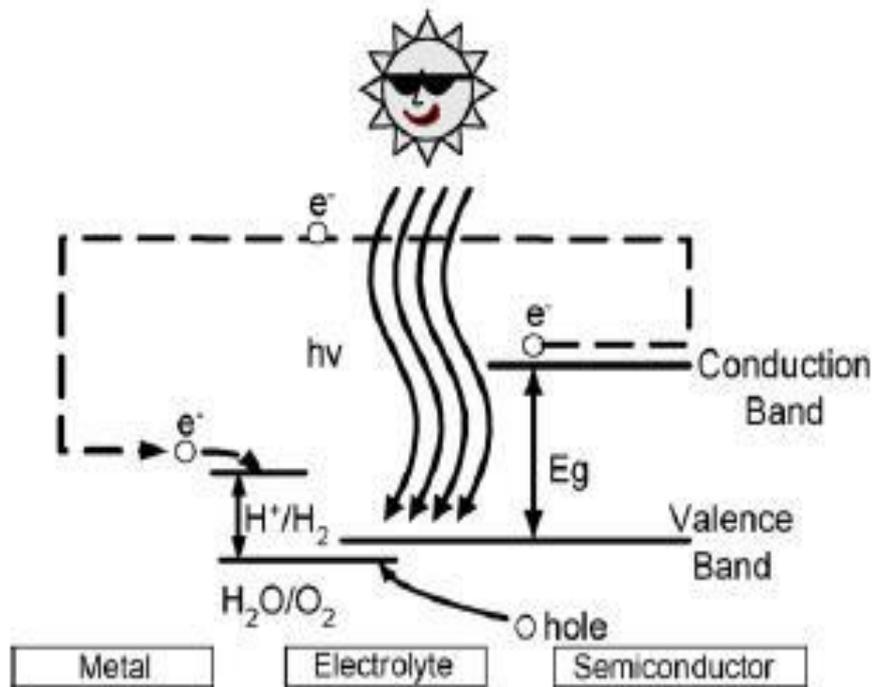


Figura 3: Diagramma energetico di una cella per fotoelettrolisi[6].

Il processo che utilizza un fotoanodo può essere riassunto in quattro passaggi:

- 1- Un fotone a energia più alta della separazione tra le bande colpisce l'anodo creando in questo modo una lacuna elettronica
- 2- Si decompone l'acqua sulla superficie dell'anodo per formare idrogeno come ione e ossigeno gassoso con un annesso movimento degli elettroni
- 3- Gli ioni idrogeno passano attraverso l'elettrolita e reagiscono con gli elettroni al catodo per formare idrogeno gassoso
- 4- L'ossigeno e l'idrogeno gassosi vengono separati usando ad esempio membrane semipermeabili

Molti materiali sono stati provati per essere usati come elettrodi in questo processo, come sottili film di WO_3 , Fe_2O_3 o TiO_2 , ma anche $GaAs$, CdS o ZnS per i fotoanodi e $p-SiC/Pt$ o $p-InP/Pt$ per i fotocatodi [7,8,9,10].

La scelta è importante perché il tipo di materiale scelto per costruire i fotoelettrodi o il substrato semiconduttore influiscono sulle performance del sistema; infatti l'efficienza a livello di produzione dell'idrogeno è generalmente limitata dalle imperfezioni nella struttura

cristallina, nel bulk o dalle proprietà della superficie dei fotoelettrodi, nonché dalla resistenza alla corrosione dei materiali e dalla velocità nel condurre le reazioni di decomposizione.

Per massimizzare l'efficienza del processo è importante armonizzare bene le energie della reazione elettrochimica con lo spettro della radiazione solare, cosa non facile, perché una mancata corrispondenza può causare la formazione di varchi che possono ossidare la superficie o corrodere gli elettrodi.

I fotoelettrodi attualmente usati comunque sono stabili in soluzione acquosa e hanno una bassa efficienza nel convertire l'acqua e ottenere idrogeno, tenendo conto che per questo processo l'efficienza obiettivo da raggiungere è circa pari al 16%.

L'efficienza è direttamente collegata alla separazione tra la banda del semiconduttore e la banda di valenza ma anche agli allineamenti delle bande, perché è necessario avere l'energia sufficiente per la reazione. Per questi motivi è importante sviluppare in futuro catalizzatori economicamente convenienti e duraturi, con gli appropriati parametri, e avere la corrispondenza richiesta.

Per raggiungere l'obiettivo è possibile usare catalizzatori a trasferimento di elettroni o altri catalizzatori con una struttura più adatta per aumentare l'efficienza del sistema, favorire la cinetica della reazione e diminuire le perdite elettriche [11].

1.1.4 Processi di produzione di idrogeno da biomasse

Per quanto riguarda le risorse rinnovabili, le biomasse sono il più probabile sostituto organico del petrolio attualmente disponibile.

Le biomasse sono ricavate da una grande varietà di risorse: da scarti animali, rifiuti solidi, sabbia, vegetali, piante acquatiche e molto altro e possono essere lavorate con diversi processi tra cui soprattutto pirolisi, liquefazione e gassificazione.

La gassificazione in particolare è una variante del normale processo di pirolisi ed è basata su un'ossidazione parziale per ottenere una miscela di idrogeno, metano, monossido di carbonio, anidride carbonica e azoto nota come 'producer gas' [2].

Il processo di gassificazione è caratterizzato da una bassa efficienza termica, perché le biomasse devono essere anche vaporizzate, e può essere condotto con o senza catalizzatore in un reattore a letto fisso o a letto fluido, anche se quest'ultima possibilità tipicamente garantisce la migliore resa [12]. Durante il processo è possibile aggiungere vapore e/o ossigeno per avere uno steam reforming e produrre gas di sintesi con un rapporto 2 a 1 tra idrogeno e CO, che può essere usato in vari processi.

Vapore surriscaldato (900 °C) può essere usato per trattare biomasse essiccate e ottenere alte rese di idrogeno (figura 4 [2]). Per ottimizzare le rese e migliorare il gas di produzione [13], spesso viene aggiunto un reattore secondario con un catalizzatore di Nickel, nonostante sia importante ricordare che sono necessarie per questi impianti unità idonee alla separazione dell'ossigeno il più possibile economiche.

Normalmente reattori per la gassificazione di biomasse sono costruiti su larga scala e richiedono grandi quantità di materiali con una costante alimentazione e possono raggiungere un'efficacia del 35-50% [6,14,15].

Uno dei problemi di questa tecnologia è la necessità di spendere moltissime risorse per avere una grande quantità di biomasse da cui partire, finendo così per avere alti costi logistici che ne limitano l'impiego. Potrebbe essere quindi necessario sviluppare impianti più piccoli ed efficienti per la gassificazione affinché questo metodo per la produzione di idrogeno risulti più conveniente.

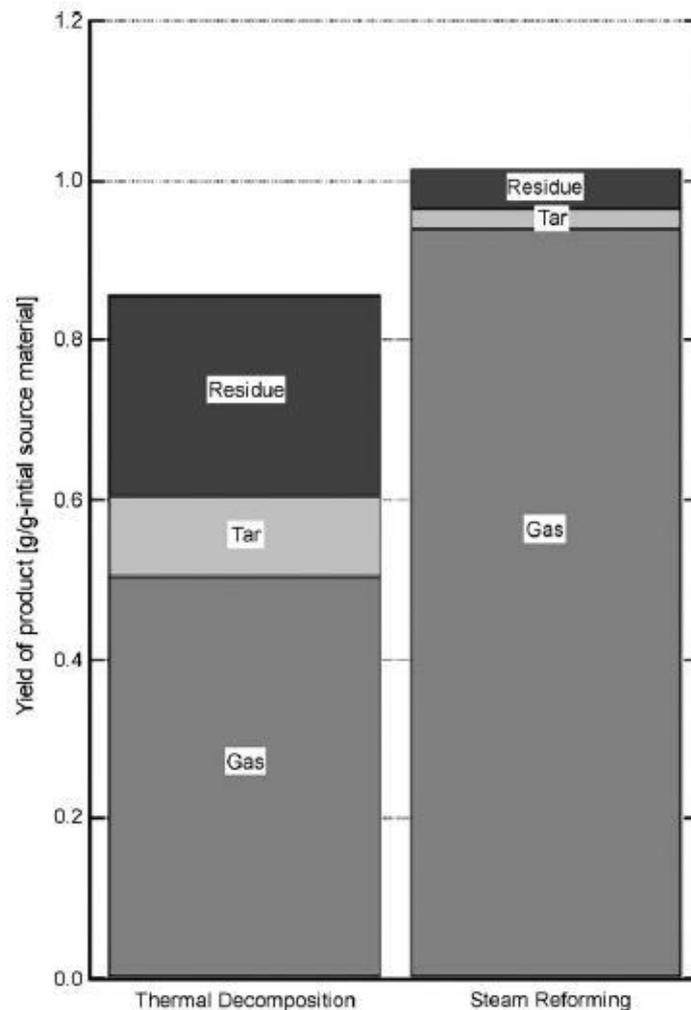


Figura 4: Confronto tra le rese di decomposizione termica e reforming con vapore surriscaldato[2]

1.2 Steam reforming (SR)

Attualmente lo steam reforming (1) rappresenta il metodo più conveniente e più frequentemente impiegato per la produzione dell'idrogeno, anche se il processo deve essere quasi sempre completato da una reazione di water gas shift (3) per convertire CO in CO₂, andando così ad aumentare la resa e a correggere il rapporto H₂/CO troppo alto che si ottiene dalla reazione principale:



La reazione di steam reforming è una reazione fortemente endotermica, favorita dunque ad alte temperature (figura 5) e bassa pressione, mentre la water gas shift è esotermica e favorita a bassa temperatura ma insensibile a cambiamenti di pressione [16].

Dalla figura si osserva che a circa 800°C la conversione del CH₄ raggiunge il limite dell'equilibrio termodinamico pari a circa il 99%. In queste condizioni operative (S/C = 1; P = 1 bar) quindi, per raggiungere l'equilibrio termodinamico è necessario che la temperatura del reattore sia di almeno 800°C. Questo implica elevati costi legati al riscaldamento esterno del sistema dato che lo steam reforming è caratterizzato da un'elevata endotermicità. Industrialmente infatti il vapore e il metano vengono mandati al fascio tubiero (figura 6), immerso in una camera con bruciatori posizionati in equicorrente rispetto alla corrente alimentata.

Dalla reazione (1) il rapporto stechiometrico richiesto tra vapore e metano è uguale a 1.0; tuttavia è stato dimostrato sperimentalmente che in queste condizioni i catalizzatori finora sviluppati tendono a favorire la formazione di carbone. Per questo motivo generalmente si preferisce mantenere un rapporto di 2.5-3.5 in eccesso di vapore per promuovere la reazione, nonostante questo sia uno svantaggio anche dal punto di vista energetico. Si nota infatti che, aumentando tale rapporto, aumenta il flusso di idrogeno e diminuisce quello di CO, tenendo conto che la massima temperatura raggiungibile per tale processo è 800 °C (figura 5) e che la conversione massima ottenibile è pari a 0,99 per mantenere la stabilità termica del catalizzatore, considerando che la reazione sia all'equilibrio all'uscita dal reattore [17].

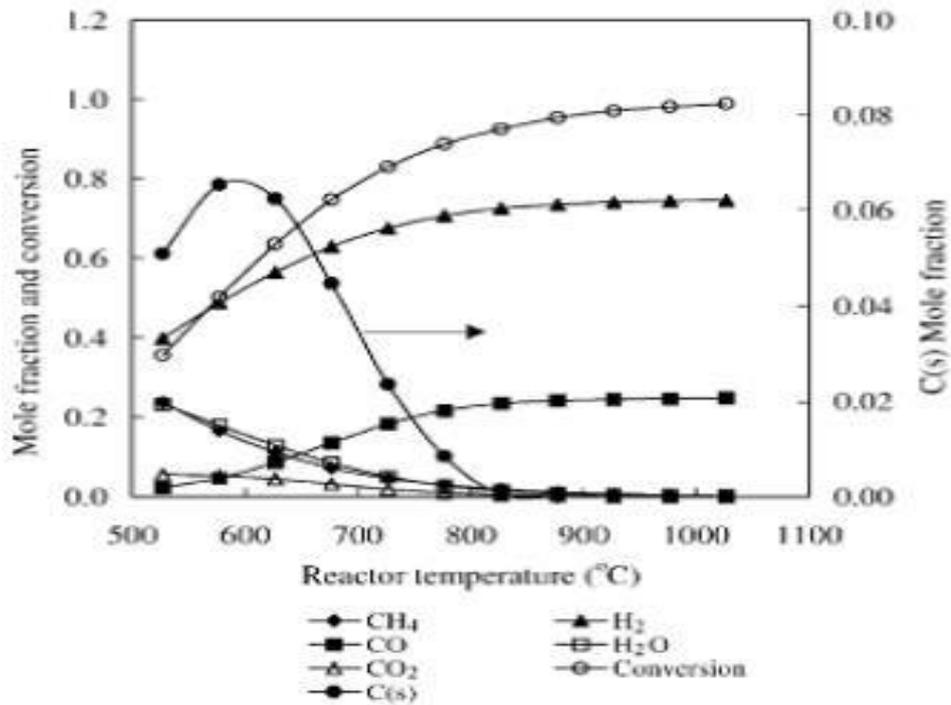


Figura 5: Effetto della T sulla composizione dei prodotti e conversione all'equilibrio in un processo di SRM a P = 1 bar e S/C= 1[17]

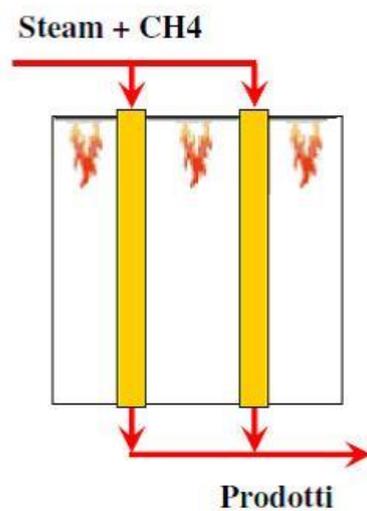


Figura 6: Schematizzazione del reattore di steam reforming [17]

L'influenza del rapporto S/C è evidenziata in figura 7, in cui sono mostrate le moli di H₂, CO e C in funzione del rapporto Vapore/C o Steam-To-Carbon (S/C).

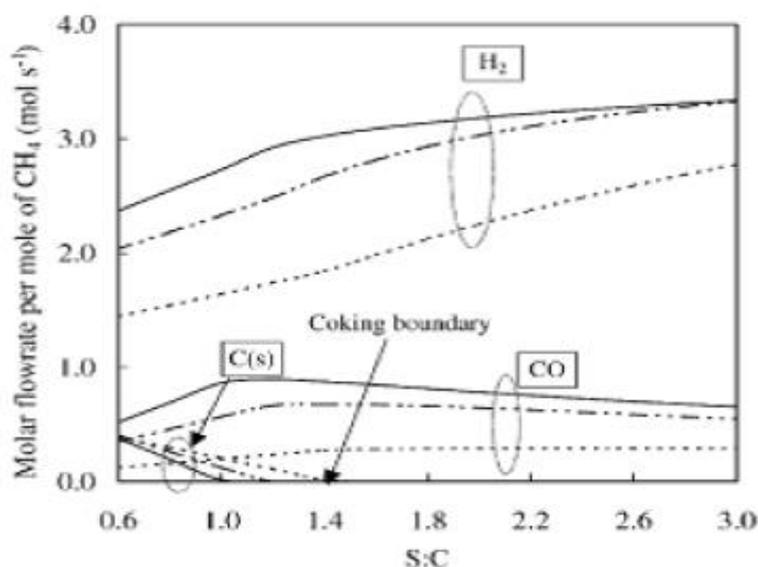


Figura 7: Effetto del rapporto S/C sulle composizioni dei prodotti all'equilibrio in un reattore SRM [17]

I catalizzatori maggiormente studiati per lo steam reforming sono catalizzatori supportati a base di Nichel, anche se i depositi carboniosi risultano inferiori utilizzando catalizzatori con metalli preziosi (Pt, Pd, Rh, Re). Riguardo invece alla scelta del supporto, numerosi studi indicano l'utilizzo di allumina o di ossido di magnesio.

Sia la conversione che la selettività di catalizzatori a base di Ni supportato su Al₂O₃ nella reazione di steam reforming aumenta all'aumentare della percentuale in peso di Ni.

1.3 Autothermal reforming (ATR)

Un'alternativa per certi versi vantaggiosa è quella dell'Autothermal reforming (ATR) che permette di organizzare un processo di Steam reforming catalitico e Ossidazione Parziale combinati (l'alimentazione è sempre la stessa: H₂O, O₂ e CH₄) con rapporti tali da far sì che il sistema si autosostenga termicamente e non si abbia la formazione di nerofumo.

In questa reazione l'energia necessaria per lo steam reforming è infatti fornita dall'ossidazione del metano, senza dimenticare che è stato sperimentalmente dimostrato

che l'aggiunta di acqua alla miscela per l'ossidazione parziale aumenta la resa in moli di idrogeno e abbassa le temperature del letto catalitico. Ciò si traduce in una maggiore compattezza del reattore e in una minore disattivazione termica del catalizzatore rispetto al processo tradizionale [18,19,20,21]. Un altro significativo vantaggio di questo processo combinato rispetto al normale SRM è dato dal fatto che è possibile fermarlo e farlo ripartire molto rapidamente, producendo nel frattempo una grande quantità di idrogeno solo grazie all'ossidazione parziale [2].

Per quanto riguarda la termodinamica del processo, anche in questo caso sono stati fatti studi [17] sulla dipendenza della conversione del metano e della temperatura adiabatica rispetto all'*air ratio* e al rapporto S/C (figura 8).

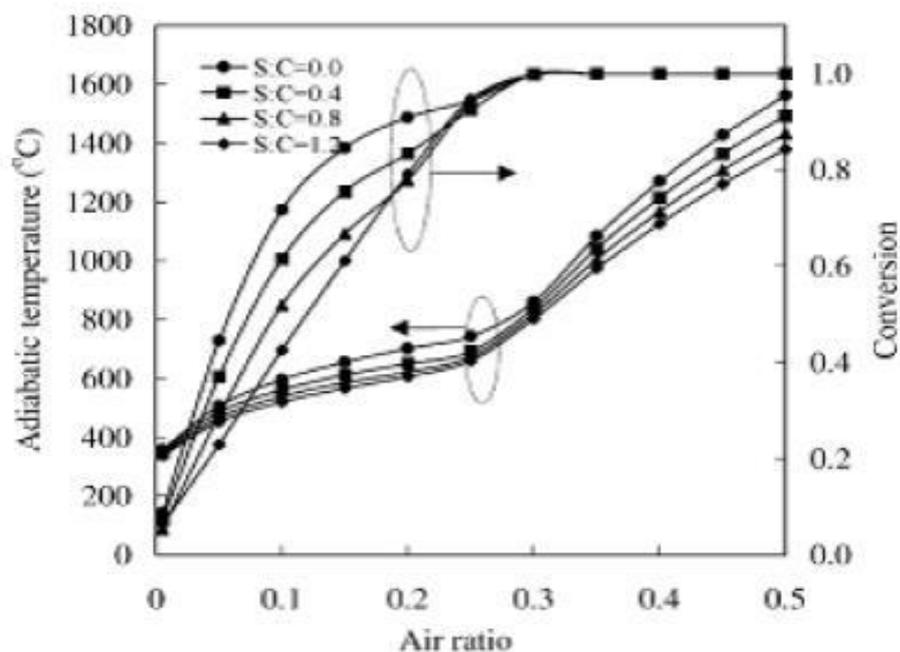


Figura 8: Effetto del rapporto aria/metano e steam/metano sulla T e sulla conversione del metano nell'ATR[17].

Come si nota, all'aumentare del rapporto S/C diminuiscono sia la conversione del metano sia la temperatura perché in questi casi avviene maggiormente lo steam reforming normale provocando un consumo di calore più elevato e causando dunque una diminuzione della temperatura che porta necessariamente ad un calo dell'*air ratio*.

Dalla figure 9 e 10 invece si osserva la correlazione tra la formazione di C e i rapporti aria/metano e steam/metano e come i flussi di idrogeno e di CO aumentano all'aumentare del rapporto S/C, mentre rispetto all'*air ratio* si ha un massimo intorno a 0,25.

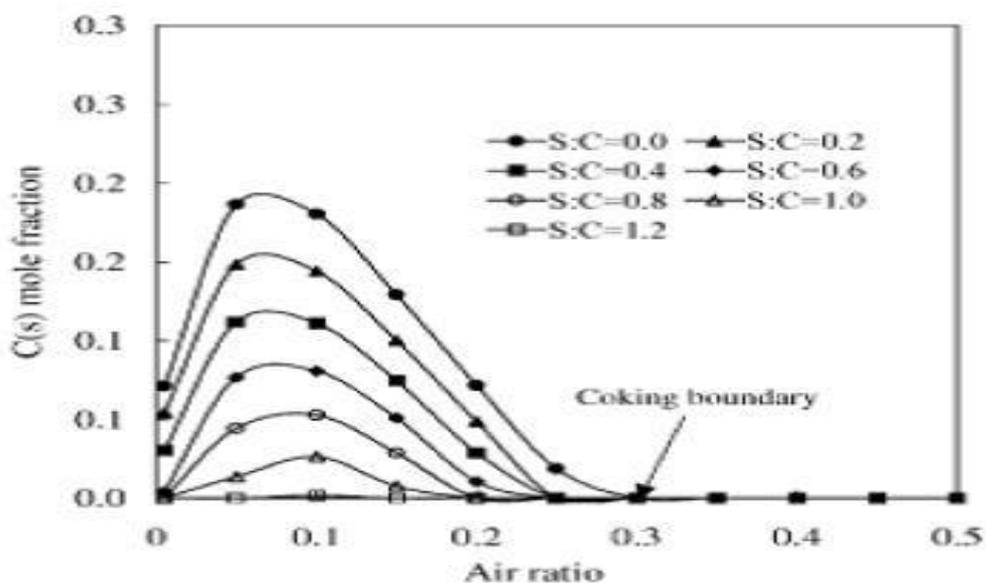


Figura 9: Effetto del rapporto aria/metano e steam/metano sulla formazione di C nell'ATR[17]

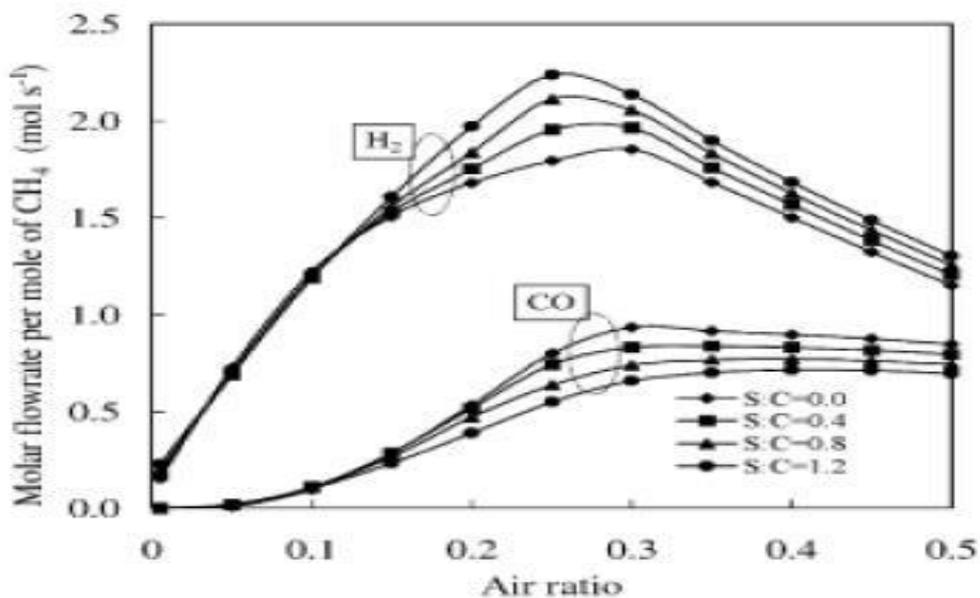


Figura 10: Effetto del rapporto aria/metano e steam/metano sulla frazione molare di H₂ e CO[17]

Mettendo a contatto in un reattore ossigeno, metano e acqua è chiaro che possono avvenire diverse reazioni ma, nonostante la complessità del sistema, dagli studi condotti sulla cinetica dell'ATR è emerso che il meccanismo è di tipo indiretto, con le reazioni di reforming consecutive alle reazioni di ossidazione totale [22,23,24].

Il reattore utilizzato viene rappresentato in figura 11 [25].

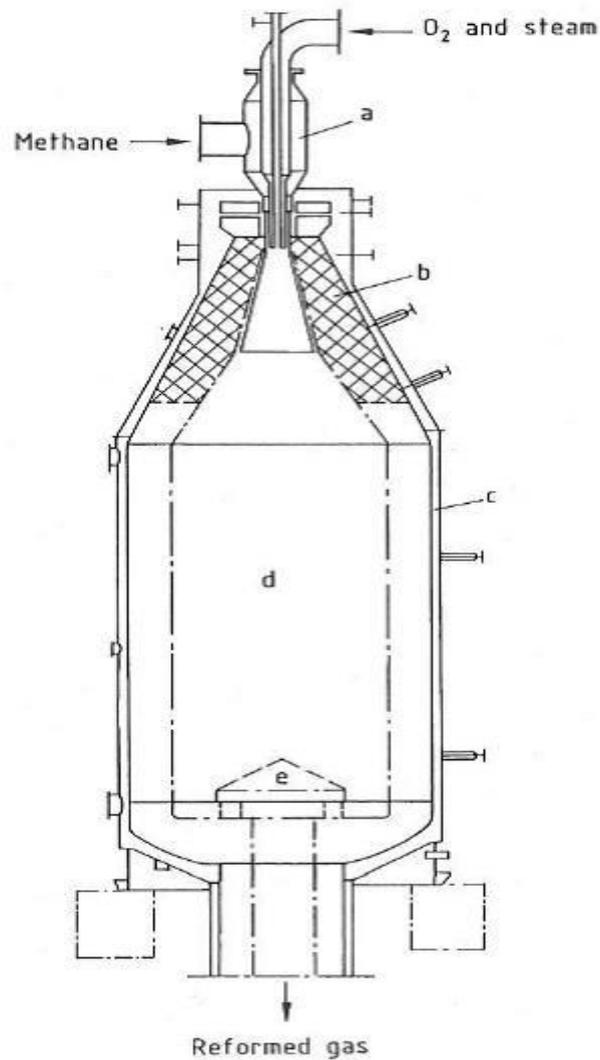
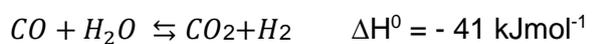
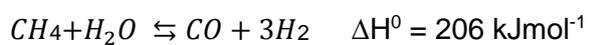
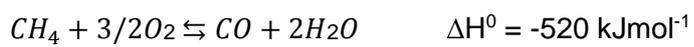


Figura 11: Rappresentazione schematica di un reattore ATR. A) Bruciatore, b) Materiale refrattario, c) Refrigerante, d) catalizzatore, e) griglia di supporto [25]

Le tre reazioni coinvolte sono le seguenti:



1.4 Ossidazione Parziale

L'ossidazione parziale di metano (2) e di altri idrocarburi (specialmente quella catalitica) è stata proposta e testata per la produzione di idrogeno per ottenere carburanti per fuel cells o per altri usi commerciali. Si può condurre il processo in assenza di catalizzatore, andando a temperature di fiamma molto alte, tra i 1300 e i 1500 °C, per essere certi di raggiungere la completa conversione e ridurre la formazione di carbone; tuttavia la presenza di un catalizzatore aiuta ad abbassare la temperatura operativa ed è perciò consigliata.

