

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari"

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

Ruolo della composizione e metodo di
preparazione nelle proprietà di catalizzatori
contenenti cerio per l'ossidazione parziale
catalitica del metano

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Lorenzo Valentini

RELATORE

Prof. Giuseppe Fornasari

CORRELATORI

Dott.ssa Patricia Benito Martin

Sessione III

Anno Accademico 2012-2013

Sommario

CAPITOLO 1	2
INTRODUZIONE	2
1.1.1 Syngas	2
1.1.2 Idrogeno	2
1.1.3 Distribuzione e stoccaggio di idrogeno	4
1.2 Produzione di idrogeno e gas di sintesi	6
1.2.1 Produzione da fonti rinnovabili	6
1.2.2 Produzione di idrogeno da fonti non rinnovabili	9
1.3 Ossidazione parziale catalitica (CPO)	14
1.3.1 Meccanismo di reazione	16
1.3.2 Catalizzatori per la reazione di ossidazione parziale	18
1.4 Ceria	24
CAPITOLO 2	28
PARTE SPERIMENTALE	28
2.1. Preparazione catalizzatori	28
2.1.1 Sintesi per coprecipitazione	28
2.1.2. Sintesi per impregnazione	29
2.2 Caratterizzazione dei catalizzatori	29
2.2.1. Analisi di diffrazione ai raggi X	29
2.2.2. Microspettrometrometria Raman	30
2.2.3. Analisi in programmata di temperatura	31
2.2.4. Analisi area superficiale	32
2.2.5 HRTEM	33
2.3. Prove catalitiche	34
CAPITOLO 3	37
RISULTATI E DISCUSSIONE	37
3.1 Selezione della fase attiva e attivazione del catalizzatore	37
3.1.1 Caratterizzazione catalizzatori	37
3.1.2 Prove catalitiche: confronto catalizzatori a base di Rh o Ru	41
3.1.3 Prove catalitiche: scelta della temperatura di riduzione	44
3.2 Confronto tra i metodi di sintesi: coprecipitazione e impregnazione	47
3.2.1 Caratterizzazione catalizzatori	47

3.2.2 Prove catalitiche	50
3.2.3 Caratterizzazione sui catalizzatori scaricati	55
3.3 Catalizzatori con differenti contenuti di Ce.....	57
3.3.1 Caratterizzazione	57
3.3.2 Prove catalitiche	64
3.3.3 Caratterizzazione dei campioni scaricati	69
Conclusioni	71
BIBLIOGRAFIA.....	72

Scopo del lavoro

Questo lavoro di tesi s'inserisce nell'ambito di un'attività di ricerca destinata alla trasformazione del gas naturale in prodotti di interesse industriale, idrogeno e gas di sintesi, attraverso la reazione di ossidazione parziale catalitica del metano (CPO). Lo sviluppo di un catalizzatore attivo e stabile in condizioni di reazione severe, rappresenta uno dei problemi principali per la realizzazione del processo industriale. L'attenzione di questo lavoro di tesi si è focalizzata sullo studio delle proprietà, del ruolo della fase attiva e del promotore cerio nei catalizzatori a base di allumina come supporto.

Allo scopo di studiare l'effetto della fase attiva sono stati scelti due metalli nobili: il rodio che è il metallo più attivo e selettivo ma ha costi elevati e il rutenio di minore costo ma con comportamento catalitico nella reazione di CPO strettamente relazionato con la natura supporto. In questo studio il metodo di sintesi (coprecipitazione), la quantità di cerio così come il contenuto di metallo si sono mantenuti costanti. Lo studio delle proprietà chimico-fisiche e dell'attività catalitica hanno permesso di scegliere la migliore fase attiva con la quale continuare il lavoro di ricerca.

Ulteriormente si è indagato sulla metodologia di attivazione, cioè riduzione, in modo da ottenere un' elevata dispersione del rodio che controlli le proprietà della ceria dispersa nel supporto di allumina.

L'effetto del metodo di sintesi si è analizzato comparando le prestazioni catalitiche e proprietà chimico-fisiche, prima e dopo l'utilizzo nel reattore del campione preparato per coprecipitazione, con quelle di un catalizzatore dove la fase attiva e il cerio sono stati introdotti per impregnazione.

Infine, per individuare meglio l'effetto del contenuto in cerio nei catalizzatori per la reazione di CPO sono stati preparati per coprecipitazione diversi catalizzatori di tipo Rh-CeO₂-Al₂O₃, con un contenuto di cerio variabile ma, con ugual concentrazione di fase attiva, così come dei campioni di riferimento contenenti soltanto ceria o allumina. Questi catalizzatori sono stati testati in severe condizioni e per lunghi tempi di reazione per simulare l'utilizzo industriale ed evidenziarne le prestazioni.

CAPITOLO 1

INTRODUZIONE

1.1.1 Syngas

Il syngas (gas di sintesi) è il passaggio chiave in tutti i processi di conversione tra il metano e i building blocks, non soltanto dal punto di vista tecnico ma anche da quello economico. Il syngas è una miscela costituita essenzialmente di monossido di carbonio (CO) e idrogeno (H₂), in composizione diversa in base al tipo di provenienza. Può essere impiegato come combustibile nella produzione di energia elettrica mediante turbine a gas o nelle fuel cell e nella produzione d'idrocarburi. Inoltre, in base al rapporto H₂/CO viene utilizzato per reazioni di produzioni di chemicals, miscele ricche di idrogeno sono destinate alla produzione di ammoniaca e gas riducenti, mentre miscele più ricche di CO sono impiegate per la produzione di metanolo e per la produzione di molecole più complesse come oli combustibili attraverso la reazione di Fischer-Tropsch. In particolare, la produzione di syngas gioca un ruolo molto importante nei processi Gas-To-Liquid (GTL), che permettono di trasformare il gas naturale in prodotti liquidi più facili e sicuri da trasportare, permettendo di utilizzare così riserve di gas naturale in zone remote. Questo processo di trasformazione rimane lo stadio più costoso e problematico di tutta la filiera quindi la ricerca è indirizzata a sviluppare nuovi processi di produzione di syngas e nel migliorare quelli esistenti [1,2,3] .

1.1.2 Idrogeno

L'idrogeno, non rappresenta una fonte primaria di energia, bensì un vettore energetico, che può essere accumulato, trasportato e utilizzato come un combustibile gassoso, ma deve comunque essere prodotto. L'economia dell'idrogeno consiste in un sistema energetico in cui tutta l'energia in eccesso viene trasformata e accumulata sotto forma di idrogeno, per poi essere ritrasformata in energia nel momento opportuno. Questo sistema permetterebbe anche un uso più efficiente delle risorse naturali rinnovabili, come solare e eolico notoriamente risorse aleatorie e intermittenti. Introducendo anche l'utilizzo delle nuove e più efficienti celle a combustibile, si potrebbe rivoluzionare l'intero sistema energetico, sia come combustibile per applicazioni mobili sia per applicazioni fisse per produrre elettricità e calore.

L'idrogeno è il più diffuso elemento nell'universo, ma sulla terra è combinato con altri elementi. È presente nell'atmosfera solo in piccolissima concentrazione perché per la sua leggerezza tende a sfuggire al campo gravitazionale e a disperdersi nello spazio. È invece relativamente abbondante in forma combinata, soprattutto come acqua e come composti organici (idrocarburi, biomasse). L'idrogeno viene considerato il vettore energetico del futuro perché l'energia prodotta dalla combustione dell'idrogeno è la più alta rispetto a quella rilasciata da qualsiasi altro tipo di combustibile, basti pensare che il suo potere calorifero inferiore (low heating value, LHV) è circa triplo rispetto alla benzina.[5]

Vi sono principalmente due svantaggi dell'utilizzo di idrogeno come vettore energetico. Il primo consiste nella perdita netta di energia che si verifica nella trasformazione da una forma di energia all'altra. Il secondo consiste nel fatto che la trasformazione comporta un processo e un impianto aggiuntivo nella filiera, quindi un aumento del costo dell'energia finale e un peggioramento del rendimento complessivo in quanto un aumento del numero di processi porta sempre a un maggiore dissipamento di energia. Nel caso specifico dell'idrogeno i vantaggi risiederebbero in aspetti ambientali, in quando la produzione sarebbe localizzata in luoghi adatti alla grossa industria, mentre il consumo finale avverrebbe nei centri abitati.

Attualmente i più importanti utilizzi dell'idrogeno sono [4,5]:

- Sintesi di ammoniaca con il processo Haber (il principale uso di idrogeno).
- Raffinazione di olio e gas. Viene usato per convertire composti pesanti e insaturi in componenti più leggeri e stabili adatti ad essere usati come combustibili attraverso la reazione di cracking e di idrodesolforazione.
- Produzione di composti chimici. Usato come materiale grezzo per la sintesi di metanolo, perossido di idrogeno, polimeri e solventi.
- Industria farmaceutica. Produzione di vitamine ed altri farmaci.
- Industria alimentare e delle bevande. Usato per l'idrogenazione catalitica di oli vegetali insaturi per ottenere grassi solidi.
- Industria metallurgica.
- Industria elettronica.
- Industria dei fertilizzanti
- Analisi di laboratorio.
- Propellente liquido in ambito spaziale e aeronautico.

1.1.3 Distribuzione e stoccaggio di idrogeno

1.1.3.1 Idrogeno gassoso compresso e idrogeno liquido

Il mezzo di distribuzione dell'idrogeno su scala nazionale è una delle questioni che maggiormente spaventa e preoccupa l'opinione pubblica perché si crede che l'idrogeno sia molto più pericoloso del comune gas naturale. Nelle teorie finora proposte l'idrogeno entrerà nel mondo della grande distribuzione utilizzando le tecnologie attualmente utilizzate per il più comune gas naturale. Si potranno utilizzare comuni autocisterne oppure si potranno creare idrogenodotti, simili ai vecchi metanodotti, introducendo qualche piccola modifica.

L'idrogeno rimarrà comunque allo stato gassoso in quanto trasformarlo in un liquido renderebbe l'intera gestione molto più costosa e complessa dato che per mantenere l'idrogeno in stato liquido è necessario conservarlo a temperature molto basse (-253 °C), un altro fattore da non sottovalutare è la spesa energetica necessaria per liquefare idrogeno che è circa il 38% di quella del vettore ottenuto. La prima di queste caratteristiche si traduce nella necessità di un isolamento efficientissimo con conseguente utilizzo di materiali costosi e un aumento del peso del serbatoio o della tubazione; la seconda è una maggiore spesa energetica che va a incidere sul costo finale e sull'efficienza di tutto il sistema [6].

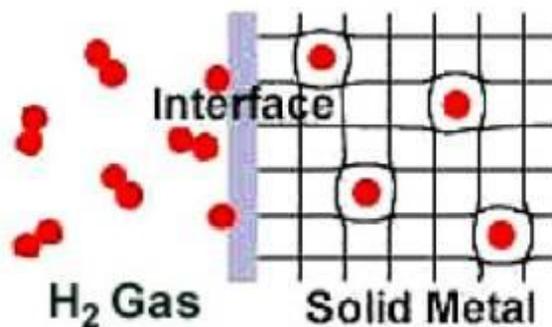


Figura 1 - Rappresentazione dell'idrogeno assorbito da un metallo

Le ricerche nel campo dell'accumulo dell'idrogeno hanno portato allo studio dell'adsorbimento di idrogeno da parte metalli e di leghe formando dei legami chimici deboli. Questa nuova tecnologia si basa sulla proprietà dell'idrogeno di dissociarsi in atomi che si posizionano negli spazi interatomici del reticolo cristallino, come mostrato

in Figura 1, formato dagli atomi del metallo. Con questa tecnologia si riesce, a parità di volume a ottenere densità di idrogeno superiori a quelle dell'idrogeno liquido.

I composti su cui viene fatto adsorbire l'idrogeno sono idruri metallici ottenuti da leghe di magnesio, alluminio, ferro o lantanio con all'interno degli elementi (nichel, vanadio, titanio, cromo, terre rare) in grado di assorbire idrogeno nello spazio interatomico. Questo processo di adsorbimento è reversibile e si ottiene variando la pressione e fornendo o asportando calore al sistema. Con questa tecnologia si riesce a immagazzinare idrogeno a basse pressioni e si permette anche di aumentare la sicurezza. Lo svantaggio principale è il peso elevato che il dispositivo di accumulo presenta.

Al momento questa tecnologia ancora non è utilizzabile poiché per gli standard attuali la capacità di stoccaggio non è ancora competitiva, e i costi sono troppo elevati. [7]

1.1.3.2 Immagazzinamento in liquidi intermedi a ciclo chiuso

Questi sistemi reversibili consistono in liquidi in cui la molecola, contenente idrogeno può essere privata di alcuni o di tutti gli atomi di idrogeno e poi successivamente ricaricati attraverso la reazione di idrogenazione. È stato studiato come liquido intermedio a ciclo chiuso il cicloesano secondo la reazione



1.1.3.3 Metodi basati su carbonio- carbonio attivato

Una tecnica di accumulo dell'idrogeno sfrutta la capacità di assorbimento del carbonio attivato trattato in modo da ottenere alta porosità. L'idrogeno infatti può essere adsorbito dentro le minuscole porosità, aventi dimensioni di circa 2 nm, presenti sulla superficie dei carboni. Questo sistema è paragonabile a quello del sistema con gli idruri metallici, una differenza è nel fatto che di solito necessita di basse temperature per adsorbire idrogeno e quindi sono necessari serbatoi con un buon isolamento per ridurre i costi per mantenere le basse temperature.

Le proprietà dei metodi di stoccaggio e trasporto dell'idrogeno spiegati in precedenza sono riportate nella Tabella 1 [7].

Tabella 1- Confronto dei metodi innovativi per lo stoccaggio di idrogeno

Metodo di accumulo	Densità di energia		Temperatura	Rendimento energetico
	[kWh/kg]	[kWh/L]	[°C]	[%]
Idrogeno gassoso	0,5÷1,5	0,5÷1,0	25	90÷95
Idrogeno liquefatto	6	1,7÷2,0	-253	60÷75
Idruri	0,5÷1,7	1,0÷2,1		75÷90
Metilcicloesano	1	0,7	500	80
Carboni attivi	2	0,7	-200÷-150	90÷95

1.2 Produzione di idrogeno e gas di sintesi

Idrogeno e syngas possono essere ottenuti da numerosi processi diversi, partendo da un numero elevato di materie prime sia fossili sia rinnovabili.

1.2.1 Produzione da fonti rinnovabili

In base alla loro origine sono state classificate tre tipi differenti di biomasse:

- Biomasse di prima generazione (amido, canne e barbabietole da zucchero, oli vegetali o animali)
- Biomasse di seconda generazione (rifiuti agricoli derivanti da coltivazioni a rotazione, materiali lignocellulosici, rifiuti solidi urbani)
- Biomasse di terza generazione (microrganismi che sintetizzano metano ed idrogeno o etanolo ed idrogeno tramite digestione anaerobica di biomasse, alghe che possono svolgere fotosintesi dell'idrogeno) [8].

I processi termochimici attualmente applicati nell'ambito della produzione dell'idrogeno e/o syngas sono due: la gassificazione e la pirolisi delle biomasse.

La gassificazione prevede un'ossidazione parziale della biomassa in presenza di ossigeno in quantità non stechiometriche, di acqua o di una miscela O_2/H_2O , ottenendo un gas contenente H_2 , CH_4 , CO , CO_2 , N_2 e contaminanti. Alcuni studi hanno ipotizzato di utilizzare catalizzatori nel processo di gassificazione per ridurre la temperatura e la pressione necessaria per condurre la reazione. Inoltre con l'utilizzo di un catalizzatore si

potrebbe ridurre anche la formazione di intermedi reattivi che vengono prodotti dall'idrolisi e dalla disidratazione della materia biologica. La gassificazione di tali molecole (molecole idrosolubili: come fenoli e furfuroli) porta alla formazione di materiali polimerici che producono un residuo solido detto char, che riduce in tal modo la formazione di gas.

Un buon catalizzatore per la gassificazione dovrebbe essere in grado rompere il legame C-C, soprattutto nel caso di apertura di anelli aromatici (fenoli), oltre ad essere capace di dissociare l'acqua per produrre O^- e OH^+ adsorbiti sulla superficie del catalizzatore. Questi radicali, combinandosi con i frammenti di composti organici adsorbiti, rilasciano CO e CO_2 mentre gli atomi di idrogeno adsorbiti (provenienti sia dall'acqua che dagli intermedi) si combinano per formare H_2 oltre a favorire il raggiungimento dell'equilibrio per le reazioni di water gas shift e l'idrogenazione di CO e CO_2 a CH_4 e H_2O [9].

Dal processo di pirolisi, dove invece l'atmosfera non è ossidante, viene prodotto un bio olio dal quale successivamente si provvederà all'estrazione dell'idrogeno. Le biomasse vengono degradate con l'utilizzo della temperatura; ciò determina la formazione di una frazione gassosa (CO , CO_2 , H_2 e vapor d'acqua), di una frazione liquida (composti organici a basso peso molecolare) e una frazione solida (residui a più alto peso molecolare). La temperatura di pirolisi influenza la proporzione dei vari prodotti. Per basse temperature, inferiori a $500\text{ }^\circ\text{C}$, la pirolisi è definita carbonizzazione e si ottiene una produzione di combustibili solidi, liquidi e gas. Il fatto di ottenere un solidi e liquidi è molto importante in quanto ciò risolve il problema del trasporto più complicato e oneroso dei gas. Invece con temperature elevate, intorno ai $1000\text{ }^\circ\text{C}$ si andrà a favorire la completa gassificazione di tutta la biomassa.

Esistono anche processi di natura biotecnologica, non ancora utilizzati a livello industriale, ma in fase di sperimentazione. La fermentazione da colture dedicate consiste nel processo di produzione di batteri che alcune biomasse operano in seguito alla fermentazione. Le sostanze prodotte sono sostanzialmente alcool etilico e batteri. Successivamente queste sostanze possono essere trasformate in idrogeno grazie ad una comune operazione di reforming. La fermentazione avviene solitamente ad una temperatura di $30\text{ }^\circ\text{C}$ per un tempo che varia dalle 24 alle 72 ore. Il processo di fotoriproduzione prevede che alghe e batteri vengano esposte alternativamente al sole ed al buio, sviluppando l'enzima idrogenasi che genera idrogeno. Un altro sistema riguarda i batteri fotosintetici, in grado di produrre idrogeno impiegando energia solare. La ricerca

genetica sta spingendo verso la separazione di ceppi di alghe con idrogenasi non condizionata dalla presenza di ossigeno (che normalmente inibisce l'enzima).

L'elettrolisi delle molecole dell'acqua invece è un procedimento diretto e pulito per ottenere idrogeno. E' la soluzione, senza dubbio, più interessante in quanto non sono presenti emissioni inquinanti. Oggigiorno, però, questa tecnologia copre solo il 5% della produzione mondiale, in quanto economicamente non conveniente rispetto alle altre soluzioni.

La tecnologia dell'elettrolisi dell'acqua è stata scoperta prima del 1900 ed è attualmente in fase di maturità tecnologica. Acqua pura ed energia elettrica sono le uniche alimentazioni necessarie per produrre idrogeno elettroliticamente. In circostanze ideali le risorse rinnovabili non inquinanti, come energia solare, eolica ed idroelettrica, potrebbero essere utilizzate per produrre l'energia elettrica necessaria a questo scopo, ma in pratica, queste tecnologie non sono economicamente convenienti per la produzione di idrogeno su vasta scala. D'altra parte l'uso di energia elettrica generata da energie rinnovabili per la produzione di idrogeno porta ad un costo da tre a cinque volte maggiore rispetto all'idrogeno prodotto direttamente dai combustibili fossili.

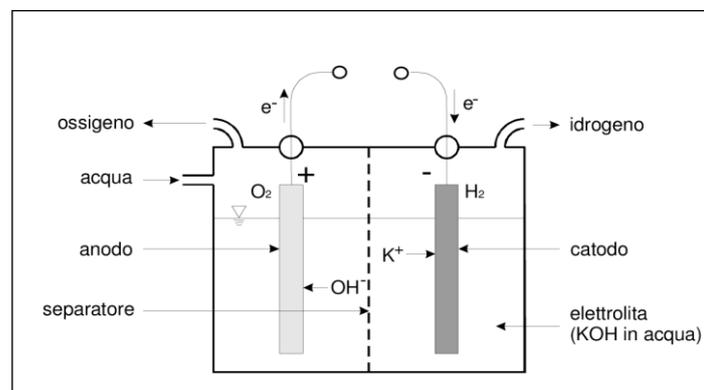
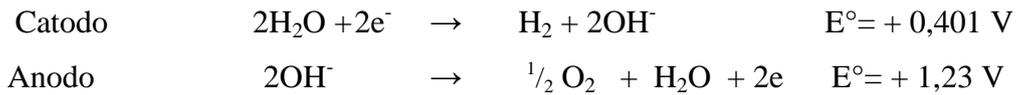


Figura 2- Rappresentazione di una cella elettrolitica per la sintesi dell'idrogeno dall'acqua

Il concetto base dell'elettrolisi consiste nel separare la molecola d'acqua nei suoi costituenti, idrogeno e ossigeno, per mezzo dell'elettricità [10]. Questo processo avviene nella cella elettrolitica (Figura 2), essa è costituita da due elettrodi, uno positivo ed uno negativo, collegati attraverso l'immersione in un liquido conduttore (elettrolita), costituito di una soluzione acquosa di sali, acidi o basi. È essenziale introdurre un separatore di gas per evitare il mescolamento dell'idrogeno e dell'ossigeno formatosi però al contempo è necessario permettere il libero passaggio degli ioni.

Le reazioni che avvengono sono:



Reazione completa



1.2.2 Produzione di idrogeno da fonti non rinnovabili

La produzione industriale di idrogeno si basa su procedimenti ben noti che sono utilizzati da circa un secolo. Attualmente, su scala mondiale, vengono prodotte industrialmente circa 45 milioni di tonnellate/anno di idrogeno, il 90% circa delle quali da base combustibile fossile (petrolio, carbone, gas naturale).

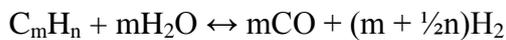
Le tecnologie di produzione dell'idrogeno e/o syngas a partire da materie prime fossili sono

- Steam Reforming;
- Autothermal reforming
- Ossidazione Parziale catalitica e non
- Dry reforming

Ognuna di queste tecnologie presenta uno stato di maturità differente, con i propri punti di forza e criticità. I costi di produzione e l'efficienza energetica variano di molto a seconda della grandezza dell'impianto, delle materie prime utilizzate e delle capacità produttive.

1.2.2.1 Steam Reforming

Lo Steam Reforming è la tecnologia più matura e più utilizzata per la produzione di idrogeno (Figura 3). Utilizza idrocarburi leggeri desolforati; in particolare il Gas Naturale (GN) costituito principalmente di metano, ma è anche possibile utilizzare altri idrocarburi come il propano, e miscele come le nafta leggere. Il processo, fortemente endotermico, viene condotto in reattori catalitici tubolari facendo reagire gli idrocarburi con il vapore acqueo. In particolare, lo steam reforming del metano consiste nel far reagire una molecola di metano con una di acqua (equazione 1), che viene introdotta nel reattore alla stato di vapore ad alte temperature. Il prodotto della reazione è syngas con un rapporto molare tra H₂:CO di 3:1.



Il calore di reazione viene fornito attraverso le pareti dei tubi di reforming che sono posti all'interno di un forno.

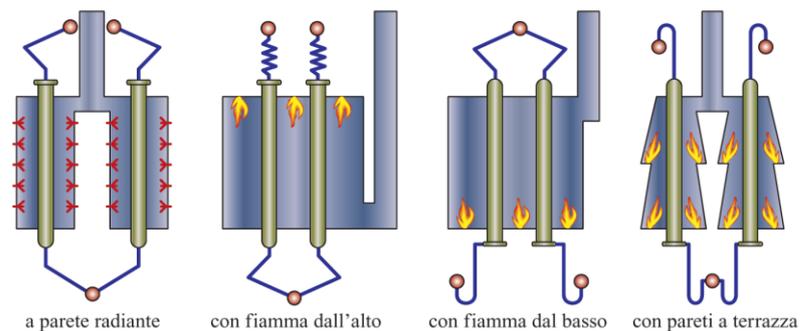


Figura 3 - Possibili configurazioni dei reattori per lo Steam Reforming

I catalizzatori che riempiono i tubi sono costituiti da spinelli di Mg ed Al su cui sono depositate le specie attive a base di Ni.

Successivamente se si intende aumentare il contenuto di idrogeno della miscela, si fa reagire il CO con del vapore d'acqua in uno o più reattori di "Water Gas Shift" (WGS) secondo la reazione:



Il prodotto è una miscela gassosa al 77% di H₂ contenente anche CO (1%), CO₂ (19 %), CH₄ (3 %) e H₂O che deve essere purificata in funzione dell'utilizzo finale tramite assorbimento chimico o PSA (Pressure Swing Absorption). Il metodo della PSA viene utilizzato nell'industria per separare una miscela di gas nei suoi vari componenti. Il cuore di questo processo è costituito da un materiale a base di zeolite, un minerale caratterizzato da una struttura cristallina con un'ampia superficie che trattiene selettivamente le molecole di gas attraverso il meccanismo dell'adsorbimento fisico.

Il processo si divide in quattro fasi, nella prima, chiamata pressurizzazione dell'alimentazione, il gas viene introdotto nel letto di zeolite ad alta pressione, segue poi la fase di produzione, dove i gas indesiderati vengono adsorbiti nella zeolite, mentre l'idrogeno puro si concentra in cima al letto del minerale e viene estratto. La terza fase, consiste nel depressurizzare l'impianto in modo da poter espellere parte dei gas rimasti intrappolati nella struttura cristallina della zeolite mentre nell'ultima, di ripulitura a bassa pressione, parte dell'idrogeno puro viene reimpresso nel letto del minerale, in modo da favorire la rimozione dei gas rimasti sulla superficie della zeolite [11].

I vantaggi e svantaggi dello Steam reforming di possono riassumere come segue:

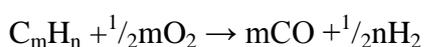
- bassi costi di produzione;
- Maggiori rese rispetto alle altre tecnologie di sintesi

Svantaggi

- alti costi di investimento;
- impianti generalmente di grandi dimensioni che presentano necessità costante di lavorare a pieno regime per essere economicamente convenienti [12, 13, 14].

1.2.2.2 Ossidazione parziale di idrocarburi (POX)

Il syngas può essere ottenuto dall'ossidazione parziale non catalitica di idrocarburi, ad una temperatura che varia tra 1300-1500° C. Questa tecnologia può utilizzare qualsiasi genere di idrocarburo che possa essere compresso. La reazione di ossidazione parziale del metano avviene tramite la reazione seguente (2):



Questo processo richiede alte temperature per assicurare un'elevata conversione del metano, però essendo esotermica è possibile fare in modo che la reazione si autosostenga con una combustione controllata. La reazione tollera un basso contenuto di zolfo.

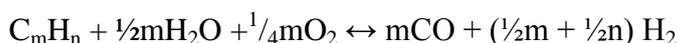
La miscela di syngas ottenuta, ha un rapporto di H₂/CO, che può variare da 1 a 2; ciò comporta che il processo non è ottimale per la produzione di idrogeno ma può essere comunque impiegato per alimentare un reattore per la reazione di Fischer-Tropsch e per determinate celle a combustibile.

Considerando una corrente di alimentazione costituita da metano, l'efficienza energetica risulta del 60-70%. Il bisogno di rendere questo processo più economico ed efficiente ha spinto la ricerca a eseguire questa reazione in presenza di un catalizzatore (ossidazione parziale catalitica CPO) riuscendo ad abbassare la temperatura di processo e a incrementare il controllo della reazione [15,16].

1.2.2.3 Autothermal reforming (ATR)

In questo processo vengono incorporati i vantaggi dello Steam reforming e della ossidazione parziale (Figura 4). Il metano viene fatto reagire sia con vapore che con aria, per produrre un gas con un alto contenuto di idrogeno. Miscelando opportunamente aria e vapore, la reazione POX fornisce il calore necessario per la reazione di steam reforming. Questo permette che il processo non richieda energia termica dall'esterno, e ciò si ripercuote positivamente sulle dimensioni del reattore, molto compatto, alla stessa stregua di quello utilizzato nel POX, sia sui costi, anche in questo caso molto contenuti, che sui rendimenti.

Nel reattore vi sono tre zone: i) una zona turbolenta di combustione dove avviene l'ossidazione parziale del CH₄ la quale, come detto in precedenza, fornisce il calore per la reazione di steam reforming; ii) una zona termica dove avvengono varie trasformazioni in fase omogenea gassosa; iii) una zona catalitica dove avvengono reazioni catalitiche eterogenee di reforming. A valle sono sempre richieste le sezioni di arricchimento di idrogeno e purificazione.



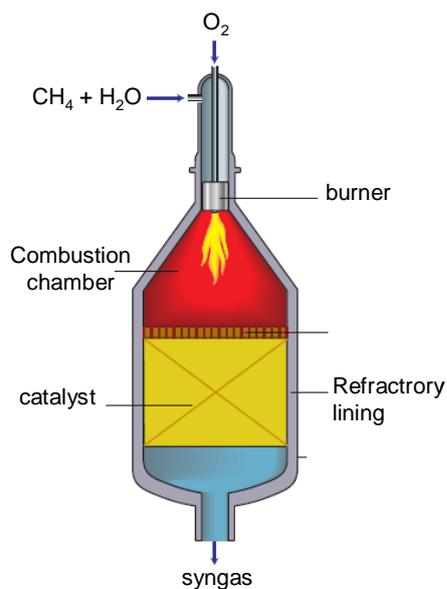


Figura 4- Reattore impiegato nell'autothermal reforming.

Il reattore mostra un profilo di temperatura secondo il quale nella prima zona, dove avviene la POX, si raggiungono circa 2300 °C, mentre nella zona catalitica, dove avviene lo steam reforming, la temperatura si abbassa a 1300-1400 °C. Questo profilo di temperatura mette in evidenza che combinando le due reazioni nell'ATR, viene meno la necessità di avere una combustione controllata per la POX perché l'elevata quantità di calore che si genera viene impiegata nella reazione successiva. Un vantaggio fondamentale di questo processo integrato è quello di aver eliminato la necessità di asportare calore nel primo stadio e di fornirne nel secondo, migliorando l'efficienza. Complessivamente l'efficienza termica è paragonabile a quella della POX. Nonostante nell'ATR si lavori a pressioni inferiori rispetto alla POX, si ottengono comunque elevate conversioni.

Il limite economico, intrinseco sia nell'ATR che nella POX, è relativo all'impiego di O₂ che per essere ottenuto puro richiede costose unità di separazione.

1.2.2.4 Dry Reforming - DR

Il dry reforming è la reazione del metano con CO₂ (reazione 3), negli ultimi anni ha ricevuto maggiori attenzioni per due ragioni principali: la prima è che produce syngas con un rapporto molare adatto alla successiva produzione di molti composti, come idrocarburi superiori od ossigenati (es. DME), quindi senza necessità di eseguire trattamenti di arricchimento o impoverimento di idrogeno. L'altro aspetto positivo è il consumo di CO₂ come mostrato nella reazione (3) e quindi l'evitato rilascio in atmosfera

del gas serra per eccellenza. Tuttavia la reazione è endotermica, quindi risulta energeticamente onerosa. Per ridurre l'apporto esterno di calore può essere accoppiata all'ossidazione parziale.



I catalizzatori studiati per il DR sono alcuni metalli del gruppo VIII e metalli nobili come Pt, Ru, Pd, Ir, Rh; in ambito industriale il più utilizzato è il Ni, a causa del suo basso costo, ma presenta anche problemi di disattivazione causati dalla formazione di coke. Per evitare la disattivazione del Ni e migliorarne le proprietà catalitiche, sono stati studiati catalizzatori a base sia di Ni che di Mo_2C che sfruttano un ciclo redox. [17]

1.3 Ossidazione parziale catalitica (CPO)

Come accennato in precedenza, la necessita di abbassare la temperatura di reazione e di aver maggior controllo sulla reazione ha richiesto un'evoluzione dell'ossidazione parziale. L'introduzione di un catalizzatore nel processo (Figura 5) ha permesso di poter ottenere entrambi questi vantaggi anche se allo stato attuale della ricerca sono presenti alcuni limiti.

I primi studi sull'ossidazione parziale catalitica furono eseguiti con catalizzatori a base di nichel, ottenendo buone prestazioni però mostrando numerosi problemi legati alla disattivazione causata da formazione di coke sul catalizzatore. Tuttavia questa reazione non ha destato interesse finché non si è riscontrata la possibilità di avere elevate conversioni di CH_4 e selettività in syngas operando a bassi tempi di contatto ($\tau=10^{-3}$ s) e in condizioni auto termiche [18].

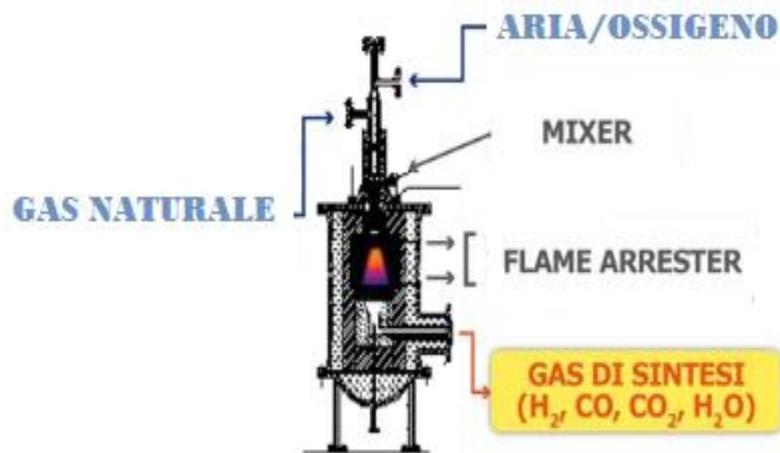


Figura 5- Esempio di un reattore impiegato nell'ossidazione parziale catalitica del metano

I problemi legati alla reazione di CPO sono collegati alle severe condizioni di reazione (elevate temperature e flussi), che non solo possono portare a fenomeni di *runaway* nel reattore, ma determinano elevati stress meccanici e termici a carico del catalizzatore. A livello industriale la rimozione efficace del calore prodotto può risultare molto complessa, per cui diventa fondamentale tenere conto, nella fase di scale up del processo, sia del trasporto di massa che di calore.

La reazione di ossidazione parziale catalitica necessita di O_2 puro nell'alimentazione, perché l'impiego di aria comporterebbe enormi costi legati alla compressione del syngas per separarlo dall'azoto. Per questo motivo è necessaria o la presenza di un sistema di produzione di O_2 *in situ*, con elevati costi d'investimento, o l'impiego di membrane selettive all'ossigeno. Queste ultime sono di tipo ceramico costituite da ossidi (ad esempio ZrO_2) o da ossidi misti (tipo perovskitico ABO_3) difettivi, in grado di trasportare l'ossigeno come O^{2-} ; in funzione della variazione di pressione parziale di O_2 all'interno del reattore, dovuta al suo consumo.

L'ossidazione parziale catalitica presenta alcuni vantaggi:

- è una reazione debolmente esotermica;
- il rapporto tra idrogeno e CO in uscita è pari a 2, questo è molto vantaggioso in quanto certi processi richiedono questo rapporto, come la sintesi del metanolo e la reazione di Fischer-Tropsch;
- la composizione in uscita ha un basso contenuto di anidride carbonica, specie che deve essere eliminata prima dell'utilizzo del syngas;

- i bassi tempi di contatto necessari e la richiesta di reattori di minori dimensione possono portare alla produzione delocalizzata di idrogeno e syngas, diminuendo le dimensioni degli impianti e i costi di realizzazione;
- il processo richiede poco tempo di avvio e di stabilizzazione, con una buona risposta dinamica.[19, 20]

1.3.1 Meccanismo di reazione

Il sistema è complesso e costituito da più reazioni all'equilibrio, pertanto gli equilibri termodinamici sono fondamentali per lo studio della CPO. Foulds e Lapszewicz hanno calcolato la composizione all'equilibrio in funzione della temperatura e della pressione, per una miscela di alimentazione CH_4/O_2 con un rapporto volumetrico di 2 (Figura 6). [21]

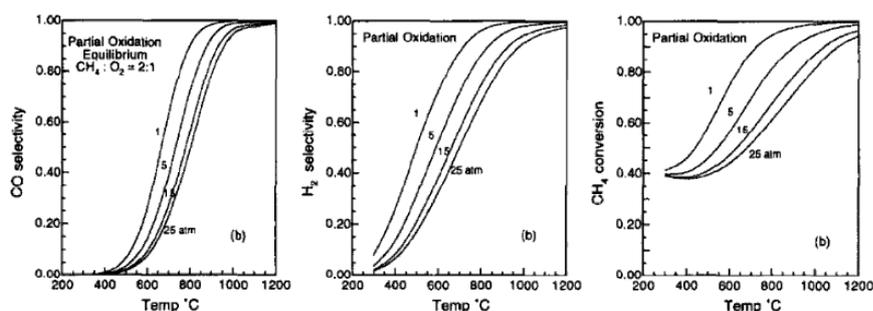


Figura 6 - Conversione del metano, selettività in CO e H_2 all'equilibrio per la CPO, in funzione della temperatura $^{\circ}\text{C}$ e della pressione (atm), in una corrente molare $\text{CH}_4:\text{O}_2$ 2:1

Nella Figura 6 è possibile notare come la pressione influisca negativamente sulla produzione di syngas, e invece, l'aumento della temperatura favorisce una maggiore selettività e conversione. Come si nota la reazione parte intorno a 350°C . Per temperature superiori a 800°C si osservano conversione e selettività superiori al 90%, invece impiegando temperature inferiori a 750°C avviene una repentina diminuzione della conversione e della selettività in syngas [22, 23].

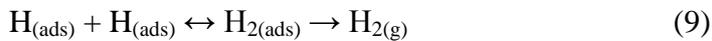
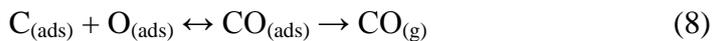
Per quanto riguarda al meccanismo della reazione di ossidazione parziale catalitica, il contributo della temperatura e la difficoltà di isolare gli intermedi a causa della velocità elevata della reazione hanno complicato il suo studio [22]. Nei primi studi si è ipotizzata la presenza di due meccanismi di reazione, uno diretto ed uno indiretto. Il meccanismo indiretto è suddiviso in due stadi: inizialmente avviene un'ossidazione completa di una frazione del metano (reazione 4), consumando tutto l' O_2 presente, in seguito la frazione

di metano non convertita da luogo alle reazioni di Dry Reforming (reazione 5) e di Steam Reforming (reazione 6), sfruttando la temperatura, la CO₂ e l'H₂O formatesi nella reazione di ossidazione completa del metano:



La temperatura massima si avrà sul catalizzatore nella zona della reazione di ossidazione completa del metano in quanto unica reazione esotermica. Le altre reazioni in gioco si innescheranno solo successivamente ed essendo endotermiche faranno diminuire progressivamente la temperatura.[24]

Si ipotizza che anche il meccanismo diretto avvenga in due stadi: inizialmente avviene la pirolisi del metano sulla superficie del catalizzatore (reazione 7), seguita dalla progressiva ossidazione delle specie adsorbite (reazione 8).



La formazione di CO è favorita per bassi tempi di contatto: sono state eseguite analisi in pulso che hanno dimostrato l'aumento della selettività in CO, facendolo risultare il prodotto primario, diminuendo i tempi di contatto. Studi basati sull'utilizzo di isotopi hanno mostrato che la reazione di decomposizione del metano sulla superficie del catalizzatore avviene velocemente e facilmente, tuttavia la CO₂ risulta uno dei prodotti primari insieme ad H₂ e CO [25].

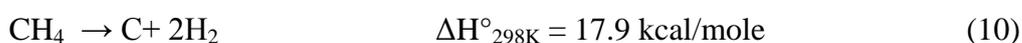
Il catalizzatore riveste un ruolo importante sul meccanismo di reazione, che incide notevolmente sulla selettività del processo: se il catalizzatore è in forma ridotta, limita la formazione di CO₂, al contrario se è in forma ossidata, ne favorisce la formazione grazie al suo maggior potere ossidante [26].

Migliorando le tecniche di caratterizzazione è stato possibile monitorare in situ il profilo di temperatura e di composizione all'interno del letto catalitico ed ipotizzare un ulteriore meccanismo: nella prima parte avviene ossidazione totale o parziale del metano producendo CO, CO₂, H₂ e H₂O, nella seconda parte non sono evidenti i meccanismi di reazione del DR ma soltanto quelli di SR, il quale può essere eventualmente accoppiato

alla reazione di WGS o alla Reverse WGS (RWGS), in funzione delle condizioni di reazione [27, 28, 29, 30].

1.3.2 Catalizzatori per la reazione di ossidazione parziale

Le alte temperature raggiunte, gli elevati flussi richiesti per soddisfare i bassi tempi di contatto determinano stress termici e meccanici al catalizzatore; perciò la scelta del miglior sistema catalitico per minimizzare gli hot spot e le perdite di carico lungo il reattore è molto importante. Inoltre, i catalizzatori possono subire dei processi di disattivazione per formazione di coke, questo fenomeno può essere causato dalle reazioni seguenti (reazioni 10-12)



Di queste tre reazioni solamente la prima, il cracking (10), è endotermica, quindi è la maggior responsabile della formazione di coke, in quanto è la più favorita alle alte temperature di reazione [31]. La reazione di Boudouard (11) e la riduzione del monossido di carbonio (12) sono esotermiche e perciò non sono favorite durante la reazione di CPO ad alte temperature.

Il carbonio che si deposita può assumere differenti morfologie, ovvero può essere amorfo, incapsulato o filamentoso. Il carbonio incapsulato tende a crescere sulla superficie metallica del catalizzatore causandone una disattivazione mentre il carbonio filamentoso tende a crescere senza causarne una diminuzione della velocità di reazione bensì portando alla rottura delle particelle e all'intasamento del catalizzatore [32].

1.3.2.1 Le fasi attive

Le specie attive più utilizzate sono i metalli di transizione come Ni e Co e i metalli nobili (Pt, Pd, Rh, Ru).

Il nichel presenta alcuni vantaggi come il basso costo e la buona attività, ma presenta il difetto di avere una rapida disattivazione causata dalla formazione di complessi non attivi, sintering e dalla formazione di coke. Un altro metallo di transizione studiato è il cobalto che porta a rese vicino all'equilibrio termodinamico, anch'esso però presenta la tendenza a disattivarsi se ossidato e la possibilità di complessarsi in una fase non attiva.

Tra i metalli nobili il rutenio risulta il più economico (44.43 €/oz) però le sue capacità catalitiche sono molto influenzate dal tipo di supporto utilizzato. Tende a disattivarsi a causa del sintering e dell'ossidazione di Ru⁰ a RuO₂. Il platino (1,009.97 €/oz) è molto studiato come catalizzatore della CPO e di altri processi d'interesse industriale, però presenta la tendenza a dare prodotti di ossidazione totale. Infine, fra tutti il rodio è quello che mostra una maggiore attività, e una minore tendenza a formare del coke, ma il suo elevato costo è il maggiore (777.42 €/oz) svantaggio che ne limita l'impiego a livello industriale.

Nichel e cobalto possono essere drogati con altri metalli per migliorarne le proprietà catalitiche. Nel caso del nichel l'aggiunta di metalli nobili, quali Pt, Pd, Rh e Ru, abbassa le temperature di riduzione e di innesco della reazione, evitando inoltre l'ossidazione di Ni⁰ [33]. Invece l'aggiunta di piccole quantità di cromo al Ni, alle alte temperature raggiunte, porta alla formazione di una lega che riduce la deposizione di coke ed aumenta la stabilità termica. Per evitare l'ossidazione del Co si può aggiungere zinco o formare sistemi bimetallici con il Pt [34]; inoltre l'aggiunta di metalli nobili aumenta la riducibilità del Co [35].

Le specie attive elencate in precedenza non vengono utilizzate come metalli bulk, infatti, per ottenere il catalizzatore eterogeneo da impiegare nei reattori i metalli possono essere depositati su diversi ossidi, dando luogo ai così detti catalizzatori supportati, o inclusi nella matrice di un composto, catalizzatori in massa. La scelta dei diversi catalizzatori (fase attiva e supporto) considererà non soltanto un'elevata attività catalitica all'inizio delle prove catalitiche ma anche la stabilità nel tempo.

1.3.2.2 Supporti

Nel processo di CPO l'uso del supporto ha numeri scopi: dare resistenza meccanica al catalizzatore, limitare l'uso del metallo nobile in modo da migliorare l'aspetto economico, incrementare la dispersione delle fase attiva, ridurre la sinterizzazione e di conseguenza limitare la disattivazione. In particolare, sono stati impiegati dei supporti riducibili e non riducibili.

Nella reazione di CPO sono stati studiati numerosi supporti non riducibili come SiO₂, Al₂O₃, MgO, MgAl₂O₄, ecc., spesso con questi sistemi catalitici sono state raggiunte conversioni di metano prossime a quelle dell'equilibrio termodinamico alle temperature a cui si è operato. In particolare, si è notato che la quantità di metallo caricata sulla superficie del supporto influisce sia sulla dimensione delle particelle metalliche che

sull'insorgenza di fenomeni di sinterizzazione. La concentrazione di metallo influisce, inoltre, sulla concentrazione relativa alle specie carboniose che si depositano sul catalizzatore. Si è riscontrato anche l'importanza delle dimensioni delle particelle della fase attiva, in quanto dimensioni maggiori di quelle ottimali portano a una maggior formazione di coke.