Il principale svantaggio dell'ossidazione parziale è che si è dimostrato difficile controllare la temperatura a causa della formazione di carbone e di *hot spot* dovuti alla natura esotermica della reazione [26,27,28,29,30,31].

Con essa si ottiene l'esatto rapporto tra H₂ e CO, ad esempio per la sintesi del metanolo, in una reazione caratterizzata da una leggera esotermicità, con tempi di contatto brevissimi (millisecondi) e una selettività in H₂e CO pari al 90%. Un vantaggio significativo della reazione è che grazie alla velocità della stessa è possibile utilizzare reattori di dimensioni ridotte.

Numerosi studi sono comunque stati condotti sul meccanismo dell'ossidazione parziale del metano, per il quale sono state formulate principalmente due ipotesi: meccanismo indiretto proposto da Prette et al. [32] e meccanismo diretto proposto da Schmidt et al. [33].

Prette et al. nel 1945 studiarono l'ossidazione parziale del metano su catalizzatore con nickel, effettuando una serie di prove sperimentali per determinare la composizione dei prodotti in uscita dal reattore e il profilo di temperatura all'interno del letto catalitico e confrontando poi i dati ottenuti con quelli calcolati all'equilibrio, supponendo che non avvengano altre reazioni. Da queste prove notarono che non c'era sovrapposibilità tra le composizioni dei prodotti sperimentalmente ottenute e i corrispondenti valori all'equilibrio; inoltre appena la corrente gassosa veniva immessa nel reattore si assisteva ad un brusco innalzamento della temperatura, non attribuibile all'esotermicità della reazione, seguito da una diminuzione di temperatura (prima repentina e poi graduale) dovuta a diverse reazioni endotermiche all'interno del sistema. Questi risultati sono corretti più per un meccanismo di reazione indiretto, in cui i prodotti primari sono CO₂ e H₂O, ottenuti attraverso combustione totale di una parte del metano con ossigeno, e i prodotti secondari H₂ e CO ottenuti via reforming del metano non convertito con la CO₂ e l'acqua precedentemente prodotte.

Schmidt invece studiò nel 1993 la diretta ossidazione del metano a CO e H₂ ad alte temperature su monoliti di allumina ricoperti da platino e rodio, confrontando poi i risultati sperimentali con quelli ottenuti da un modello con i 10 step elementari riportati in figura 12:

Adsorbimento/ Desorbimento	Reazioni sul Catalizzatore
$m/2 \text{ H}_{2g} = m\text{H}$	$\text{H} + \text{O} = \text{OH}$
$n/2 \text{ O}_{2g} = n\text{O}$	$\text{H} + \text{OH} = \text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_2\text{O}_g = \text{H}_2\text{O}$	$2\text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$
$\text{CO}_g = \text{CO}$	$\text{C} + \text{O} = \text{CO}$
$\text{CO}_2g = \text{CO} + \text{O}$	
$\text{CH}_4g \rightarrow \text{C} + 4\text{H}$	

Figura 12: Step elementari nella diretta ossidazione del metano a syngas[17]

Egli propose l'ossidazione parziale diretta del metano a CO e H₂ via pirolisi e successiva ossidazione del carbonio a CO. Fu fin da subito evidente l'importanza del metallo scelto per il catalizzatore, in quanto furono sperimentati sia rodio che platino, ma anche la scelta del supporto e delle condizioni operative utilizzate.

Più recentemente Wenget al. studiarono il meccanismo della reazione su due catalizzatori con lo stesso supporto, ma con metallo caratterizzante diverso: Rh/SiO₂ e Ru/SiO₂[34]. I risultati mostrarono che sul catalizzatore con rutenio il meccanismo riscontrato era quello indiretto proposto da Prette, mentre per quello con il rodio quello diretto introdotto da Schmidt. Questi riscontri furono giustificati sulla base della diversa forza che caratterizza il legame M---O. Il forte legame Ru---O infatti inibisce la riduzione del metallo durante il processo di ossidazione parziale favorendo dunque la combustione totale.

Il legame Rh---O al contrario risulta essere molto più debole ed agevola così la riduzione del metallo, promuovendo la dissociazione del metano e la successiva formazione dei prodotti di ossidazione parziale.

Testando invece la reazione su due catalizzatori con supporti diversi ma con lo stesso metallo (Rh/Al₂O₃ e Rh/SiO₂), gli autori di tale articolo notarono che il supporto di allumina favoriva un meccanismo indiretto mentre quello di silice un meccanismo diretto.

Questo fu giustificato parlando della diversa interazione esistente tra metallo e supporto: una forte interazione infatti ostacola la riduzione del metallo e favorisce la combustione totale.

Veser et al. invece, dopo aver studiato il processo, ipotizzarono che il meccanismo della reazione sia sempre diretto, indipendentemente dal tipo di catalizzatore utilizzato [35]. Secondo quanto scritto nel loro articolo, le grosse quantità di CO_2 e H_2O non sono dovute al meccanismo indiretto della reazione ma ai diversi valori dei coefficienti di adsorbimento dell'ossigeno e del metano. Essendo più grande il coefficiente di adsorbimento del CH_4 all'inizio la superficie catalitica sarà ricoperta preferenzialmente di ossigeno, favorendo la reazione di ossidazione totale. Durante questa fase si consuma più ossigeno che metano e ciò comporta quindi una diminuzione del rapporto CH_4/O_2 in fase gas. Quando la pressione parziale dell'ossigeno è diminuita talmente tanto da compensare i diversi valori dei coefficienti di adsorbimento, sulla superficie catalitica si creeranno condizioni di combustione ricca di fuel favorendo così l'ossidazione parziale.

Ulteriori studi infine furono condotti da De Groote e Froment su catalizzatori al Ni [36]. Essi sostenevano che il meccanismo della reazione fosse indiretto su alcuni catalizzatori, pertanto combinarono nel loro modello le cinetiche dell'ossidazione totale del metano con quelle dello steam reforming. Il carattere consecutivo delle reazioni di reforming rispetto a quelle di combustione totale determina la presenza di un picco nel profilo di temperatura, il quale provoca la disattivazione del catalizzatore; picco che è tanto più accentuato all'interno del letto catalitico quanto più bassa è la sovrapposizione tra la zona ossidativa e quella di reforming.

Per quanto riguarda la cinetica della reazione, gli studi condotti finora hanno mostrato che è possibile attuare il processo solo su certi tipi di catalizzatori che garantiscano, come visto prima, bassi tempi di contatto e solo se le temperature di preriscaldamento dei reagenti sono sufficientemente elevate.

In generale quindi il meccanismo della reazione è di tipo indiretto e la maggiore o minore separazione tra la zona di combustione e quella di reforming dipende dal tipo di catalizzatore utilizzato. Ciò si traduce nella formazione di picchi di temperatura all'interno del letto catalitico, che rallentano lo sviluppo dell'ossidazione parziale ottenuta in ambito industriale a partire da metano e ossigeno.

L'uso di aria come comburente per le reazioni di ossidazione nella CPO modifica la fattibilità del processo, rendendo possibile la sua realizzazione nell'ambito della produzione di idrogeno decentralizzata [36].

Uno studio sulla fattibilità di tale processo, sulla base della valutazione della stabilità termica del sistema catalitico grazie ai profili di temperatura presi all'interno del letto catalitico in condizioni operative vicine a quelle utilizzate nei reattori di produzione, è stato condotto da Basile et al. nel 2001 [37].

La misura di questi profili, condotta mediante l'uso di termocamera IR, ha rilevato la presenza di hot spots all'interno del letto catalitico che dipendono dal carattere consecutivo delle reazioni di reforming rispetto a quelle di ossidazione totale.

Nonostante fino ad adesso lo steam reforming sia il processo principale per la conversione del metano, probabilmente in futuro l'ossidazione parziale potrebbe prendere più piede, dato che possiede alcuni importanti vantaggi [16]:

- L'ossidazione parziale è leggermente esotermica e non altamente endotermica come lo steam reforming ed è quindi più economica dal punto di vista del riscaldamento.
- Può essere combinata con reazioni endotermiche come appunto lo Steam reforming o il Dry reforming con CO₂ per avere una maggiore efficienza energetica di processo.
- Nell'ossidazione parziale il rapporto stechiometrico H₂/CO è circa uguale a 2 e questo valore è ideale per diversi processi industriali rilevanti.
- I prodotti gassosi ottenuti dall'ossidazione parziale del metano possono contenere pochissima CO₂, che spesso deve essere rimossa prima di utilizzare il gas di sintesi.
- Le tecnologie usate per l'ossidazione parziale evitano la necessità di grandi quantità di costoso vapore riscaldato, al contrario dello steam reforming.

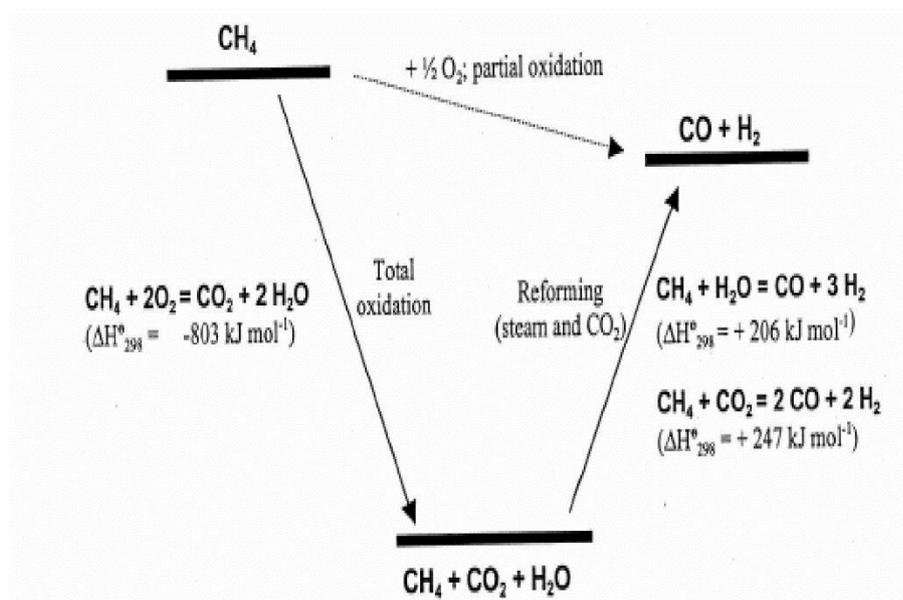


Figura 13: Rappresentazione termodinamica dell'ossidazione parziale del metano[16]

Dal punto di vista impiantistico, l'ossidazione parziale non catalitica non usa vapore come alimentazione e dato che ci si mantiene in condizioni riducenti non si producono né ossidi di azoto né di zolfo, anche se l'alimentazione può contenere qualche composto di S e dare quindi H_2S e SO_2 come sottoprodotti da rimuovere.

Un grande svantaggio di questo processo senza catalizzatore è che servono grandi quantità di ossigeno continuamente disponibili ed è quindi richiesto un impianto adatto, schematizzato in figura 14.

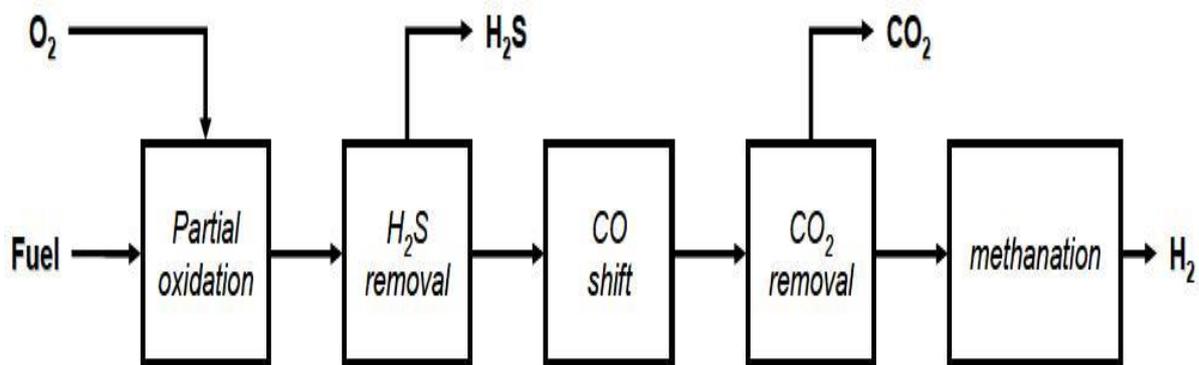


Figura 14: Diagramma a blocchi di un processo di ossidazione parziale non catalitica[16]

Il metano reagisce con l'ossigeno della fiamma e, dopo la desolforizzazione, si usa solitamente una reazione di Water Gas Shift (WGS) per convertire tutto il CO.

Da notare che in questo processo è necessario nella WGS usare alte temperature e servono unità operative per la purificazione del gas (principalmente per rimuovere acido solfidrico) mentre l'anidride carbonica può essere rimossa anche via adsorbimento e ulteriori tracce di CO possono essere tolte con una metanazione successiva.

In figura 15 [16] viene raffigurato un tipico impianto per POX nel quale il vapore deve essere anche generato e il gas di sintesi prodotto deve essere purificato.

Un'importante caratteristica dell'ossidazione parziale rispetto allo SRM è il fatto di essere un processo più performante quando si ha una carenza di materiali da alimentare, anche se ha una peggiore efficienza termica (70% circa) rispetto a quella dello steam Reforming (81%).

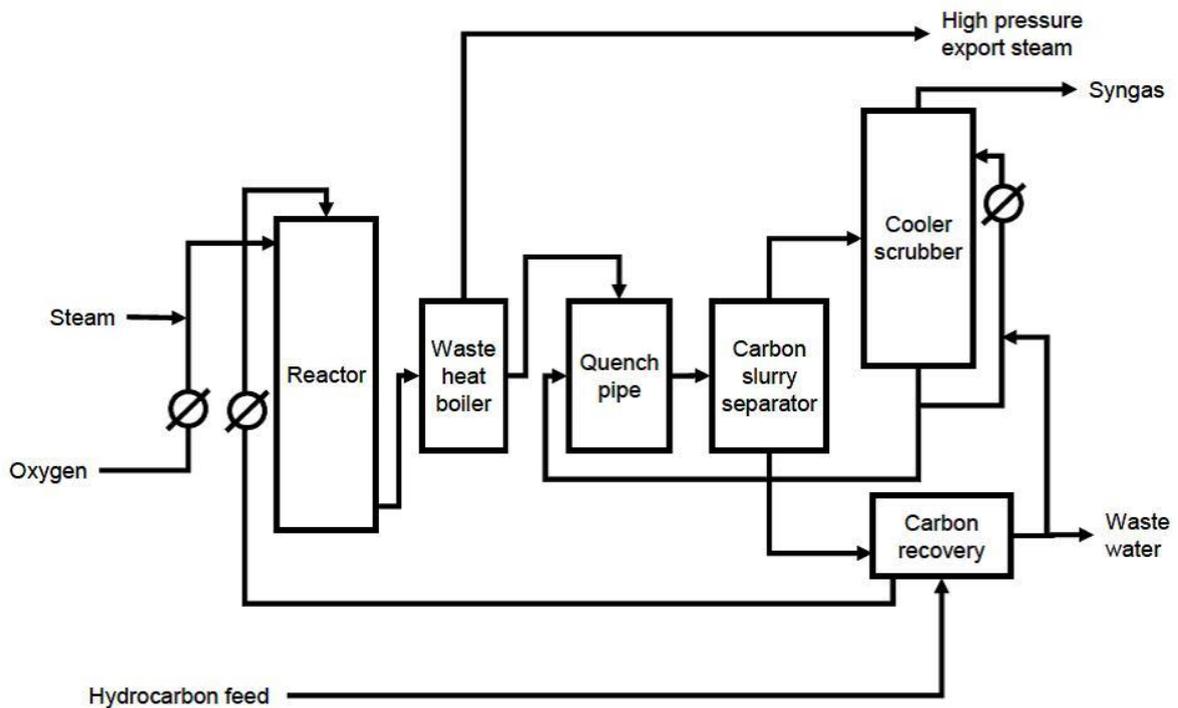


Figura 15: Diagramma a flusso di un processo di ossidazione parziale del metano[16]

1.5 Oxy-steam reforming

Come descritto finora, lo steam reforming e l'ossidazione parziale del metano sono due metodi con vantaggi e svantaggi di cui tenere conto nell'applicazione industriale.

Il primo infatti è più conveniente se l'obiettivo è produrre idrogeno puro perché fornisce 3 moli di idrogeno per mole di metano, ma è molto dispendioso a livello energetico.

La CPO invece produce gas di sintesi col giusto rapporto per importanti utilizzi commerciali, ma a livello industriale è più difficile da attuare a causa del pericolo di esplosione e la formazione di carbone sul catalizzatore [2].

Per cercare di ovviare ai difetti dell'uno e dell'altro processo un interessante approccio, che è stato seguito durante questo lavoro, può essere quello di accoppiare le due reazioni (SR e CPO) conducendole in un unico processo di oxy steam reforming. In questo processo infatti è possibile abbassare notevolmente la temperatura e lavorare a circa 200-250 °C in meno rispetto alla temperatura dello SRM tradizionale, grazie alla leggera esotermicità della CPO che può favorire lo steam reforming.

L'oxy steam reforming utilizza come catalizzatori gli stessi dei processi singoli, quindi con gli stessi metalli precedentemente citati come ad esempio nickel, rodio o rutenio e con gli stessi problemi di disattivazione, formazione di carbone, sintering e avvelenamento.

Al fine di evitare alcuni di questi problemi è molto importante il ruolo del supporto catalitico, che permette di proteggere i siti attivi del metallo da agenti disattivanti e inoltre conferisce al catalizzatore una maggiore area superficiale aumentando dunque la sua attività e la sua resistenza alla disattivazione. Va da sé quindi che sia cruciale la scelta del supporto da usare cercando anche di mettere a punto un metodo di sintesi preciso dello stesso, programmando con precisione anche i trattamenti termici successivi di calcinazione da fare una volta inserito il metallo sulla superficie.

1.6 Microemulsioni

Le microemulsioni sono sospensioni colloidali termodinamicamente stabili di olio in acqua o di acqua in olio (quelle inverse) con un tensioattivo e a volte un co-tensioattivo.

Il ruolo del tensioattivo è essenziale perché esso forma un film all'interfaccia tra olio e acqua con determinate caratteristiche di rigidità o curvatura, che permette la stabilizzazione delle strutture (micelle) che si formano nella sospensione.

Le micelle possono essere sfruttate come una sorta di microreattori all'interno dei quali può avvenire una reazione, come ad esempio la precipitazione di un solido. In questo modo è possibile controllare efficacemente la dimensione delle nanoparticelle metalliche dato che la precipitazione avviene in uno spazio confinato.

A partire dai primi studi sulla preparazione di particelle metalliche via microemulsione per catalizzatori, condotti da Boutonnet et al. [38], attorno a questo campo c'è sempre più interesse e sono state scritte numerose pubblicazioni a riguardo durante gli ultimi anni, come ad esempio il lavoro pubblicato da Eriksson et al. [39] e molti altri.

Grazie alla microemulsione è possibile ottenere catalizzatori metallici di moltissimi tipi diversi, tra cui quelli basati su metalli di transizione (Pt, Pd, Co, Cu, Ni), gli ossidi metallici (CeO₂, TiO₂ ad esempio), gli ossidi di metalli misti ed infine quelli con un metallo rivestito da un ossido metallico (Pt-TiO₂). L'uso di questi materiali nell'ambito della catalisi eterogenea fu studiato già negli anni '80, mentre a partire dagli anni '90 ne è stato sperimentato l'utilizzo nel campo delle fuel cells in cui servono sempre di più catalizzatori meno costosi ma efficienti, in particolare per le celle a combustibile PEMFC, cioè quelle che contengono una

membrana polimerica. Le principali applicazioni riportate in letteratura sono relative ai seguenti processi catalitici:

- Combustione catalitica del metano
- Sintesi Fischer-Tropsch per la produzione di carburanti come il diesel
- Ossidazione parziale del metanolo per la produzione di idrogeno
- Idrogenazione selettiva di aldeidi insature
- Ossidazione catalitica dell'ammoniaca
- Ossidazione parziale del metano (campo che ci interessa da vicino)
- Ossidazione del CO
- Riduzione di NO
- Fotocatalisi per la decomposizione di composti organici tossici
- Fuel cells

1.6.1 Preparazione di catalizzatori via microemulsione inversa

Sono tre i fattori che caratterizzano una microemulsione: la trasparenza, le dimensioni delle particelle e la stabilità termodinamica.

Dal canto suo invece una microemulsione può essere di tre tipi: acqua in olio (inversa), olio in acqua e bicontinua.

Per quanto riguarda la sintesi di nanoparticelle inorganiche, normalmente si sceglie di fare una microemulsione acqua in olio che è in grado di formare piccolissimi aggregati a livello microscopico detti micelle. Il nucleo di questi aggregati è circondato dalle molecole del tensioattivo, che hanno la parte polare rivolta verso la fase acquosa e la loro parte apolare invece rivolta verso la fase organica: nel nucleo delle micelle è quindi possibile solubilizzare elettroliti, come ad esempio sali metallici, i quali grazie ad un appropriato agente riducente o precipitante possono essere trasformati in precipitati inorganici.

Questi agenti possono essere direttamente aggiunti alla microemulsione contenente i precursori del metallo, oppure possono essere prima sciolti in un'altra microemulsione simile all'altra come illustrato sotto in figura 16 [40].

Come si nota dalla figura vengono preparate due soluzioni che vengono poi mescolate insieme: una contenente la fase acquosa sciolta in olio con i precursori del metallo (che può essere platino, rodio o altri) e l'altra invece con una fase acquosa in olio del tutto simile ma contenente gli agenti precipitanti come NaBH_4 o NH_4OH [41].

Una volta mescolate le due soluzioni le micelle collidono e all'interfaccia tra una micella contenente i cationi e una contenente gli anioni si verifica un brusco innalzamento del pH con conseguente precipitazione degli idrossidi dei precursori metallici.

Questo metodo di microemulsione inversa è generalmente il preferito per preparare catalizzatori di questo tipo perché permette di avere una distribuzione più omogenea dell'agente precipitante che sarà in grado di reagire rapidamente dando poi inizio alla reazione di nucleazione. Questi nuclei poi cresceranno rapidamente per raggiungere la dimensione finale.

Altri due importantissimi parametri che influenzano le dimensioni finali delle particelle sono il rapporto molare acqua/tensioattivo (R_w) e la concentrazione dei sali metallici nella fase acquosa. Questi parametri contribuiscono a determinare il numero di nuclei formati insieme agli agenti aggiunti [40].

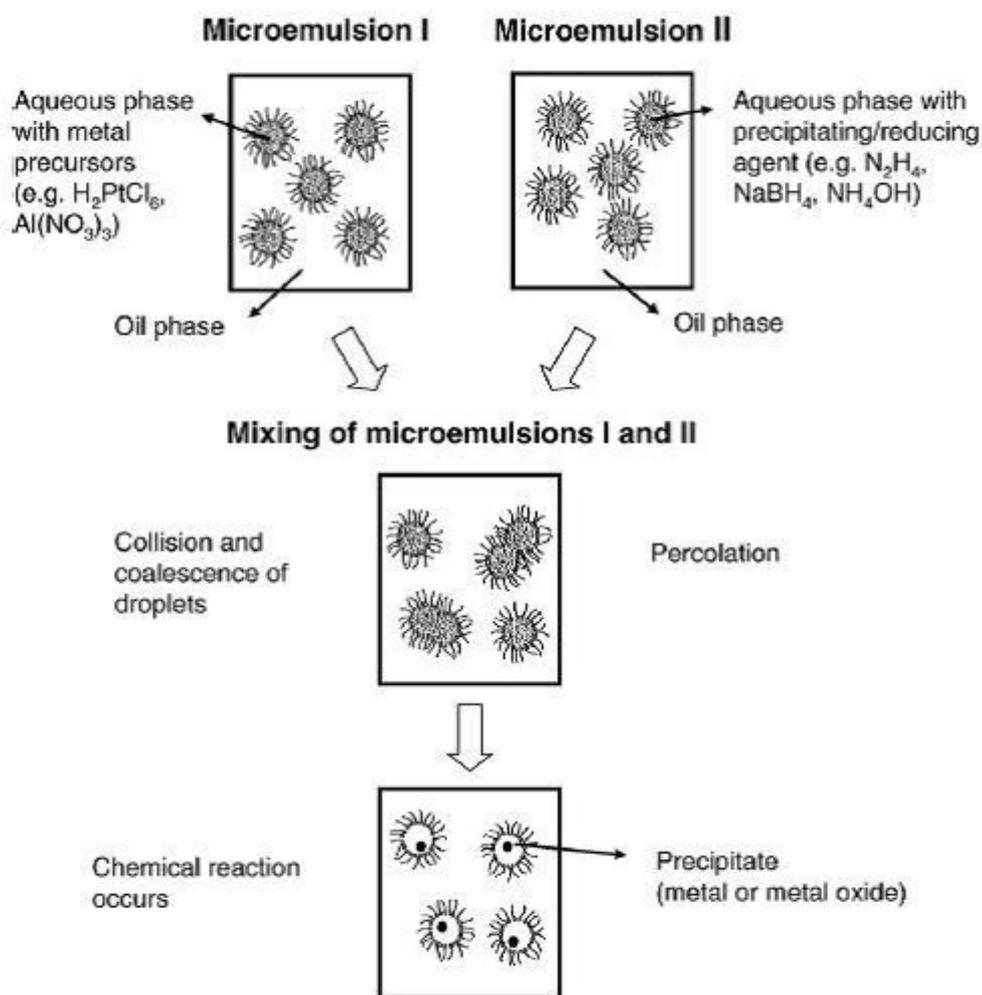


Figura 16: Formazione di particelle metalliche con microemulsione inversa (W/O)[40]

1.6.2 IWI: Incipient Wetness Impregnation

Un metodo molto comune per la preparazione di catalizzatori supportati di questo tipo è la Incipient Wetness Impregnation (IWI). Essa consiste nell'impregnazione della polvere del supporto con una soluzione acquosa dei precursori del metallo in modo da riempire i pori.