Il tipo di supporto utilizzato determina le prestazioni dei catalizzatori anche in base al tipo di fase attiva con cui è legato, in quanto l'interazione fase attiva-supporto influenza la capacità del catalizzatore di accumulare carbonio filamentoso: elevate interazioni tra il supporto e la fase attiva infatti facilitano la formazione di coke.[36]

La γ -allumina usata come supporto presenta un'elevata area superficiale, però sottoposta a elevate temperature tende a trasformarsi in α -allumina che possiede invece un'area superficiale inferiore. Questo cambiamento di fase è molto dannoso per l'attività catalitica, in quanto la diminuzione dell'area superficiale fa diminuire di conseguenza anche quella della fase attiva. Il nichel supportato su allumina possiede ottime prestazioni catalitiche, però ha presentato disattivazione legata alla formazione di NiAl_2O_4 e alla formazione di coke che riducono la quantità di siti attivi disponibili [37]. Il catalizzatore $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ riesce anch'esso ad arrivare a prestazioni catalitiche prossime all'equilibrio termodinamico, però ha una maggiore tendenza a ossidarsi e a formare composti non attivi con il supporto, come CoAl_2O_4 [38].

Il MgO è un noto supporto, utilizzato per la sua elevata stabilità termica e meccanica, in più presenta la capacità di limitare la formazione e deposizione di filamenti carboniosi sulla fase attiva, grazie alle sue caratteristiche basiche. Inoltre il MgO diminuisce anche la sinterizzazione delle particelle di metallo nobile sulla superficie, impedendo una rapida disattivazione [39].

Sono stati condotti degli studi supportando la fase attiva su SiO_2 , per sfruttare l'alta area superficiale e l'elevata resistenza alle alte temperature. Tuttavia un problema dei catalizzatori M/SiO_2 è la loro diminuzione di area superficiale, per la formazione di coke e per sinterizzazione delle particelle di metallo nobile (spesso Rh e Ru) sulla superficie[40].

L'ossido di lantanio è un altro supporto che viene utilizzato, con fasi attive come Ni riesce a dare prestazioni migliori in termini di attività, selettività e produttività. Questo tipo di catalizzatore presenta una buona dispersione, inoltre la basicità del supporto contribuisce alla minor formazione di coke sulla superficie [41]. Per le sue caratteristiche è utilizzato anche come promotore in diversi altri supporti, ad esempio aggiunto al

catalizzatore Ni/Al₂O₃ aumenta la riducibilità della fase attiva e riduce la disattivazione causata dalla formazione di NiAl₂O₄. Mentre nel catalizzatore Co/MgO migliora le prestazioni catalitiche, probabilmente grazie alla sua capacità di incrementare l'area superficiale e alla sua stabilità [42]. Catalizzatori con supporto di H-Y zeolite invece hanno dimostrato basse capacità catalitiche, probabilmente a causa dell'alta acidità che inibisce la riduzione della fase attiva.

I supporti riducibili (perovskiti, CeO₂, TiO₂, ZrO₂) invece oltre a disperdere la fase attiva partecipano alla reazione modificandone l'andamento. Le perovskiti sono composti cristallini molto stabili ad elevata temperatura, che permettono un'elevata mobilità e stabilità dell'ossigeno grazie alla presenza di cationi (Ni, Fe, Ca e Ln) in uno stato di ossidazione non convenzionale (Figura 7).

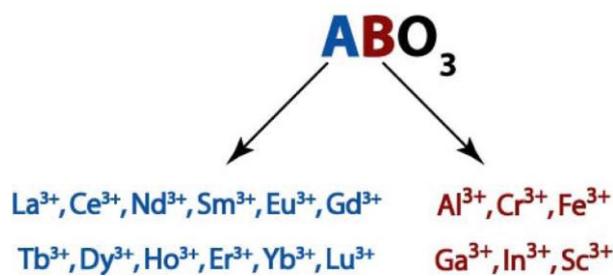


Figura 7- Schematizzazione della possibile configurazione delle perovskiti

I cationi A sono responsabili della mobilità dell'ossigeno, mentre i cationi B sono responsabili dell'attività catalitica. I cationi A presentano un numero di coordinazione pari a 12, insieme agli anioni danno luogo ad una struttura ad elevato impacchettamento, nella quale i vertici ottaedrici sono occupati per un quarto dai cationi B. Gli ottaedri formati dai cationi B sono disposti in catene e legati tra loro per i vertici. Le caratteristiche delle perovskiti possono essere modulate attraverso la sostituzione dei cationi in posizione A, aumentando quindi la mobilità dell'ossigeno, oppure sostituendo i cationi B al fine di migliorare le proprietà catalitiche. Le perovskiti maggiormente impiegate come catalizzatori sono LaNi_xFe_(1-x)O₃, BaTi_(1-x)Ni_xO_{3-s}, La₂NiO₄.

Il TiO₂ fa anche parte dei supporti riducibili. In particolare si è notato che la presenza di TiO₂ tende a facilitare la formazione di piccole particelle di metallo nobile, ideali dal punto di vista catalitico, ma non impedisce la sinterizzazione [43]. Il TiO₂ è un buon supporto per il Ru, in quanto l'interazione metallo/supporto inibisce l'ossidazione del Ru durante la reazione di CPO del metano; pertanto il catalizzatore Ru/TiO₂ mostra una

considerevole attività nella produzione di syngas. Catalizzatori Ni/TiO₂ hanno mostrato un'elevata conversione catalitica iniziale ma una progressiva disattivazione a causa della formazione di M/TiO₃ [44]. L'aggiunta di Ce in questo sistema promuove la mobilità dell'ossigeno, facilitando così la riduzione del Ni ed aumentando l'attività catalitica. [45].

1.3.2.3 Composti idrotalcitici

I composti idrotalcitici sono materiali lamellari con formula chimica $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+} (A^{n-})_{x/n} \cdot nH_2O$, e sono impiegati come precursori catalitici della fase attiva nella reazione di CPO. Questi composti sono costituiti da strati idrossidici carichi positivamente, contenenti negli strati intermedi specie anioniche e molecole d'acqua (Figura 8).[45]

Questo composto ha un notevole pregio, cioè la possibilità di essere sintetizzato con caratteristiche differenti variando numerosi parametri tra quali:

- l'utilizzo di diversi ioni metallici (sia M²⁺ sia M³⁺)
- il rapporto stechiometrico tra gli ioni metallici
- la natura dell'anione intercalato.

Risulta evidente come la struttura sia molto adattabile.

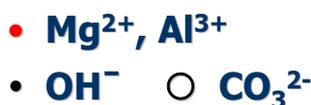
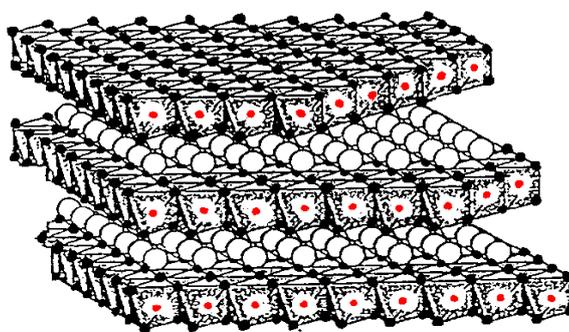


Figura 8 - Rappresentazione schematica di un'idrotalcite

Purtroppo vi sono dei limiti alla scelta del catione, infatti, esso dovendo situarsi all'interno della struttura idrotalcitica, deve assumere la coordinazione ottaedrica e deve avere raggio simile a quello del Mg²⁺ o Al³⁺. Al posto del magnesio possono essere sostituiti facilmente zinco, manganese, cobalto; mentre per sostituire l'alluminio solamente il cromo e il ferro presentano caratteristiche idonee. Il rapporto M²⁺/M³⁺ non è

strettamente fissato ma può variare poiché nelle idrotalciti i due cationi assumono una distribuzione casuale; però x deve essere compreso tra 0,2-0,4 affinché oltre alla fase idrotalcitica non precipiti una fase idrossidica dello ione presente in eccesso.

Invece per la scelta dell'anione sono presenti meno limitazioni in quanto essi occupano interstrati le cui dimensioni non sono rigorosamente definite. Comunemente nell'idrotalcite naturale a occupare questa posizione è presente CO_3^{2-} , che anche dopo calcinazione tende a riformarsi.

I catalizzatori per CPO si ottengono dopo un processo di calcinazione ad alta temperatura. Nel corso di questo processo termico si rimuovono per prima le molecole d'acqua dell'interstrato a circa 225 °C. All'aumentare della temperatura la struttura lamellare collassa e ha luogo la deidrossilazione degli strati brucitici e l'eliminazione degli anioni carbonati come CO_2 . A 400-500° C si forma un ossido misto (ossido di magnesio e altri). Aumentando ancora la temperatura si osserva la segregazione delle fasi di tipo ossido di magnesio (MgO) e spinello (MgAl_2O_4). Così si ottiene il catalizzatore finale che mostra proprietà basiche, elevata area superficiale e stabilità termica. Dopo riduzione, le particelle metalliche stabili inserite sono disperse omogeneamente.

1.3.2.4 Catalizzatori strutturati

La continua ricerca d'innovazione per migliorare il processo di ossidazione parziale catalitica ha portato allo sviluppo di un nuovo tipo di catalizzatore, non più in pellets, ma strutturato. In questi catalizzatori la fase attiva ricopre un solido, supporto o catalizzatore, avente forma e geometria ben precise. Attualmente i catalizzatori strutturati più in uso possono essere monoliti, schiume, o fibre.

L'interesse crescente che hanno avuto questi materiali nelle reazioni catalitiche è motivato dalla loro elevata area geometrica, elevata resistenza meccanica, grande frazione di vuoto, e limitate perdite di carico [46, 47, 48, 49]

Inoltre, selezionando dei supporti metallici si migliora la conducibilità termica, e perciò il trasferimento di calore nel sistema. In particolare, per il processo di CPO i catalizzatori strutturati aiutano a superare i suoi principali inconvenienti, quali formazioni di hot spots e perdite di carico. Un altro aspetto favorevole è che il calore generato nella parte superiore del letto catalitico può essere trasferito alla parte inferiore dove ha luogo la reazione endotermica di reforming.

Sono stati depositati catalizzatori a base di metalli nobili (Rh e Pt) su supporti costituiti da cordierite, FeCrAlloy, Nicrofer in forma di schiume, monoliti a nido d'ape e fibre. Le prestazioni dei catalizzatori strutturati nella CPO dipendono delle proprietà del supporto e della fase attiva che lo ricopre. Ad esempio, la geometria del supporto influenza notevolmente il trasferimento di calore [41] e l'area geometrica.

Nel nostro gruppo di ricerca, sono stati studiati catalizzatori strutturati costituiti da un supporto di schiuma metallica di FeCrAlloy e come fase attiva Rh. Le schiume sono state ricoperte da precursori idrotalcitici per via elettrochimica. Questo tipo di catalizzatore strutturato presenta buone caratteristiche di attività catalitica grazie all'alta concentrazione di rodio nel film catalitico, tuttavia tendono ancora a disattivarsi in condizioni drastiche di lavoro. [50]

1.4 Ceria

I due principali ossidi di cerio sono CeO_2 (detta Ceria con stato di ossidazione Ce^{4+}) e Ce_2O_3 (sesquiossido di cerio Ce^{3+}). La ceria presenta una struttura di tipo fluorite (Figura 9), il cerio si dispone in un reticolo cubico a facce centrate, nelle cavità tetraedriche che si vengono a formare si dispongono gli anioni O^{2-} [51,52,53].

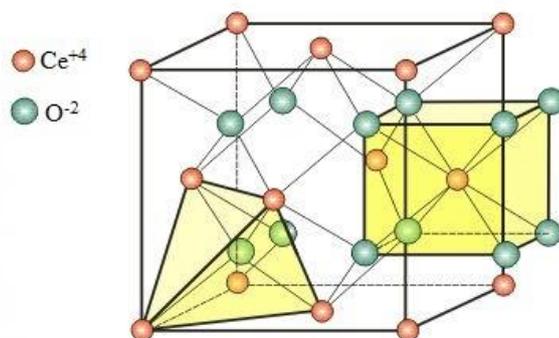


Figura 9 -Rappresentazione schematica della struttura delle ceria

La Ceria è un potente ossidante ad alte temperature. È stata largamente utilizzata come supporto di metalli nobili nell'industria, soprattutto automobilistica per le marmitte catalitiche, nell'industria petrolchimica per il trattamento dei effluenti gassosi e anche per i processi di eliminazione dei solfuri nel cracking catalitico fluido.

La ceria è conosciuta soprattutto per la sua capacità di immagazzinare ossigeno (OSC, Oxygen storage capacity). La caratteristica fondamentale, che rende questo composto così importante per reazioni d'interesse industriale, è la capacità di variare il suo stato di

ossidazione senza modificare in alcun modo la sua struttura. Infatti, se trattata in ambienti riducenti e a temperature elevate ($T > 450\text{ }^{\circ}\text{C}$) si manifesta una carenza di ossigeno ottenendo una struttura non stechiometrica, con formula CeO_{2-x} ($0 < x < 0.5$). Tuttavia il reticolo rimane di tipo fluorite con la presenza però di numerose lacune elettroniche, in queste condizioni di relativa instabilità, un ambiente ossidante è in grado di riossidare molto velocemente la struttura ristabilendo la stechiometria del reticolo [54].

Inoltre questo composto utilizzato come supporto ha riscontrato molto interesse in varie reazioni per:

- il miglioramento della dispersione dei metalli supportati
- la promozione della reazione di water gas shift e steam reforming
- l'aumento della stabilità termica del supporto
- la bassa formazione di coke sulla superficie
- la promozione dell'ossidazione e della riduzione del metallo nobile supportato
- la capacità di immagazzinare e rilasciare O_2 , H_2 , S
- la creazione di lacune elettroniche sulla superficie
- la possibilità di creare composti con i metalli nobili, ottenendo forme M-Ce

Questi effetti sono difficili da discriminare in quanto si manifestano contemporaneamente e sono influenzati dalle condizioni di lavoro [55].

Il comportamento riduttivo della CeO_2 , studiato attraverso TPR (riduzione in programmata di temperatura) è in grado di dare numerose informazioni sul comportamento e sulle interazioni tra supporto e H_2 a bassa ed alta temperatura. Nel grafico di analisi di riduzione in programmata di temperatura di un campione di CeO_2 si possono osservare due picchi principali, il primo picco (a circa $500\text{ }^{\circ}\text{C}$) è attribuibile alla riduzione della ceria superficiale, il secondo picco (a circa $830\text{ }^{\circ}\text{C}$) rappresenta la riduzione della ceria in bulk.

Le interazioni metallo- CeO_2 sono di notevole interesse soprattutto per gli effetti che si possono osservare con i diversi metalli; importante è l'interazione coi siti Ce^{3+} formati per riduzione nei sistemi Pd- e Pt-ceria, dove all'interfaccia di questi siti M- Ce^{3+} si ha l'attivazione di molecole come CO e CO_2 , grazie al trasferimento di ossigeno da e per il supporto [56]. Mentre nel caso di Rh/ CeO_2 , l'assorbimento di H_2 non è inibito dopo riduzione ad elevata temperatura, [57] anzi quantità considerevoli di H_2 sono assorbite, presumibilmente per effetto spill-over dal metallo al supporto[58]. Inoltre, facilitando la mobilità dell'ossigeno, la ceria si è dimostrata anche una promotrice della riduzione della

fase attiva, attivando maggiormente il metallo e riuscendo quindi a incrementare la capacità catalitica [59].

Per le sue caratteristiche uniche, la ceria è spesso studiata legata ad altri elementi per verificare gli effetti che avvengono con la combinazione dei vari elementi. La Ceria viene aggiunta a supporti come Al_2O_3 , TiO_2 , ecc, per aumentare la dispersione del metallo sulla superficie, ottenendo particelle di minori dimensioni che incrementano l'attività catalitica, e grazie alla sua combinazione con la fase attiva (creando l'interazione M-CeO₂) ne aumenta anche la stabilità.

La ceria-zirconia ($\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$) è un supporto molto studiato per le sue caratteristiche: presenta un'alta stabilità termica, proprietà sia acide sia basiche, eccellenti caratteristiche redox e alta capacità di immagazzinare ossigeno. Inoltre, presenta una riducibilità maggiore della ceria pura grazie ad un aumento della mobilità dell'ossigeno che si osserva in questi ossidi misti dovuta alla presenza di Zr^{4+} . L'introduzione della ZrO_2 incide significativamente sulle proprietà strutturali, infatti limita la sinterizzazione e migliora la resistenza termica, tuttavia un'eccessiva quantità di ZrO_2 diminuisce i siti redox e di conseguenza peggiora l'attività catalitica [60,61].

Un altro supporto molto studiato è ceria-allumina, che oltre la già citata capacità di trasferire e immagazzinare l'ossigeno, presenta capacità di promotore strutturale inibendo la transizione dalla fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, che presenta un'elevata area superficiale, ad $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ che presenta invece un'area superficiale inferiore. Come accennato in precedenza, questo cambiamento di fase è molto dannoso per l'attività catalitica, in quanto la diminuzione dell'area superficiale fa diminuire di conseguenza anche la dispersione della fase attiva. L'inibizione della transizione di fase è stata attribuita alla formazione di CeAlO_3 che frena la formazione di cristalli stabili di $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

La ceria, sia come CeO_2 che insieme ad altri ossidi, è stata largamente studiata come supporto per la CPO, utilizzando diversi metalli come fase attiva.

Il nichel su ceria, ceria-zirconia e ceria dopata con lantanio, mostra in tutti e tre i casi una bassa formazione di coke attribuibile alla ceria, anche se questi catalizzatori sono attivi solo ad elevate temperature. L'utilizzo della ceria come supporto per il Pt riesce a diminuire la formazione di coke rispetto al tradizionale $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$, anche se presenta una diminuzione dell'area superficiale causata dalla sinterizzazione della ceria in superficie [62]. Il catalizzatore $\text{Pt/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ presenta una stabilità maggiore di quella dei catalizzatori Pt/CeO_2 e Pt/ZrO_2 , dovuta al bilanciamento fra la capacità di trasferimento di ossigeno del supporto e la dispersione del metallo. Inoltre la capacità di immagazzinare e

trasferire l'ossigeno del supporto da parte del sistema ceria-zirconia, fa sì che la formazione di coke sia molto ridotta, anche se all'aumentare del contenuto di ceria si osserva una diminuzione dell'area superficiale[63]. Supportare i sistemi $\text{Pt}/\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ su allumina permette la deposizione su un supporto a più elevata area superficiale, tuttavia anche in questo caso l'aumento del quantitativo di CeZrO_2 diminuisce l'area. Le proprietà catalitiche migliori si osservano con un quantitativo di CeZrO_2 tra il 10 e il 20%, superando questo limite si formano fasi disomogenee che peggiorano l'attività catalitica[64]. La formazione di coke è sempre limitata grazie alle proprietà di trasferimento di ossigeno. Nel catalizzatore Rh supportato su ceria-zirconia si ottiene una buona dispersione del metallo, con l'inibizione della sinterizzazione termica delle particelle di Rh rispetto al metallo supportato sulla sola zirconia[65]. Studi effettuati sul catalizzatore $\text{Rh}/\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ mostrano come l'aggiunta anche di piccole quantità della fase ceria-zirconia all'allumina diminuiscano la formazione di $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mantenendo elevate area superficiali. La reazione di CPO del metano mostra quindi migliori risultati con CeO_2 rispetto a quelli con la sola ZrO_2 grazie alla migliore dispersione del metallo sul supporto e alla mobilità dell'ossigeno. Si è osservata una disattivazione nei sistemi ad elevato contenuto di cerio dovuto alla formazione di CeAlO_3 [66]. La CeO_2 usata insieme a MgO come supporto per Rh ha mostrato un'ulteriore diminuzione della formazione di coke legata alla basicità del MgO [67].

CAPITOLO 2

PARTE SPERIMENTALE

2.1. Preparazione catalizzatori

2.1.1 Sintesi per coprecipitazione

I catalizzatori sono stati preparati mediante coprecipitazione a pH costante. Una soluzione contenente i nitrati dei cationi nei rapporti appropriati (Rh^{3+} o Ru^{3+} , Ce^{+3} , Al^{3+}) è stata aggiunta lentamente a una soluzione a pH 9 a temperatura ambiente. Il pH è mantenuto costante a un valore di 9 mediante aggiunta di una soluzione acquosa di NH_4OH 1.5 M. Il precipitato ottenuto dopo il lavaggio è stato essiccato $60\text{ }^\circ\text{C}$ per una notte e calcinato a $900\text{ }^\circ\text{C}$ per 12 ore. Il solido così ottenuto è poi stato pellettizzato per 1h ad una pressione di 10 ton/cm^2 . Successivamente la pastiglia così ottenuta è stata frantumata e setacciata in particelle con dimensioni fra 20 e 40 mesh.

Allo scopo di studiare l'effetto della fase attiva a base di rodio e del supporto a base di cerio nell'attività catalitica sono stati preparati e studiati catalizzatori con un diverso quantitativo di questi due elementi, riportati in Tabella 2.

Tabella 2- Schema dei catalizzatori preparati

Nome	Fase attiva (% w/w)	Ce(%w/w)
CeO_2	0	81.4
Al_2O_3	0	0
$0.25\text{RhAl}_2\text{O}_3$	0.25	0
$0.25\text{Rh}5\text{CeAl}_2\text{O}_3$	0.25	5
$0.25\text{Rh}10\text{CeAl}_2\text{O}_3$	0,25	10
$0.25\text{Rh}20\text{CeAl}_2\text{O}_3$	0.25	20
$0.25\text{Ru}20\text{CeAl}_2\text{O}_3$	0.25	20

2.1.2. Sintesi per impregnazione

L'impregnazione sequenziale di cerio e rodio è stata condotta su γ -Al₂O₃ commerciale calcinata a 500°C per 3 ore. La γ -Al₂O₃ è stata impregnata per primo con una soluzione acquosa di Ce(NO₃)₃. Il solido è stato essiccato a 60 °C per 12 ore e calcinato a 900 °C per 12 ore. Il supporto CeO₂-Al₂O₃ è stato poi impregnato con una soluzione acquosa di Rh(NO₃)₃, essiccato a 60°C per 12 ore e calcinato a 500 °C per 3 ore. La composizione del catalizzatore impregnato (0.25Rh20CeAl₂O₃) è: 0.25 % w/w, 20 % Ce.

2.2 Caratterizzazione dei catalizzatori

2.2.1. Analisi di diffrazione ai raggi X

I diffrattogrammi XRD sono stati registrati mediante un diffrattometro Philips a goniometro verticale PW 1050\81 (Figura 10), con catena di conteggio PW 1710. È stato investigato un intervallo di 2θ da 10 a 80°, con una velocità di scansione di 77°/h. L'analisi è stata effettuata utilizzando la radiazione Cu K α resa monocromatica mediante un filtro di nichel ($\lambda=0.15418$ nm) (40 kV, 25mA). Le fasi sono state identificate da utilizzando la legge di Bragg:

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

dove:

- θ è l'angolo che il fascio incidente forma col piano cristallino,

- λ è la lunghezza d'onda della radiazione

- d è la distanza tra due piani adiacenti

- n indica l'ordine della diffrazione

Utilizziamo questa formula per ricavare i valori “d”.

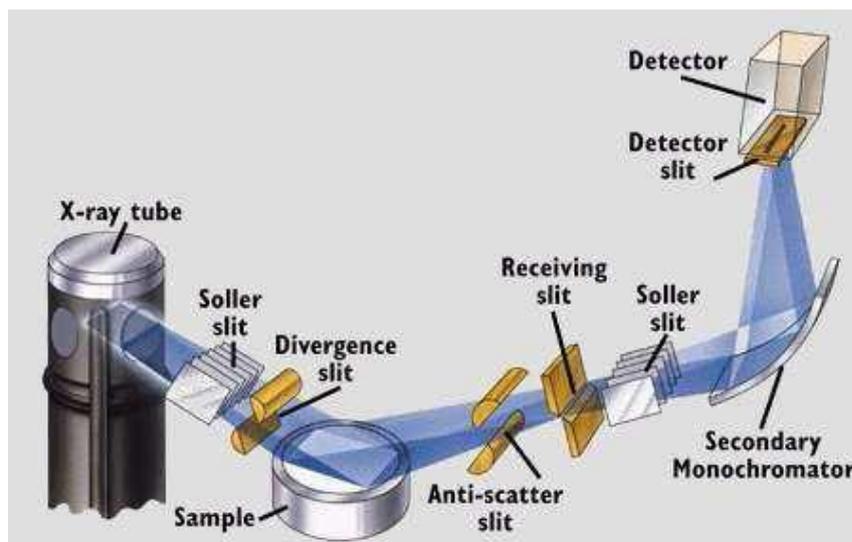


Figura 10- Raffigurazione di un diffrattometro a raggi X

2.2.2. Microspettrometrometria Raman

La spettroscopia vibrazionale Raman è una tecnica di caratterizzazione molecolare. Essa permette di identificare le sostanze presenti nel campione, riconoscendone non solo la composizione chimica ma anche eventuali differenti strutture molecolari e cristalline, in quanto lo spettro vibrazionale riflette nel numero, nella forma e nella posizione delle bande, la chimica e la struttura dei gruppi molecolari che costituiscono la sostanza.

Lo strumento utilizzato è un micro-spettrometro Renishaw Raman RM1000 (Figura 11) interfacciato ad un microscopio Leica DMLM (obj. 5×, 20×, 50×, 20×_{UWLD}). Le sorgenti disponibili sono un laser ad Ar⁺ (514.5 nm, P_{out}=25mW). Per eliminare lo scattering di tipo Rayleigh, il sistema è dotato di un filtro notch per il laser ad Ar⁺ e un filtro edge per il laser a diodo. Il reticolo è un monocromatore con un passo di 1200 lines/mm. Il rivelatore è di tipo CCD (Charge-Coupled Device) raffreddato termoelettricamente (-70°C).

In un tipico esperimento Raman, il laser si focalizza sul campione in pellets usando un obiettivo 50x. Per evitare modifiche del campione dovute a surriscaldamento, si è utilizzato una potenza in uscita di 25 mW.

Per ottimizzare il rapporto segnale-rumore, il tempo di ogni singola scansione è stato impostato 10 s, e con un numero di 10 acquisizioni.

Lo strumento è stato calibrato utilizzando un wafer di silicio (520 cm⁻¹).

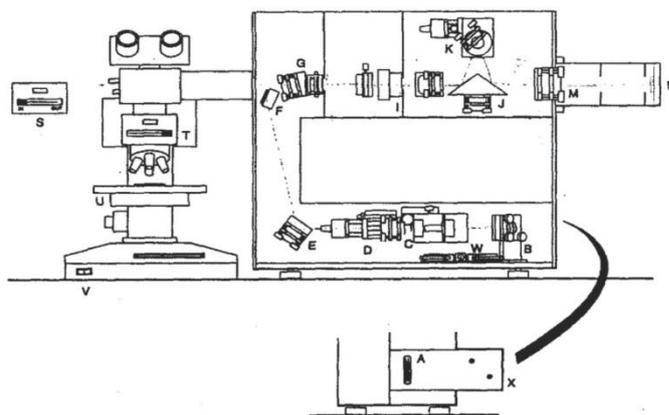


Fig. 7: Schema dello strumento Renishaw Raman System RM1000 collegato al microscopio LEICA DMLM.

- A ruota di filtri a differente densità ottica
- B specchio per l'allineamento del laser
- C obiettivo 40X
- D obiettivo 4X
- E specchio semimobile
- F specchio fisso
- G filtro notch olografico
- I fenditura di entrata allo spettrografo
- J prisma riflettente a forma di triangolo isoscele
- K reticolo di diffrazione montato su uno stage rotante
- M lente per la focalizzazione sul CCD
- N CCD detector
- S controllore della luce del laser
- T controllore della luce bianca
- U stage del microscopio
- V interruttore on/off della luce bianca
- W interruttori

Figura 11- Schema del microspettrometro Raman utilizzato

2.2.3. Analisi in programmata di temperatura

I profili di riduzione/ossidazione dei catalizzatori sono stati ricavati utilizzando lo strumento TPD/R/O 1100 Catalytic Surface Analyzer della ThermoQuest. Nell'analisi viene utilizzato direttamente il catalizzatore in pellets. Il campione riceve un pretrattamento in flusso di He 32 ml/min.. Per le prove di riduzione è stato usato un flusso di H₂ al 5% in Ar a 32 ml/min

Il programma di riduzione/ossidazione è stato così organizzato:

- Pretrattamento: a 150 °C per 30 min, rampa di temperatura 10 °C/min, temperatura iniziale 60 °C.

- Riduzione a 950 °C per 30 min, rampa di temperatura 10 °C/min, temperatura iniziale 60 °C.

Lo strumento utilizza un rivelatore TDC, il cui segnale viene elaborato al computer tramite il software fornito con lo strumento.

2.2.4. Analisi area superficiale

E' stato utilizzato un porosimetro Micromeritics ASAP 2020, utilizzando N₂ ed operando a -196 °C.

Prima dell'analisi il campione è sottoposto a un pretrattamento per pulire la sua superficie. In questo stadio il campione è riscaldato fino a 150 °C, evacuato fino a una pressione minore di 30 µmHg e mantenuto a questa pressione per 30 min. Poi la temperatura si incrementa fino a 250 °C e si mantiene a questa temperatura per altri 30 min.

Si sono misurate le isoterme complete di adsorbimento e desorbimento del campione. Le basi della tecnica di analisi sono: un campione posto in un porta campione in cui è stato fatto il vuoto, viene raffreddato a temperatura criogenica attraverso l'immersione del portacampione in azoto liquido. In seguito, viene posto a contatto col gas di analisi ad una serie di pressioni controllate. La pressione alla quale si genera un equilibrio di adsorbimento viene misurata e, conoscendo il volume di gas inviato, viene determinata la quantità di gas adsorbita.

Procedendo con l'adsorbimento, lo spessore del film di particelle adsorbito aumenta. Ogni microporo sulla superficie è rapidamente riempito, in seguito la superficie libera viene completamente coperta, infine avviene il riempimento dei pori di maggiore dimensione. Il processo può continuare fino al punto di condensazione del gas di analisi. In una fase successiva avviene il processo di deadsorbimento durante il quale la pressione viene sistematicamente ridotta, così da determinare il rilascio delle molecole adsorbite. Come nel caso del processo di adsorbimento, anche la variazione della quantità di gas sulla superficie del solido, in questa fase, viene misurata. Queste due serie di dati danno luogo alle isoterme di adsorbimento e deadsorbimento.

L'area superficiale è stata calcolata utilizzando l'equazione B.E.T., il volume dei pori è stato calcolato ad una $p/p^0 = 0.95$ e la distribuzione dei pori con il metodo BJH, usando il ramo di desorbimento.

2.2.5 HRTEM

Il catalizzatore in polvere da analizzare è stato disperso in alcool etilico mediante ultrasuoni per 15 min. La sospensione è stata depositata su di un "multi foil carbon film" sostenuto da una griglia di rame. Il preparato è stato asciugato a 100 °C. Le osservazioni sono state effettuate con un microscopio TEM/ STEM FEI TECNAI F20 a 200 keV, raccogliendo immagini in HR-TEM, in STEM (e relativa microanalisi) e facendo anche la diffrazione (SAED).

2.3. Prove catalitiche

La valutazione dell'attività catalitica nella reazione di ossidazione parziale del metano è condotta nell'impianto sperimentale riportato nella Figura 12.

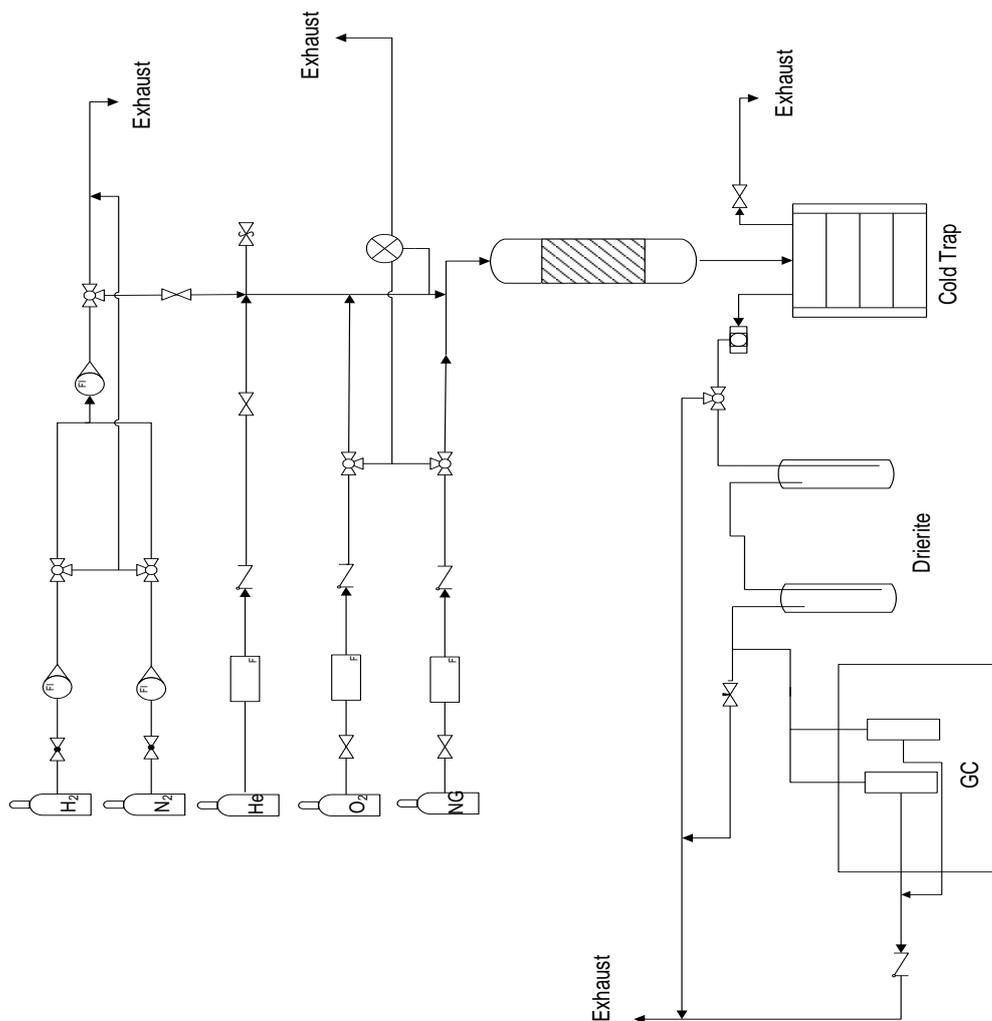


Figura 12- Rappresentazione schematica dell'impianto di laboratorio impiegato per i test catalitici

Per le prove catalitiche si utilizza un reattore tubolare di quarzo (Figura 13) con un diametro di 8 mm, sul fondo del reattore si inserisce un monolita di α -allumina che funge da supporto ad uno strato di lana di quarzo. La lana di quarzo ha lo scopo di sostenere il catalizzatore e di impedire il passaggio di polvere o frammenti del catalizzatore che andrebbero a compromettere tutti i processi a valle.

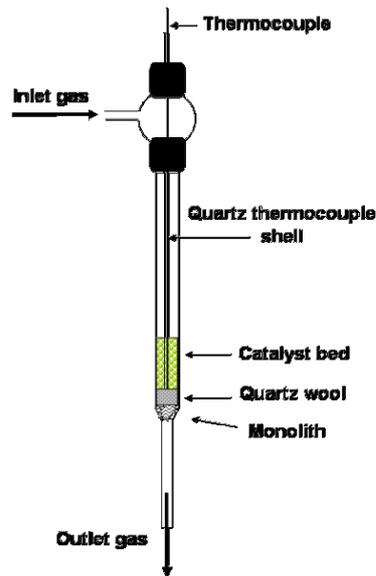


Figura 13- Rappresentazione del reattore impiegato nelle prove catalitiche

Il reattore così caricato è inserito in un forno riscaldato elettricamente da 500 W. Il letto catalitico viene posizionato in una zona isoterma del forno. La temperatura del forno è mantenuta costante, mentre la temperatura del letto catalitico varia dipendendo dell'endotermicità o esotermicità delle reazioni che hanno luogo. La temperatura del letto catalitico è attentamente monitorata da una termocoppia per studiare l'andamento della reazione.

Il flusso di gas che attraversa reattore prima di raggiungere il GC per le analisi, viene privato delle tracce di umidità da un sistema di condensazione a freddo posto sotto il reattore e da un successivo essiccamento ad opera di un minerale igroscopico (drierite). La corrente di gas raggiunge il gascromatografo dotato di due colonne Carbosphere impaccate che separano i gas in base alla mobilità delle varie molecole presenti, ed è dotato di due TCD. La gascromatografia separa il gas nelle sue componenti in funzione di quanto queste siano affini alla fase stazionaria con la possibilità di variare la temperatura per aumentare o diminuire tale caratteristica.

-O₂, CO, CH₄ e CO₂ vengono analizzati mediante l'utilizzo come gas di trasporto He con un flusso 20 mL/min

- Per le analisi del H₂ viene usato come gas di trasporto N₂ con un flusso di 20 ml/min

La programmata di temperatura del gascromatografo prevede:

- Isoterma a 45°C per 5 minuti,
- Innalzamento della temperatura di 10 °C/min fino a 120 °C
- Innalzamento della temperatura di 10 °C/min fino a 160 °C

Le analisi vengono effettuate attraverso un rivelatore a conducibilità termica (TCD) che è costituito da due filamenti riscaldati elettricamente e mantenuti a temperatura costante. Su un filamento scorre il gas di riferimento mentre nell'altro il gas uscente dalla colonna. Quando il gas eluito dalla colonna entra in contatto con il filamento riscaldato si misurerà la conducibilità termica rispetto al filamento con solo il gas puro. Queste variazioni amplificate andranno poi a costituire il segnale del detector. In base al tempo di ritenzione si riesce ad indicarne l'identità mentre in base all'area del picco si riesce a dedurre la quantità.

Prima di effettuare i test catalitici il catalizzatore è ridotto in situ mediante flusso equimolare di idrogeno e azoto a 7 L/h a 750 °C o 500 °C per 2 ore.

La attività catalitica dei campioni preparati è stata studiata alimentando miscele CH₄/O₂/N₂ v/v pari a 2/1/20, 2/1/40, 2/1/4 v/v. Le prove catalitiche sono state effettuate anche a diverse temperature, a temperature di forno più elevate, circa 750 °C, con lo scopo di testare il catalizzatore in condizioni di maggiore stress termico e più simili alle condizioni industriali. Mentre operare a temperature del forno di 500 °C aveva come scopo la diminuzione del contributo del calore sviluppato dalla reazione sull'attività catalitica riuscendo meglio a discriminare le prestazioni del catalizzatore studiato. Inoltre è stato eseguito uno studio in un intervallo di temperatura da 350 °C fino a 750 °C per monitorare le prestazioni catalitiche a ciascuna temperatura.

CAPITOLO 3

RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Selezione della fase attiva e attivazione del catalizzatore

Nel gruppo di ricerca sono già state svolte ricerche su catalizzatori a base di Rh e ceria. Negli studi precedenti si è osservato che la preparazione per coprecipitazione produce catalizzatori con prestazioni migliori rispetto ad altri tipi di sintesi, come il trattamento idrotermale usando urea come base. Anche il contenuto di cerio è stato studiato e, confrontando le conversioni e le stabilità ottenute, si è determinato che i catalizzatori con il 20% di Ce presentano le migliori caratteristiche. In questo lavoro di tesi è stato studiato dapprima l'effetto della fase attiva confrontando catalizzatori a base di Rh e di Ru in supporti di ceria-allumina.

3.1.1 Caratterizzazione catalizzatori

La caratterizzazione dei catalizzatori prima di essere sottoposti alle prove catalitiche costituisce un elemento d'informazione importante per la corretta interpretazione dei risultati catalitici e per lo sviluppo di sistemi con proprietà migliorate. Perciò il catalizzatore fresco è stato caratterizzato tramite diffrazione a raggi X, riduzione in programmata di temperatura, microspettrometria Raman e adsorbimento/desorbimento di N₂ a -196 °C.

3.1.1.1 Analisi diffrattometrica RX

I diffrattogrammi dei precursori $0.25\text{Ru}20\text{CeAl}_2\text{O}_3$ e $0.25\text{Rh}20\text{CeAl}_2\text{O}_3$ sono riportati in Figura 14. Si osservano dei picchi poco intensi e allargati attribuibili alla fase pseudo-boehmite, AlOOH. I riflessi più intensi a circa 28.7° e 47.8° sono attribuiti alla struttura tipo fluorite della CeO₂. La larghezza dei picchi indica o una scarsa cristallinità della ceria o una sua elevata dispersione in AlOOH. Nel confronto dei diffrattogrammi dei precursori, non si osservano apprezzabili differenze in quanto la concentrazione di Rh e Ru sono troppo basse per essere identificabile. La somiglianza dei diffrattogrammi inoltre indica riproducibilità del metodo di sintesi.

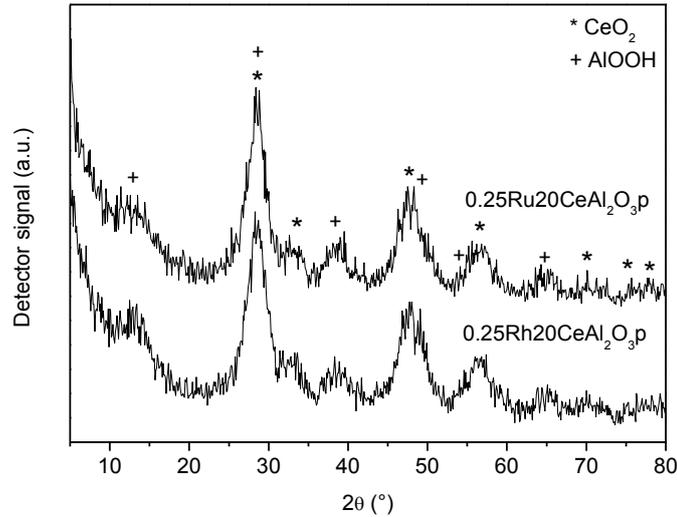


Figura 14 - Diffrattogrammi dei precursori $0.25\text{Ru}20\text{CeAl}_2\text{O}_3$ e $0.25\text{Rh}20\text{CeAl}_2\text{O}_3$

Anche nei diffrattogrammi dei campioni dopo calcinazione (Figura15) non si osservano delle differenze rilevanti della composizione. La fase tipo pseudoboemite si è trasformata principalmente in $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Mentre analizzando la fase di tipo fluorite della CeO_2 si osserva un aumento dell'intensità dei picchi, che indica un aumento della cristallinità, probabilmente conseguente di un sintering parziale, durante il trattamento termico.

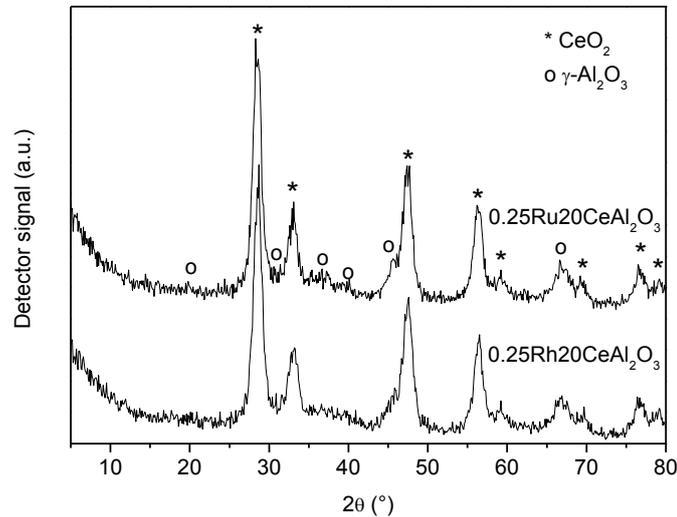


Figura 15- Diffrattogrammi dei campioni $0.25\text{Ru}20\text{CeAl}_2\text{O}_3$ e $0.25\text{Rh}20\text{CeAl}_2\text{O}_3$ dopo calcinazione a 900°C

3.1.1.2 Analisi di riduzione e ossidazione in programmata di temperatura

Il confronto dei profili di riduzione in programmata di temperatura dei due catalizzatori è riportato nella Figura 16. Si osservano delle differenze nella forma delle curve principalmente nella zona di basse temperature, le quali possono essere messe in relazione principalmente alla diversa natura delle specie attive, rodio o rutenio. I primi picchi registrati nel campione con Rh a circa 350 °C e 450 °C si possono attribuire alla riduzione del Rh^{3+} a Rh^0 e alla riduzione della ceria superficiale. In questo caso la presenza di Rh favorirebbe la riduzione della ceria. Il consumo d'idrogeno nell'intervallo di temperatura da 600 a 800 °C potrebbe essere dovuto alla riduzione della ceria in bulk. Infine, il picco più intenso osservabile a 900 °C è dovuto alla riduzione della ceria in bulk con formazione di CeAlO_3 . Il catalizzatore a base di Ru presenta un picco iniziale a temperatura inferiore, intorno a 180 °C, probabilmente dovuto alla riduzione dell'ossido di rutenio (RuO_2). Si osservano successivamente dei picchi di bassa intensità i quali si possono mettere in relazione sia con la riduzione di specie di Ru che della ceria superficiale. Infine nella regione sopra 550 °C l'andamento del consumo di H_2 è molto simile a quello del catalizzatore contenente rodio.