Quest'operazione è generalmente lenta in quanto, per fare in modo che il metallo sia omogeneamente distribuito, è importante procedere goccia a goccia nell'impregnazione e soprattutto fermarsi e mettere brevemente in essiccatore una volta raggiunto il punto di fango (cioè il massimo volume di liquido che i pori possono trattenere), cosa che si nota visivamente osservando la polvere stessa.

Una volta finita la soluzione del metallo il supporto viene poi essiccato, calcinato e ridotto (solitamente con idrogeno) in modo tale da portare le particelle metalliche allo stato di ossidazione zero attivando così il catalizzatore.

Quando la microemulsione viene utilizzata per preparare catalizzatori metallici supportati, la formazione delle particelle metalliche si svolge a temperatura ambiente dopo aver aggiunto l'agente riducente, dopo di che esse vengono come detto depositate sul supporto.

In figura 17 vengono illustrati i due metodi di preparazione.

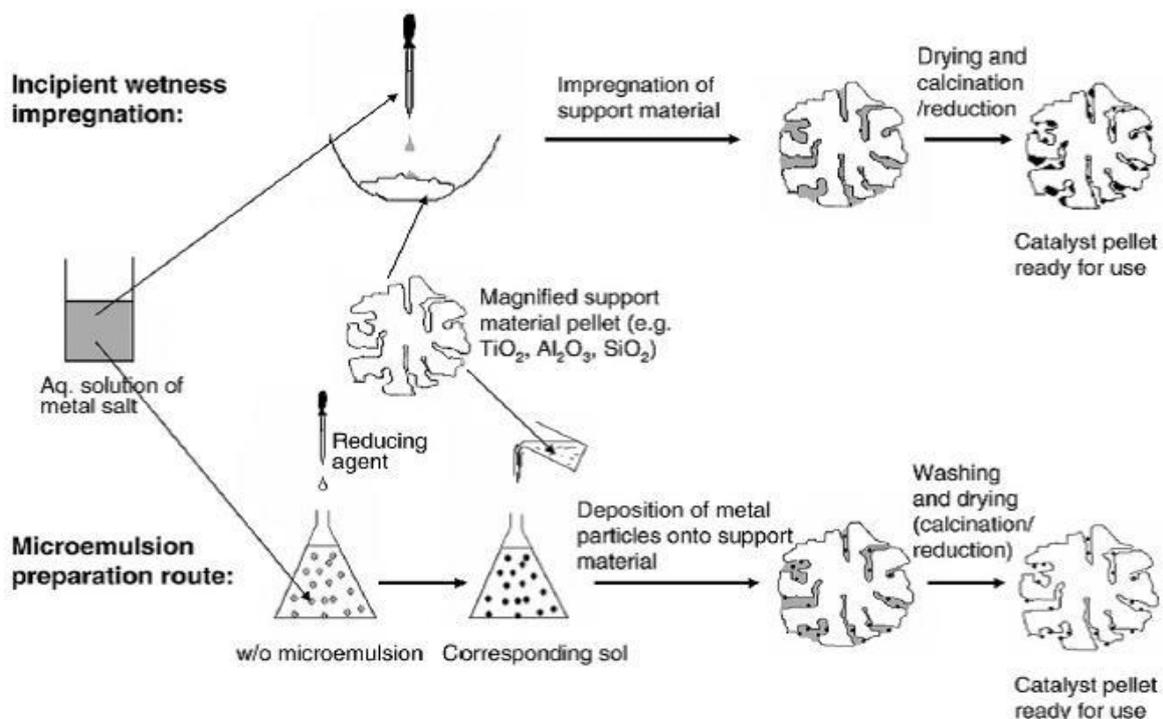


Figura 17: Rappresentazione schematica dei due metodi di preparazione di cat. metallici supportati[40]

Anche dalla figura si nota chiaramente che nel caso della tecnica di impregnazione la struttura del supporto (in particolar modo il diametro dei pori) influenzerà le dimensioni delle particelle metalliche formate con una distribuzione più ampia di dimensioni, mentre nel secondo caso, cioè quello della microemulsione, la dimensione delle particelle dipenderà unicamente dalla natura delle stesse microemulsioni e quindi la distribuzione delle dimensioni sarà molto più ristretta.

Chiaramente dal tipo di applicazione del catalizzatore preparato dipenderanno anche i trattamenti successivi, come lavaggio, calcinazione, riduzione.

Se il catalizzatore deve essere usato a temperature più alte, ad esempio per una reazione di idrogenazione in fase liquida (30-80 °C), solitamente si procede ad una completa eliminazione del tensioattivo effettuando un lavaggio e una calcinazione, in modo da evitare che esso copra i siti attivi o che si formino prodotti da decomposizione.

Anche nel caso però dei processi in fase liquida a bassa temperatura, il tensioattivo può comunque ostacolare le molecole di reagente ed impedire loro di raggiungere i siti attivi del catalizzatore e deve per questo essere rimosso.

Nonostante questo in alcune reazioni si è notato sperimentalmente che il tensioattivo aggregato alle particelle metalliche migliora la selettività verso i prodotti desiderati [38].

Da notare che molti metalli, se a contatto con aria dopo la preparazione del catalizzatore, si ossidano facilmente, soprattutto se la stessa calcinazione è condotta in presenza di aria.

Se questo dovesse succedere sarebbe necessaria una successiva riduzione in H₂ prima del processo catalitico, in modo tale da avere il catalizzatore nella sua forma più attiva.

Nel caso invece della preparazione di ossidi metallici in bulk via microemulsione è preferito il metodo di precipitazione, tenendo presente che poi il precipitato deve essere trattato con lavaggi extra con acqua in modo tale da rimuovere tutte le tracce di tensioattivo e poi deve essere essiccato e calcinato.

2. Materiali e metodi

2.1 Preparazione dei catalizzatori

Durante questo lavoro di tesi sono stati utilizzati catalizzatori caratterizzati dallo stesso supporto catalitico, ossido misto di Cerio e Zirconio, in particolare nella sua forma cristallina $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$.

I vari catalizzatori però si differenziano in tre parametri:

- 1- Natura del metallo attivo (Rh o Ru)
- 2- Metodo di inserimento del metallo attivo nel supporto (IWI o bulk)
- 3- Metodo di sintesi del supporto stesso (microemulsione o co-precipitazione)

La scelta del metallo attivo è ricaduta su rodio e rutenio perché sono molto attivi per queste reazioni e meno soggetti alla disattivazione rispetto al nickel che è il metallo maggiormente utilizzato industrialmente per processi di reforming.

Nonostante siano più resistenti alla disattivazione però va comunque ricordato che industrialmente il loro uso è molto limitato a causa del loro alto costo e della loro scarsa reperibilità.

Come supporto per questi catalizzatori si utilizzano ossidi misti di Cerio e Zirconio perché sono in grado di garantire le condizioni ottimali per mitigare la formazione di carbone sulla superficie del catalizzatore ossidandolo a CO e CO₂ grazie ad una maggiore mobilità dell'ossigeno stesso. Più nello specifico il Cerio viene scelto perché (come si nota ad esempio con il solo CeO₂) garantisce un'ottima capacità di stoccaggio e rilascio dell'ossigeno, mentre lo zirconio conferisce all'ossido misto una struttura più difettiva che aumenta la capacità redox del supporto e una maggiore stabilità termica anche ad alta temperatura visto che è un metallo che non si riduce nemmeno a 750°C.

Per ottenere il supporto sono state condotte due procedure, la microemulsione inversa e la coprecipitazione.

2.2 Sintesi del supporto

2.2.1 Microemulsione inversa

Una microemulsione inversa è caratterizzata da una fase organica e da una acquosa. Nel nostro caso si dovranno preparare due microemulsioni: una in cui la fase acquosa contiene in rapporto molare uno a uno i cationi dei due metalli che costituiscono l'ossido misto e una dove è contenuto l'agente precipitante. Nelle due emulsioni le fasi organiche sono uguali e costituite da n-eptano (solvente), Triton X-100 (tensioattivo) e esanolo (co-tensioattivo), mentre per quanto riguarda la soluzione dei cationi abbiamo stabilizzato nella fase acquosa due precursori dei metalli, $ZrO(NO_3)_2$ e $Ce(NO_3)_3$.

Come agente precipitante infine abbiamo scelto la base forte $(CH_3)_4NOH$ che ci ha permesso di tenere alto il Ph per essere sicuri di precipitare gli idrossidi dei metalli.

Quindi le due microemulsioni ottenute sono state miscelate tra di loro sotto agitazione per permettere a questi idrossidi, contenuti all'interno delle micelle formati, di precipitare andando poi a filtrarli e a effettuare lavaggi con metanolo.

Completata la filtrazione abbiamo poi messo il filtrato ad essiccare una notte a 110 °C e l'abbiamo calcinato a tre diverse temperature (500, 700 e 900°C), dando al calcinatore come input una programmata di temperatura di 2°C/min, mantenendo la temperatura massima per 5 ore per stabilizzare la fase ottenuta e lasciando dopo il campione in raffreddamento fino alla mattina successiva.

2.2.2 Coprecipitazione

Questo metodo consiste nella precipitazione simultanea di idrossidi metallici ad un pH e ad una temperatura controllati (nel nostro caso a temperatura ambiente). I reagenti sono gli stessi descritti nel precedente paragrafo (2.2.1) mentre gli step da seguire sono:

- 1- Preparazione di una soluzione acquosa (0,5 M) dei precursori dei cationi dei due metalli (rapporto molare Ce/Zr=1)
- 2- Preparazione della soluzione acquosa degli anioni con NH_3 (1,5M)
- 3- Il pH della soluzione dev'essere aggiustato a 9,5 con acido nitrico sotto vigorosa agitazione magnetica

4- La soluzione dei cationi viene lentamente mescolata nella soluzione degli anioni tenendo sempre il pH a 9,5 aggiungendo allo stesso tempo goccia a goccia una soluzione di ammoniaca concentrata mantenendo il sistema in agitazione. Una volta finito di aggiungere la soluzione con i cationi metallici la dispersione ottenuta viene lasciata in agitazione e allo stesso pH per un'ora a temperatura ambiente

5- Il solido viene separato dalle acque madri grazie ad una filtrazione con una pompa da vuoto, lavato abbondantemente con acqua distillata ed essiccato a 110°C per una notte. La mattina successiva il campione viene macinato per ottenere una polvere fine

2.3 Caratterizzazione delle microemulsioni

Come descritto nell'introduzione le tre caratteristiche principali di una microemulsione sono la trasparenza, la stabilità termodinamica e le dimensioni delle micelle (tra i 6 e gli 80nm in genere) e, una volta stabilizzate, devono presentarsi come soluzioni trasparenti e monofasiche.

Per determinare la grandezza delle micelle abbiamo usato una tecnica analitica chiamata dynamic light scattering (DLS).

2.3.1 Dynamic Light Scattering (DLS)

Il Dynamic Light Scattering è una tecnica analitica che si basa sulla diffrazione della luce: il campione viene colpito da un raggio laser monocromatico (con una λ pari a 633 nm) il quale diffonde la luce e le fluttuazioni vengono poi rilevate da un detector ad un noto angolo di scattering θ (173°).

L'analisi permette di avere una distribuzione delle dimensioni relative al raggio idrodinamico delle micelle in base ai moti Browniani che le caratterizzano nelle microemulsioni.

Lo strumento poi è in grado di rielaborare i dati di intensità e in base ad alcuni parametri può fornire i valori relativi alla grandezza delle micelle.

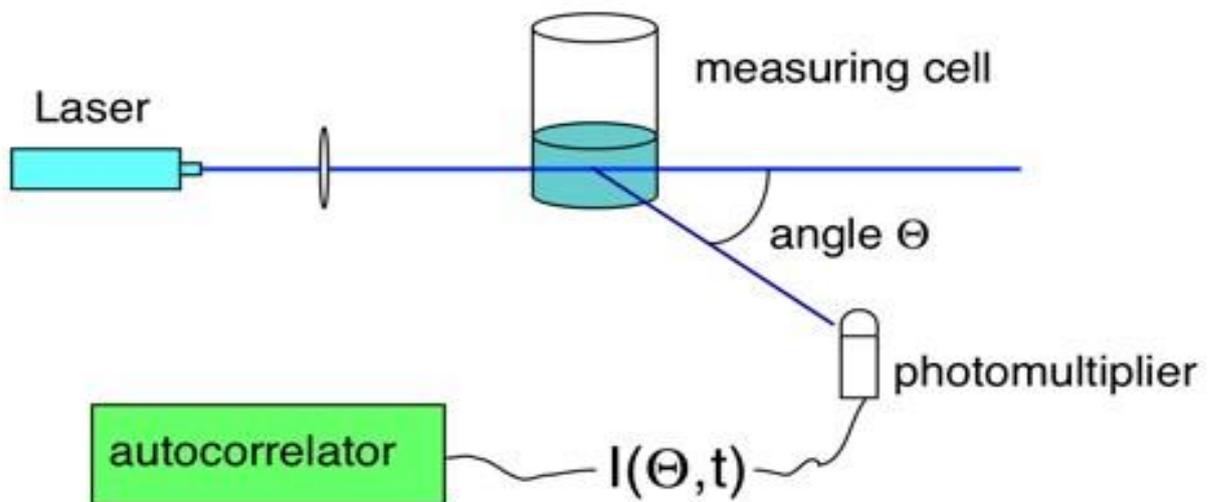


Figura 18: Schema di funzionamento di uno strumento per analisi DLS[42].

Nella figura 18[42] viene mostrato il funzionamento di uno strumento per analisi DLS con una sorgente laser a sinistra che, passando per una lente, colpisce con una radiazione il campione contenuto in una cella di misura.

All'angolo di scattering θ è posto quindi il detector di fotoni collegato ad un correlatore.

2.4 Caratterizzazione del catalizzatore

In questo paragrafo saranno prese in esame le principali tecniche di caratterizzazione dei catalizzatori che abbiamo usato durante il lavoro.

2.4.1 X-Ray Diffraction (XRD)

Le analisi sono state condotte usando un diffrattometro a raggi X (rappresentato in figura 19 [43]) investigando un intervallo di 2θ da 20 a 80 con una velocità di scansione pari a 0,05 $^{\circ}2\theta/s$.

Se un campione, ridotto in polvere, viene colpito da un raggio X con una lunghezza d'onda ben precisa (0,15 nm) si hanno interferenze perché la struttura cristallina porta alla diffrazione del raggio a diversi angoli. Tra di esse solo le interferenze costruttive provocano un segnale al detector, che sarà correlato ad un preciso angolo di diffrazione. La struttura cristallina del solido poi si può ricavare dalla legge di Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta$$

dove:

n = ordine di diffrazione

λ = lunghezza d'onda

θ = angolo di diffrazione

d = distanza reticolare di due piani adiacenti

Dall'equazione è possibile calcolare la distanza d (specifica e unica per ogni struttura cristallina) sapendo infatti le altre tre grandezze.

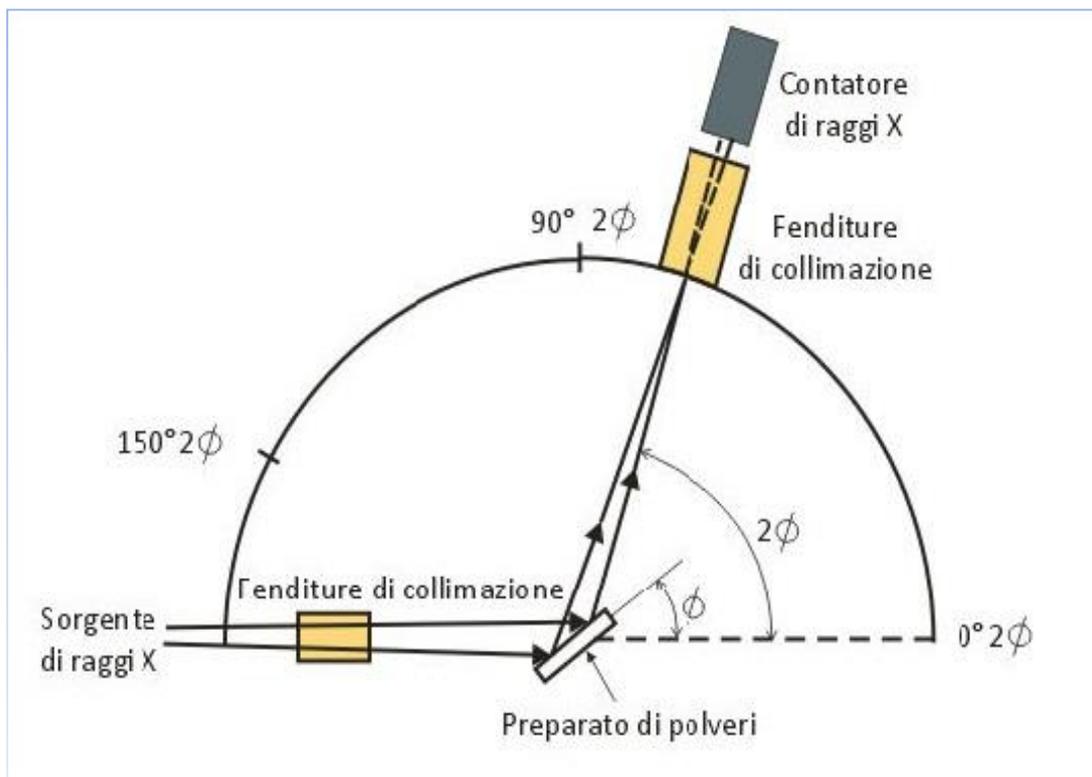


Figura 19: schema di diffrattometro a raggi X per analisi di campioni in polvere[43]

2.4.2 Misure di area superficiale e porosità

Per determinare l'area superficiale e la porosità del catalizzatore abbiamo utilizzato un porosimetro, che misura la quantità di azoto adsorbito fisicamente sulla superficie.

Grazie allo strumento abbiamo programmato prima un pretrattamento del campione portandolo sottovuoto e a 200 °C per rimuovere tutte le tracce di acqua, poi abbiamo effettuato l'adsorbimento usando azoto come gas e mantenendo il campione a temperatura costante di 77K, pari alla temperatura di liquefazione dell'azoto.

L'equazione di riferimento per l'elaborazione dei dati è quella di Brauner-Emmet-Teller [44]:

$$\frac{1}{v[(P_0/P) - 1]} = \frac{c - 1}{v_m c} \left(\frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{v_m c}$$

dove:

P_0 = pressione di saturazione

V = Volume di gas adsorbito per grammo di solido ad una pressione P

V_m = Volume di gas adsorbito per grammo di solido nella formazione di un monostrato sulla superficie

C = costante BET legata al calore netto di adsorbimento

Da notare che l'equazione BET è lineare nell'intervallo $0,05 < P/P_0 < 0,35$ di pressione relativa. All'interno di questo intervallo, conoscendo i valori dell'intercetta e della pendenza (che sono dati dall'isoterma di adsorbimento), è possibile calcolare V_m e C e l'area superficiale in m^2/g con la seguente equazione:

$$S_{BET} = (V_m/V_0) \cdot N_A \cdot k/g_{CAT}$$

dove:

S_{BET} = area superficiale calcolata col modello BET

V_m = volume di N_2 adsorbito per la formazione del monostrato

V_0 = volume molare del gas adsorbito

N_A = numero di Avogadro

g_{CAT} = peso del catalizzatore sottoposto ad analisi

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

2.4.3 Temperature Programmed Red/Ox/Red (TPR/O/R)

Per studiare invece le proprietà redox dei diversi campioni abbiamo condotto analisi di riduzione e ossidazione in programmata di temperatura (TPR/O/R) che permettono di fare cicli alternati R/O/R regolando l'aumento della T dopo un pretrattamento in flusso di azoto a 150 °C.

I cicli da noi usati sono i seguenti:

- Riduzione con miscela 5% H₂/Ar:
 - 1- Incremento di 10°C/min da 60° a 950°C
 - 2- Isoterma a 950 °C per 30 minuti
 - 3- Raffreddamento in flusso di He fino a 60°C

- Ossidazione con miscela 5% di O₂/He:
 - 1- Incremento di 10°C/min da 60°C a 950°C
 - 2- Isoterma a 950°C per 30 minuti
 - 3- Raffreddamento in flusso di Ar fino a 60°C

- Si ripete il ciclo di riduzione

Come si vede in figura 20, le miscele vengono alimentate al reattore contenente il campione e i gas in uscita passano prima attraverso una trappola per rimuovere le tracce di acqua e poi ad un rilevatore TCD. Si ottengono così dei profili di riduzione-ossidazione caratterizzati da diversi picchi a determinate temperature, che ci permettono dunque di identificare le varie specie riducenti presenti e le loro interazioni con il supporto.

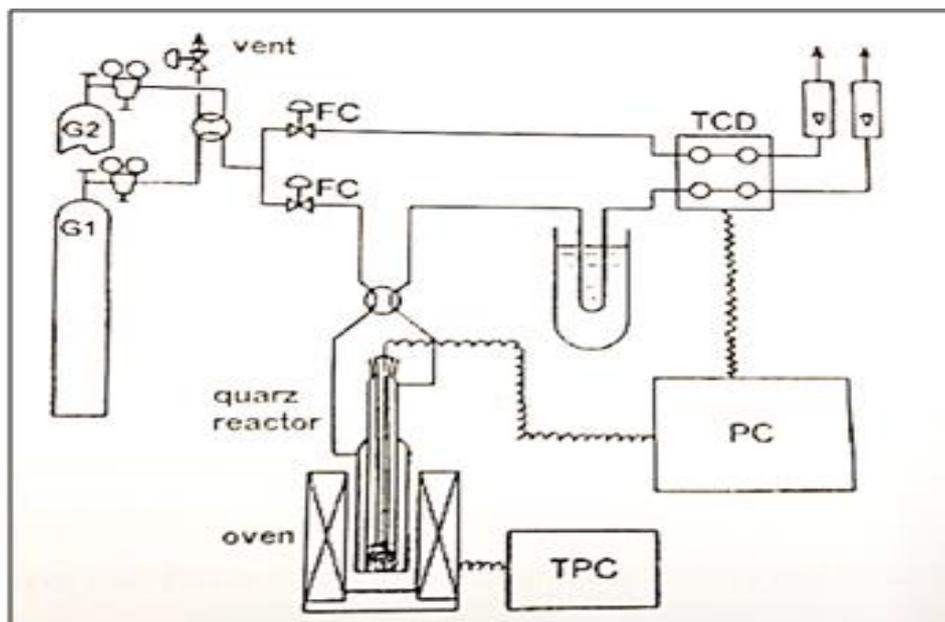


Figura 20: Schema rappresentativo di uno strumento per analisi TPR/O/R[40]

2.4.4 Spettroscopia Raman

Come strumento ulteriore di analisi è stata utilizzata la spettroscopia Raman (figura 21[45]), che è in grado di rilevare le transizioni vibro-rotazionali che non cambiano il momento di dipolo della molecola ma cambiano la polarizzabilità dei legami.

La spettroscopia Raman misura lo scattering di un raggio monocromatico incidente sul campione che può appartenere come lunghezza d'onda al visibile, all'ultravioletto o all'infrarosso. Essa può fornire informazioni sulla composizione molecolare, i legami, l'ambiente chimico, la fase e la struttura cristallina dei campioni in esame ed è quindi adatta all'analisi di materiali in più forme: gas, liquidi e solidi amorfi o cristallini.

Il principio su cui si basa la tecnica Raman è la diffusione di una radiazione monocromatica incidente sul campione e le informazioni ottenibili sono legate a questo fenomeno.

Quando una radiazione monocromatica incide sulla superficie di un oggetto, la radiazione può essere:

- **assorbita** se ha energia pari ad una possibile transizione ad un livello energetico superiore (es. UV-vis, IR);
- **riflessa** se non interagisce con la materia;

- **diffusa** se interagisce senza causare transizioni energetiche (Raman).

La spettroscopia Raman rileva quest'ultimo tipo di radiazioni, che possono essere diffuse in tre modi: Stokes, anti-Stokes e Rayleigh (scattering elastico). La radiazione Stokes possiede energia minore rispetto alla radiazione originaria incidente, visto che una parte di tale energia è utilizzata per promuovere una transizione a un livello superiore. La radiazione anti-Stokes riceve invece un contributo energetico dallo stato eccitato quando passa a un livello inferiore, per cui è caratterizzata da maggiore energia. La radiazione Rayleigh risulta invece da scattering elastico e possiede la stessa energia della radiazione incidente.

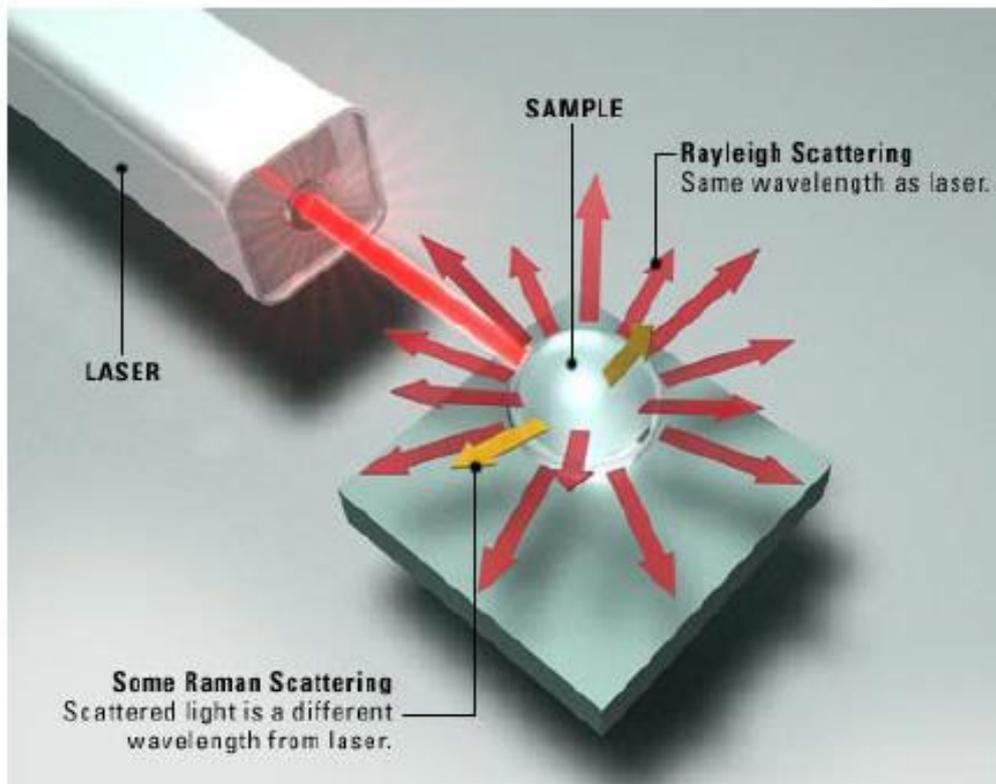


Figura 21: Schema rappresentativo di uno strumento per analisi Raman [45]

2.5 Prove catalitiche

2.5.1 Attivazione del catalizzatore

Un catalizzatore sintetizzato come descritto nei precedenti paragrafi deve essere pellettizzato e successivamente caricato nell'impianto, anche se prima testarlo è necessario attivarlo con un processo di riduzione condotto ad una temperatura di 750 °C e con un'alimentazione costituita da una miscela riducente composta da una percentuale volumetrica pari al 10% di H₂ in N₂, per una durata di circa 12 ore.