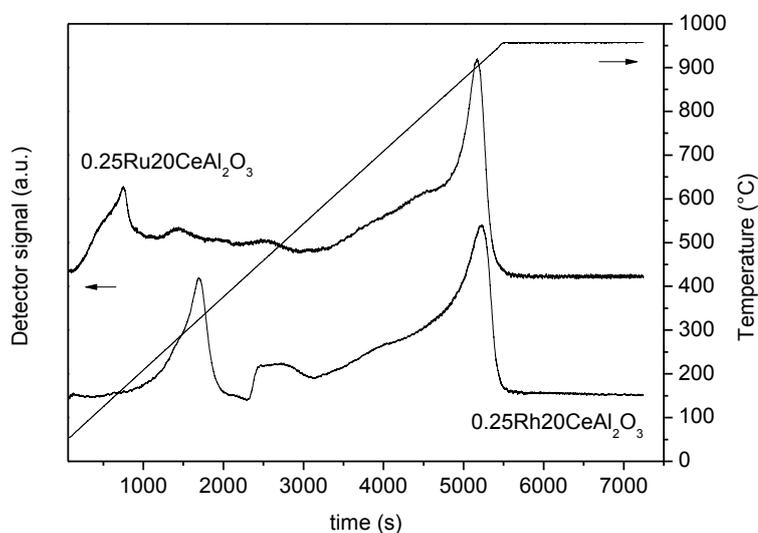


Figura 16- Profili di riduzione in programmata di temperatura per i campioni di $0.25\text{Ru}20\text{CeAl}_2\text{O}_3$ e $0.25\text{Rh}20\text{CeAl}_2\text{O}_3$

3.1.1.3 Assorbimento/desorbimento di N_2 a -196 °C

I dati di area superficiale specifica ottenuti tramite metodo BET (S_{BET}) e i volumi dei pori (V_p) per i campioni $0.25\text{Ru}20\text{CeAl}_2\text{O}_3$ e $0.25\text{Rh}20\text{CeAl}_2\text{O}_3$ sono riassunti in Tabella 3.

Si osserva che i valori di S_{BET} e V_p sono molto simili per entrambi i campioni in esame, quindi le prestazioni catalitiche non sono influenzate dall'area superficiale o dal volume dai pori, ma solamente dalla natura della fase attiva. Inoltre, è da sottolineare che i valori di area superficiale sono alti considerando l'alta temperatura di calcinazione e concordano con la presenza di la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Tabella 3 – Aree superficiali specifiche e volumi dei pori dei campioni $0.25\text{Ru}20\text{CeAl}_2\text{O}_3$ e $0.25\text{Rh}20\text{CeAl}_2\text{O}_3$

Campione	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V_p / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
$0.25\text{Rh}20\text{CeAl}_2\text{O}_3$	116.0	0.237
$0.25\text{Ru}20\text{CeAl}_2\text{O}_3$	113.6	0.227

3.1.1.4 Microspettrometria Raman

Gli spettri Raman dei campioni studiati sono riportati nella Figura 17. I campioni presentano uno spettro Raman caratterizzato da una banda molto intensa a circa 470 cm^{-1} corrispondente allo stretching simmetrico O-Ce-O. Non essendoci differenze tra gli spettri si può dedurre che né il Rh né il Ru intervengano nella formazione di CeO_2

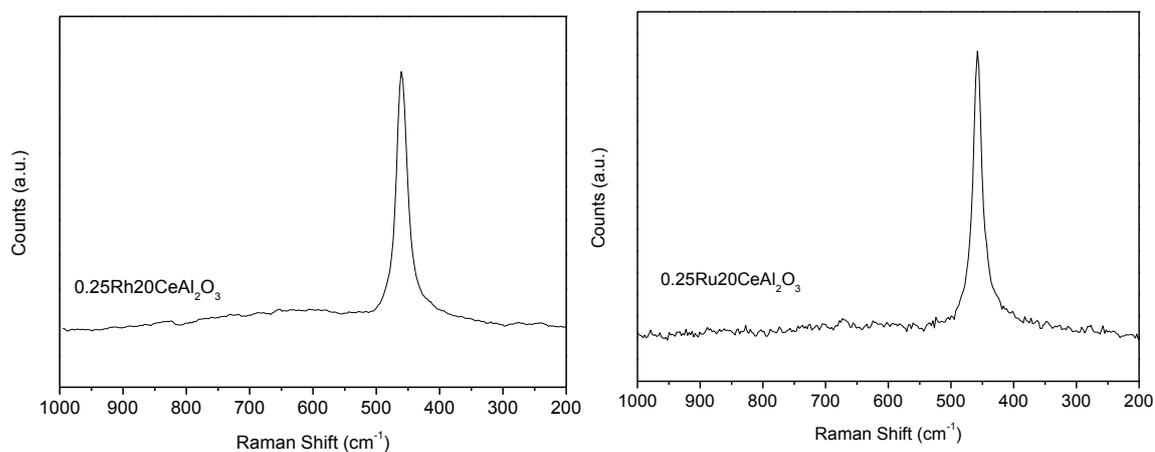


Figura 17 – Spettri Raman dei campione $0.25\text{Rh}20\text{CeAl}_2\text{O}_3$ (sinistra) e $0.25\text{Ru}20\text{CeAl}_2\text{O}_3$ (destra)

3.1.2 Prove catalitiche: confronto catalizzatori a base di Rh o Ru

Per studiare l'effetto della fase attiva sulle prestazioni catalitiche entrambi i catalizzatori $0.25\text{Ru}20\text{CeAl}_2\text{O}_3$ e $0.25\text{Rh}20\text{CeAl}_2\text{O}_3$ sono stati ridotti alle stesse condizioni, $750\text{ }^\circ\text{C}$ per 2 ore con una miscela equimolare di H_2/N_2 . Successivamente sono state condotte delle prove catalitiche in CPO del metano modificando la temperatura del forno, la composizione della miscela di reazione ($\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ v/v) e il tempo di contatto. La concentrazione della prova $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2=2/1/4$ v/v, è stata scelta perché può essere approssimata a un utilizzo a livello industriale in quanto simula l'uso di aria. Le condizioni più concentrate sono state scelte per valutare la stabilità del catalizzatore in condizioni più drastiche che simulano le condizioni di aria arricchita con O_2 . Le condizioni di reazione sono riassunte nella Tabella 4.

Tabella 4 - Condizioni di reazione in CPO del CH_4 per i catalizzatori $0.25\text{Ru}20\text{CeAl}_2\text{O}_3$ e $0.25\text{Rh}20\text{CeAl}_2\text{O}_3$

Condizione	d5	d7	c7	42	21	r5	sd5	2sd5	2ssd5
$\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ / v/v	2/1/20	2/1/20	2/1/4	2/1/1	2/1/1	2/1/10	2/1/20	2/1/20	2/1/40
Temp / $^\circ\text{C}$	500	750	750	750	750	500	500	500	500
τ / ms	65	65	65	55	110	65	35	32	17

Gli andamenti della conversione di CH_4 sono riportati in Figura 18 mentre, i valori di selettività in H_2 e in CO nella Figura 19. Nella condizione di reazione iniziale con temperatura del forno di $500\text{ }^\circ\text{C}$ e alimentando la miscela gassosa 2/1/20 v/v (prova d5) il catalizzatore $0.25\text{Ru}20\text{CeAl}_2\text{O}_3$ non ha presentato attività catalitica. Il campione $0.25\text{Rh}20\text{CeAl}_2\text{O}_3$ al contrario presenta una conversione intorno al 60%. Il Ru non si presenta attivo probabilmente per l'elevata tendenza ad ossidarsi in specie non cataliticamente attive.

Nelle prove a temperatura del forno di $750\text{ }^\circ\text{C}$ entrambi i catalizzatori si sono dimostrati attivi, anche se si nota che il campione $0.25\text{Rh}20\text{CeAl}_2\text{O}_3$ presenta una conversione maggiore in ogni condizione di reazione. Alimentando una miscela di gas diluita (d7), le condizioni di reazione di bassa pressione parziale dei reagenti e alta temperatura del forno, fanno sì che la conversione del metano ottenuta col catalizzatore $0.25\text{Rh}20\text{CeAl}_2\text{O}_3$ sia di circa il 95%. Il catalizzatore $0.25\text{Ru}20\text{CeAl}_2\text{O}_3$ si dimostra attivo ma raggiunge soltanto un 65% di conversione. Aumentando la concentrazione

della miscela di reazione a $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2 = 2/1/4$ v/v, la conversione di $0.25\text{Rh}20\text{CeAl}_2\text{O}_3$ cala leggermente, l'aumento delle pressioni parziali di reagenti potrebbe essere la causa della diminuzione delle prestazioni catalitiche. Mentre per $0.25\text{Ru}20\text{CeAl}_2\text{O}_3$ il valore di conversione aumenta fino all'86% probabilmente per le alte temperature generate sulla superficie del catalizzatore che migliorano le prestazioni ma anche come conseguenza, a seguito della generazione di una miscela di gas riducente, della riduzione dell'ossido di rutenio che si può essere formato nella condizione di reazione iniziale. Una volta attivato il rutenio, in condizioni ancora più concentrate ($\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2 = 2/1/4$ v/v) la conversione è pressoché simile per entrambi i catalizzatori. L'ulteriore aumento delle pressioni parziali dei reagenti nella prova (42) potrebbe essere la causa della diminuzione delle prestazioni catalitiche nel caso del campione $0.25\text{Rh}20\text{CeAl}_2\text{O}_3$. Con l'aumento del tempo di contatto, nella prova successiva (21), la conversione torna paragonabile alla prova c7.

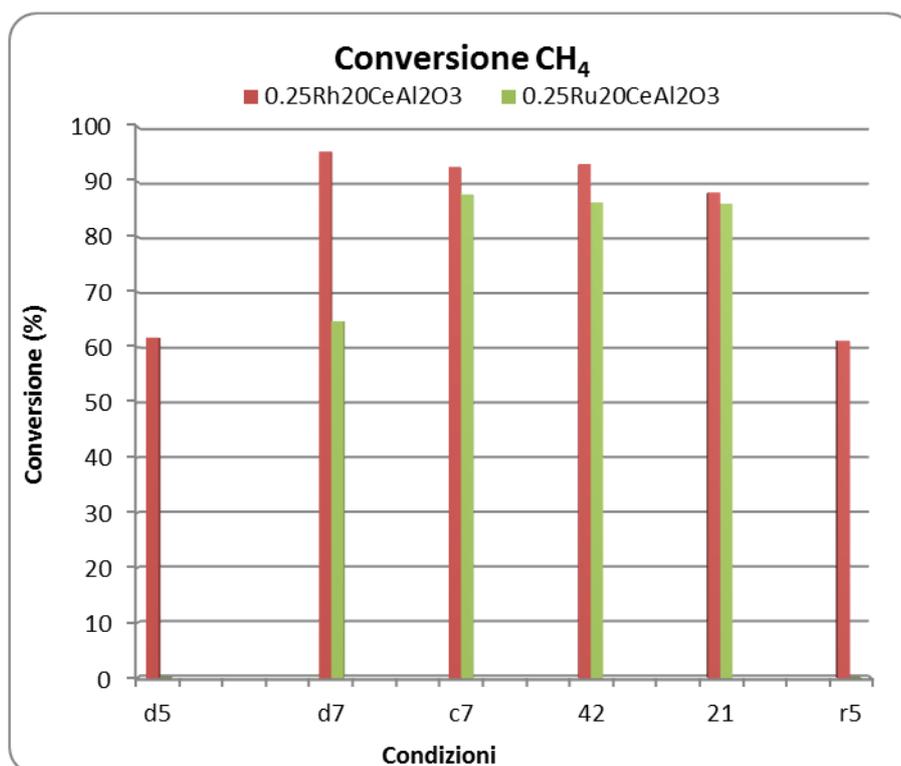


Figura 18 - Conversione del CH_4 con i catalizzatori $0.25\text{Ru}20\text{CeAl}_2\text{O}_3$ e $0.25\text{Rh}20\text{CeAl}_2\text{O}_3$

Reimpostando la condizione iniziale di reazione a temperatura del forno di $500\text{ }^\circ\text{C}$ il campione $0.25\text{Rh}20\text{CeAl}_2\text{O}_3$ si presenta attivo e non manifesta segni di disattivazione mentre il campione $0.25\text{Ru}20\text{CeAl}_2\text{O}_3$ ritorna a non presentare segni di attività in quanto le temperature non sono più tali da riuscire a contrastare l'ossidazione del Ru.

Confrontando le selettività nei prodotti di reazione CO e H₂ (Figura 19) invece si può osservare che il campione 0.25Ru20CeAl₂O₃ presenta selettività maggiore in H₂ nelle prove c7, 21 e 42, mentre il catalizzatore 0.25Rh20CeAl₂O₃ maggiore in CO in tutte le prove effettuate.

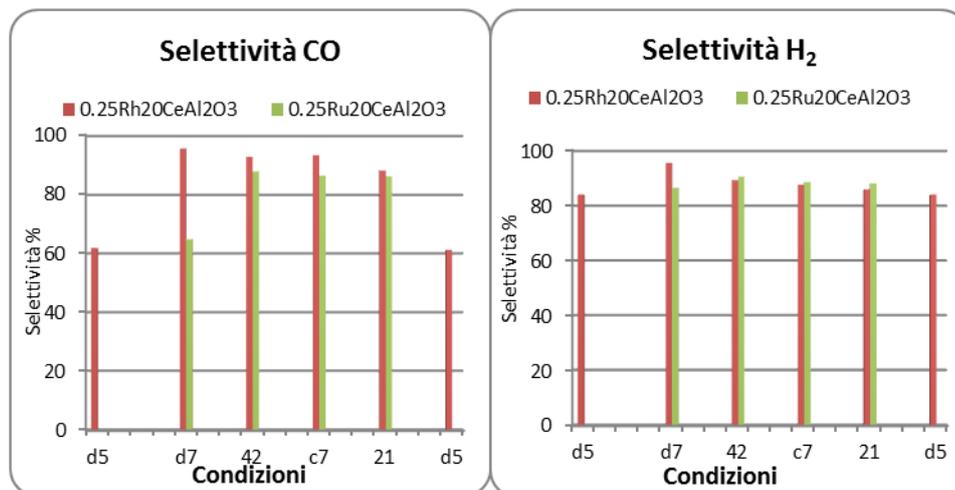


Figura 19 - Selettività in H₂ e CO con i catalizzatori 0.25Ru20CeAl₂O₃ e 0.25Rh20CeAl₂O₃

Infine confrontando i valori di temperatura del letto catalitico, si può osservare che il catalizzatore a base di Ru presenta maggiori temperature in tutte le prove effettuate. Queste temperature superiori rispetto al campione a base di Rh potrebbero essere causate da un maggiore contributo della reazione di ossidazione totale e un minore consumo del calore dovuto alla reazione endotermica di steam reforming. Le più alte temperature sviluppate nel letto catalitico col catalizzatore a base di Ru potrebbero spiegare anche la sua migliore selettività in H₂.

Tabella 5 - Temperature massime (in °C) della fase gas nel letto catalitico

Campioni \ Condizioni	Temperatura (°C)			
	d7	c7	21	42
0.25Rh20CeAl ₂ O ₃	775	822	832	873
0.25Ru20CeAl ₂ O ₃	815	858	840	931

Dalle analisi di caratterizzazione è evidente che la fase attiva di Rh o di Ru non ha interferenze sulla struttura della ceria e dell'allumina; anche l'analisi della porosità ha mostrato che i due campioni presentano la stessa area superficiale e volume dei pori. Tuttavia, nelle prove catalitiche si sono evidenziate le vere differenze tra queste fasi attive, mentre il Rh si è dimostrato attivo anche a temperature del forno più basse, il Ru ha presentato attività catalitiche apprezzabili, solo a elevate temperature e, comunque

inferiori a quelle del Rh. La tendenza del Ru a generare più alte temperature nel letto catalitico costituisce uno svantaggio, favorisce la formazione di carbone e incrementa le condizioni di stress termico per il catalizzatore e quindi la sua disattivazione. Dalle considerazioni sovraesposte si è scelto di utilizzare il Rh come fase per la CPO nei catalizzatori contenenti cerio.

3.1.3 Prove catalitiche: scelta della temperatura di riduzione

Nello stadio successivo, si è studiata l'influenza della temperatura di riduzione sulle prestazioni catalitiche della fase attiva a base di rodio. In particolare, è stata confrontata l'attività del catalizzatore $0.25\text{Rh}20\text{CeAl}_2\text{O}_3$ dopo riduzione a 500 e 750 °C. La temperatura di riduzione di 750 °C usata nelle prove catalitiche precedenti è stata scelta in base agli studi già effettuati riguardanti catalizzatori bulk. Tuttavia, per i catalizzatori contenenti cerio, non è soltanto il rodio a ridursi durante il processo di attivazione ma anche il cerio subisce un processo di riduzione da Ce^{4+} a Ce^{3+} . Allo scopo di mantenere la maggiore frazione di cerio nello stato più ossidato (Ce^{4+}) si è deciso, considerando i dati di caratterizzazione ottenuti dal TPR, di diminuire la temperatura di riduzione fino a 500 °C.

Le prove catalitiche sono riassunte nella Tabella 6. Alle condizioni di reazione impiegate con i catalizzatori a base di Ru e Rh sono state aggiunte delle ulteriori prove a 500 °C. Si è scelto di operare a 500 °C e a basse concentrazioni dei gas reagenti perché in tali condizioni si diminuisce il contributo del calore generato dalle reazioni di ossidazione e si opera lontani dall'equilibrio termodinamico e come conseguenza sono più evidenti le possibili differenze nell'attività dei diversi catalizzatori.

Tabella 6 – Condizioni di reazione delle prove catalitiche condotte con miscele di CH₄/O₂/N₂

Nome prova	CH ₄ /O ₂ /N ₂ (v/v)	Temperatura del forno (°C)	τ (ms)
d5	2/1/20	500	65
d7	2/1/20	750	65
c7	2/1/4	750	65
42	2/1/1	750	55
21	2/1/1	750	110
r5	2/1/10	500	65
sd5	2/1/20	500	35
2sd5	2/1/20	500	35
2ssd5	2/1/40	500	17

Le figure 20 e 21 mostrano il confronto tra le conversioni di CH₄ e selettività in gas di sintesi osservate nella reazione di CPO nelle diverse condizioni di reazione tra i campioni di 0.25Rh20CeAl₂O₃ ridotti a 500 e 750 °C.

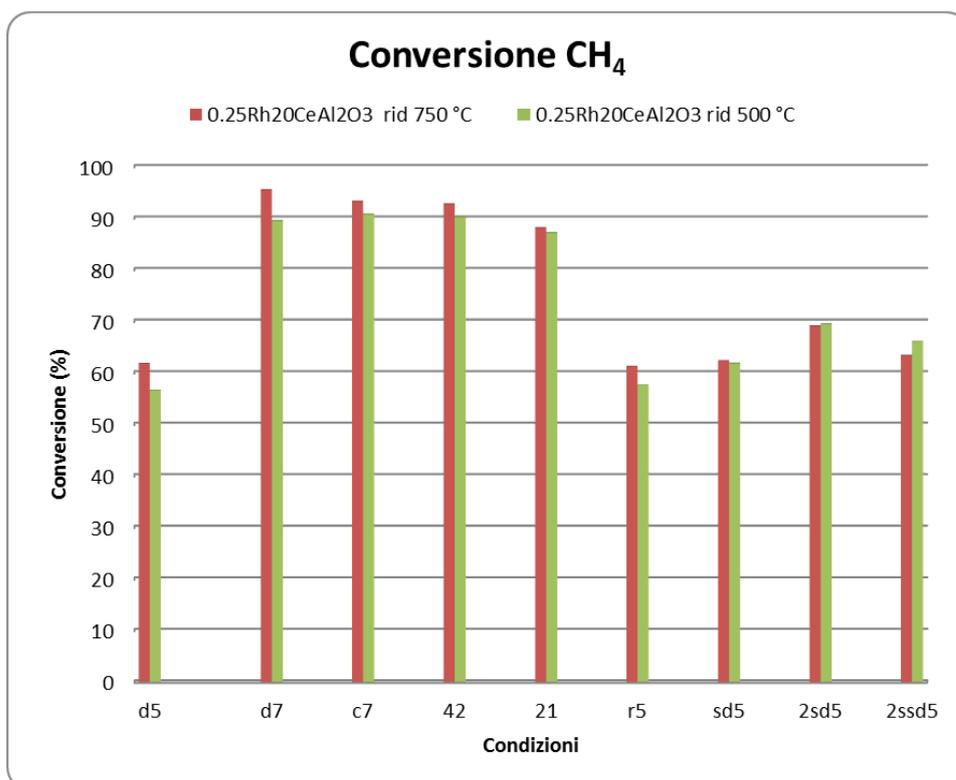


Figura 20 -Conversione di CH₄ del campione 0.25Rh20CeAl₂O₃ in funzione della temperatura di riduzione

La conversione è influenzata positivamente da una maggiore temperatura di riduzione nella prima parte delle prove catalitiche. Nella prova iniziale (d5), in condizioni di lavoro lontane dall'equilibrio termodinamico, impostando la temperatura del forno a 500 °C e alimentando un flusso $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2 = 2/1/20$ v/v, si ottiene una conversione del 61% per il campione ridotto a 750 °C e 56% per il campione ridotto a 500 °C. Aumentando la temperatura del forno (prova d7) le conversioni si fanno simili a causa dell'influenza della temperatura fornita, ma il catalizzatore con maggiore temperatura di riduzione presenta sempre prestazioni catalitiche migliori. Aumentando la concentrazione della miscela di gas (c7) ma mantenendo costante il tempo di contatto, la differenza delle conversioni cala. Nel passaggio dalla prova c7 alla 42 si osserva una lieve diminuzione delle differenze, ma il catalizzatore con maggiore temperatura di riduzione tende a mostrare ugualmente una migliore conversione. L'aumento del tempo di contatto nella prova 21 porta a diminuire ancora la differenza tra le conversioni. Le più alte temperature misurate nel letto del catalizzatore possono essere responsabili delle differenze osservate tra i due campioni.

Dalla prova di ritorno r5 si può notare che la differenza di conversione risulta diminuita. Un'ipotesi per questo comportamento può essere fornita dalla differenza di attività delle prove precedenti, mentre il campione ridotto a 750 °C ha dimostrato prestazioni migliori e quindi maggiori possibilità di fenomeni di sinterizzazione ed effetti di disattivazione, il campione ridotto a temperatura inferiori avendo attività minore è stato meno soggetto ai fenomeni di disattivazione.

Nel passaggio a prove con maggior grado di diluizione dei reagenti e/o modificando il tempo di contatto si nota un cambiamento nel comportamento dei campioni. Nella prima prova, la sd5 si può osservare come all'aumentare della diluizione nella miscela gassosa ($\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2 = 2/1/40$ v/v) e alla diminuzione del tempo di contatto, le prestazioni tendano a migliorare per il catalizzatore ridotto a 500 °C, però le temperature del letto, come riportato in Tabella 7, rimangono relativamente costanti. All'aumentare del flusso e al diminuire del tempo di contatto (2sd5), si verifica un incremento della quantità di calore generata dalla reazione di ossidazione e di conseguenza un aumento dell'attività catalitica per entrambi i campioni. Durante la prova 2ssd5, con valori di tempo di contatto diminuiti e diluizione 2/1/40 v/v si nota un abbassamento della temperatura del letto catalitico, l'attività del catalizzatore ridotto a 750 °C cala maggiormente. Da queste

serie di prove è possibile individuare l'effetto del valore di tempo di contatto, limitando l'influenza della temperatura generata sul letto catalitico.

Dai confronti tra le selettività in H₂ e in CO (Tabella 7) dei due catalizzatori studiati è possibile osservare che il catalizzatore ridotto a 500 °C nonostante presenti conversioni minori e generi meno calore dalla reazione mostri selettività leggermente maggiori sia verso CO che H₂. Una possibile spiegazione per la selettività in H₂ è dovuta alle più basse temperature del campione ridotto a 500 °C che favoriscono la reazione di WGS.

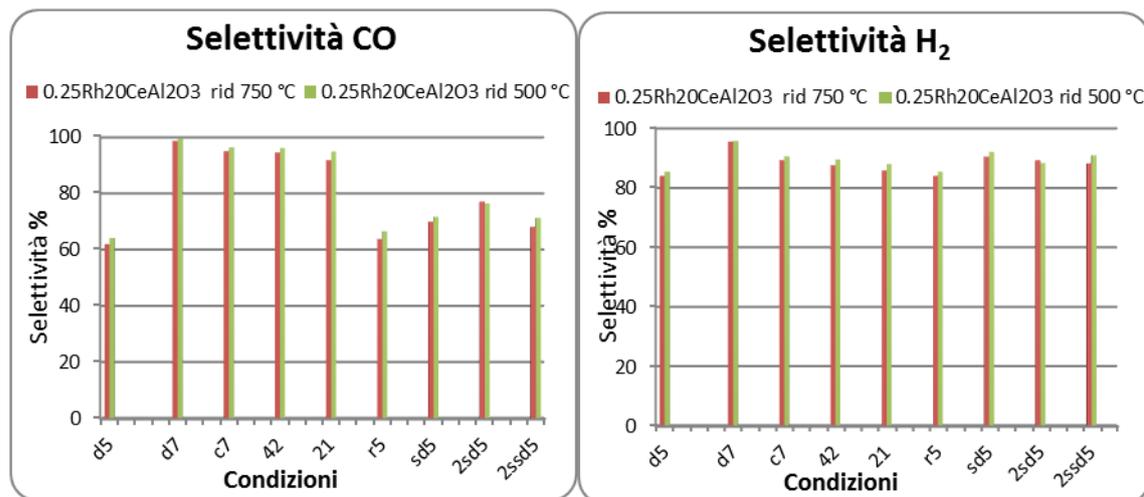


Figura 21 –Selettività in CO e H₂ campione 0.25Rh20CeAl₂O₃ in funzione della temperatura di riduzione

Tabella 7 - Temperature massime (in °C) della fase gas nel letto catalitico

Flusso	d5	d7	c7	42	21	r5	sd5	2sd5	2ssd5
rid 750°C	590	775	822	873	833	587	574	618	593
rid 500°C	583	770	820	859	805	582	574	614	597

3.2 Confronto tra i metodi di sintesi: coprecipitazione e impregnazione

3.2.1 Caratterizzazione catalizzatori

In questo lavoro di tesi si è studiato anche l'influenza del metodo di preparazione dei catalizzatori contenenti ceria, cioè confrontando due catalizzatori con la stessa

composizione ma nei quali sia il cerio sia il rodio sono stati introdotti tramite diverse metodologie di sintesi. In particolare, le proprietà chimico-fisiche e le prestazioni catalitiche del catalizzatore preparato con il metodo di coprecipitazione ($0.25\text{Rh}20\text{CeAl}_2\text{O}_3$) sono state paragonate a quelle di un catalizzatore preparato tramite impregnazione di un supporto commerciale di $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($0.25\text{Rh}20\text{CeAl}_2\text{O}_3\text{-IWI}$).

3.2.1.1 Analisi diffrattometrica RX

I diffrattogrammi dei campioni $0.25\text{Rh}20\text{CeAl}_2\text{O}_3$ e $0.25\text{Rh}20\text{CeAl}_2\text{O}_3\text{-IWI}$ sono riportati nella Figura 22. L'unica differenza risiede nell'intensità dei picchi attribuiti alla CeO_2 , in quanto nel campione preparato per impregnazione risultano più intensi, indicando una maggiore cristallinità della CeO_2 .

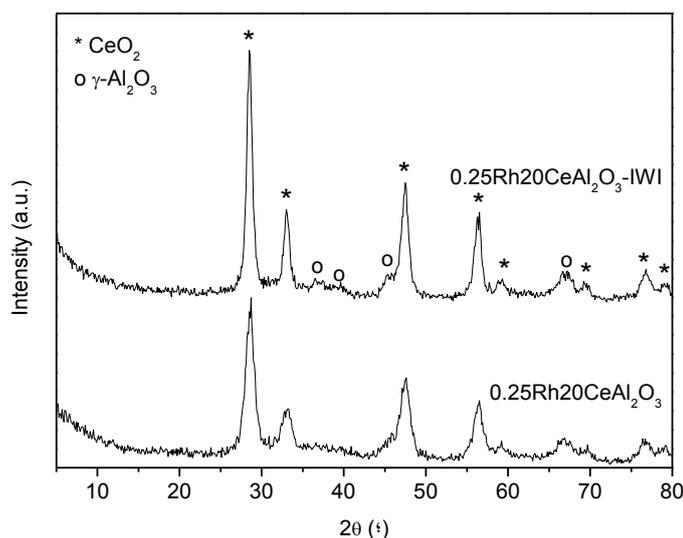


Figura 22 - Diffrattogrammi dei precursori $0.25\text{Rh}20\text{CeAl}_2\text{O}_3$ e $0.25\text{Rh}20\text{CeAl}_2\text{O}_3\text{-IWI}$

3.2.1.2 Analisi di riduzione in programmata di temperatura

Il confronto dei profili di riduzione in programmata di temperatura dei due catalizzatori, Figura 23, mostra delle differenze legate al metodo di sintesi. Nel catalizzatore ottenuto per coprecipitazione è possibile distinguere nella regione di basse temperature dei picchi attribuiti al consumo di idrogeno da parte del Rh^{3+} e della ceria superficiale che si riducono a Rh^0 e CeO_{2-x} rispettivamente. Mentre nel catalizzatore ottenuto per impregnazione si osserva un consumo di H_2 continuo e non bene definito a basse temperature. Inoltre l'intensità del picco, che dovrebbe essere riferito alla formazione di CeAlO_3 , aumenta notevolmente e si sposta verso temperature leggermente più elevate.

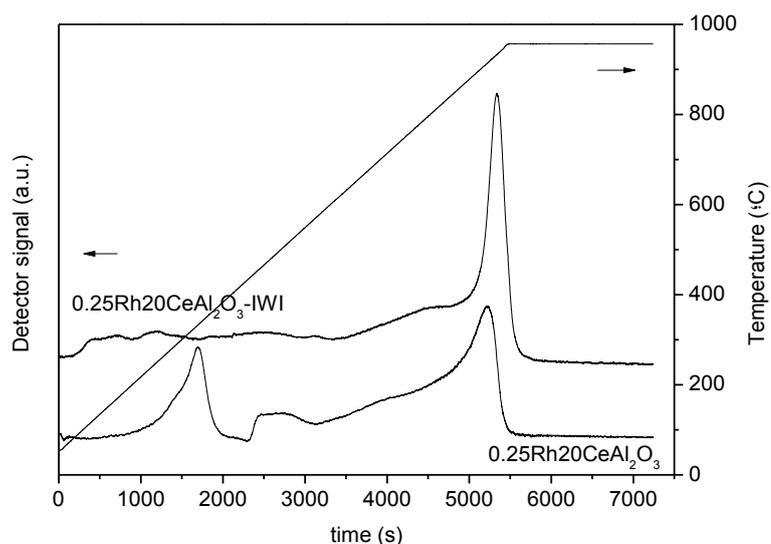


Figura 23 – Profili di riduzione in programmata di temperatura per i campioni $0.25\text{Rh}20\text{CeAl}_2\text{O}_3$ e $0.25\text{Rh}20\text{CeAl}_2\text{O}_3\text{-IWI}$

3.2.1.3 Assorbimento/desorbimento di N_2 a -196°C

I valori di S_{BET} e dei volumi dei pori V_p per i campioni $0.25\text{Rh}20\text{CeAl}_2\text{O}_3$ e $0.25\text{Rh}20\text{CeAl}_2\text{O}_3\text{-IWI}$ sono riassunti in Tabella 8. Si osserva che i parametri sono leggermente diversi per i campioni in esame: il campione $0.25\text{Rh}20\text{CeAl}_2\text{O}_3$ presenta una maggiore area superficiale rispetto al catalizzatore preparato per impregnazione. Tuttavia bisogna sottolineare che le proprietà delle allumine impiegate come supporto sono leggermente diverse, e questo potrebbe spiegare le differenze fra i valori ottenuti.

Tabella 8 – Aree superficiali specifiche e volumi dei pori dei campioni $0.25\text{Rh}20\text{CeAl}_2\text{O}_3$ e $0.25\text{Rh}20\text{CeAl}_2\text{O}_3\text{-IWI}$

Campione	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2\text{g}^{-1}$	$V_p / \text{cm}^3\text{g}^{-1}$
$0.25\text{Rh}20\text{Ce-Al}_2\text{O}_3$	116.0	0.237
$0.25\text{Rh}20\text{CeAl}_2\text{O}_3\text{-IWI}$	108.6	0.331

3.2.1.4 Microspettrometria Raman

Gli spettri Raman dei campioni preparati per coprecipitazione e impregnazione sono riportati in Figura 24. I campioni presentano lo stesso picco intenso della ceria. La maggior intensità del picco del campione $0.25\text{Rh}20\text{CeAl}_2\text{O}_3\text{-IWI}$ indica una maggior presenza di Ce^{4+} nel campione. Nello spettro del campione $0.25\text{Rh}20\text{CeAl}_2\text{O}_3\text{-IWI}$ è presente una banda attorno a 600 cm^{-1} , causata dalla specie CeO_{2-x} , presente all'interno della fluorite.

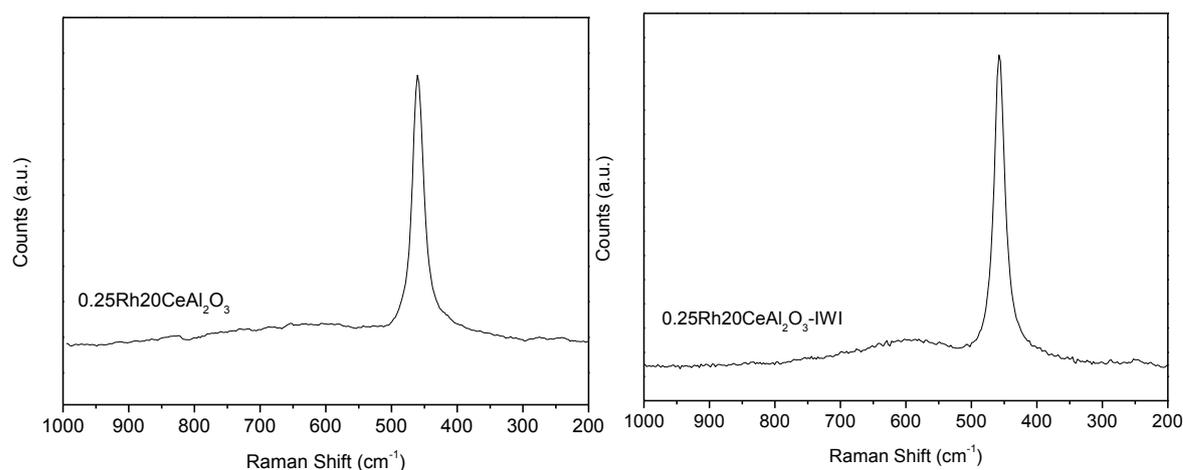


Figura 24 – Spettri Raman dei campioni $0.25\text{Rh}20\text{CeAl}_2\text{O}_3$ preparati per coprecipitazione (sinistra) e impregnazione (destra)

3.2.2 Prove catalitiche

Per valutare l'attività e la stabilità dei catalizzatori presi in esame, i campioni sono stati sottoposti a diverse condizioni di reazione. In Tabella 9 sono riassunte le condizioni di reazione impiegate. In tutte le prove catalitiche il tempo di contatto è stato diminuito in maniera notevole rispetto alle prove precedenti. Si è operato a tempi di contatto di 5 ms, diminuendo la quantità di catalizzatore e aumentando la portata dei gas. Per quanto riguarda la temperatura di reazione e la concentrazione della miscela di reazione, come nelle prove precedenti sono state condotte delle prove con miscele diluite ($\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2 = 2/1/20$ v/v) e a temperatura del forno di 500 °C per ottenere prestazioni lontane dall'equilibrio. Inoltre sono state condotte delle prove di stabilità alimentando la miscela di reazione concentrata ($\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2 = 2/1/4$ v/v) per tempi di reazione superiori. I due tipi di prove sono state eseguite in maniera alternata, a partire dalla condizione d5 (definita

prova di ritorno), così da permette di valutare anche possibili effetti di attivazione/disattivazione del catalizzatore.

Tabella 9 – Condizioni di reazione della serie di prove catalitiche

Nome prova	CH₄/O₂/N₂ (v/v)	Temperatura del forno (°C)	Tempo di reazione (h)
d5	2/1/20	500	1.5
c7	2/1/4	750	5.5
d5	2/1/20	500	1.5
c7	2/1/4	750	4
d5	2/1/20	500	1.5
c7	2/1/4	750	5
d5	2/1/20	500	1.5

Nella Figura 25 sono riportati gli andamenti della conversione di CH₄ dei due catalizzatori studiati. Durante le prove iniziali a 500 °C, in cui le prestazioni ottenute sono lontane dall'equilibrio termodinamico, il catalizzatore preparato mediante impregnazione si presenta più attivo di circa il 10% rispetto al catalizzatore ottenuto per coprecipitazione. Con l'aumento della temperatura del forno, le differenze tra i catalizzatori si riducono a causa del calore fornito esternamente e generato dalle reazioni di ossidazione. Nella prima prova di ritorno, d5, si nota che il catalizzatore impregnato presenta segni di disattivazione con attività ridotta del 2-3% mentre il catalizzatore preparato per coprecipitazione si è attivato leggermente. Nella seconda prova ad alta temperatura (c7), le conversioni del catalizzatore impregnato e di quello coprecipitato rimangono pressoché stabili. Nelle prove di ritorno successive si nota un aumento di attività per il campione impregnato mentre il campione coprecipitato rimane stabile. Nell'ultime prove con la miscela concentrata il campione impregnato presenta un rinnovato aumento di conversione, mentre il campione coprecipitato una lieve diminuzione.

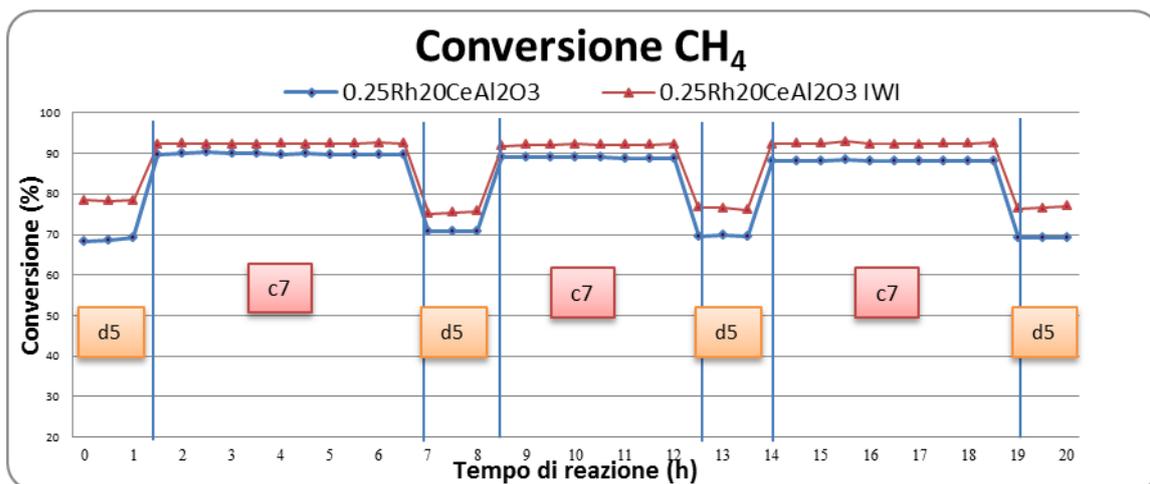


Figura 25 – Confronto delle conversioni di CH₄ per i catalizzatori preparati per coprecipitazione e per impregnazione in funzione delle condizioni di lavoro

Nelle Figure 26 e 27 sono riportati i grafici della selettività in CO e H₂. Si nota che i valori di selettività in CO non differiscono fra i catalizzatori durante le prove c7, mentre per quanto riguarda i valori di selettività in H₂ il catalizzatore ottenuto per impregnazione è leggermente più selettivo che quello coprecipitato, probabilmente è dovuto ad un diverso contributo della reazione di SR. Nelle condizioni d5 i catalizzatori impregnati risultano maggiormente selettivi sia in CO che in H₂.

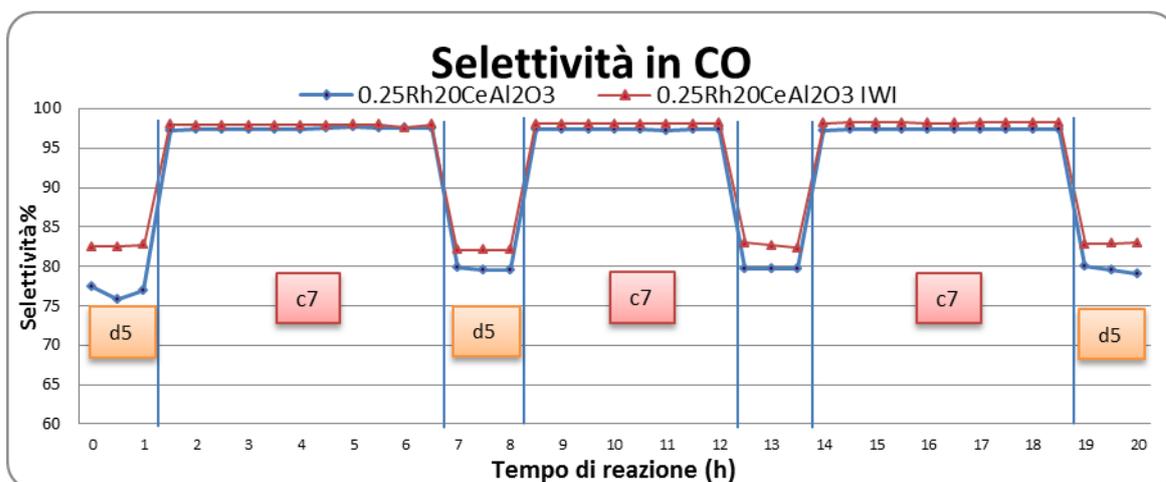


Figura 26– Confronto delle selettività in CO per i catalizzatori preparati per coprecipitazione e impregnazione in funzione delle condizioni di lavoro

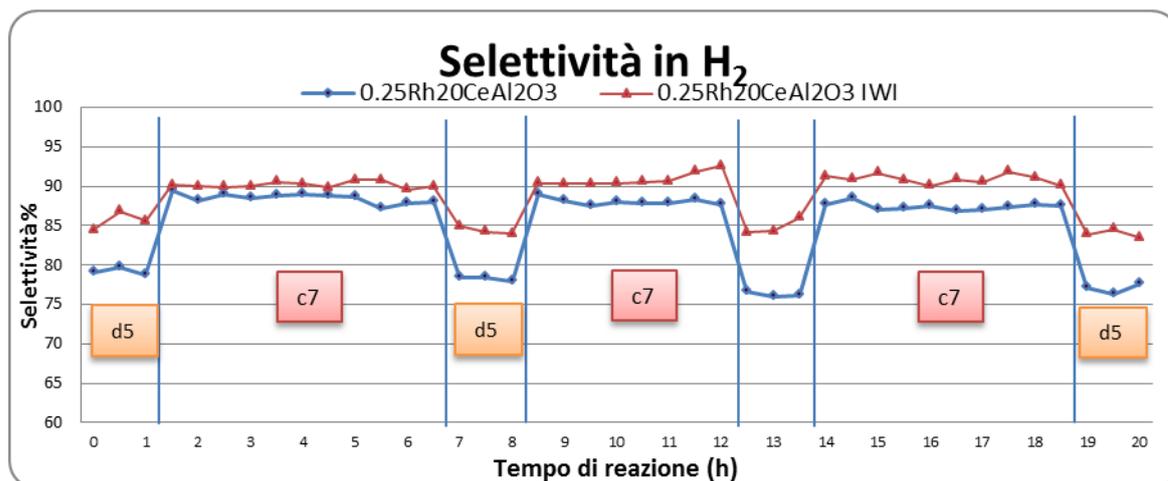


Figura 27– Confronto delle selettività in H₂ per i catalizzatori preparati per coprecipitazione e impregnazione in funzione delle condizioni di lavoro

Infine, analizzando le temperature massime raggiunte dalla fase gas nel letto catalitico, si nota che il catalizzatore ottenuto per coprecipitazione presenta temperature mediamente superiori in ogni condizione di reazione, Tabella 10.