Al termine di questo periodo la fase metallica è totalmente ridotta allo stato di metallo zero ed è possibile cominciare le prove.

2.5.2 Condizioni operative

Tutti i catalizzatori preparati sono stati testati in processi di OSR o SRM a bassa T all'interno di un impianto di laboratorio.

I principali parametri che abbiamo modificato tra una prova e l'altra sono i due parametri termodinamici principali cioè la pressione (P in atm) e la temperatura (in °C) e il parametro cinetico GHSV (Gas Hourly Space Velocity) che rappresenta la velocità spaziale dei gas in contatto col catalizzatore ed è inversamente proporzionale al tempo di contatto (τ).

Le condizioni operative delle prove sono state variate come segue:

Parametri Operativi		Condizioni di OSR		
T (T _{forno}) [°C]		500	600	750
P [atm]		1	10	20
GHSV [h ⁻¹]/ τ [s]		24000/0.15	50000/0.072	100000/0.036
Composizione dell'alimentazione [%mol]	CH ₄ (% wet/% dry)	52,04/82,28		
	O ₂ (% wet/% dry)	11.20/17.72		
	H ₂ O _(g)	36.75		
S/C ratio		0.71		

Condizioni operative nelle quali sono stati eseguiti i test catalitici

- **Temperatura T:** nelle prove di oxysteam reforming la temperatura è sempre stata pari a 750 °C, mentre nelle prove normali di SRM siamo partiti da 500 °C per poi andare a diminuirla di 50 °C alla volta fino a che il catalizzatore mostrava una sufficiente attività;

- **Pressione P:** nelle prove di steam reforming la pressione è sempre stata pari a 1 bar, in quelle invece di oxysteam reforming abbiamo fatto sia prove a 1 bar sia prove in pressione a 10 e a 20 bar

- **GHSV:** per quanto riguarda la GHSV infine sono state fatte prove di oxysteam reforming a 24000, 50000 e 100000 h⁻¹ (con tempi di contatto dunque sempre più bassi) e per lo steam reforming anche a GHSV 12000h⁻¹.

2.5.3 Descrizione dell'impianto

Una rappresentazione schematica dell'impianto da laboratorio utilizzata per condurre le prove catalitiche è riportata in figura 22. Tale sistema è possibile suddividerlo in tre zone principali:

1- Zona di alimentazione: i composti che alimentiamo durante le prove sono 5: N₂, H₂, O₂, CH₄ e H₂O. I primi due sono usati durante la fase di attivazione del catalizzatore regolando i flussi con due valvole a spillo poste dopo le valvole di intercettazione e settate in modo tale da avere sempre lo stesso rapporto volumetrico pari a 10% di idrogeno rispetto all'azoto. L'ossigeno e il metano invece sono collegati a misuratori di portata (Mass Flow Controller o MFC) e calibrati grazie a flussimetri a bolle o contaltri a seconda della portata dei flussi. L'acqua infine viene alimentata tramite una pompa HPLC, viene vaporizzata e premiscelata con un flusso di O₂ ed entra nel reattore.

2- Zona di reazione: usiamo un reattore tubolare in acciaio con un diametro interno di 1 cm ed esso viene inserito verticalmente all'interno di un forno del quale è stato precedentemente studiato il relativo profilo termico.

Il letto catalitico viene posizionato nella zona isoterma tra i due riempimenti di inerte (granella di quarzo), in modo tale da poter attribuire qualsiasi variazione di temperatura rilevata grazie alla termocoppia interna, solo ed esclusivamente alla reazione.

Da notare che tutti gas di reazione non entrano mescolati all'interno del reattore, ma la miscela preriscaldata di O₂ e vapore viene alimentata separatamente dal metano in modo tale da evitare la formazione di miscele esplosive e pericolose all'interno delle linee oppure negli spazi vuoti come la testa del reattore.

3- Zona di separazione: questa zona è costituita principalmente da un condensatore per il vapore non reagito presente nei gas in uscita, immerso in un bagno di glicole etilenico mantenuto a 1,5 °C e da due trappole per trattenere l'umidità residua (una posta subito dietro alla pompa HPLC e l'altra subito prima del GC) per impedire a tracce di acqua di entrare nella parte successiva dell'impianto.

Un controllore di pressione è situato dopo il condensatore ed è collegato ad una centralina in modo tale da variare e controllare la pressione dell'impianto nonché mantenerla costante.

Il flusso di gas in uscita dal reattore prima viene seccato in questo modo, quindi passa nei contaltri per la misura dei flussi in uscita, poi all'interno della seconda trappola precedentemente citata e infine arriva ad un micro-GC per l'analisi.

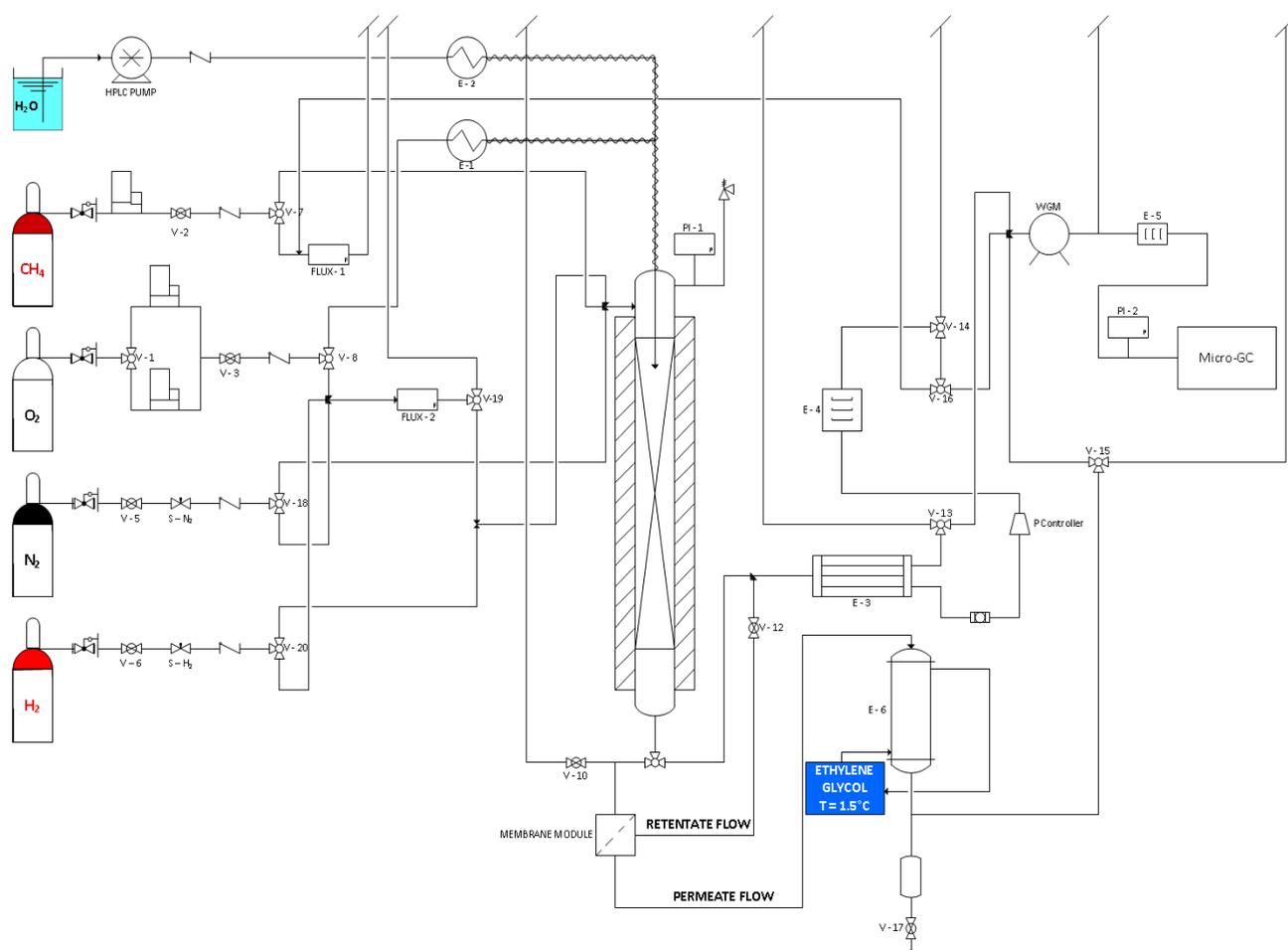


Figura 22: Flow sheet dell'impianto da laboratorio

2.5.4 Elaborazione dei dati

Dal micro-GC dell'impianto descritto nel paragrafo precedente si ottengono le concentrazioni % dei vari componenti, che possiamo usare per calcolare i valori di conversione (χ), selettività (S) e resa (γ) facendo riferimento alle seguenti formule:

$$\chi_{\text{CH}_4} = 100 \cdot [(\% \text{CO}^{\text{OUT}} + \% \text{CO}_2^{\text{OUT}}) / ((\% \text{CO}^{\text{OUT}} + \% \text{CO}_2^{\text{OUT}} + \% \text{CH}_4^{\text{OUT}}))]$$

$$\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 100 \cdot [1 - ((g_{\text{H}_2\text{O}}/1)/F^{\text{IN H}_2\text{O}}) / (\text{tempo di reazione} \cdot 24 \cdot 60)]$$

$$S_{\text{CO}} = 100 \cdot [(\% \text{CO}^{\text{OUT}} \cdot F^{\text{OUT}}) / \% \text{CO}^{\text{OUT}} \cdot F^{\text{OUT}} + \% \text{CO}_2^{\text{OUT}} \cdot F^{\text{OUT}}]$$

$$S_{\text{CO}_2} = 100 \cdot [(\% \text{CO}_2^{\text{OUT}} \cdot F^{\text{OUT}}) / (\% \text{CO}^{\text{OUT}} \cdot F^{\text{OUT}} + \% \text{CO}_2^{\text{OUT}} \cdot F^{\text{OUT}})]$$

$$\gamma_{\text{H}_2} = 100 \cdot [(\% \text{H}_2\text{O}^{\text{OUT}} \cdot F^{\text{OUT}}) / (\% \text{CH}_4^{\text{IN}} \cdot F^{\text{IN}} + \% \text{CH}_2\text{O}^{\text{IN}} \cdot F^{\text{IN}})]$$

$$\% \text{C}^{\text{OUT/IN}} = 100 \cdot [(\% \text{CO}^{\text{OUT}} + \% \text{CO}_2^{\text{OUT}} + \% \text{CH}_4^{\text{OUT}}) \cdot F^{\text{OUT}} / (\% \text{CH}_4^{\text{IN}} \cdot F^{\text{IN}})]$$

3. Risultati sperimentali e discussione

In questo capitolo saranno presi in esame i risultati più interessanti ottenuti grazie a prove catalitiche o mediante caratterizzazione di alcuni dei catalizzatori utilizzati.

In particolare si è deciso di confrontare tre catalizzatori di Rh sintetizzati usando i seguenti criteri di confronto:

1- **Metodo di preparazione del supporto:** come spiegato nei precedenti capitoli sono stati usati come metodi di sintesi del supporto la microemulsione inversa e la coprecipitazione con particolare attenzione anche al rapporto tra Ce e Zr che caratterizza il supporto.

2- **Natura della fase che caratterizza il supporto:** il supporto utilizzato è stato per tutti e tre i catalizzatori un ossido misto di cerio e zirconio ed è stato calcinato alla stessa temperatura (900°C), ma per il terzo catalizzatore è stata usata la fase $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}$ più ricca di Ce.

3.1 Caratterizzazione dei supporti

Per verificare se tramite i metodi di sintesi seguiti sono stati ottenuti ossidi misti di Ce/Zr caratterizzati dalla fase cristallina $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$, sono stati studiati tramite diffrazione a raggi X.

3.1.1 XRD

In figura 22 sono raffigurati gli spettri XRD per i campioni in polvere del supporto ottenuto tramite microemulsione inversa (CZO-m900) e quello sintetizzato per coprecipitazione (CZO-cp900).

Com'è possibile osservare dagli spettri riportati in figura 22, i campioni sintetizzati tramite microemulsione inversa presentano la fase cristallina desiderata ($\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$) già a temperatura di calcinazione relativamente bassa (500°C). Aumentando la temperatura i riflessi si stringono dato che aumenta la cristallinità del sistema, ma è soprattutto importante notare che anche ad alte temperature di calcinazione (900°C) non si osserva nello spettro alcun riflesso relativo ad altre fasi, diversi da quella desiderata. Questo significa che tale

fase è stabile anche ad elevata temperatura e non subisce fenomeni di segregazione di fase. Lo spettro relativo al campione CZO-cp900, invece, mostra gli stessi riflessi ma leggermente spostati a $^{\circ}2\theta$ inferiori. Questo piccolo spostamento è sufficiente per giustificare la presenza di una fase diversa dalla $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ specificatamente la $Ce_{0,6}Zr_{0,4}O_2$. Pertanto il metodo di sintesi gioca un ruolo fondamentale nella formazione della precisa fase cristallina degli ossidi misti ottenuti.

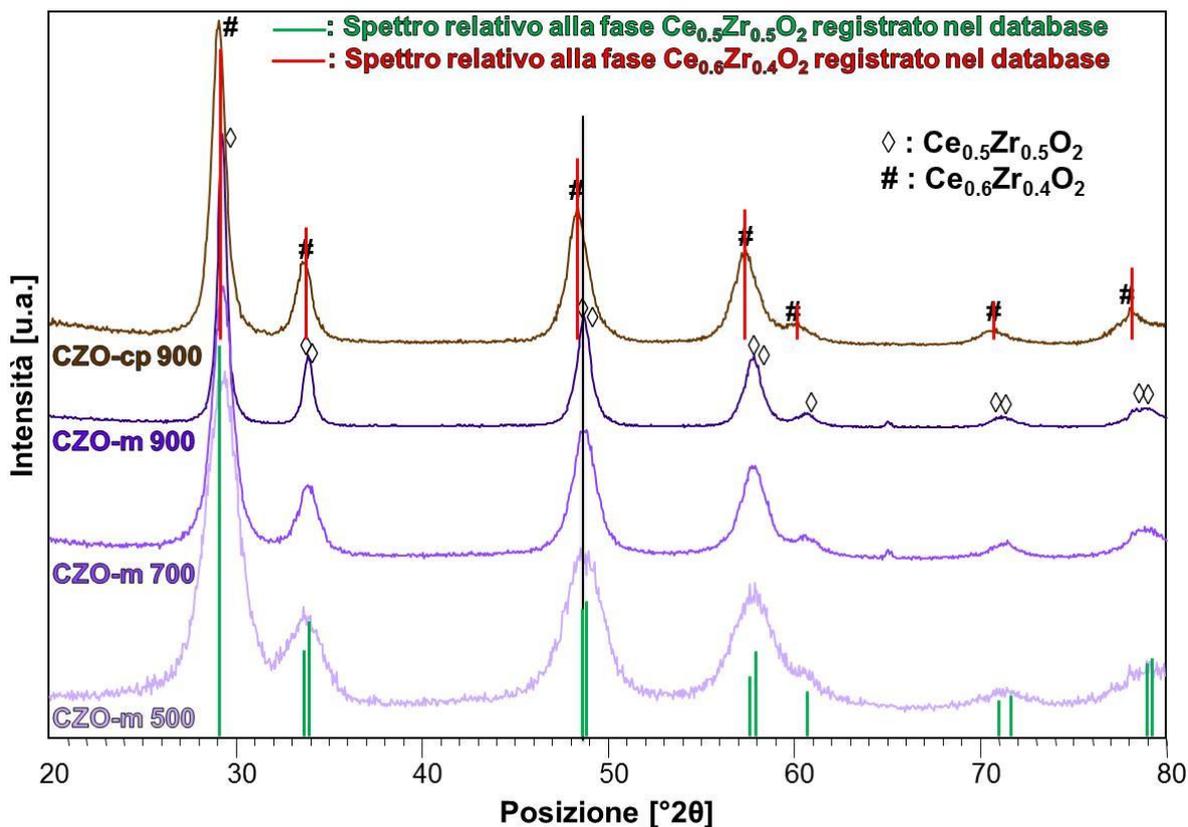


Figura 23: XRD dei supporti ottenuti via microemulsione e coprecipitazione a 3 diverse temperature

Come si nota in figura 24 l'inserimento del metallo attivo nel supporto non sembra provocare sostanziali cambiamenti nei diffrattogrammi. Infatti confrontando gli spettri XRD dei campioni senza metallo attivo (CZO-m900 e CZO-cp900) con quelli relativi ai catalizzatori contenenti l'1% in peso di Rh, non si osservano riflessi relativi a specie di Rh_2O_3 . Questo può dipendere dal fatto che il metallo sia omogeneamente disperso sul supporto, oppure il suo contenuto è troppo basso da non poter essere rilevato da una analisi XRD.

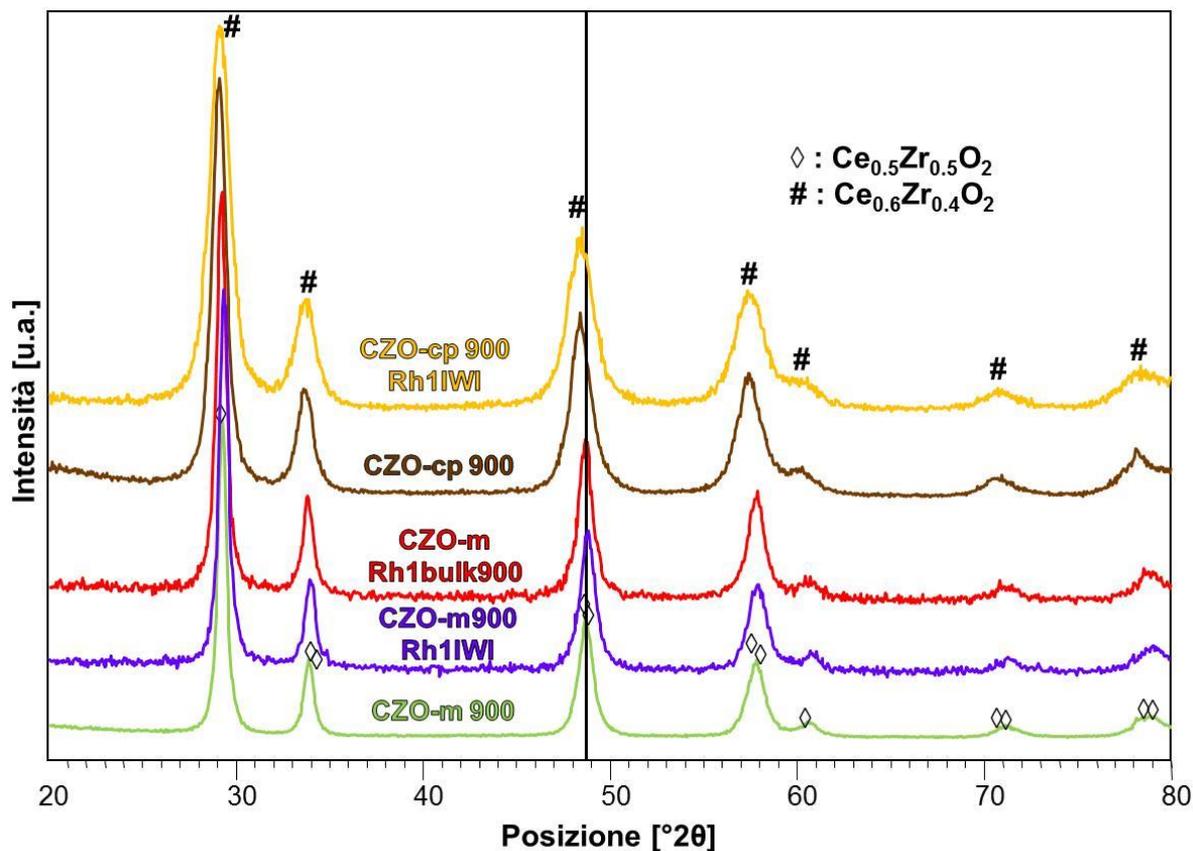


Figura 24: spettri XRD relativi ai campioni utilizzati

3.1.2 TPR/O/R

In figura 25 sono mostrati invece i risultati delle analisi TPR/O/R sia per il supporto ottenuto via microemulsione inversa sia per quello sintetizzato via coprecipitazione, entrambi calcinati a 900 gradi. I profili di riduzione sono stati ottenuti sottoponendo i campioni a un ciclo TPR/O/R raggiungendo in ogni step la temperatura massima di 950°C.

Confrontando i profili relativi alla prima riduzione è possibile osservare una significativa differenza di riducibilità tra il campione CZO-m900 e quello CZO-cp900. Infatti, il primo mostra un picco ad una temperatura di circa 200°C superiore (725°C) rispetto a quella alla quale è centrato il picco relativo al campione CZO-cp900 (550°C).

Questo comportamento è in accordo con la letteratura [46] dove è riportato che la riducibilità di ossidi misti a base di $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ approssimativamente aumenta all'aumentare del contenuto di Ce. Pertanto, tramite questa analisi, si ha un'ulteriore conferma che le fasi

caratterizzanti i campioni CZO-m e CZO-cp sono diverse e quella che compone il supporto coprecipitato è più ricca in cerio.

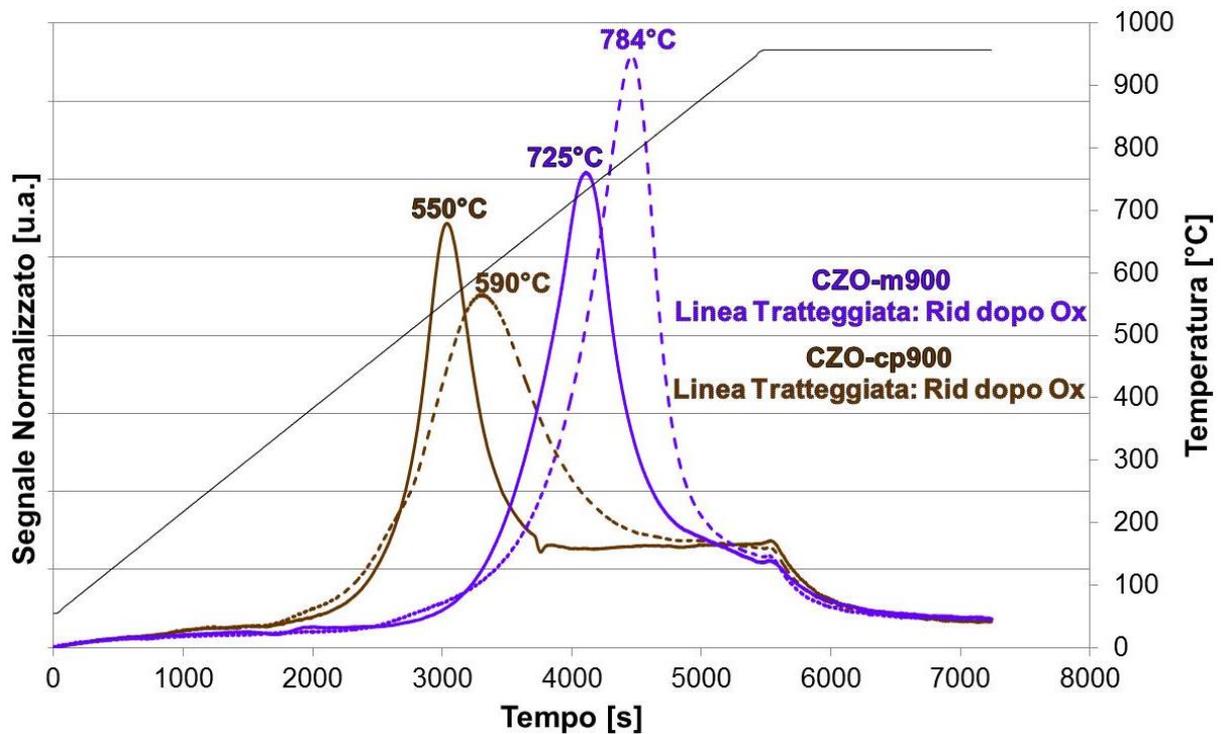


Figura 25: Profili di riduzione ottenuti conducendo un ciclo TPR/O/R sui supporto CZO-m900 e CZO-cp900

I profili relativi alla seconda riduzione (dopo lo step di ossidazione) mostrano sempre un unico picco ma spostato a temperature maggiori sia per quanto riguarda il campione CZO-m900 (784°C) che CZO-cp900 (590°C). Questo effetto è probabilmente dovuto a fenomeni di sintering avvenuti nel ciclo di ossidazione, durante i quali parte del Ce in principio superficiale è entrato nel bulk del supporto rendendosi più difficilmente riducibile.

I due supporti risultano differenti anche se si prendono in considerazione i profili TPO riportati in figura 26. Il campione CZO-m900 presenta un singolo picco a 155°C mentre il profilo associato al supporto coprecipitato mostra un picco principale a 136°C con una spalla a 220°C. Questa differenza può essere riconducibile ad una non perfetta omogeneità del sistema, che al contrario caratterizza il supporto CZO-m900. Infatti, particelle di dimensioni diverse possono mostrare comportamenti redox diversi ed è probabile che il campione coprecipitato sia costituito da particelle non omogeneamente distribuite in termini di dimensioni con la conseguenza che le particelle più grandi si ossidano a temperature maggiori, mentre quelle più piccole a temperature inferiori.