Tabella 10 - Temperature massime (in °C) della fase gas nel letto catalitico

Campioni	Condizioni	Temperatura (°C)						
		d5	c7	d5	c7	d5	c7	d5
0,25Rh ₂₀ CeAl ₂ O ₃		646	882	629	877	628	878	625
0,25Rh ₂₀ CeAl ₂ O ₃ -IWI		611	855	616	858	616	855	612

Nella Figura 28 sono riportati i valori di conversione e in Figura 29 i valori di conversione in CH₄ e selettività in CO e H₂ ottenuti durante le prove effettuate mantenendo un flusso costante concentrato, CH₄/O₂/N₂ = 2/1/4 v/v, e variando soltanto la temperatura del forno. La conversione e le selettività aumentano linearmente con la temperatura del forno. Il catalizzatore ottenuto per impregnazione presenta attività catalitica e selettività sempre superiori al catalizzatore ottenuto per coprecipitazione. Sono state condotte anche delle prove impostando la temperatura del forno a 300 °C, tuttavia entrambi i catalizzatori non si sono mostrati attivi.

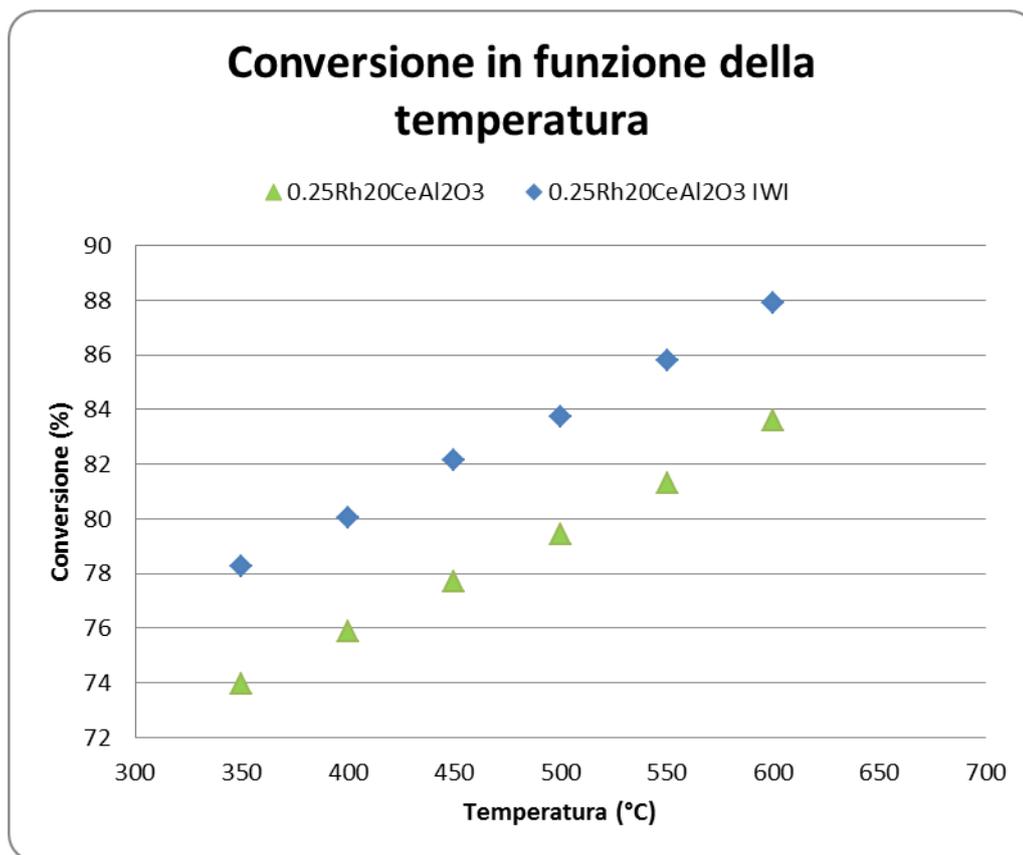


Figura 28 – Confronto delle conversioni di CH₄ in funzione delle temperature di forno impostate

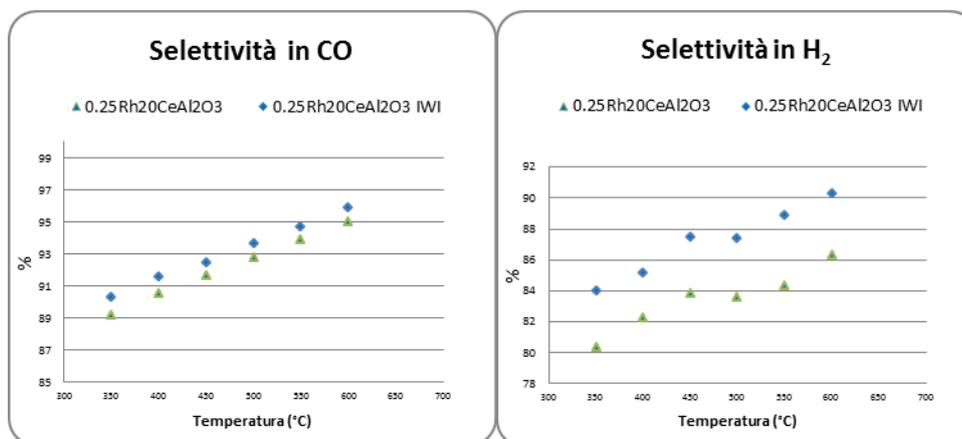


Figura 29 – Confronto delle selettività in CO e H₂ in funzione delle temperature di forno impostate

Infine allo scopo di valutare meglio l'effetto del metodo di preparazione sull'attività catalitica, è stata condotta un'ulteriore prova alimentando una miscela ancora più diluita CH₄/O₂/N₂ = 2/1/40 v/v (prova sd5). Anche in questa serie di prove la conversione e la selettività del catalizzatore impregnato risulta sempre superiore (Figure 30 e 31).

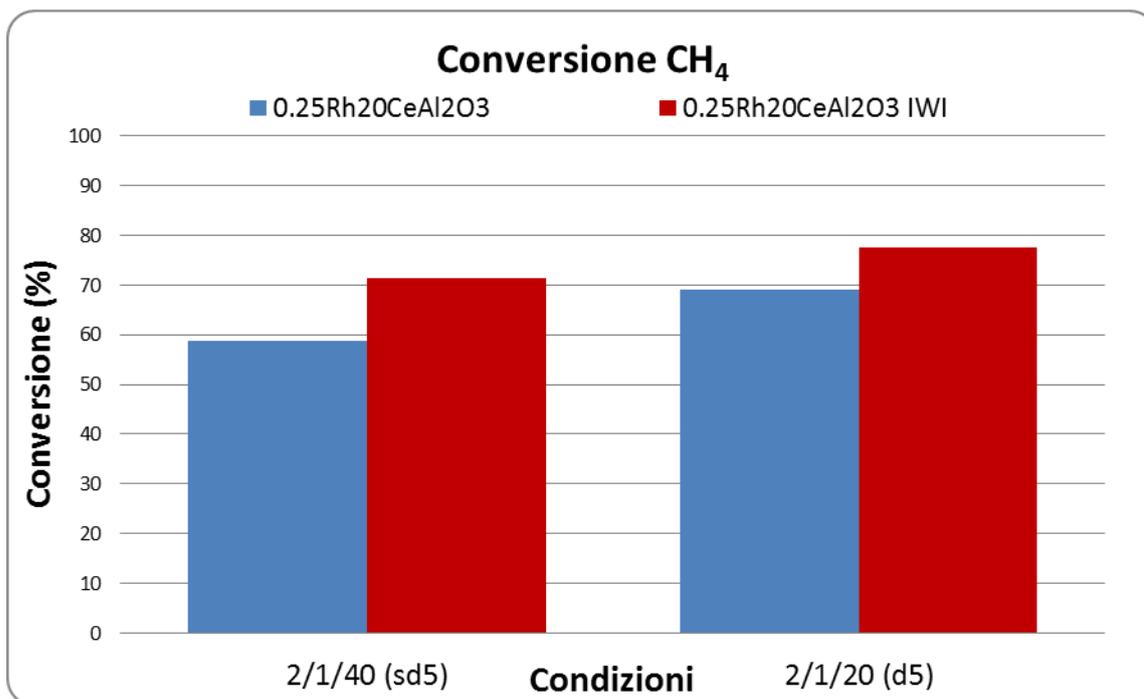


Figura 30 – Confronto delle conversioni di CH₄ con miscela diluita CH₄/O₂/N₂ 2/1/40 v/v e 2/1/20 v/v per i campioni coprecipitato e impregnato

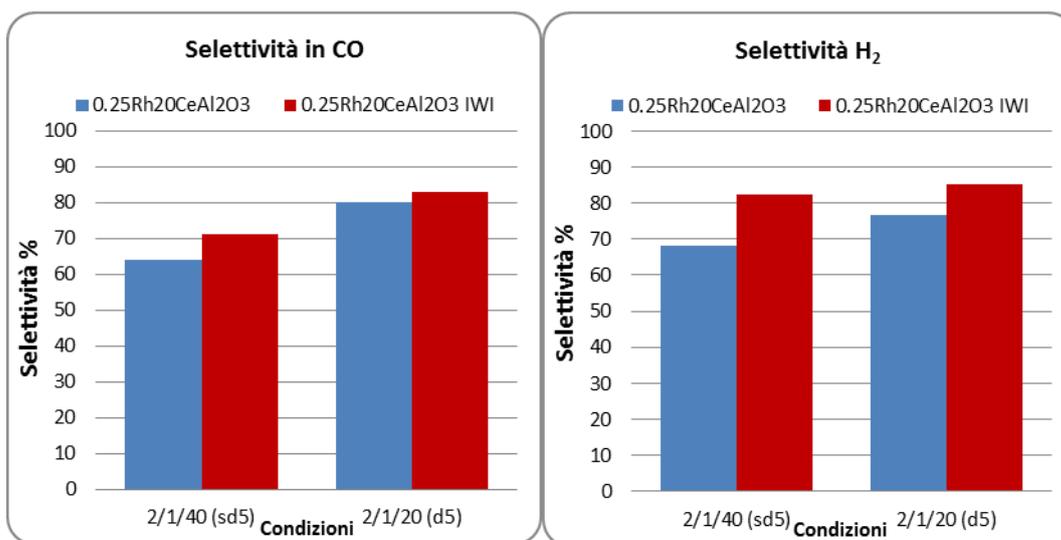


Figura 31 – Confronto delle selettività in CO e H₂ con miscela diluita CH₄/O₂/N₂ 2/1/40 v/v e 2/1/20 v/v per i campioni coprecipitato e impregnato

3.2.3 Caratterizzazione sui catalizzatori scaricati

La caratterizzazione dei campioni scaricati è fondamentale per capire il comportamento dei catalizzatori durante il processo catalitico; dalle analisi effettuate è possibile determinare le cause della disattivazione o dei fenomeni manifestati e anche ipotizzare comportamenti durante un lungo impiego.

3.2.3.1 Analisi diffrattometrica RX

In Figura 32 sono mostrati i diffrattogrammi dei campioni $0.25\text{Rh}20\text{CeAl}_2\text{O}_3$ e $0.25\text{Rh}20\text{CeAl}_2\text{O}_3\text{-IWI}$ dopo le prove catalitiche. Per il campione $0.25\text{Rh}20\text{CeAl}_2\text{O}_3$ è stata eseguita una separazione per differenziare i pellets presenti all'inizio del letto catalitico ($0.25\text{Rh}20\text{CeAl}_2\text{O}_3$ used up) e i pellets presenti nello strato più interno ($0.25\text{Rh}20\text{CeAl}_2\text{O}_3$ used down), per studiare le eventuali differenze. Dai diffrattogrammi si può osservare che il campione ottenuto per impregnazione tende a modificare la struttura generando CeAlO_3 . Nel campione ottenuto per coprecipitazione questa tendenza avviene maggiormente per i pellet presenti all'inizio della zona catalitica rispetto ai pellet presenti nella parte successiva. Dai diffrattogrammi è anche possibile notare che non sono presenti picchi di $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, indice che la presenza del cerio inibisce la trasformazione della $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e quindi non vi è perdita di area superficiale derivante da questa alterazione della struttura.

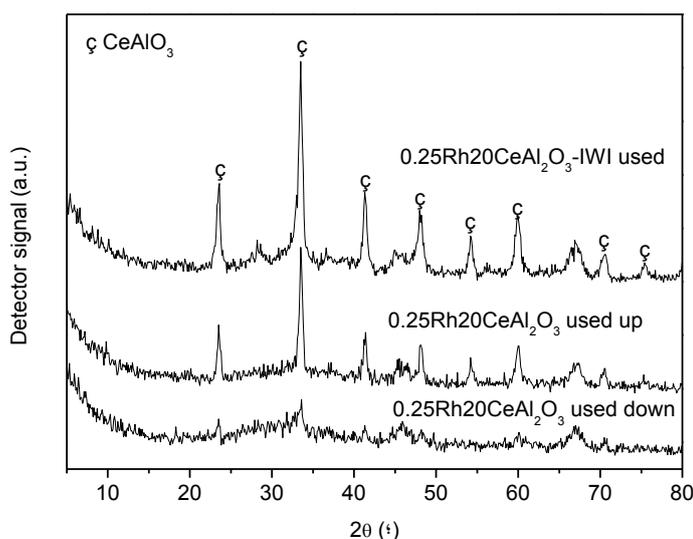


Figura 32 – Diffrattogrammi dei precursori $0.25\text{Rh}20\text{CeAl}_2\text{O}_3$ e $0.25\text{Rh}20\text{CeAl}_2\text{O}_3\text{-IWI}$

3.2.3.2 Adsorbimento/desorbimento di N_2 a -196 °C

Confrontando le aree superficiali dei campioni prima e dopo le prove catalitiche, si nota che le aree superficiali prima delle prove di attività sono pressoché simili, mentre dopo reazione, Tabella 11, il campione ottenuto per coprecipitazione presenta area superficiale sensibilmente ridotta rispetto a quello ottenuto per impregnazione. Questo comportamento indica che è il catalizzatore coprecipitato ha una maggiore tendenza a

sinterizzare anche se questo fenomeno non è stato evidenziato dalle analisi diffrattometriche.

Tabella 11 - Aree superficiali specifiche e volumi dei pori dei campioni scaricati 0.25Rh20CeAl₂O₃ e 0.25Rh20CeAl₂O₃-IWI

Campione	S _{BET} / m ² g ⁻¹	V _p / cm ³ g ⁻¹
0.25Rh20CeAl ₂ O ₃ used	76.0	0.231
0.25Rh20CeAl ₂ O ₃ IWI used	95.3	0.336

3.2.3.3 Microspettrometria Raman

Dagli spettri Raman sui campioni scaricati è stato riscontrata la tendenza del campione 0.25Rh20CeAl₂O₃-IWI a formare più carbone di tipo grafítico sulla superficie, rispetto al campione ottenuto per coprecipitazione. Questa tendenza a formare carbone risulta un grande limite per questo tipi di catalizzatori, in quanto la formazione di carbone porta alla disattivazione completa.

3.3 Catalizzatori con differenti contenuti di Ce

Allo scopo di studiare meglio il ruolo del cerio nelle proprietà dei catalizzatori sono stati preparati tramite coprecipitazione dei campioni 0.25RhxCeAl₂O₃ con la stessa quantità di fase attiva, ma con un diverso tenore di cerio. Il catalizzatore 0.25Rh20CeAl₂O₃ è stato confrontato con dei catalizzatori a 0, 5 e 10 % w/w di cerio (0.25Rh10CeAl₂O₃, 0.25RhAl₂O₃ e 0.25Rh5CeAl₂O₃) e con dei campioni di riferimento con solo cerio (CeO₂) o solo alluminio (Al₂O₃).

3.3.1 Caratterizzazione

3.3.1.1 Analisi diffrattometrica RX

I diffrattogrammi dei precursori a diverso contenuto di cerio sono riportati nella Figura 33, assieme ai diffrattogrammi dei campioni con solo cerio e solo alluminio usati come riferimenti. Nei due campioni di riferimento CeO₂ e Al₂O₃ si possono individuare i picchi caratteristici della struttura tipo fluorite della ceria e della pseudo-boehmite, AlOOH, rispettivamente, riscontrati nel campione 0.25Rh20CeAl₂O₃ nelle sezioni precedenti. Per quanto riguarda i catalizzatori 0.25RhxCeAl₂O₃, diminuendo il contenuto di cerio,

l'intensità dei picchi caratteristici della ceria si riduce, mentre aumenta l'intensità dei picchi della pseudo-boehmite. Infatti, nel campione $0.25\text{Rh}5\text{CeAl}_2\text{O}_3$ non è possibile identificare i riflessi della ceria.

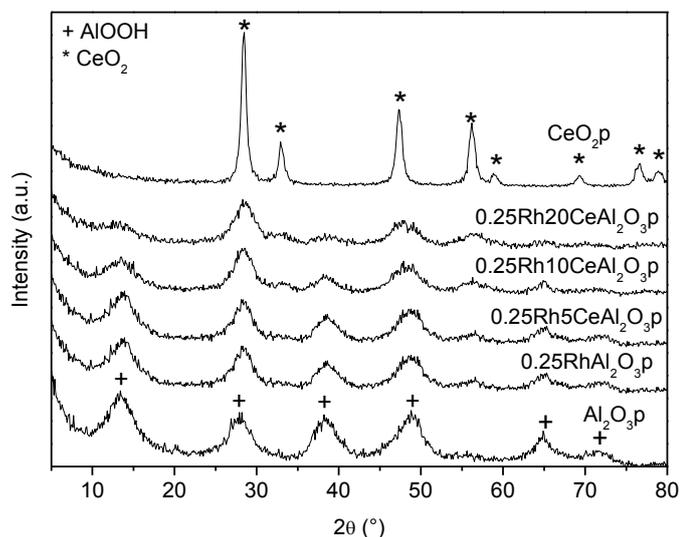


Figura 33 - Diffratogrammi dei precursori catalitici a diverso contenuto di cerio e dei campioni di riferimento

I diffratogrammi dei campioni dopo calcinazione a 900°C sono riportati nella Figura 34. Come per i campioni prima del trattamento termico, l'aumento del contenuto di cerio porta a una maggiore intensità dei picchi della CeO_2 . Tuttavia facendo un confronto fra il campione contenente solo cerio e quello con una maggiore concentrazione di cerio, $0.25\text{Rh}20\text{CeAl}_2\text{O}_3$, si osserva che i riflessi della ceria sono più larghi e meno intensi per questo ultimo. I risultati confermano che la presenza dell'allumina ritarda il processo di sinterizzazione della CeO_2 aumentando così la sua dispersione.

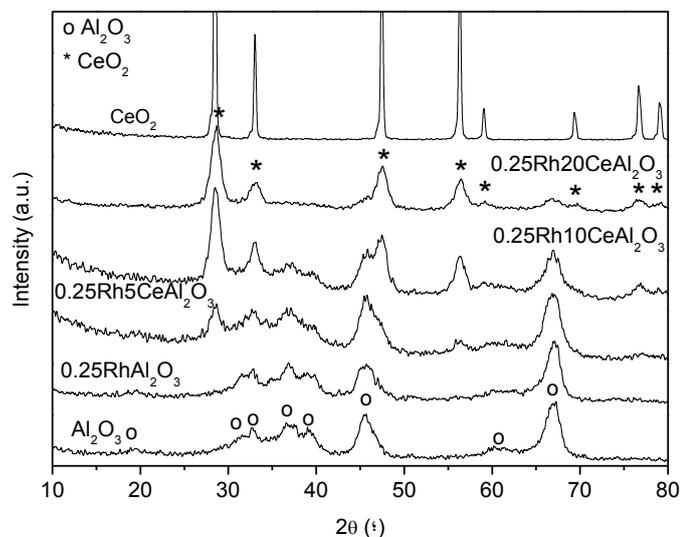


Figura 34 - Diffrattogrammi dei catalizzatori calcinati a 900 °C a diverso contenuto di cerio e dei campioni di riferimento

3.3.1.2 Analisi di riduzione in programmata di temperatura

Il confronto dei profili di riduzione in programmata di temperatura dei catalizzatori (Figura 35) mostra come la composizione determini le temperature di consumo di idrogeno. Nel campione di riferimento con solo cerio, CeO_2 , si osserva un solo picco di consumo di H_2 , intorno a 900 °C, attribuibile alla riduzione della ceria in bulk. Infatti questo campione presenta una area superficiale molto bassa, vedi sezione 3.3.1.3. Nel campione senza cerio, $0.25\text{RhAl}_2\text{O}_3$, è possibile individuare dei consumi di idrogeno in tre diversi intervalli di temperatura. Il consumo di idrogeno a circa 350 °C messo in relazione con la presenza di Rh_2O_3 segregato, mentre la presenza di picchi ad alta temperatura indicherebbe che il rodio è molto stabilizzato nella matrice del supporto e reagisce formando degli alluminati di rodio. Nei profili di riduzione dei catalizzatori contenenti cerio studiati in precedenza si è attribuito il consumo di idrogeno a bassa temperatura alla riduzione sia del Rh^{3+} che della ceria indotta dalla presenza del metallo nobile, mentre il picco a circa 450 °C è stato messo in relazione con la riduzione della ceria superficiale. Tuttavia, considerando il profilo di riduzione del campione $0.25\text{RhAl}_2\text{O}_3$ non si può scartare che nel secondo consumo di idrogeno partecipi anche la riduzione del rodio stabilizzato nella matrice. Diminuendo la quantità di cerio, nel campione $0.25\text{Rh}10\text{CeAl}_2\text{O}_3$, si può notare che il primo picco si presenta più intenso, mentre il picco a 900 °C cala di intensità, questo potrebbe significare che diminuendo la concentrazione di ceria, si favorisce la una riduzione superficiale rispetto alla riduzione

in bulk. Diminuendo ancora il contenuto di ceria per il catalizzatore $0.25\text{Rh}5\text{CeAl}_2\text{O}_3$ il rapporto fra i picchi a bassa temperatura e ad alta temperatura aumenta, suggerendo un aumento relativo della ceria superficiale. Per questo campione bisogna sottolineare che il picco dovuto alla formazione di CeAlO_3 a $900\text{ }^\circ\text{C}$ è quasi irrilevante. In questi campioni si può notare la proprietà del Rh di facilitare la riduzione della ceria, grazie all'attivazione di H_2 dovuto a un effetto spill-over.