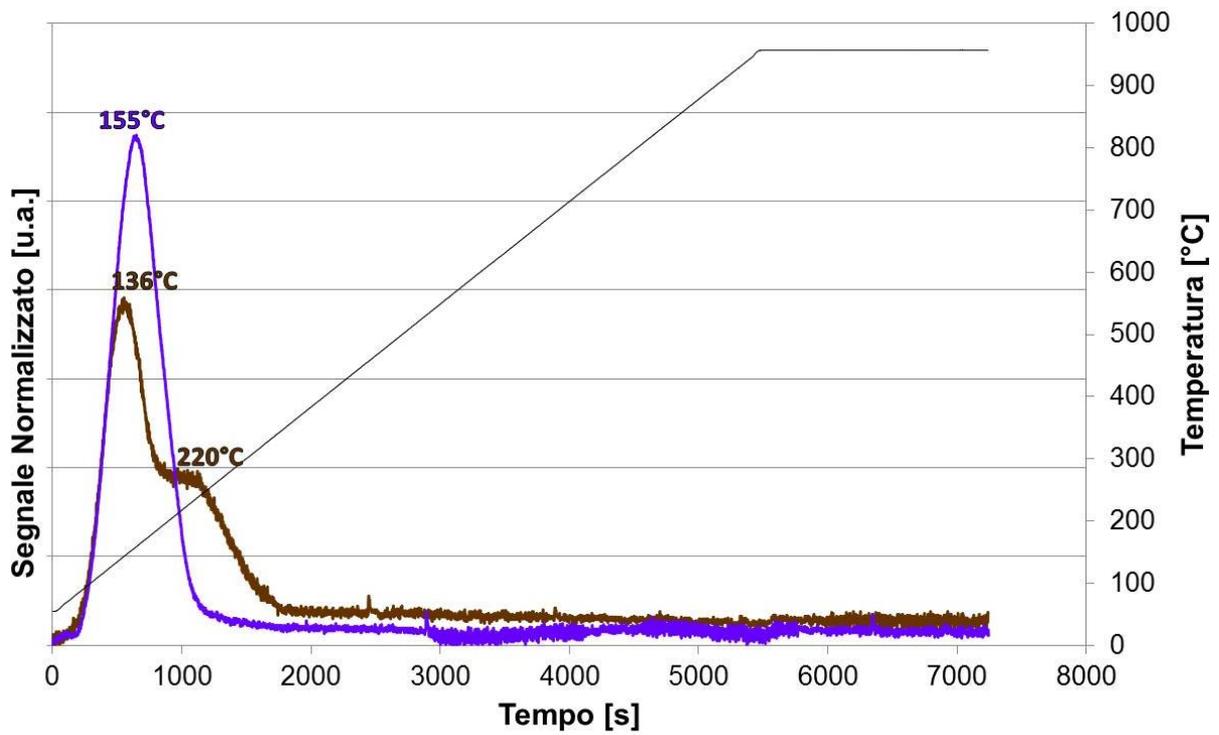


Figura 26: Analisi TPO dei due supporti catalitici (CZO-m900 e CZO-cp900)

3.1.3 Spettroscopia Raman

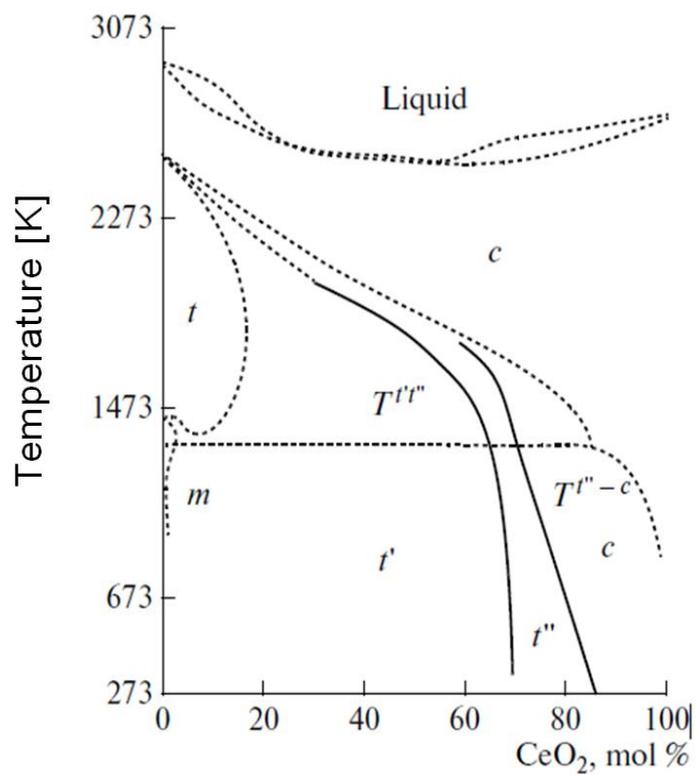


Figura 27: Diagramma di fase del sistema misto $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ [47]

Data la complessità del diagramma di fase del sistema misto $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ riportato in figura 27[47] è comprensibile come altri tipi di caratterizzazioni siano necessari al fine di determinare la reale struttura degli ossidi misti sintetizzati.

Come si può osservare in figura 27 in base alla temperatura e al contenuto relativo tra Ce e Zr, è possibile la presenza di tre diverse fasi tetragonali (t, t', t'') che differiscono l'una dall'altra solo per piccole distorsioni provocate da leggeri spostamenti di alcuni atomi in posizioni diverse da quelle ideali. Tali differenze non sono identificabili grazie ad un'analisi come l'XRD, ma lo sono tramite la spettroscopia Raman, essendo quest'ultima più sensibile a piccole distorsioni che provocano perturbazioni nei moti vibrazionali dei legami.

Ci sono tuttora pareri discordanti in letteratura per quanto riguarda la determinazione di questi tipi di fasi tetragonali, ma sembra comunque abbastanza chiaro che la presenza o meno della fase t'' sia quella che incide maggiormente sulle proprietà di mobilità di ossigeno di tali sistemi. Confrontando gli spettri Raman in figura 28 [40] con quelli relativi ai campioni CZO-m900 e CZO-cp900 riportati in figura 29 è possibile affermare che tali campioni sono costituiti da una fase cubica identificabile dall'intensa banda a 464 cm^{-1} ma anche da fasi tetragonali. In accordo con la letteratura [48] la banda a circa 300 cm^{-1} è legata alla presenza della fase t''. Tale banda è molto più intensa nello spettro del supporto CZO-m900 rispetto a quello del campione coprecipitato, indice del fatto che questa fase è più presente nel primo campione che dunque mostra probabilmente una più alta mobilità dell'ossigeno.

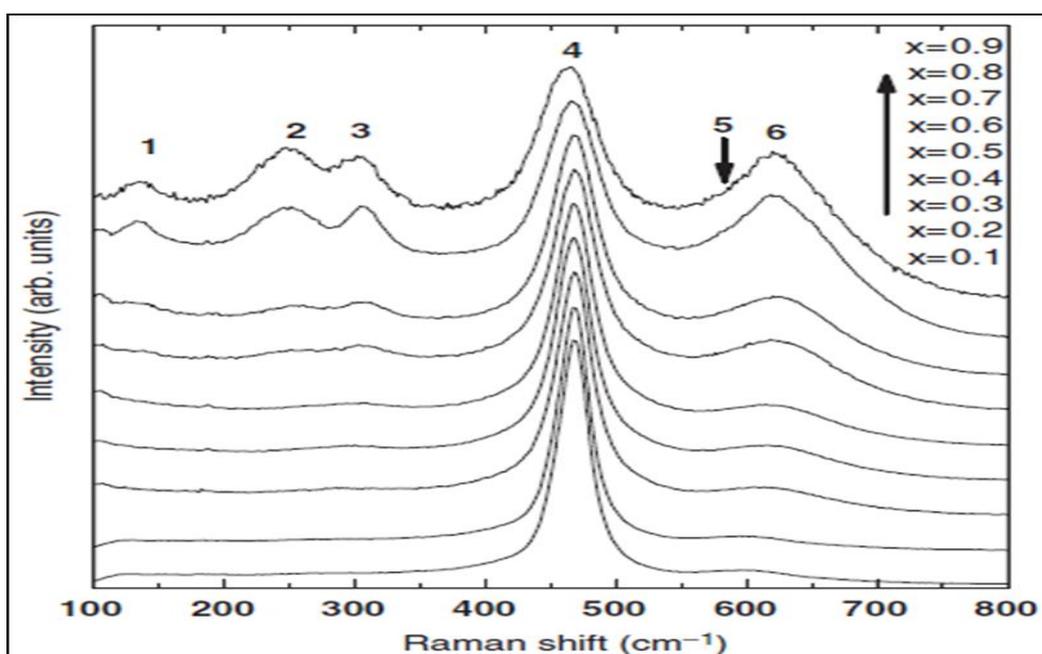


Figura 28: Spettri Raman relativi ai campioni di $(1-x)\text{CeO}_2(x)\text{ZrO}_2$ calcinati a 800°C

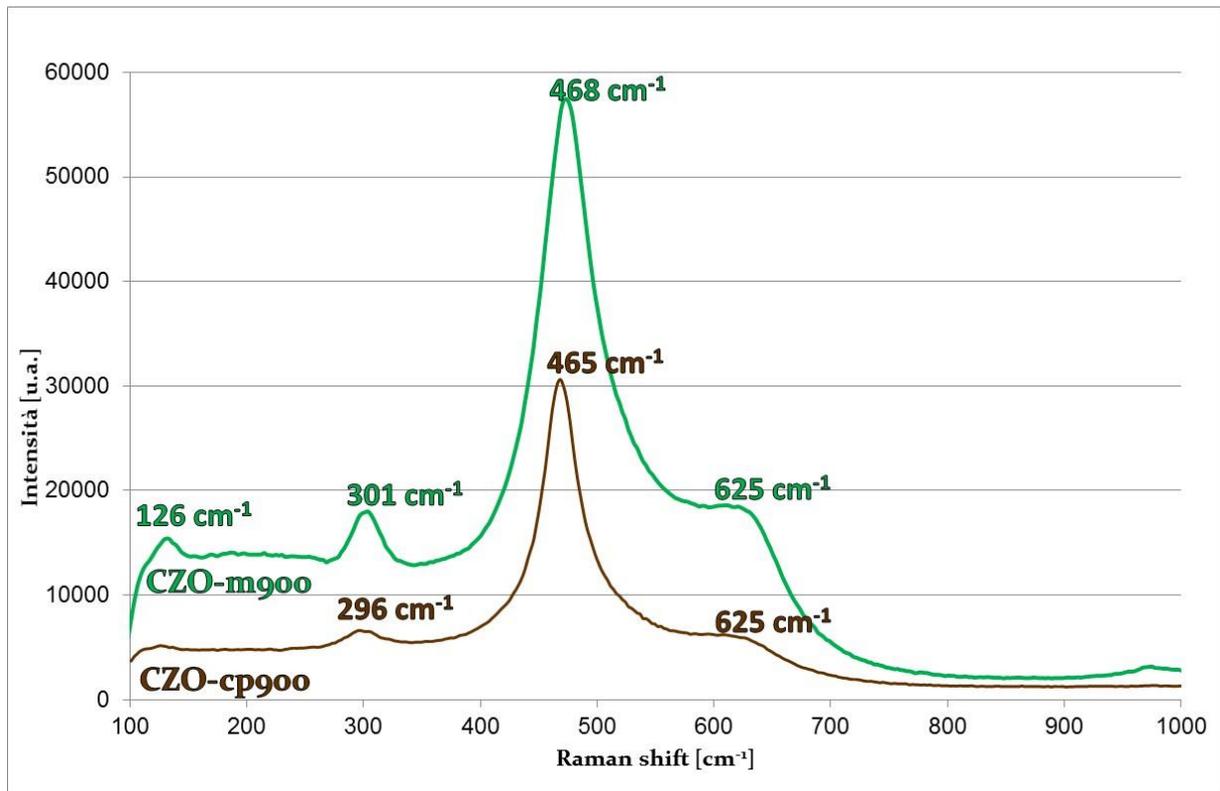


Figura 29: Spettri Raman di CZO-m900 (verde) e CZO-cp900 (marrone)

Nella figura 30 invece è stata condotta un'analisi Raman riassuntiva che comprende gli spettri del supporto in microemulsione (CZO-m900), del catalizzatore preparato in microemulsione e impregnato (CZO-m900Rh1IWI), di quello sempre impregnato ma ottenuto via coprecipitazione (CZO-cp900Rh1IWI) ed infine di quello in bulk per confrontare meglio tutti gli andamenti.

Nel caso in cui il metallo venga inserito via impregnazione la struttura del catalizzatore non viene modificata radicalmente in quanto il metallo rimane per lo più nello strato superficiale del catalizzatore e, se il processo viene condotto accuratamente, non si ha un eccesso di Rh e si ottiene una struttura uniforme in grado di migliorare la reattività del catalizzatore attivando i siti attivi superficiali grazie al metallo stesso.

Se invece il metallo viene inserito nel bulk e viene quindi sciolto con la soluzione di cationi, esso penetra nella struttura del catalizzatore molto più all'interno andando quindi a modificarla e dando così uno spettro Raman più complesso e con più zone colorate evidenziate nel grafico.

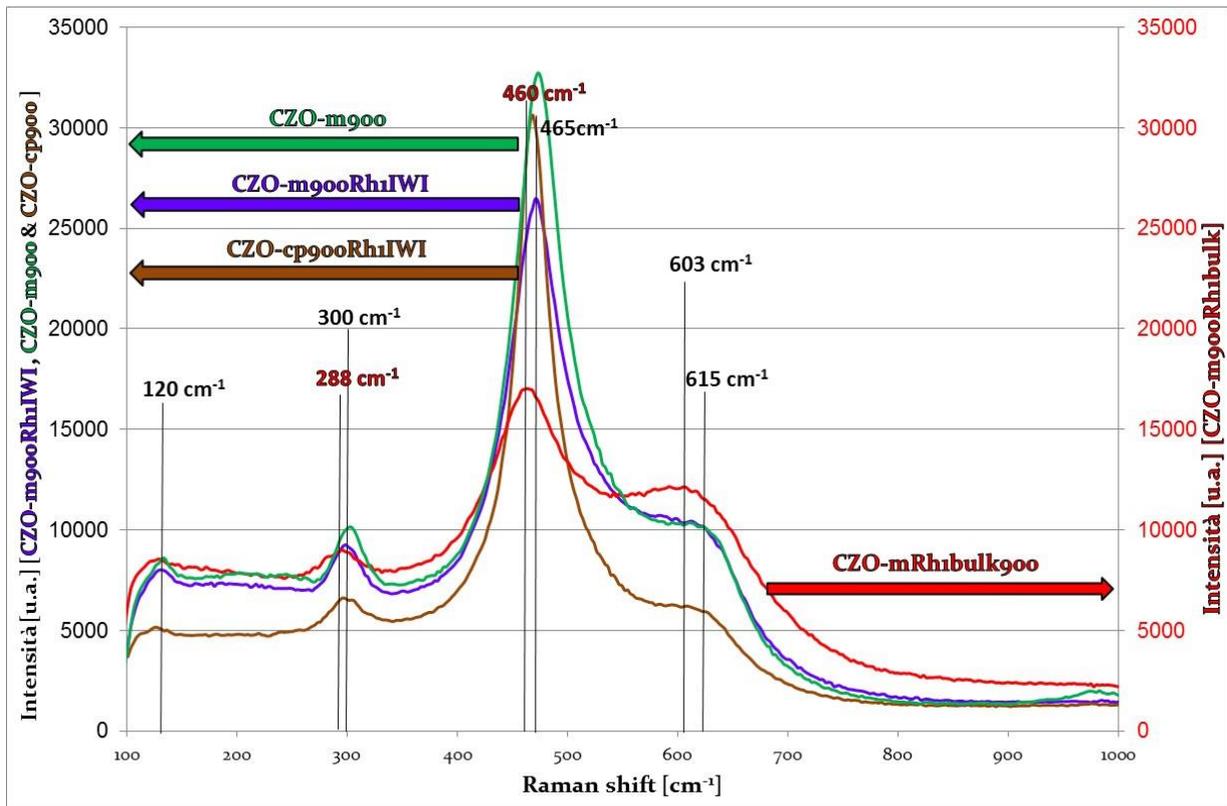


Figura 30: Spettro Raman riassuntivo dei quattro catalizzatori

3.2 Caratterizzazione dei catalizzatori

3.2.1 Analisi TPR/O/R dei catalizzatori

Nelle figure 31, 32 e 33 sono riportati i grafici relativi alle analisi TPR/O/R di tre catalizzatori, CZO-m900Rh1IWI, CZO-cp900Rh1IWI e CZO-mRh1bulk900.

Confrontandoli con i precedenti grafici relativi ai soli supporti si nota che tutti e tre i catalizzatori aumentano la loro riducibilità una volta inserito il metallo, grazie alla presenza di Rh sulla superficie e al fenomeno di spill-over [49] che consiste nella migrazione di idrogeno dal metallo attivo verso il supporto. Questo fenomeno avviene in modo più significativo per i due catalizzatori dove il supporto è stato impregnato piuttosto che in quello dove il metallo è stato inserito nel bulk, perché in quest'ultimo caso il rodio è più interno e meno disponibile superficialmente.

Per entrambi i catalizzatori la prima riduzione (in colore più scuro) presenta tre picchi: quello a più bassa temperatura si riferisce alla riduzione del rodio superficiale, quello intermedio (262°C per il CZO-m900 e 245° per il CZO-cp900) è relativo alla riduzione delle specie di Rh che interagiscono maggiormente col supporto ed infine quello a più alta temperatura è dovuto alla riduzione del Ce^{4+} a Ce^{3+} che poi interagisce meno con il metallo attivo.

Da notare che lo zirconio non prende mai parte alla riduzione, essendo termicamente molto stabile.

Per quanto concerne invece la seconda riduzione eseguita dopo il ciclo ossidativo, per i due catalizzatori impregnati possiamo vedere un raggruppamento nei tre picchi precedentemente descritti.

Nel caso però del catalizzatore sintetizzato in microemulsione si nota un solo picco intenso a 224°C, il che significa che durante il ciclo ossidativo è avvenuta una sorta di "ridistribuzione" del metallo attivo sulla superficie del supporto aumentando la riducibilità globale del materiale rispetto alla prima riduzione.

La presenza di un unico picco inoltre denota anche una omogeneità per quanto riguarda la grandezza delle particelle del catalizzatore ed una buona dispersione dei siti attivi del metallo sul supporto.

Il catalizzatore invece sintetizzato via coprecipitazione non mostra per nulla questa omogeneità, infatti come si nota nella figura 32 il profilo di riduzione post ossidazione

presenta due picchi a temperature molto simili (169°C e 228°C) probabilmente relativi alla stessa specie di rodio ma con una evidente disomogeneità delle dimensioni delle particelle.

Il catalizzatore in bulk invece (figura 33) mostra un unico largo picco a 531°C nella prima riduzione che denota una buona omogeneità del metallo attivo, ma anche una forte interazione con il supporto che implica la sua presenza nel bulk del materiale non rendendosi disponibile superficialmente e quindi difficilmente riducibile.

Nella seconda riduzione il picco si abbassa a 433°C, probabilmente a causa di una migrazione di parte del rodio dal bulk alla superficie grazie all'alta temperatura raggiunta durante il ciclo di ossidazione, andando così a diminuire l'interazione con il supporto e ad aumentare la riducibilità dell'intero sistema, grazie ad un aumento della capacità del metallo di effettuare in maniera leggermente più significativa lo spill-over di H₂ essendo un po' più disponibile sulla superficie.

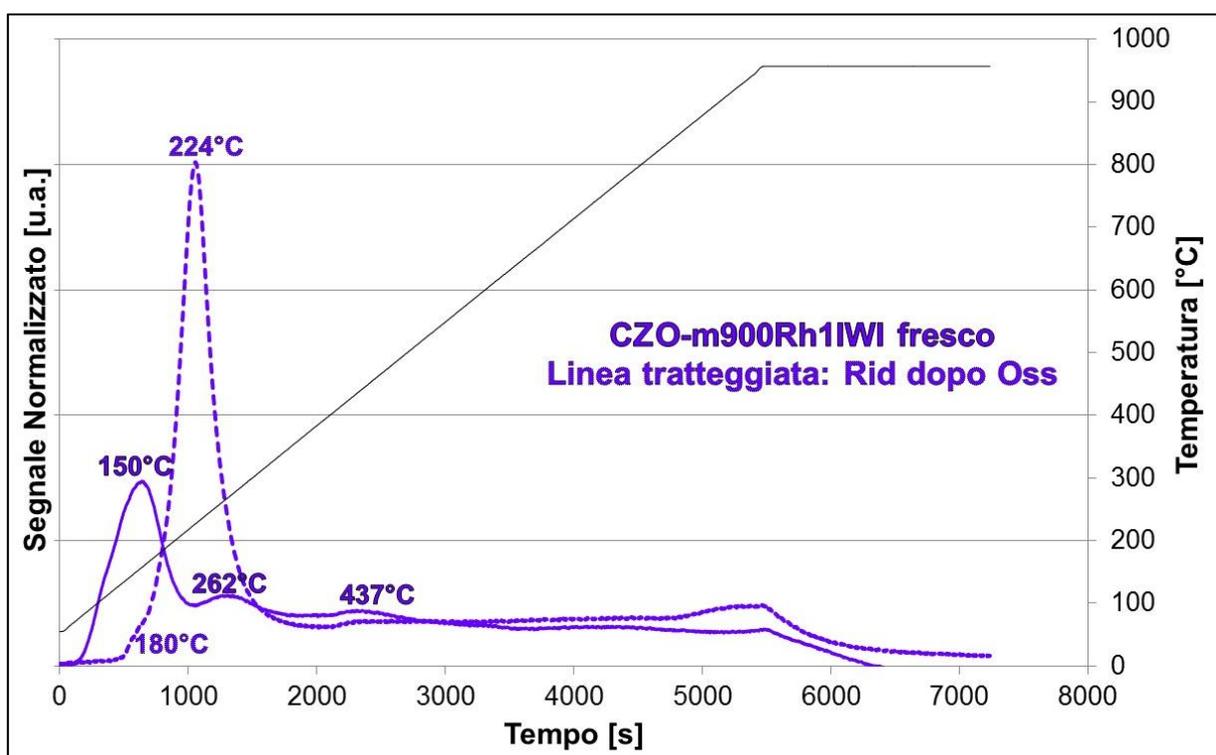


Figura 31: Grafico relativo all'analisi TPR/O/R eseguita sul catalizzatore CZO-m900Rh1IWI fresco

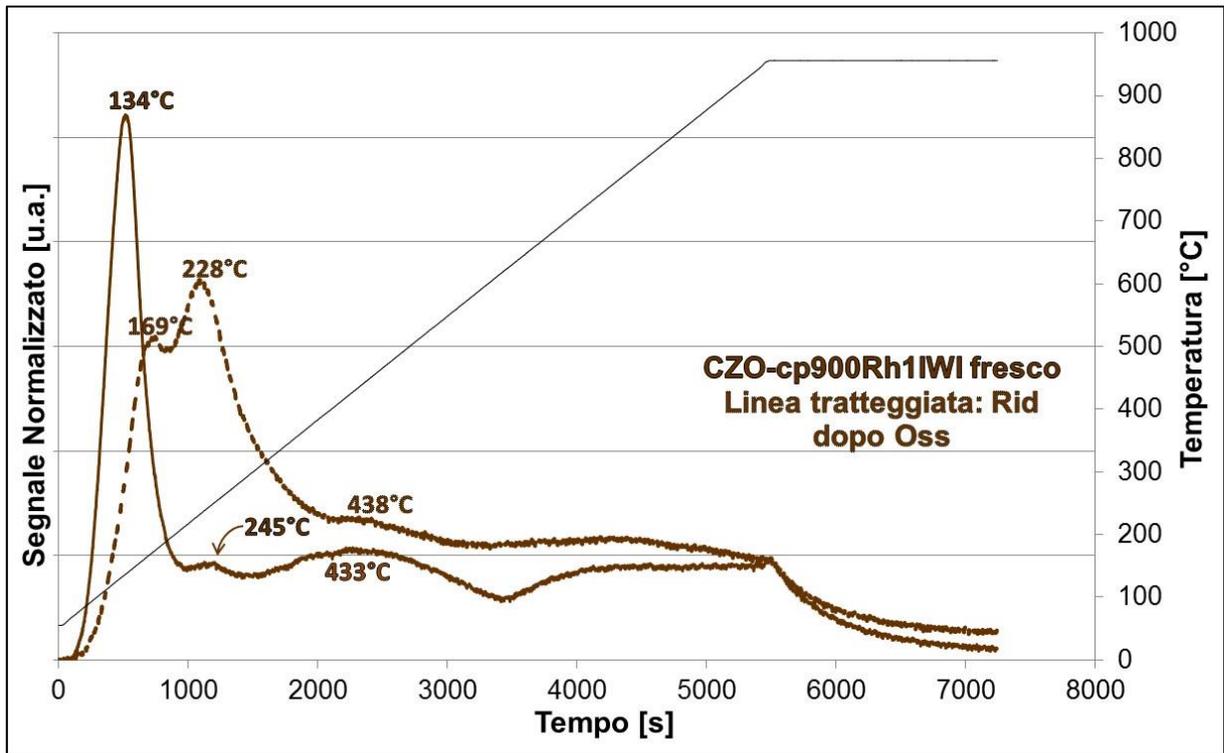


Figura 32: Grafico relativo all'analisi TPR/O/R eseguita sul catalizzatore CZO-cp900Rh1IW1 fresco

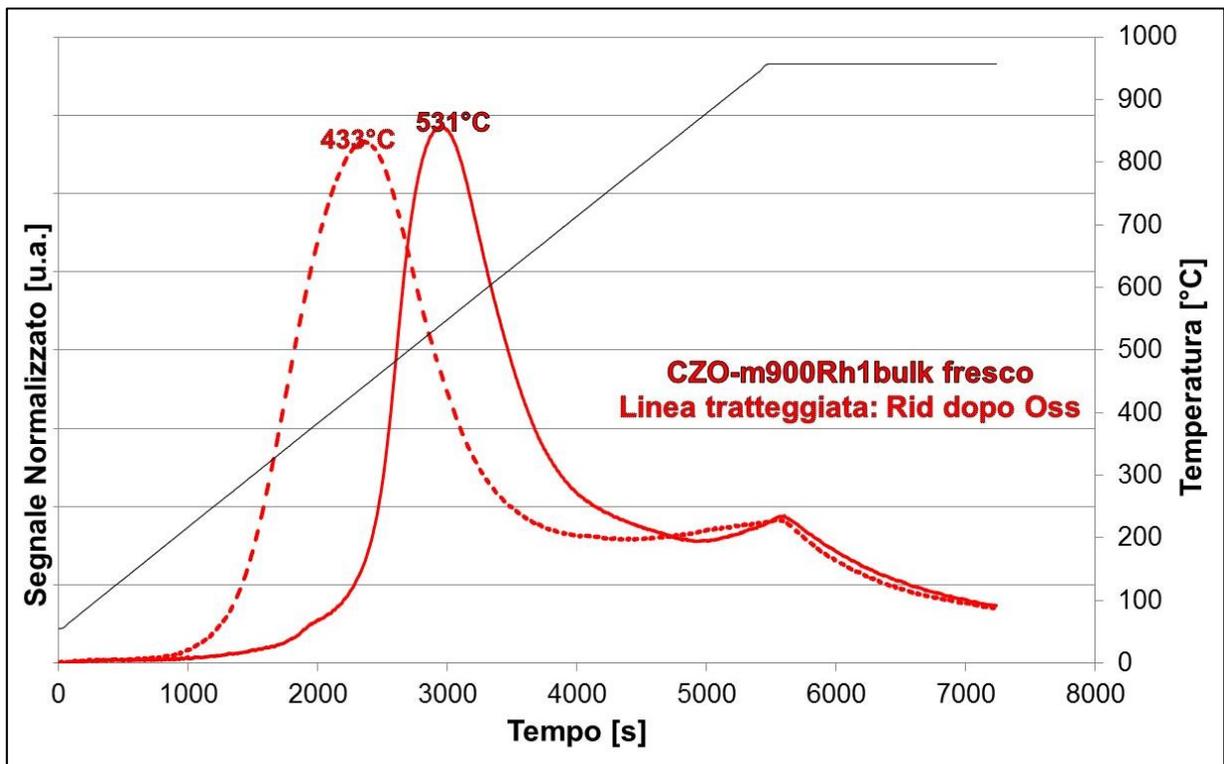


Figura 33: Grafico relativo all'analisi TPR/O/R eseguita sul catalizzatore CZO-mRh1bulk900

3.3 Prove catalitiche

Saranno riportate le prove catalitiche relative a tre catalizzatori: CZO-m900Rh1IWI, CZO-cp900Rh1IWI e 75-25-CZOm900Rh1IWI al fine di confrontare prima di tutto quanto la scelta tra coprecipitazione e microemulsione come metodo di sintesi del supporto influisca sui risultati e quali effetti si ottengano variando il rapporto Ce-Zr che caratterizza il supporto catalitico.

Le reazioni di reforming, essendo molto endotermiche, provocano un forte ΔT tra la zona in cui è presente il catalizzatore e le altre parti del reattore. In alcuni casi è possibile anche che il catalizzatore sia soggetto a T di centinaia di gradi inferiori rispetto alla T del forno, causando un forte stress termico che può portare ad una sua più rapida disattivazione. Pertanto è chiaro come il monitoraggio di questo parametro sia di grande importanza, in particolare per processi come l'oxy-reforming in cui vi è la presenza simultanea di due reazioni: una leggermente esotermica (CPO) e l'altra fortemente endotermica (SR).

Innanzitutto è stato acquisito un profilo termico facendo passare i gas all'interno del reattore senza il catalizzatore in modo da determinare a quale altezza si trovasse la zona isoterma. Tale profilo è stato ottenuto facendo scorrere una termocoppia all'interno del reattore posto nel forno, registrando la temperatura ogni 0,5 cm. In questo modo è possibile identificare una zona in cui la temperatura non varia e la sua lunghezza dipende principalmente dal tipo di forno utilizzato. La determinazione della zona isoterma è importante dal momento che il catalizzatore verrà posizionato all'interno del reattore proprio in corrispondenza di questa zona. In questo modo ci si assicura che se durante la reazione si riscontrano dei cambiamenti nella temperatura in questa zona, sono da attribuire alla reazione che avviene sul catalizzatore e non ad altri fattori esterni.

Durante ogni prova è stato registrato un profilo termico in modo da rendersi conto dell'importanza relativa delle due reazioni in gioco dipendente principalmente dall'attività del catalizzatore. Infatti alcuni catalizzatori possono favorire in maniera diversa l'avvenimento di tali reazioni ma in generale, uno abbastanza attivo per questo tipo di reazioni, mostra un profilo simile a quello riportato in figura 34, nel quale si osserva dapprima un leggero incremento della T dovuta alla CPO e quindi una brusca diminuzione proprio in corrispondenza del letto catalitico, sul quale avviene la reazione di SR. Va sottolineato però come in questo caso il ΔT non sia assolutamente dell'ordine di centinaia di gradi ma soltanto di 20-30°C. L'avvenimento e l'importanza relativa di tali reazioni dipende anche da altri parametri quali la P e la GHSV.

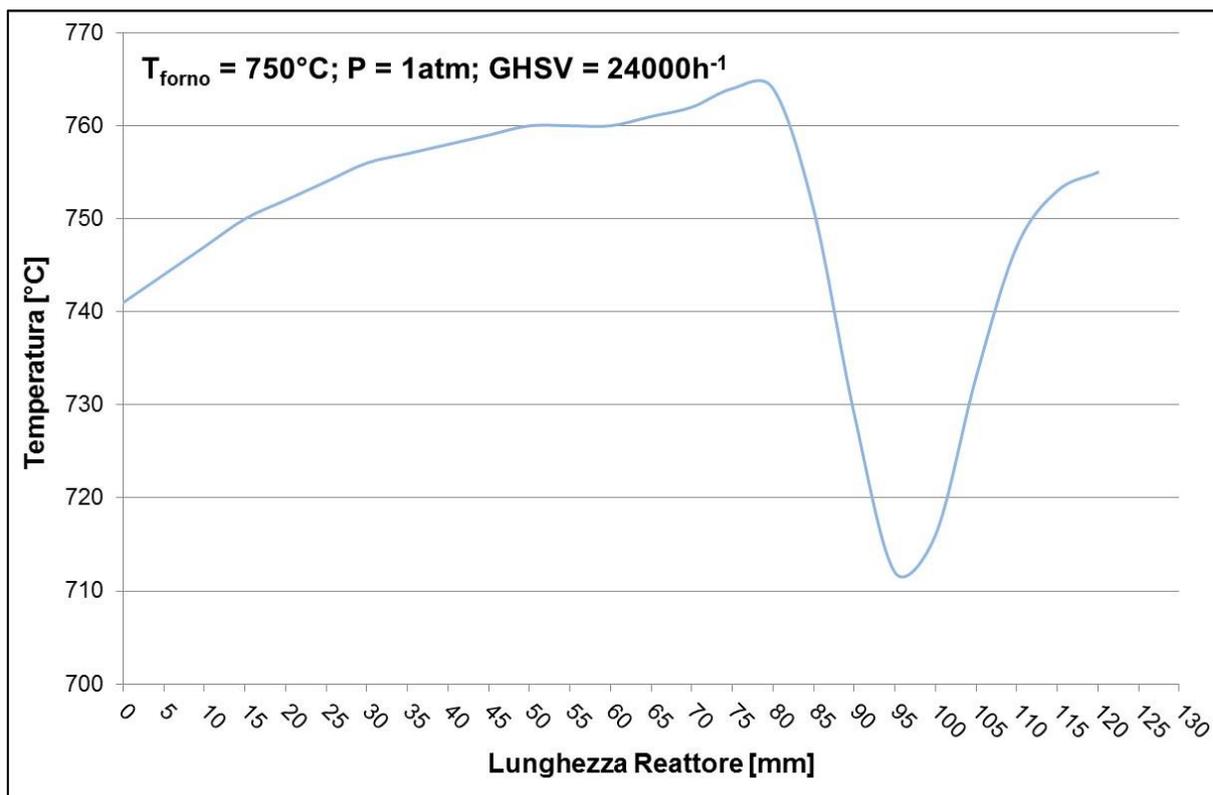


Figura 34: Profilo termico del reattore relativo alla prova di oxyreforming sul catalizzatore CZOm900Rh11WI
($T_{\text{forno}}=750^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{ bar}$, $\text{GHSV}=24000\text{ h}^{-1}$)

È stato notato che la P agisce principalmente sulla distribuzione tra la zona esotermica e quella endotermica. Aumentando la pressione, in molti casi è stata osservata una sorta di sovrapposizione tra il picco esotermico e quello endotermico probabilmente dovuta al fatto che, soprattutto lo SR, è sfavorito all'aumentare della P e questo può provocare un ΔT meno significativo che a sua volta implica una più difficile distinzione tra le due zone.

Il parametro cinetico (GHSV), invece, influenza la posizione in cui si registra il picco endotermico sul letto catalitico. Aumentando la GHSV tale picco viene registrato più avanti nel letto, indice del fatto che la reazione non avviene immediatamente all'inizio ma leggermente dopo, data la maggiore velocità dei gas che passano sul catalizzatore. Il parametro di riferimento, attraverso il quale sono stati confrontati i diversi catalizzatori è la conversione del metano che è sempre stata relazionata con il valore calcolato all'equilibrio termodinamico. Quest'ultimo dato viene calcolato tramite un software (CEA-NASA) in grado di determinare la composizione all'equilibrio del gas in uscita conoscendo la composizione della miscela entrante, la P e la temperatura. Per cercare di rendere minimo l'errore, come temperatura è stata scelta sempre quella derivante dalla media delle temperature registrate lungo il letto catalitico. Per tale motivo, dunque, è possibile ottenere dei valori di conversione

all'equilibrio leggermente diversi anche per prove condotte nelle medesime condizioni di P e temperatura del forno, dal momento che il profilo termico da cui deriva il valore di T_m (temperatura media) utilizzato per il calcolo termodinamico potrebbe risultare leggermente diverso.

3.3.1 Attività catalitica: confronto tra coprecipitazione e microemulsione ad alta temperatura

In questo paragrafo metteremo al confronto i due catalizzatori CZO-m900Rh1IWI e CZO-cp900Rh1IWI (differenti solo nel metodo di sintesi del supporto) guardando in particolare l'attività in rapporto alla pressione e alla conversione del metano per le prove ad alta temperatura, andando poi ad analizzare anche la disattivazione del catalizzatore nel tempo.

In figura 35 è mostrato l'effetto della P e della GHSV sull'attività catalitica nella reazione di oxy-reforming per il catalizzatore CZO-m900Rh1IWI.

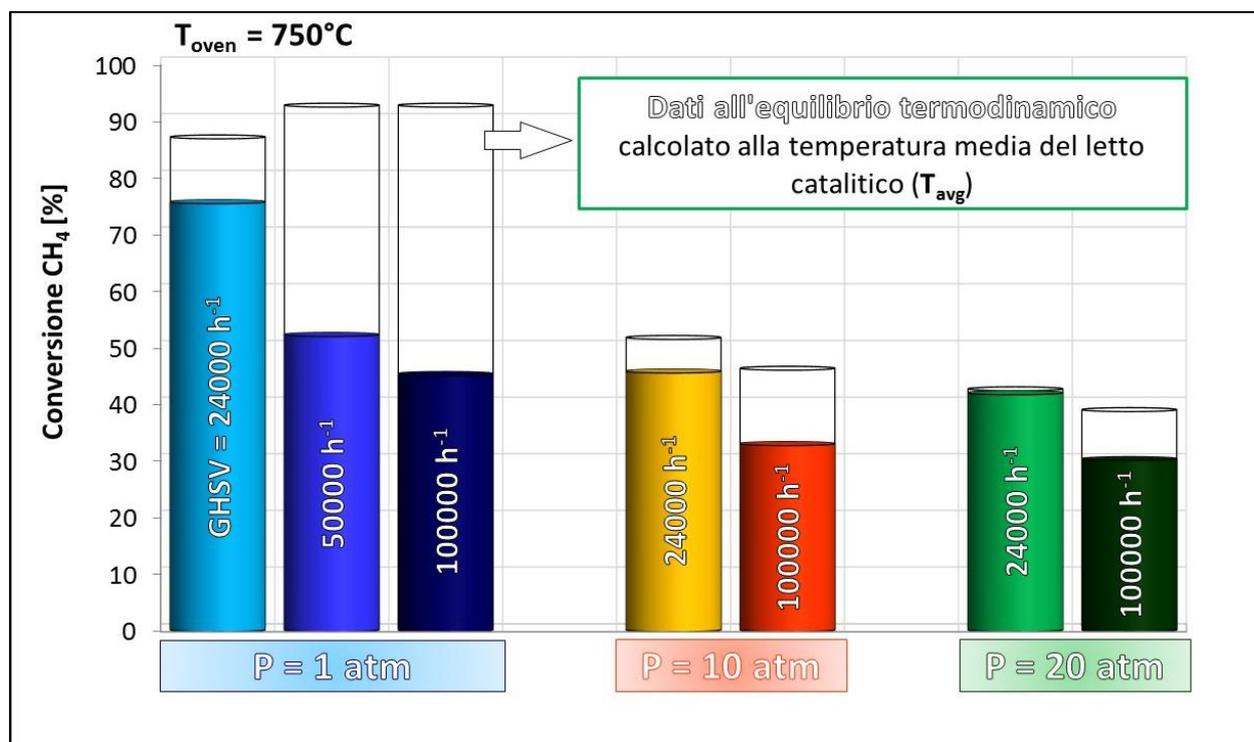


Figura 35: Grafico attività vs pressione e GHSV per il catalizzatore CZO-m900Rh1IWI

A P atmosferica ed elevati tempi di contatto ($GHSV=24000 h^{-1}$) si ottiene una conversione sperimentale del CH₄ poco al di sotto (circa il 10%) rispetto a quella calcolata all'equilibrio,

indice di una buona attività nelle condizioni in cui è più difficile raggiungere l'equilibrio. Infatti aumentando la P fino a 10 e 20 atm, la conversione all'equilibrio del metano diminuisce drasticamente, essendo il reforming sfavorito ad alte pressione con i valori sperimentali che si avvicinano sempre di più a quelli dell'equilibrio fino a raggiungerlo nella prova a condotta a 20 atm.

Per quanto riguarda la GHSV, il suo aumento provoca un drastico calo dell'attività soprattutto a pressione atmosferica; calo molto più marcato passando da una GHSV di 24000 h⁻¹ ad una di 50000 h⁻¹, mentre da quest'ultima a 100000 h⁻¹ si osserva solo una lieve diminuzione del valore di conversione del CH₄.

Confrontando tali dati con quelli ottenuti conducendo le stesse prove con il catalizzatore CZO-cp900Rh1IWI (figura 36) si può affermare come quest'ultimo mostri un'attività decisamente inferiore in tutte le condizioni operative. Infatti già alla pressione atmosferica e a 24000 h⁻¹ si osserva una differenza tra la conversione sperimentale e quella calcolata all'equilibrio pari circa al 30%, tre volte superiore rispetto a quella riscontrata nel caso del catalizzatore CZO-m900Rh1IWI. Anche a 10 atm e alla medesima GHSV, tale differenza è maggiore (10-12%) rispetto a quella mostrata nel caso precedente (3-5%). A 20 atm, invece, anche il campione coprecipitato raggiunge l'equilibrio termodinamico. L'effetto della GHSV rimane per lo più simile a quello mostrato dal catalizzatore CZO-m900Rh1IWI che mostrava, in ogni caso, un'attività superiore.

Pertanto, considerando che l'unica differenza tra i due catalizzatori risiede nel metodo di sintesi del supporto, è possibile affermare che quest'ultimo aspetto gioca un ruolo importante per quanto riguarda l'attività catalitica. È possibile che tramite la microemulsione si ottenga un supporto più omogeneo sul quale il Rh si disperde meglio risultando più disponibile verso le specie reattive in superficie e quindi più attivo.

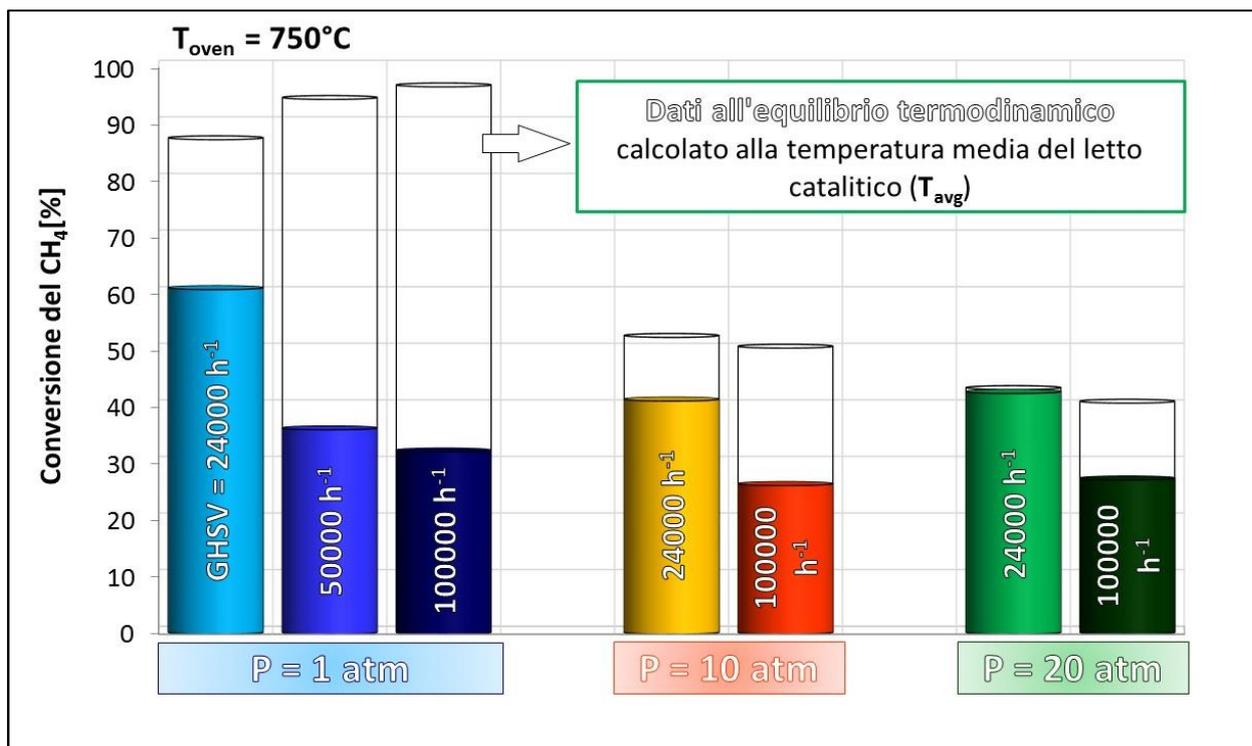


Figura 36: Grafico attività vs pressione e GHSV per il catalizzatore CZO-cp900Rh11WI

3.3.2 Attività catalitica: confronto tra coprecipitazione e microemulsione a bassa temperatura

L'attività catalitica dei catalizzatori preparati è stata studiata anche in condizioni termicamente meno severe conducendo soltanto la reazione di SR. Tali prove sono state condotte investigando un intervallo di T di 150°C mantenendo la P e la GHSV costanti ai valori di 1 atm e 24000 h⁻¹. Per ogni prova è stata quindi variata la T diminuendola in step di 50°C, partendo da una T_{formo} = 500°C (T_{oven}) fino a raggiungerne una di 350°C.

Il rapporto volumetrico tra il vapore e il metano è stato mantenuto costante e pari a 3:1. Ovviamente dal punto di vista termodinamico, una diminuzione della T di reazione sfavorisce lo SR, ma è stato studiato questo aspetto principalmente per capire se è possibile integrare un processo come lo SR con le tecnologie di separazione dell'H₂ attraverso membrane. Queste ultime possono operare fino ad una T massima di 450°C, pertanto se si sviluppa un catalizzatore attivo a queste basse temperature in grado di produrre abbastanza idrogeno da poter essere separato selettivamente ottenendo così una corrente di H₂ "puro", è possibile pensare ad una integrazione di questi sistemi, in cui contemporaneamente avviene la reazione di SR e l'H₂ prodotto viene selettivamente separato. A livello teorico si verificherebbe uno spostamento dell'equilibrio spingendo

ancora di più la reazione verso la formazione dei prodotti, tra cui l'idrogeno. Nelle figure 37 e 38 è riportata l'attività catalitica rispettivamente del catalizzatore CZO-m900Rh1IWI e CZO-cp900Rh1IWI, in funzione della conversione del CH₄ sempre confrontata con quella calcolata all'equilibrio termodinamico.

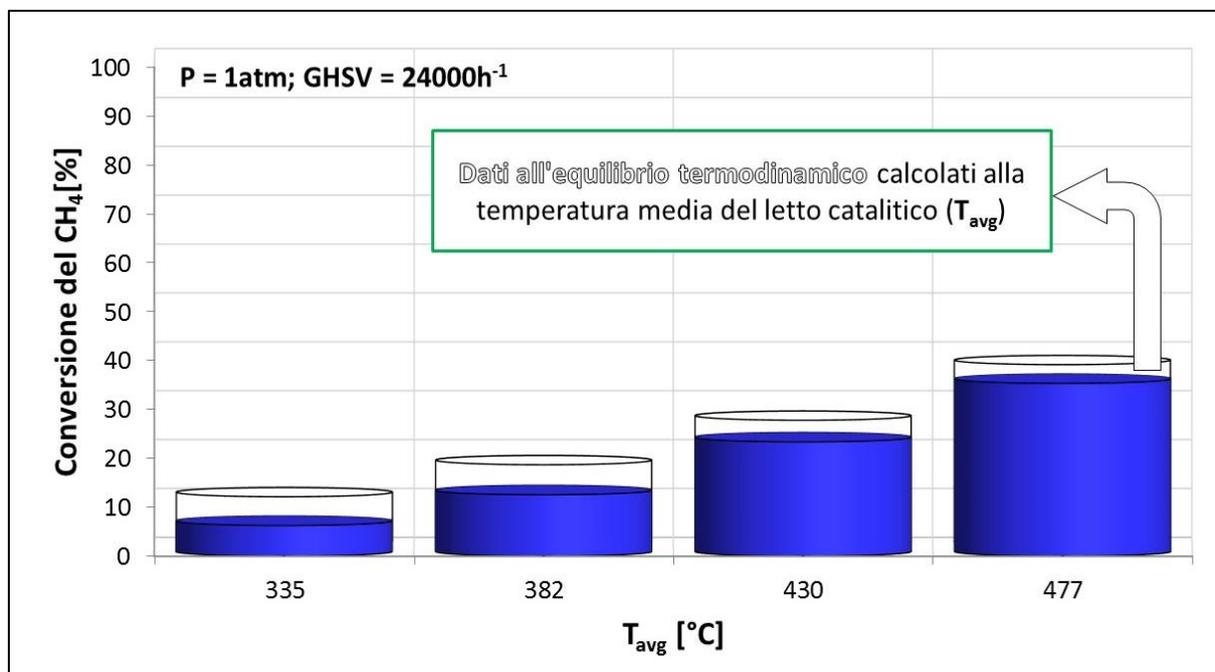


Figura 37: Grafico conversione CH₄/T_{avg} per il catalizzatore CZO-m900Rh1IWI

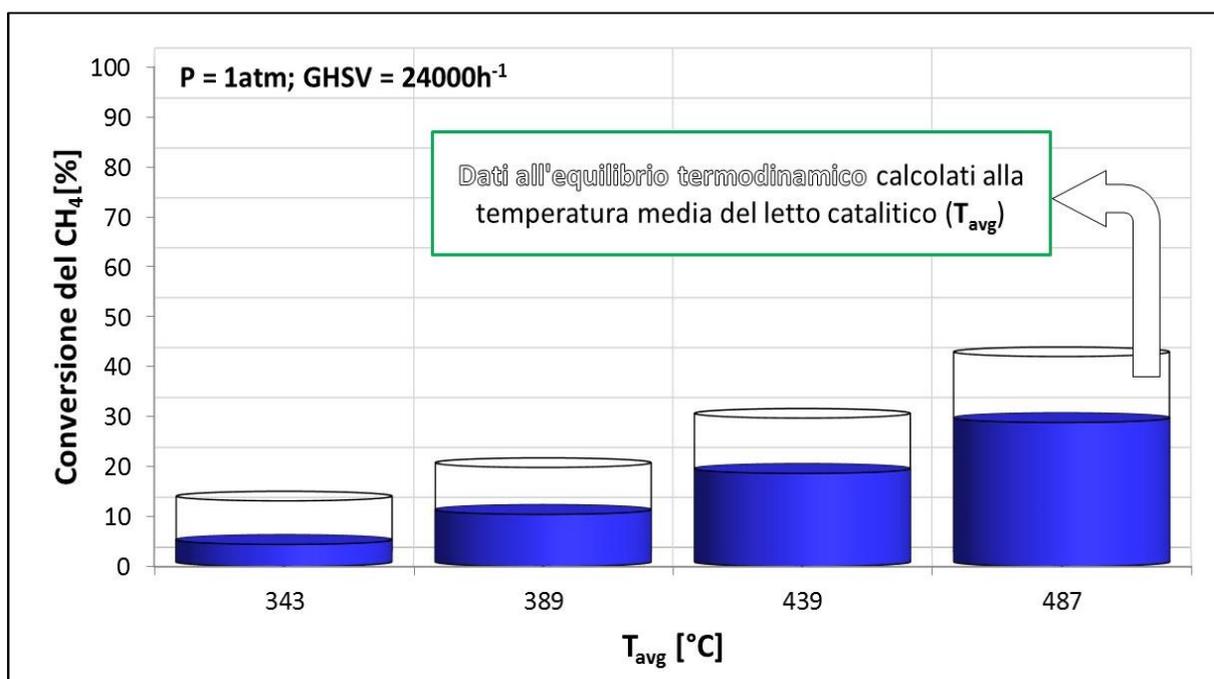


Figura 38: Grafico conversione CH₄/T_{avg} per il catalizzatore CZO-cp900Rh1IWI

Come si nota anche a bassa temperatura il catalizzatore con il supporto ottenuto via microemulsione dimostra prestazioni migliori, perché anche in questo caso si hanno conversioni di CH₄ più vicine a quelle calcolate all'equilibrio, mentre nel caso del catalizzatore ottenuto via coprecipitazione anche alla più favorevole condizione di 500°C tra i due dati si osserva un distacco molto più marcato.

In questo si ha una comprensione migliore dei dati catalitici riportando anche la composizione molare dei gas in uscita dal reattore in funzione della temperatura media del letto catalitico, alla quale sono stati calcolati i valori all'equilibrio. In questo modo si ha una visione più globale anche rispetto agli altri gas che compongono la miscela quali CO, CO₂ e soprattutto H₂.

In figura 39 è rappresentata l'attività catalitica a bassa T del catalizzatore CZO-m900Rh11WI, seguendo il metodo appena descritto.

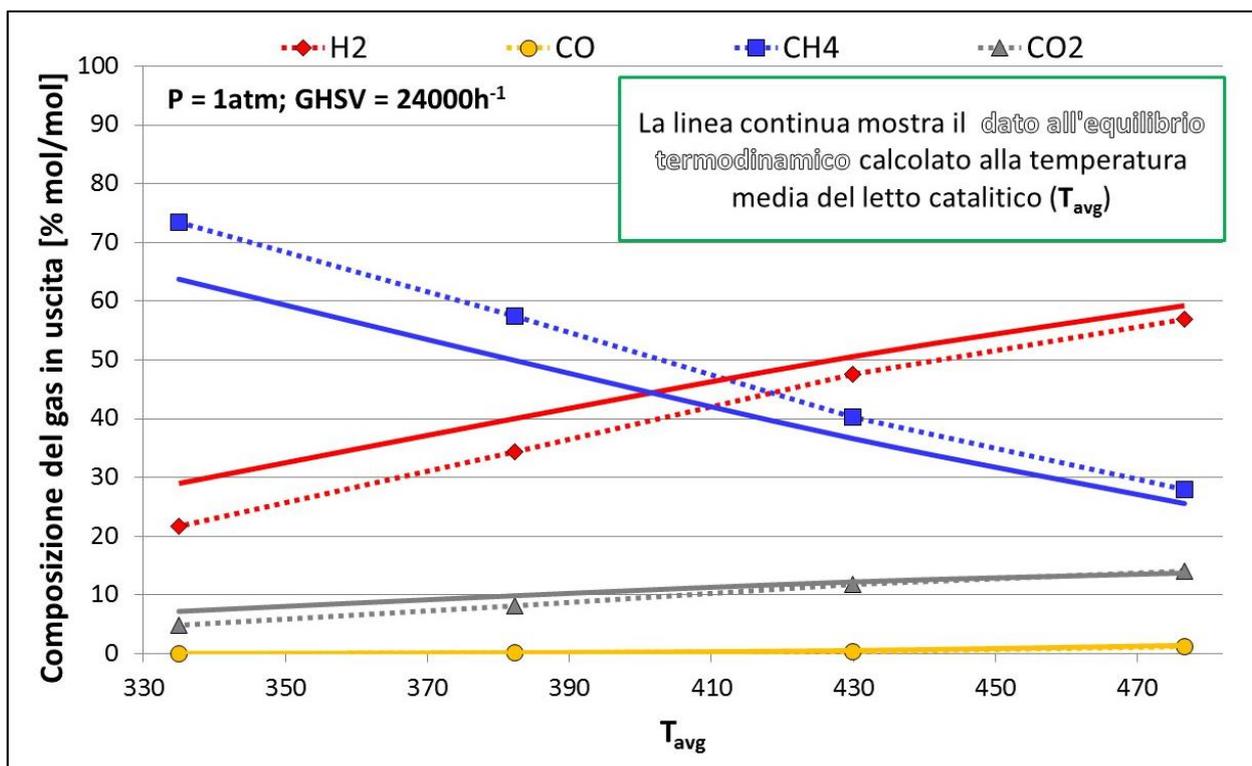


Figura 39: Curve composizione del gas in uscita/ T_{avg} in SR per il catalizzatore CZO-m900Rh11WI a 24000 h⁻¹

Come è possibile osservare, tale catalizzatore esprime un'attività molto promettente, mostrando dati sperimentali (linee tratteggiate) non lontani da quelle calcolate all'equilibrio (linee continue). Addirittura ad una T pari a circa 340°C la percentuale di CH₄ sperimentale è superiore a quella all'equilibrio solamente di circa 10 punti percentuali, come anche quella dell'H₂. Aumentando la temperatura, tale differenza diminuisce ulteriormente fino a

raggiungere circa 470°C, T alla quale i valori sperimentali praticamente coincidono con quelli all'equilibrio. La percentuale di idrogeno è abbastanza elevata (circa il 60%) mentre il contenuto di CO è praticamente nullo. Quest'ultimo aspetto è importante in quanto è necessario considerare che a queste temperature potrebbe aumentare la formazione di carbone derivante in particolare dal CO, quindi minore è il suo contenuto, minore è la possibilità di formazione di depositi carboniosi.

Anche in queste condizioni l'attività del catalizzatore CZO-cp900Rh1IWI risulta essere peggiore rispetto a quella appena mostrata dal CZO-m900 Rh1IWI, come si può osservare in figura 40.

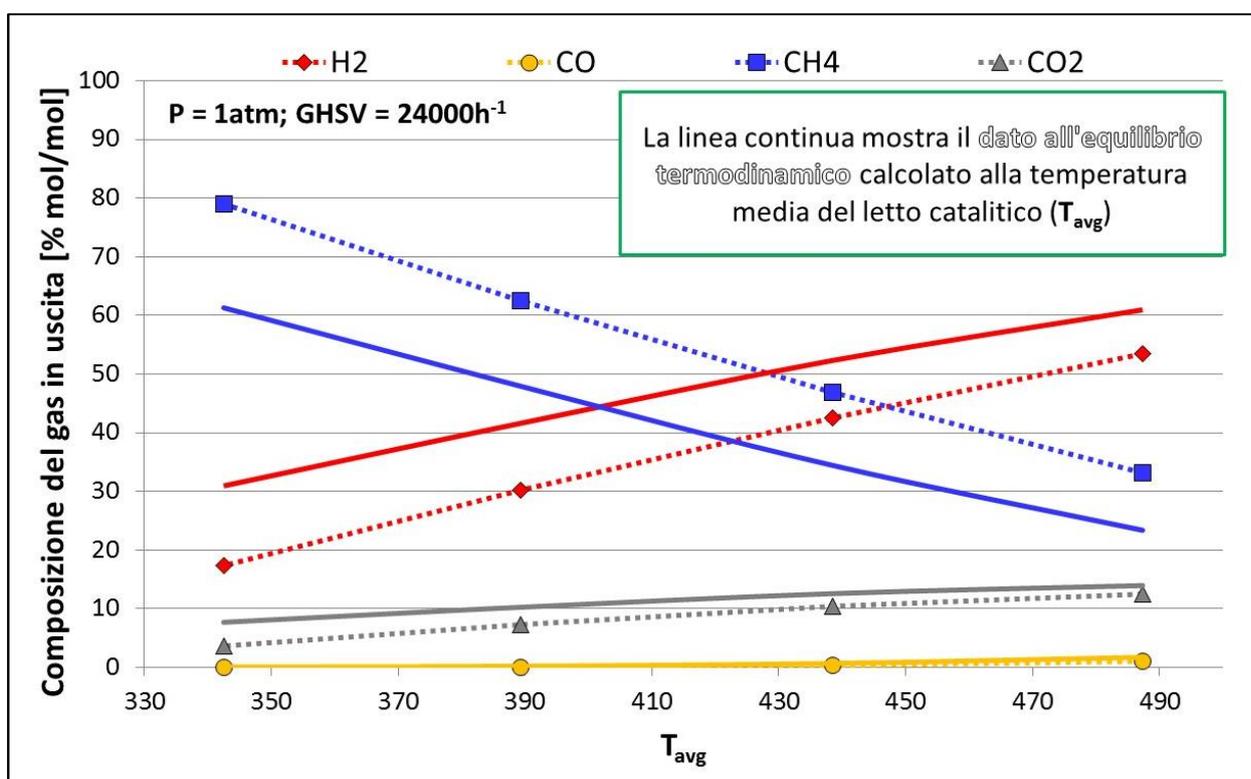


Figura 40: Curve composizione del gas in uscita/ T_{avg} in SR per il catalizzatore CZO-cp900Rh1IWI a 24000 h⁻¹

In tutte le temperature operative infatti, la differenza tra le percentuali sperimentali e quelle all'equilibrio risulta maggiore rispetto al caso precedente. A circa 340°C la percentuale di metano è superiore rispetto all'equilibrio più o meno del 20% e anche alla temperatura massima pari a circa 490°C l'equilibrio non viene raggiunto ma rimane una differenza circa uguale (10%) a quella mostrata nelle condizioni più sfavorevoli dal campione CZO-m900Rh1IWI.

Questo confronto dimostra quindi che la sintesi del supporto giochi un ruolo fondamentale sull'attività catalitica anche a basse T e che il campione ottenuto per microemulsione potrebbe essere un buon candidato per iniziare a pensare ad un processo integrato di SR e separazione dell'H₂ con membrane.

3.3.3 Disattivazione

Il parametro della disattivazione è di fondamentale importanza, soprattutto in reazioni come il reforming, in cui il catalizzatore è altamente soggetto a fenomeni come la formazione di carbone e sintering. Nel caso di ossidi misti a base di CeO₂-ZrO₂, diventa ancora più importante, in quanto la loro preparazione è stata volta proprio all'ottenimento di una particolare fase (Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂) che, grazie all'elevata mobilità dell'ossigeno, fosse in grado di contrastare questi tipi di disattivazione, in particolare quello derivante dalla formazione di carbone.

Pertanto per ogni catalizzatore è stato indagato questo aspetto prendendo come riferimento la prova catalitica nelle condizioni operative in cui si ottengono i risultati più discriminanti. Seguendo questi criteri è stata scelta come prova di riferimento (detta anche prova di ritorno) quella condotta ad una T_{forno} (o T_{oven}) pari a 750°C, ad una P di 1 atm e a GSHV=24000 h⁻¹. In genere tale prova è stata condotta ogni volta che si concludeva lo studio su un determinato parametro di reazione (T, P, GHSV) e il grado di disattivazione del catalizzatore in esame è stato determinato osservando la diminuzione della conversione percentuale del metano rispetto a quella ottenuta iniziale con il catalizzatore appena caricato nel reattore, in funzione del tempo di reazione.

In figura 41 viene riportato quest'ultimo aspetto per il catalizzatore CZO-m900Rh1IWI. La linea tratteggiata rossa indica la conversione di CH₄ di riferimento, cioè quella ricavata dalla prima prova catalitica, rispetto alla quale si determina la percentuale di disattivazione avvenuta durante il tempo di reazione. Come si può notare il campione ottenuto per microemulsione è abbastanza stabile ad alta T, tanto che dopo circa 15 ore di reazione mostra un calo di prestazioni di soli 4 punti percentuali e dopo più di 30 ore di reazione la conversione del metano è minore rispetto a quella iniziale di circa il 7%.

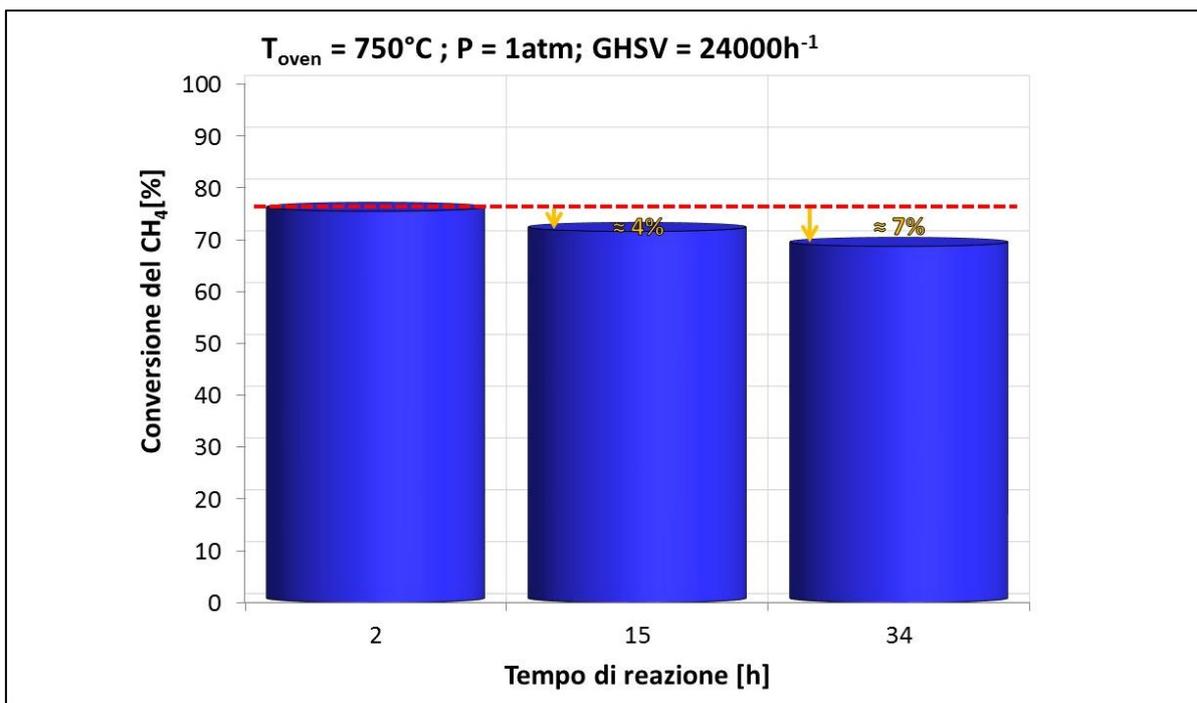


Figura 41: Disattivazione del catalizzatore CZO-m900Rh1IWI

Non si può dire lo stesso considerando il campione CZO-cp900Rh1IWI (figura 42). Infatti in questo caso già dopo 13 ore di reazione nelle stesse condizioni di oxy-reforming, si osserva una diminuzione della conversione del metano di circa il 15%, che aumenta dopo altre 13 ore circa raggiungendo valori che si attestano attorno al 20%.

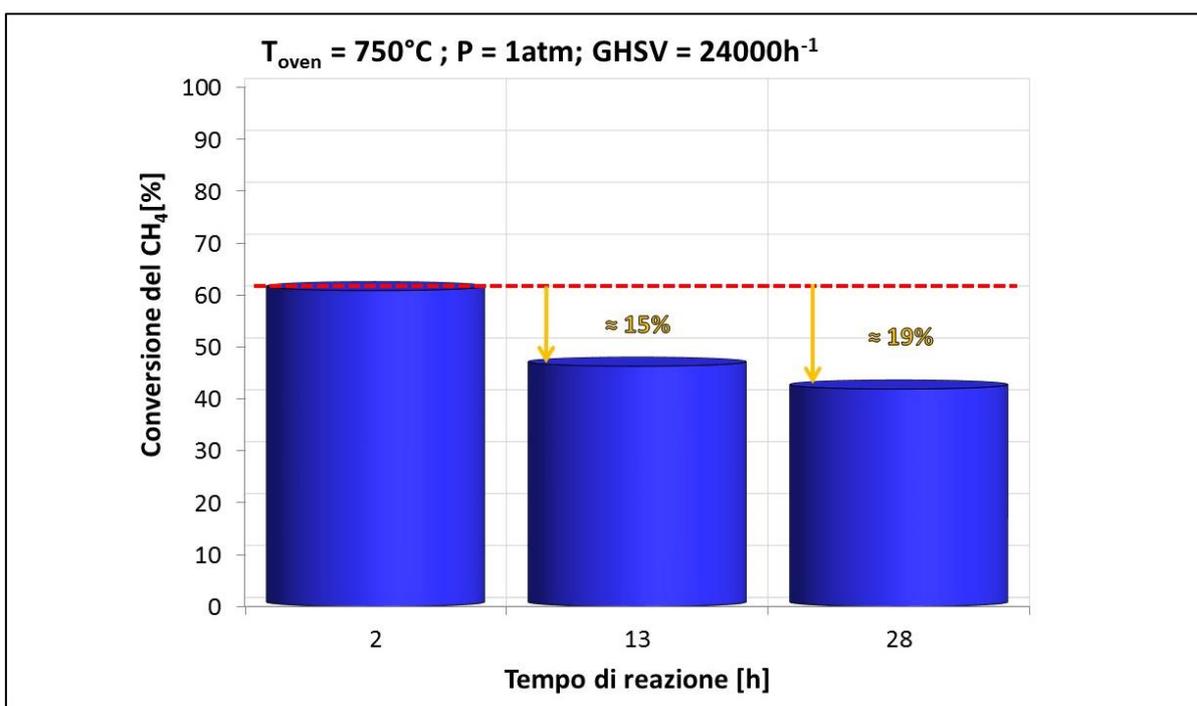


Figura 42: Disattivazione del catalizzatore CZO-cp900Rh1IWI

Anche per quanto riguarda la disattivazione, quindi, il catalizzatore ottenuto per microemulsione risulta essere nettamente più stabile ad alte T, probabilmente grazie alla maggiore mobilità dell'O₂ della fase Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ che, anche nel caso in cui si formino depositi carboniosi sui siti attivi, è in grado di ossidare parte di quest'ultimi instaurando una sorta di meccanismo di "autorigenerazione", che non avviene nel caso del campione CZO-cp900Rh1IWI, essendo caratterizzato dalla fase Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂. Tale ipotesi viene ulteriormente rafforzata se si considera l'analisi TPO effettuata su entrambi i catalizzatori dopo le prove di oxy-reforming ad alta T e quelle di SR a bassa T. È infatti possibile osservare dalla figura 43 come nel profilo di ossidazione relativo al campione coprecipitato, oltre al picco a bassa T relativo all'ossidazione del Rh superficiale e del Ce³⁺ a Ce⁴⁺, è presente un ulteriore picco negativo a circa 650°C, non visibile nel caso del profilo TPO relativo al catalizzatore CZO-m900Rh1IWI sempre dopo le prove (figura 44).

La T alla quale corrisponde il picco e il fatto che sia negativo, implicano che tale picco è attribuibile sicuramente a qualche specie carboniosa che ossidandosi viene eliminata dalla superficie del catalizzatore sotto forma di CO e CO₂.

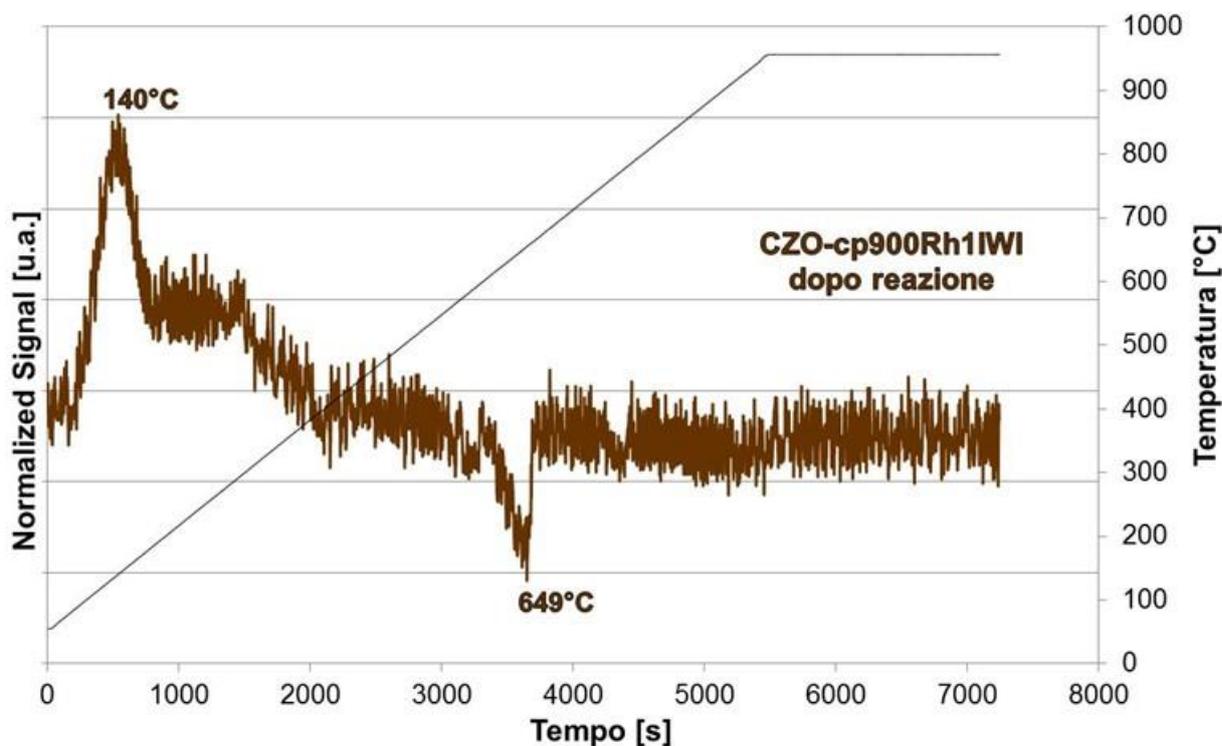


Figura 43: Profilo TPO del catalizzatore CZO-cp900Rh1IWI dopo reazione

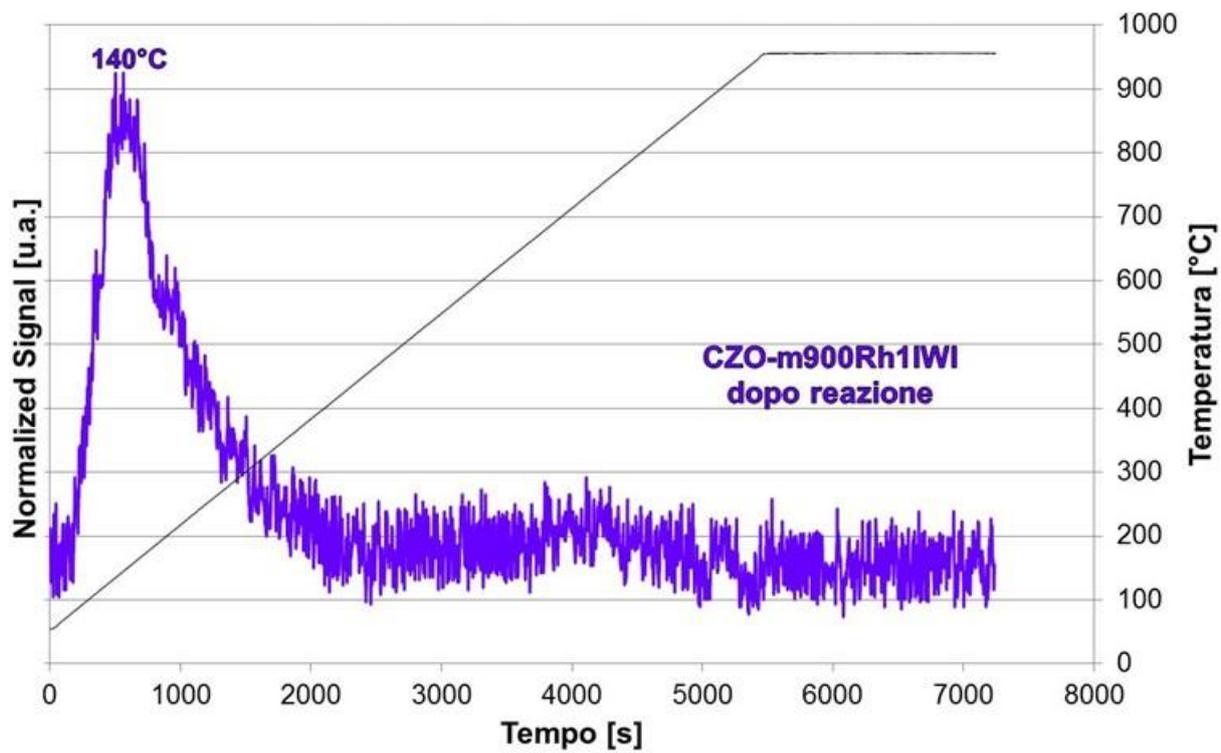


Figura 44: Profilo TPO del catalizzatore CZO-m900Rh1IW1 dopo reazione

3.4 Attività catalitica: prove ad alta temperatura con catalizzatore con fase 75-25

Il passo successivo nel lavoro sperimentale svolto per quest'elaborato è stato quello di testare un catalizzatore analogo ai due precedenti ma con una diversa fase (più ricca in cerio e non più 50-50), sintetizzando il catalizzatore 75-25-900Rh1IW1 con un supporto quindi sempre ottenuto via microemulsione e ridotto a 750°C per essere attivato, ma con una diversa fase caratterizzante.

Volendo seguire lo stesso percorso di analisi adottato per i catalizzatori precedenti, in figura 45 viene rappresentata la conversione del metano durante le prove ad alta temperatura in rapporto a pressione e GHSV.

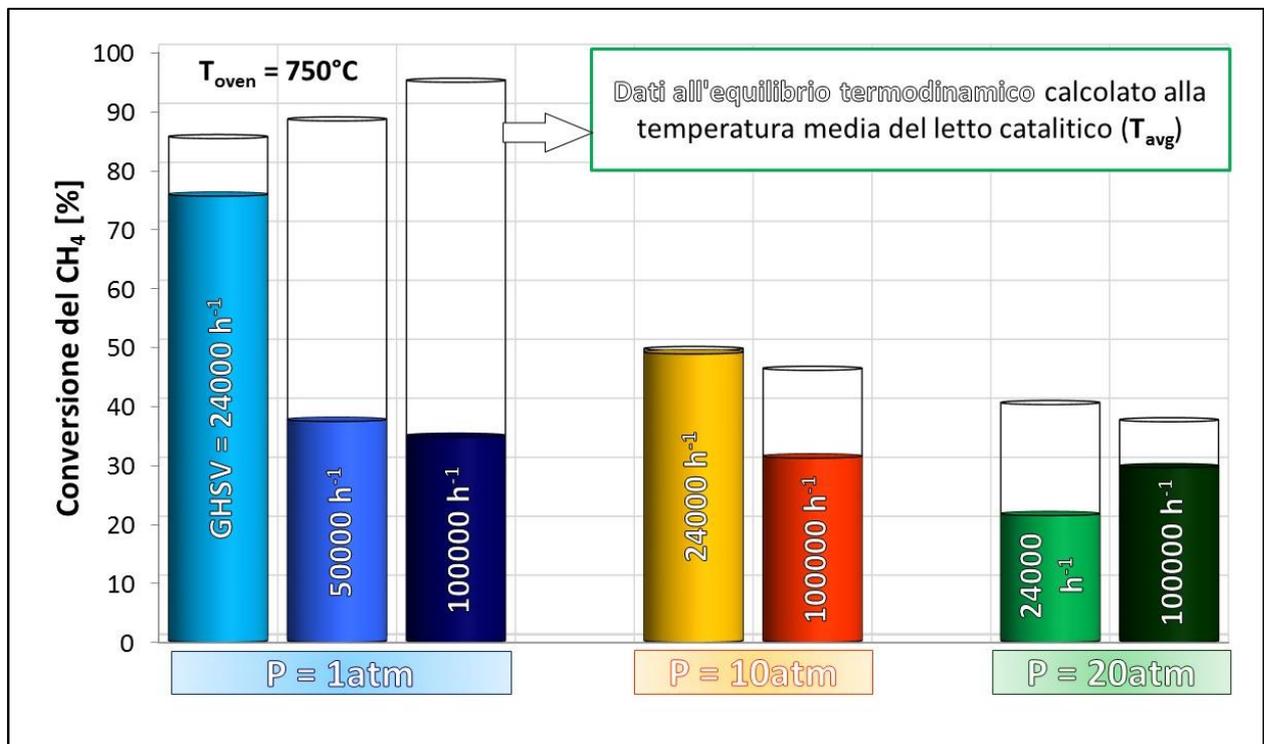


Figura 45: Grafico attività vs pressione e GHSV per il catalizzatore CZO-75-25-900Rh1IW1

Osservando come visto negli altri casi il distacco tra i livelli di conversione di metano ottenuta e i valori riferiti all'equilibrio, si nota facilmente (vedi anche figure 35 e 36) che questo nuovo catalizzatore a pressione atmosferica risulta dare una conversione nettamente migliore del CZO-cp900Rh1IW1 (circa pari al 60%) in tutte le condizioni operative ma peggiore del catalizzatore CZO-m900Rh1IW1 perché, nonostante i valori di conversione del CH₄ si attestino per entrambi sul 75% circa, nel caso del catalizzatore 75-25 i valori di

conversione all'equilibrio sono più leggermente più elevati a causa di una più alta temperatura media del letto catalitico e di conseguenza sono più lontani dai valori sperimentali ottenuti. Analogamente a prima però aumentando la pressione a 10 o 20 atm le temperature di equilibrio si riducono drasticamente in quanto è più semplice a queste condizioni raggiungere l'equilibrio termodinamico e di conseguenza i valori di conversione del metano si avvicinano molto di più ad eccezione della prova a 20 atm e 100000 h^{-1} di GHSV che non risulta però attendibile a causa di un malfunzionamento del controllore di pressione dell'impianto.

Anche in questo caso infine l'aumento della GHSV (mantenendo la pressione costante) si traduce in un netto calo dell'attività, in particolare a 24000 h^{-1} .

3.4.1 Attività catalitica: prove a bassa temperatura con catalizzatore con fase 75-25

Per quanto riguarda le prove di steam reforming a bassa temperatura (figura 46) si ottiene un'ulteriore conferma della peggiore attività del catalizzatore a fase $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$.

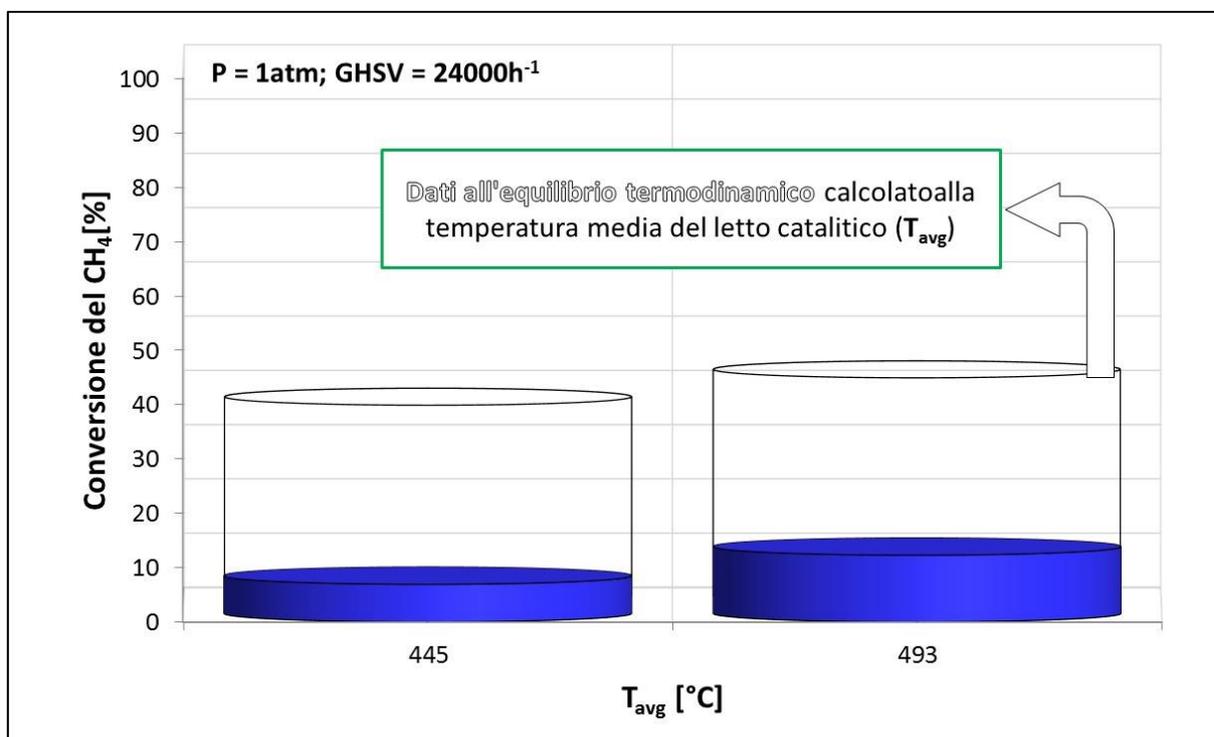


Figura 46: Grafico conversione $\text{CH}_4/T_{\text{avg}}$ per il catalizzatore CZO-75-25-900Rh11WI

Confrontando infatti quest'ultimo grafico coi corrispondenti (figure 37 e 38) si nota chiaramente che i valori di conversione del metano risultano molto più bassi (al 10% circa, mentre per il catalizzatore CZO-m900RH1IW1 si otteneva circa il 30-40% e per quello CZO-cp900Rh1IW1 circa il 30%) evidenziando quindi una molto più marcata separazione dalle temperature calcolate all'equilibrio termodinamico. Quest'ultimo catalizzatore si è rivelato talmente inattivo a basse temperature che sono state effettuate prove di steam reforming solo a 500 e a 450 °C (con temperature medie del letto catalitico risultanti pari a 445 e 493 °C) dato che andare a temperature ancora più basse non darebbe risultati rilevanti data la situazione.

Si può comunque studiare meglio la reattività del catalizzatore 75-25 osservando la composizione del gas in uscita in funzione della temperatura media del letto catalitico nella figura 47, notando chiaramente il netto distacco tra le concentrazioni sperimentali e quelle all'equilibrio per ciascun gas.

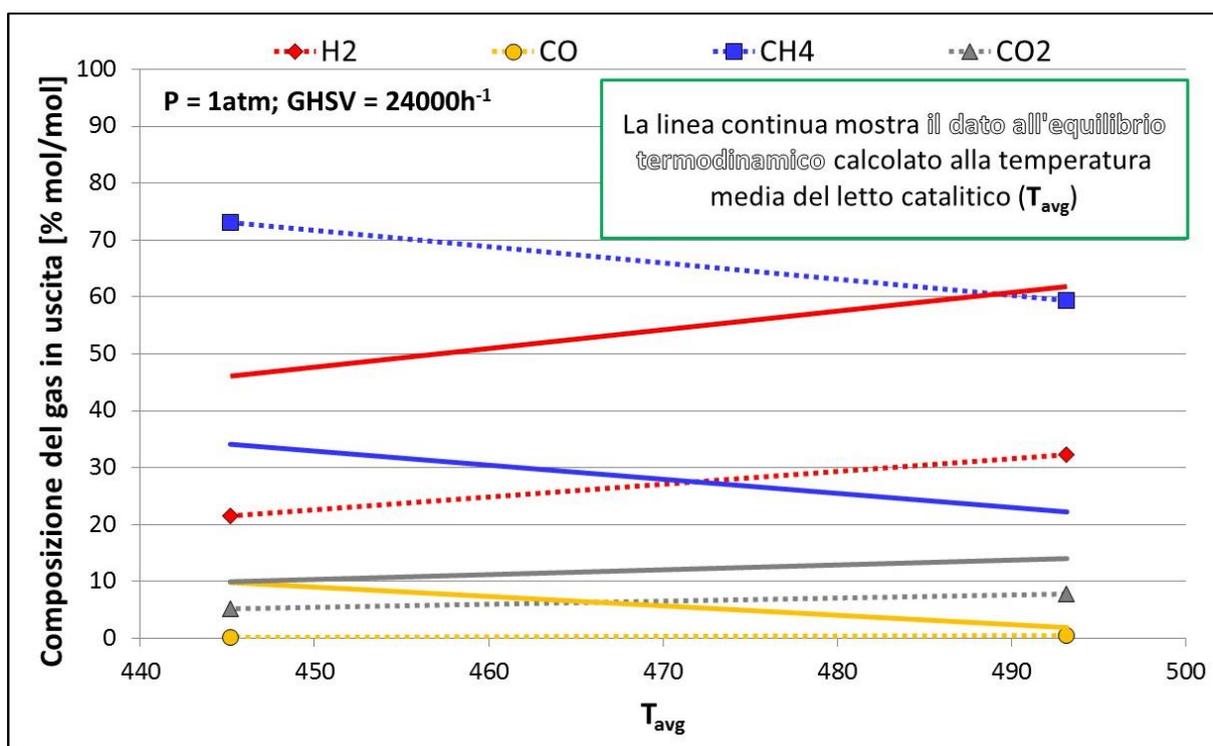


Figura 47: Curve composizione gas in uscita/ T_{avg} in SR per il catalizzatore CZO-75-25-m900Rh1IW1 a 24000 h⁻¹

Anche da quest'ultimo grafico si può notare chiaramente la distanza tra le concentrazioni dei gas in uscita sperimentali e i valori calcolati all'equilibrio termodinamico, a conferma della peggiore attività di questo catalizzatore in confronto ai due precedenti.

3.4.2 Disattivazione del catalizzatore con fase 75-25

Per concludere l'analisi sull'efficienza del catalizzatore CZO-75-25-m900Rh1IWI possiamo osservare anche in questo caso la disattivazione in relazione al tempo di reazione in figura 47, tenendo a mente come confronto le figure 41 e 42.

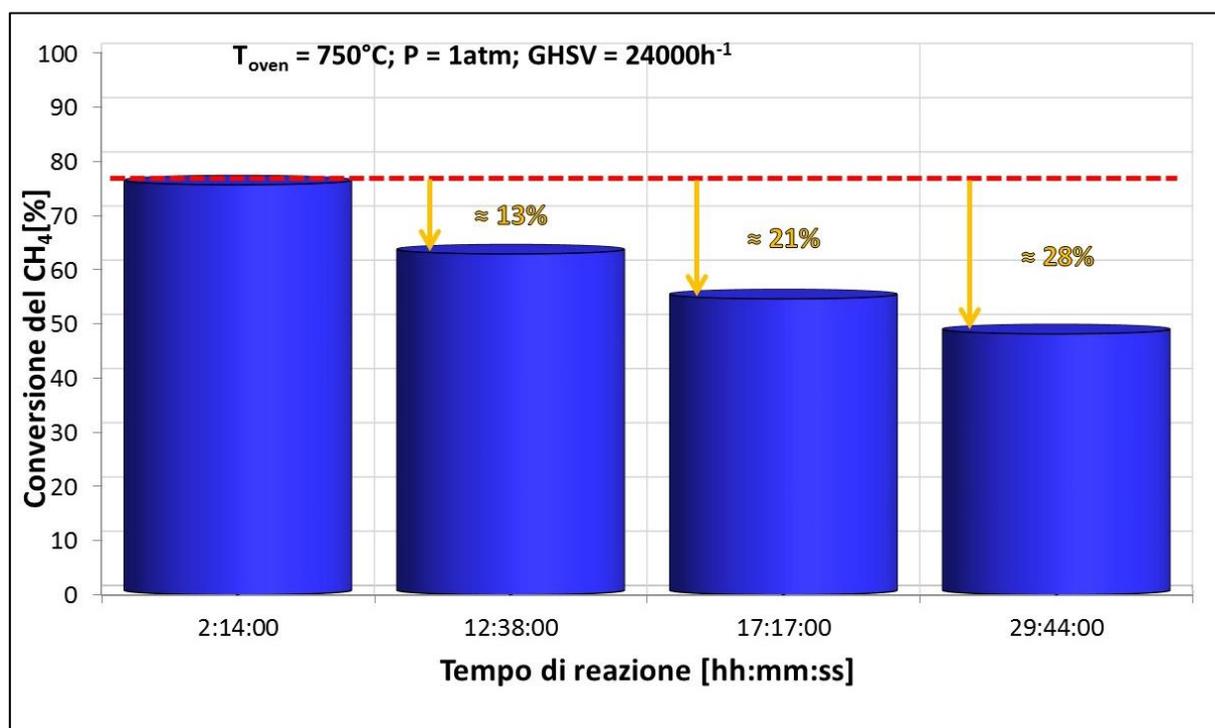


Figura 47: Disattivazione del catalizzatore CZO-75-25-900Rh1IWI

Anche per questo catalizzatore è stata studiata la disattivazione mettendo a confronto la prima prova a 24000 h^{-1} (che è quella più discriminante) con le altre prove di ritorno alla stesse condizioni operative e ad un determinato distacco temporale l'una dall'altra.

Appare evidente che anche esaminando questi dati il catalizzatore a fase 75-25 peggiori molto più velocemente rispetto ai due catalizzatori precedentemente presi in esame, mostrando una disattivazione molto più netta (13%) dopo sole 13 ore circa di prove rispetto al catalizzatore in microemulsione (4%) e, nonostante questo primo dato risulti migliore del 15% riscontrato per il coprecipitato, un progressivo peggioramento molto più marcato rispetto al catalizzatore CZO-cp900RH1IWI.

In conclusione il catalizzatore CZO-75-25-900Rh1IWI mostra una peggiore stabilità nell'ambiente di reazione ed una minore resistenza alla disattivazione rispetto ai catalizzatori con fase 0,5-0,5 e 0,6-0,4, probabilmente a causa della minore stabilità del supporto e della

più bassa mobilità dell'ossigeno di questo campione rispetto al campione CZO-m900Rh1IW1 che ha dato i risultati migliori.

4. Conclusioni

Nell'ambito dei catalizzatori a base di rodio (1%) su ossidi misti di cerio e zirconio, l'esame dei supporti catalitici, dei catalizzatori stessi con le relative caratteristiche e il confronto dell'attività catalitica e della disattivazione ci ha permesso di trarre le seguenti conclusioni:

- Il metodo della microemulsione inversa è efficace per la sintesi dell'ossido misto $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ come supporto catalitico ed in particolare per la sintesi della fase $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$. La presenza di questa fase è stata evidenziata dalle analisi XRD (anche dopo calcinazione ad alta temperatura) dove si possono identificare chiaramente i suoi riflessi caratteristici.

Per quanto riguarda invece il supporto sintetizzato per coprecipitazione è stato ottenuto riflessi un diffrattogramma leggermente diverso, a testimonianza del fatto che esso è caratterizzato da una fase più ricca in Cerio ($\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$).

Questi dati sono ulteriormente confermati dalle analisi TPR dei supporti CZO-m e CZO-cp dove l'ossido misto sintetizzato per coprecipitazione tende a mostrare una riducibilità più elevata a causa della maggiore presenza di cerio nella fase cristallina e ad evidenziare una minore omogeneità rispetto al supporto ottenuto via microemulsione, anche dopo l'inserimento del metallo attivo.

Anche tramite spettroscopia Raman si osserva la diversa natura delle fasi che caratterizzano i due supporti: in particolare quello relativo al campione sintetizzato per microemulsione inversa mostra una banda molto più intensa a 300 cm^{-1} che identifica la presenza di una fase tetragonale particolare (t'') probabilmente responsabile di una maggiore mobilità dell'ossigeno reticolare a causa della sua più marcata difettività

- Come si nota dal grafico riassuntivo con gli spettri Raman dei quattro catalizzatori sintetizzati il campione CZO-mRh1bulk900 mostra un profilo molto diverso dagli altri (con il picco principale molto più basso e una spalla) come pure nel grafico TPR/O/R (con un unico picco a 531°C) a testimonianza del fatto che inserendolo in questo modo (invece che usando il metodo dell'impregnazione) il metallo si insinua nella struttura del materiale non rendendosi disponibile superficialmente e risultando così difficilmente riducibile.

- Per quanto riguarda l'attività, il catalizzatore CZO-m900Rh1IWI risulta essere il migliore dei due in tutte le condizioni operative testate, sia per quanto riguarda le prove ad alta temperatura (oxy-reforming) che per quelle a bassa temperatura con il solo steam reforming, nelle quali il catalizzatore coprecipitato mostra addirittura una differenza del 10% sul metano in uscita rispetto alle condizioni più sfavorevoli del catalizzatore ottenuto per microemulsione.

Dalle prove emerge quindi che questo catalizzatore è quello che garantisce la migliore conversione del metano, avvicinandosi all'equilibrio termodinamico in quasi tutte le condizioni.

Anche per quanto concerne la disattivazione, il campione CZO-m900Rh1IWI risulta essere più stabile, mostrando un calo di attività di circa il 7% anche dopo più di 30 ore di reazione.

Al contrario il campione coprecipitato dimezza la sua attività catalitica nel medesimo tempo di reazione. Questo è probabilmente attribuibile alla maggiore mobilità dell'ossigeno del supporto ottenuto grazie alla microemulsione perché essendo più mobile l'O₂ può migrare più facilmente dal bulk alla superficie riuscendo ad entrare in contatto con i possibili depositi carboniosi presenti sul metallo attivo e ad ossidarli rigenerando così il metallo attivo presente sulla superficie del catalizzatore.

Appare dunque chiaro da questi dati che il metodo di sintesi del supporto è un fattore molto importante per determinare le prestazioni di un catalizzatore sia per quanto riguarda le prove ad alta temperatura che per quelle a bassa temperatura.

- Provando invece ad impiegare un catalizzatore con una fase diversa e ancor più ricca di cerio (Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂) si evidenzia un netto peggioramento dell'attività e delle prestazioni a qualunque condizione di processo ed in particolare durante le prove di steam reforming a bassa temperatura.

Questi dati dimostrano che, pur essendo quest'ultimo il catalizzatore più facile da sintetizzare ed anche commercialmente disponibile, esso non sia all'altezza degli altri due, e soprattutto di quello ottenuto per microemulsione che presenta a livello di stabilità del supporto la fase ottimale.

Per confermare quanto detto infatti è possibile prendere in esame (oltre alle figure 45 e 46) anche la figura 47, nella quale sono rappresentate le concentrazioni dei gas in uscita in funzione della pressione e della GHSV (nel caso delle prove a bassa T).

Da questi grafici appare evidente la maggiore distanza dall'idealità data dall'equilibrio termodinamico, nonostante analogamente agli altri due catalizzatori aumentando la pressione di esercizio si abbia un progressivo (anche se ancor più netto in questo caso) peggioramento delle prestazioni globali del catalizzatore.

Osservando infine la disattivazione, il catalizzatore CZO-75-25-900Rh1IWI mostra un profilo molto meno stabile del catalizzatore CZO-m900Rh1IWI, con un peggioramento molto più netto e, rispetto a quello invece coprecipitato, pur evidenziando inizialmente una disattivazione leggermente minore, con il passare del tempo l'andamento negativo diventa sempre più evidente, a dimostrazione della peggiore stabilità nell'ambiente di reazione.

Questa minore resistenza alla disattivazione rispetto ai catalizzatori con fase CZO meno distorta potrebbe essere attribuibile ad una minore stabilità del supporto, che pur avendo buone prestazioni iniziali non riesce a mantenere a lungo le sue proprietà catalitiche probabilmente perché non è caratterizzato dalla stessa mobilità dell'O₂ del campione migliore, cioè il CZO-m900RH1IWI.

5. Bibliografia

- [1] Rodolfo Mafessanti, *Nuovi catalizzatori per la produzione di idrogeno attraverso la reazione di water-gas shift*, tesi di laurea sperimentale, Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali, A.A 2009/2010
- [2] J.D. Holladay, J.Hu, D.L. King, Y. Wang, *An overview of hydrogen production technologies*, *Catalysis Today* 139 (2009) 244-260
- [3] Ullmann's Encyclopedia, Hydrogen, 22
- [4] J. M. Norbeck, J.W. Heffel, T. D. Durbin, B. Tabbara, J.M. Bowden, M.C. Montani, *Hydrogen Fuel for Surface Transportation*, Society of Automotive Engineers Inc., Warrendale, PA (1996) 548
- [5] H. Janssen, J.C. Bringmann, B. Emons, V. Schroeder, *International Journal of Hydrogen Energy* 29 (2004) 759-770
- [6] B. Sorensen, *Hydrogen and Fuel Cells Emerging Technologies and Applications*, Elsevier Academic Press, New York, 2005 450
- [7] S.Licht, *Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003) 4253-4260
- [8] J. Akisusa, S.U.M. Khan, *International Journal of Hydrogen Energy* 27 (2002) 863-870
- [9] L.G. Arriaga, A.M. Fernandez, *International Journal of Hydrogen Energy* 27 (2002) 27-31
- [10] G.K. Mor, O.K. Varghese, M. Paulose, K. Shankar, C.A. Grimes, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90 (2006) 2011-2075
- [11] V. M. Aroutiounian, V. M. Arakelyan, G.E. Shahnazaryan, *Solar Energy* 78 (2005) 581-592
- [12] O. Yamada, *Thin Solid Films* 509 (2006) 207-211
- [13] M. Asadullah, S.I. Ito, K. Kunimori, M. Yamada, K. Tomishige, *Environmental Science and Technology* 36 (2002) 4476-4481
- [14] U.S. Department of Energy Hydrogen, *Fuel Cells and Infrastructure Technologies Program, Multi-Year Research, Development and Demonstration Plan*, U.S. Department of Energy, 2007
- [15] National Academy of Science, *The Hydrogen Economy: Opportunities, Costs, Barriers, and R&D Needs*, National Academies Press, Washington, DC. 2004
- [16] Davide Barbera, *Innovative Processes for Syngas Production*, tesi di dottorato, Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali, A.A. 2012/2013

- [17] Lucia Salemme, *Produzione di Idrogeno a partire da metano in un reattore autotermico*, tesi di dottorato in ingegneria chimica, Università degli studi di Napoli
- [18] Troy A. Semelsberger, Lee F. Brown, Rodney L. Borup, Michael A. Inbody, *Equilibrium products from autothermal processes for generating hydrogen-rich fuel-cell Feeds*, International Journal of Hydrogen Energy 29 (2004) 1047-1064
- [19] S.H. Chan, H.M. Wang, *Thermodynamic and kinetic modelling of an autothermal methanol reformer*, Journal of Power Sources 126 (2004) 8-15
- [20] D.L Hoang, S.H. Chan, O.L. Ding, *Hydrogen production for fuel cells by autothermal reforming of methane over sulphide nickel catalyst on a gamma alumina support*, J. Power Sources 159 (2006) 1248-1257.
- [21] D.L. Hoang, S.H. Chan, *experimental investigation on the effect of natural gas composition on performance of autothermal reforming*, Int. J. Hydrogen Energy 32 (2007) 548-556
- [22] D.L. Hoang, S.H. Chan, *Modeling of a catalytic autothermal methane reformer for fuel cell applications*, Applied Catalysis A, General 268 (2004) 207-216
- [23] P. Maarten Biesheuvel, Gert Jan Kramer, *Two-Section Reactor Model for Autothermal Reforming of Methane to Synthesis Gas*, AIChE Journal 49 (2003) 7
- [24] Mariana M.V.M., B. Souzaa, Martin Schmal, *Autothermal reforming of methane over Pt/ZrO₂/Al₂O₃ catalysts*, Applied Catalysis A, General 281 36 (2005) 19-24
- [25] Eugenio Niccolò Cassotti, *Tecnologia Sorption Enhanced Steam Methane Reforming per centrali elettriche a gas naturale a basse emissioni di CO₂*, tesi di laurea, Corso di Laurea in Ingegneria Energetica, Politecnico di Milano, A.A 2008/2009
- [26] C.S. Seng, Catalysis Today 77 (2002) 17-49
- [27] M. Krumpelt, T.R. Krause, J.D. Carter, J.P. Kopasz, S. Ahmed, Catalysis Today 77 (2002) 3-16
- [28] D.L. Timm, Z.I. Onsan, Catalysis Review 43 (2001) 31-84

- [29] K.L. Hohn, L.D. Schmidt, *Applied Catalysis A, General* 211 (2001) 53-68
- [30] J.J. Krummenacher, K.N. West, L.D. Schmidt, *Journal of Catalysis* 215 (2003) 332-343
- [31] L. Pino, V. Recupero, S. Beninati, A.K. Shukla, M.S. Hegde, P. Bera, *Applied Catalysis A, General* 225 (2005) 63-75
- [32] M. Prettre, C. Eichner, M. Perrin, *The catalytic oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen*, *Chem. Rev.* 27 (1940) 1
- [33] L.D. Schmidt, D.A. Hickman, *Steps in CH₄ Oxidation on Pt and Rh surfaces: High temperatures reactor simulations*, *AIChE J.* 39 (1993) 7
- [34] Q.G. Ya, T.H. Wu, W.Z. Weng, H. Toghiani, R.K. Toghiani, H.L. Wan, Pittman Jr, *C.U. Partial oxidation of methane to H₂ and CO over Rh/SiO₂ and Ru/SiO₂ catalysts*. *J. Catalysis* 226 (2004) 247-259
- [35] G. Veser, J. Frauhammer, U. Friedle, *Syngas formation by direct oxidation of methane Reaction mechanisms and new reactor concepts*, *Catalysis Today* 61 (2000) 55-64
- [36] A.M. De Grotee, G. F. Froment, *Simulation of the catalytic partial oxidation of methane to syngas*, *Applied Catalysis A, General* 138 (1996) 245-264
- [37] F. Basile, G. Fornasari, F. Trifirò, A. Vaccari, *Partial oxidation of methane. Effect of reaction parameters and catalyst composition on the thermal profile and heat distribution*, *Catalysis Today* 64 (2001) 21-30
- [38] M. Boutonnet, S. Logdberg, E. E. Svensson, *Recent developments in the application of nanoparticles prepared from w/o microemulsions in heterogeneous catalysis*, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 13 (2008) 270-286
- [39] M. Boutonnet, J. Kizling, P. Stenius, G. Maire, *The preparation of monodispersed colloidal metal particles from microemulsions*, *Colloids Surf* 5 (1982) 209-225

- [40] N. Bagnaresi, *Preparazione per microemulsione inversa di Catalizzatori a base di Rh e Ru supportati su Ce-ZrO₂*, tesi di laurea triennale, Dipartimento di Chimica Industriale, A.A. 2012-2013
- [41] S. Eriksson, U. Nylén, S. Rojas, M. Boutonnet, *Preparation of catalysts from microemulsions and their applications in heterogeneous catalysis*, *Appl Catal A Gen* 265(2) (2004) 207-219
- [42] Jorg Langowski, *Biophysics of Macromolecules, Research: Dynamic Light Scattering*, German Cancer Research Center
- [43] Mineraldata.org, *Cristallografia a raggi X*
- [44] J. S. Gregg, K. S. W. Sing, Adsorption, *Surface Area and Porosity*, 2nd edition, New York, USA (1982)
- [45] P. Sapia, Fisica per i Beni Culturali, *Spettroscopia Raman*, Università della Calabria, A.A 2009/2010
- [46] J.A. Wang, T. Lopez, X. Bokhimi, O. Novaroc, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 239 (2005) 249-256
- [47] M. Yashima, H. Arashi, M. Kakihana and M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77 (1994) 1067
- [48] J.I. Gutierrez-Ortiz, B. de Rivas, R. Lopez-Fonseca, J.R. Gonzalez-Velasco, *Appl. Catal. A* 269 (2004) 147-155
- [49] Zhang F., Chen C-H, Hanson JC, Robinson RD, Herman LP, Chan S-W, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 1028