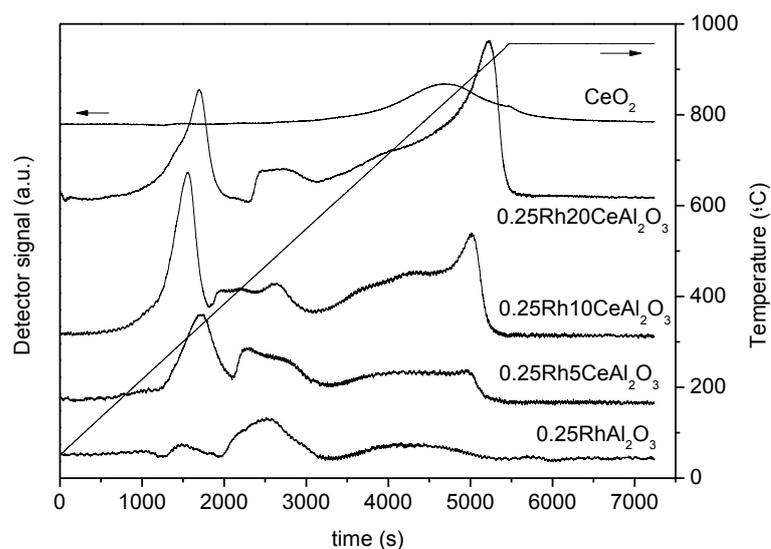


Figura 35 - Profili di riduzione in programmata di temperatura dei campioni a differente contenuto di cerio

3.3.1.3 Assorbimento/desorbimento di N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$

I valori SBET e V_p per i catalizzatori contenenti cerio e i campioni di riferimento sono riassunti in Tabella 12. È possibile osservare come tutti i campioni, ad eccezione della CeO_2 abbiano un'elevata area superficiale attorno ai $130\text{ m}^2/\text{g}$. Dal confronto dei campioni sintetizzati, si nota che l'aumento del contenuto di ceria porta a una proporzionale perdita di area superficiale e di volume dei pori nei campioni.

Tabella 12 – Aree superficiali specifiche e volumi dei pori dei campioni contenenti cerio

Campione	S_{BET} / m²g⁻¹	V_p / cm³g⁻¹
Al ₂ O ₃	130	0.314
CeO ₂	1.4	0.01
0.25RhAl ₂ O ₃	126	0.329
0.25Rh5CeAl ₂ O ₃	142	0.318
0.25Rh10CeAl ₂ O ₃	134	0.324
0.25Rh20CeAl ₂ O ₃	116	0.237

3.3.1.4 Microspettrometria Raman

Gli spettri Raman dei campioni studiati sono riportati in Figura 36. Nello spettro di riferimento la banda a circa 470 cm⁻¹ corrispondente allo stretching simmetrico O-Ce-O è molto intensa. Anche in questo caso diminuendo il quantitativo di ceria nel campione, l'intensità del picco relativo tende a calare. Nel campione con la più bassa quantità di cerio, il picco risulta irrilevante. La diminuzione della intensità può essere messa in relazione col contenuto in Ce ma anche con la presenza di specie di Ce³⁺ insieme a Ce⁴⁺ nella struttura della ceria.

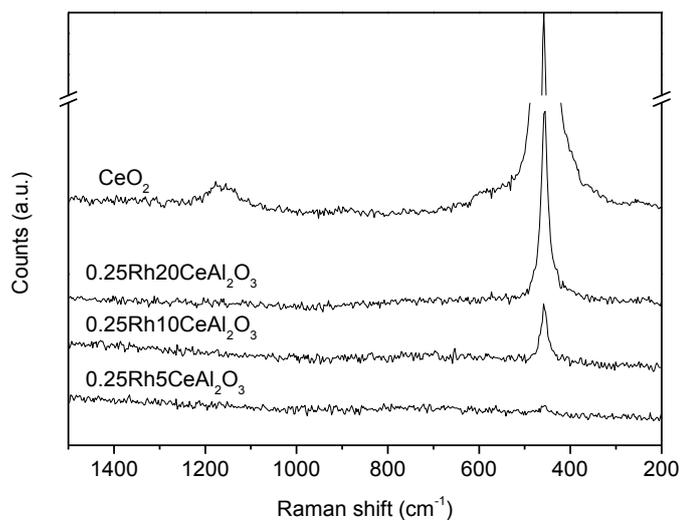


Figura 36 – Spettri Raman dei campioni contenenti cerio

3.3.1.5 Analisi al microscopio elettronico a trasmissione

I campioni sono stati analizzati al microscopio elettronico a trasmissione. Nelle immagini è possibile notare le particelle di fase attiva che in base al contenuto di ceria presentano dimensioni diverse. Nel campione $0.25\text{RhAl}_2\text{O}_3$ è possibile osservare come in assenza di cerio le particelle di rodio risultino di piccole dimensioni nell'intervallo 0.6-2 nm, Figura 37.

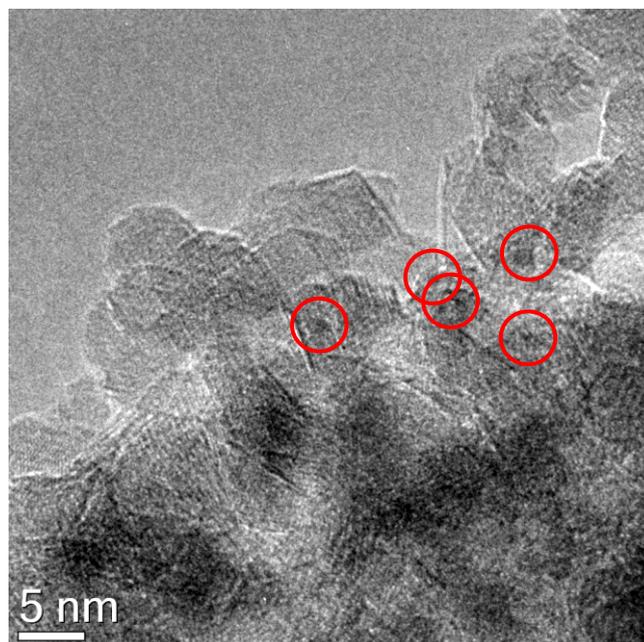


Figura 37 – Immagine TEM del campione $0.25\text{RhAl}_2\text{O}_3$

Con un basso contenuto di cerio $0.25\text{Rh5CeAl}_2\text{O}_3$, le particelle di rodio hanno dimensioni simili, 0.9-2 nm, Figura 38.

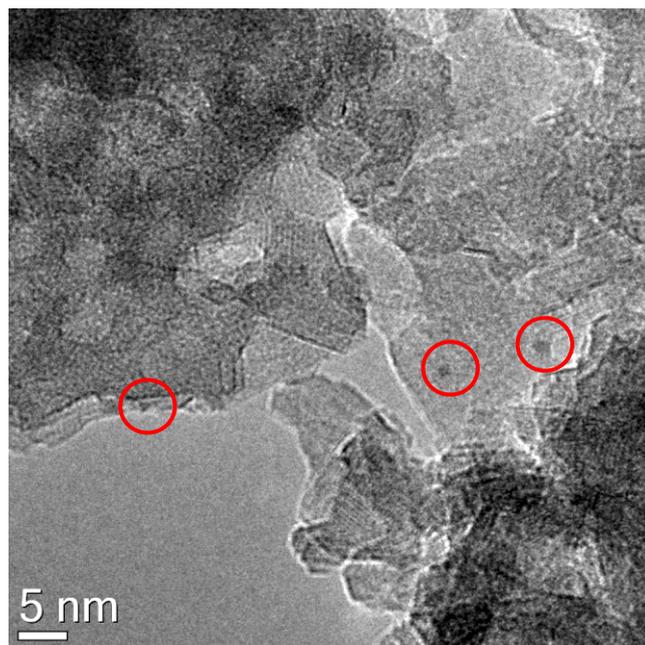


Figura 38 – Immagine TEM del campione 0.25Rh5CeAl₂O₃

Aumentando il contenuto di cerio, nel campione 0.25Rh20CeAl₂O₃ le particelle di fase attiva aumentano leggermente di dimensione (0.9 - 3.3 nm), Figura 39.

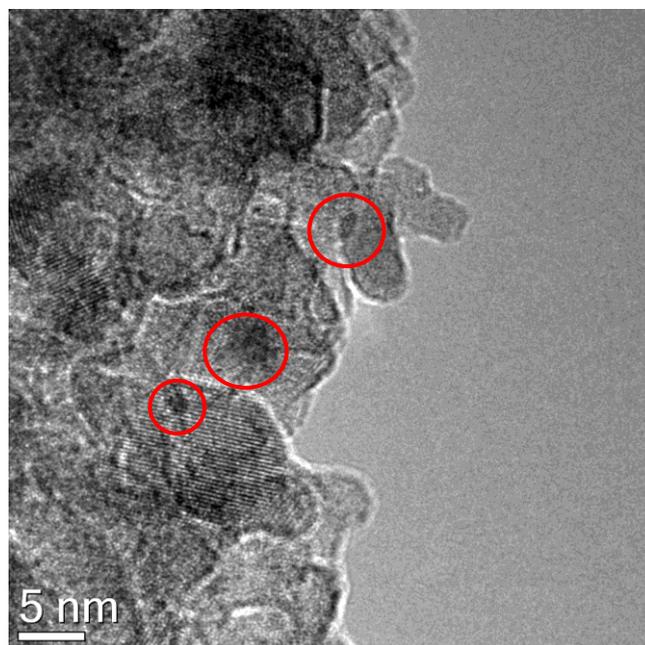


Figura 39 – Immagine TEM del campione 0.25Rh20CeAl₂O₃

Dalle analisi TEM si può dedurre che il quantitativo di cerio è determinante per le dimensioni delle particelle di fase attiva a elevati contenuti di cerio.

3.3.2 Prove catalitiche

Le prove catalitiche sono condotte nelle stesse condizioni di reazione della sezione precedente, modificando la concentrazione della miscela di reazione e la temperatura del forno con tempo di contatto costante a 5 ms. Nella Figura 40 è mostrato l'andamento della conversione del metano dei vari campioni provati durante le prime 20 ore di reazione. Nella prima prova d5 si può osservare come i campioni $0.25\text{Rh}5\text{CeAl}_2\text{O}_3$ e $0.25\text{CeAl}_2\text{O}_3$ siano i più attivi e come aumentando il contenuto in cerio dal 10 al 20% diminuisce l'attività catalitica. Nella prova a flussi più concentrati e a temperature più elevate, c7, si può osservare che il catalizzatore con maggiore contenuto di cerio presenta una minore conversione di CH_4 e il campione $0.25\text{Rh}5\text{CeAl}_2\text{O}_3$ risulta il più attivo con conversioni superiori al 93%. Nella seconda prova a condizioni d5, il campione $0.25\text{RhAl}_2\text{O}_3$ risulta leggermente disattivato e presenta dei valori di conversione relativamente simili al catalizzatore $0.25\text{Rh}10\text{CeAl}_2\text{O}_3$. Il campione $0.25\text{Rh}5\text{CeAl}_2\text{O}_3$ è leggermente attivato e si dimostra ancora il più attivo, mentre che il campione $0.25\text{Rh}20\text{CeAl}_2\text{O}_3$ è il meno attivo. Aumentando la temperatura a $750\text{ }^\circ\text{C}$ e reimpostando i flussi più concentrati della prova c7, si nota che il campione con maggiore quantità di cerio presenta una diminuzione di attività più marcata rispetto gli altri campioni, che mantengono circa la stessa conversione. Nella terza prova a d5, i campioni $0.25\text{RhAl}_2\text{O}_3$ e $0.25\text{Rh}10\text{CeAl}_2\text{O}_3$ tendono sempre più ad avere conversioni paragonabili, mentre $0.25\text{Rh}20\text{CeAl}_2\text{O}_3$ risulta leggermente disattivato. Il campione $0.25\text{Rh}5\text{CeAl}_2\text{O}_3$ si mantiene invece stabile. Nell'ultima prova a c7, le conversioni di $0.25\text{Rh}20\text{CeAl}_2\text{O}_3$ mostrano un andamento di disattivazione, al contrario il campione $0.25\text{Rh}5\text{CeAl}_2\text{O}_3$ dimostra una progressiva e costante attivazione. I campioni $0.25\text{RhAl}_2\text{O}_3$ e $0.25\text{Rh}10\text{CeAl}_2\text{O}_3$ presentano le stesse caratteristiche di conversioni delle prove precedenti, indicando un'alta stabilità. Nell'ultima prova d5, si nota una progressiva disattivazione del campione con maggiore quantità di cerio, mentre gli altri campioni risultano stabili.

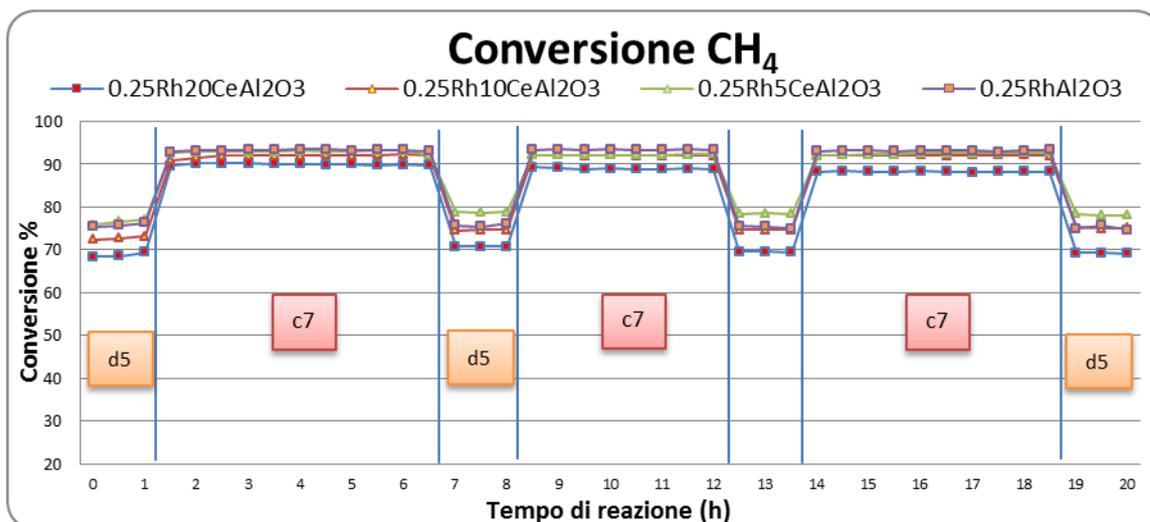


Figura 40 – Conversioni di CH₄ dei campioni contenenti Ce in funzione delle condizioni di lavoro

Analizzando le temperature massime raggiunte (Tabella 13) dalla fase gas nel letto catalitico, si nota, che, il campione 0.25Rh20CeAl₂O₃ all’inizio delle prove tende a presentare temperature più elevate, ma proseguendo con la reazione tende a diminuire il calore del letto catalitico al pari della conversione; al contrario i campione 0.25Rh10CeAl₂O₃ tendono a presentare temperature inferiori all’inizio delle prove. Mentre il catalizzatore 0.25RhAl₂O₃ presenta temperature costanti durante tutte le prove.

Tabella 13 - Temperature massime (in °C) della fase gas nel letto catalitico

Campioni \ Condizioni	Temperatura (°C)						
	d5	c7	d5	c7	d5	c7	d5
0,25Rh20CeAl ₂ O ₃	635	882,3	629	877	628	878	625
0,25Rh10CeAl ₂ O ₃	623	867	634	868	632	865	634
0,25Rh5CeAl ₂ O ₃	628	884	612	874	615	875	610
0,25RhAl ₂ O ₃	620	870	625	871	625	869	623

Confrontando le selettività nei prodotti di reazione CO e H₂ (Figura 41 e 42) si osserva che nelle prove a temperatura del forno di 750 °C il quantitativo di cerio non influenza la selettività in CO, questo accade solo nelle prove a 500 °C. Al contrario la selettività in H₂ varia con la concentrazione di cerio nei catalizzatori sia nelle prove a 500 °C che a 750°C. Aumentando il contenuto di cerio la selettività in H₂ cala notevolmente.

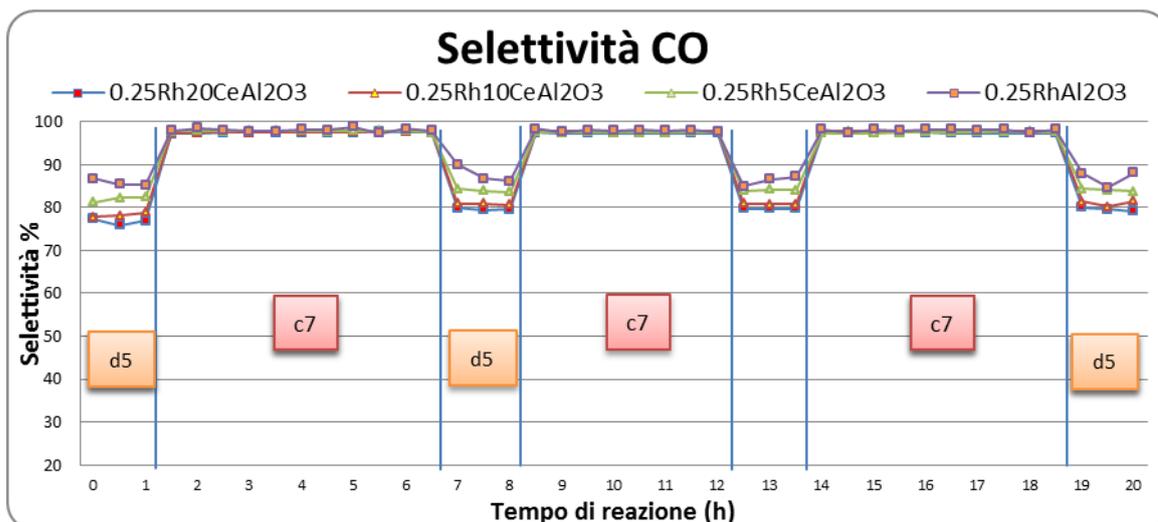


Figura 41 – Selettività in CO dei campioni contenenti cerio in funzione delle condizioni di lavoro

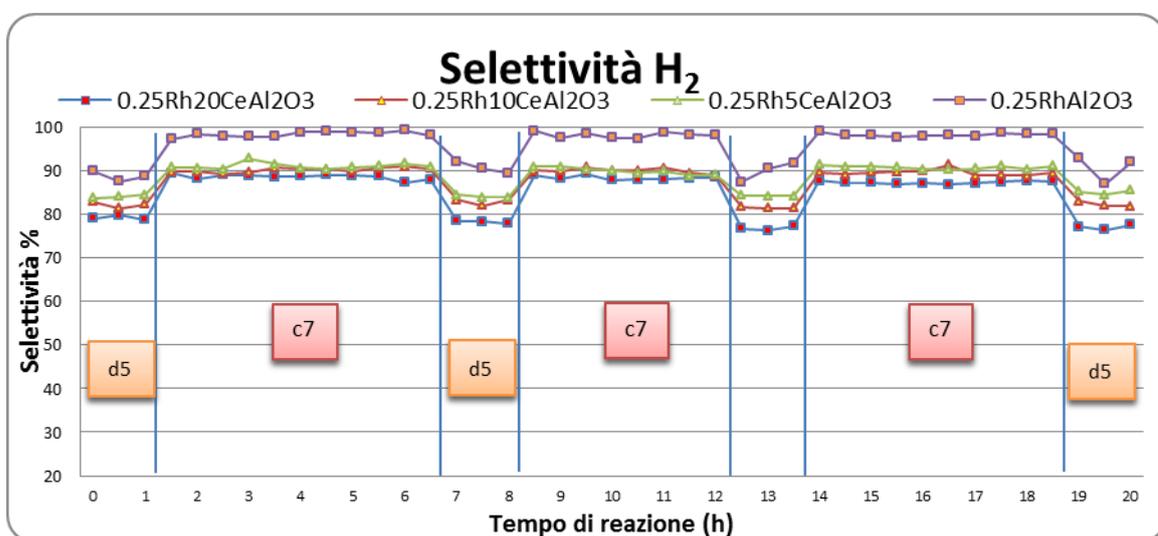


Figura 42 – Selettività in H₂ dei campioni contenenti cerio in funzione delle condizioni di lavoro

Nella Figura 40 sono riportate le analisi effettuate mantenendo un flusso costante concentrato di miscela $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 2/1/4$ v/v e variando solo la temperatura del forno. A 600 °C il campione $0.25\text{Rh}5\text{CeAl}_2\text{O}_3$ risulta il più attivo. Questa tendenza rimane in tutte le prove di temperatura, confermando che il contenuto di cerio è fondamentale per determinare le proprietà catalitiche.

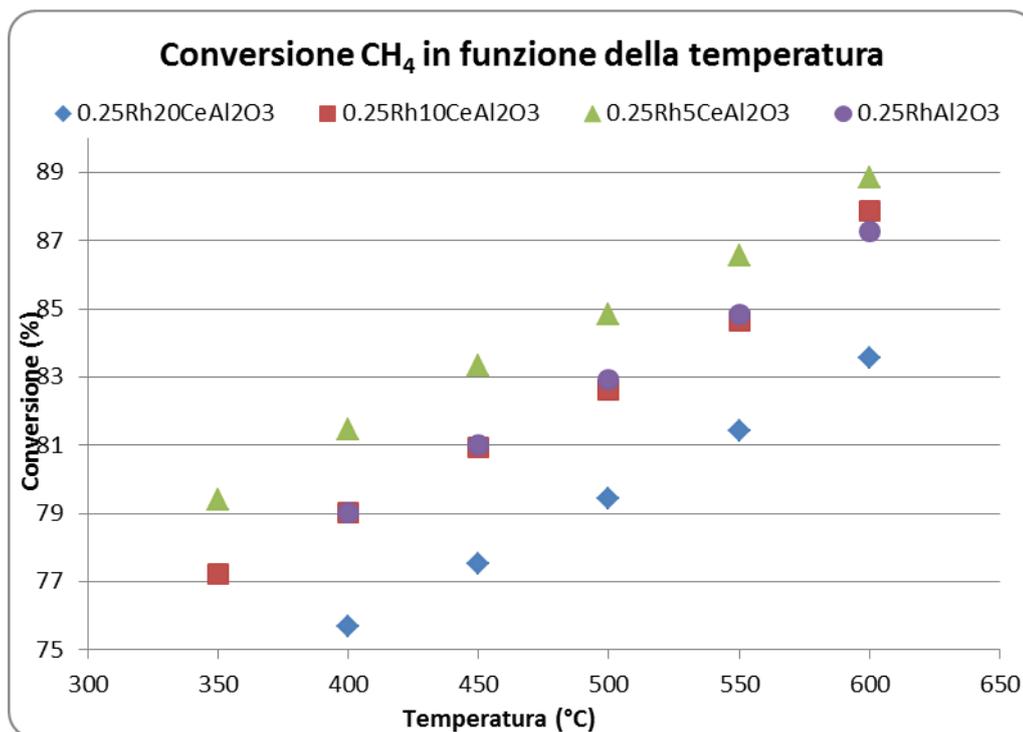


Figura 43 –Conversioni di CH₄ dei campioni contenenti cerio in funzione delle temperature del forno

La selettività in CO (Figura 44) in funzione della temperatura del forno non è strettamente legata al contenuto di cerio, al contrario della selettività in H₂ ne è maggiormente influenzata. E' anche possibile rilevare che aumentando le temperature, le differenze di selettività in CO tendono a diminuire.

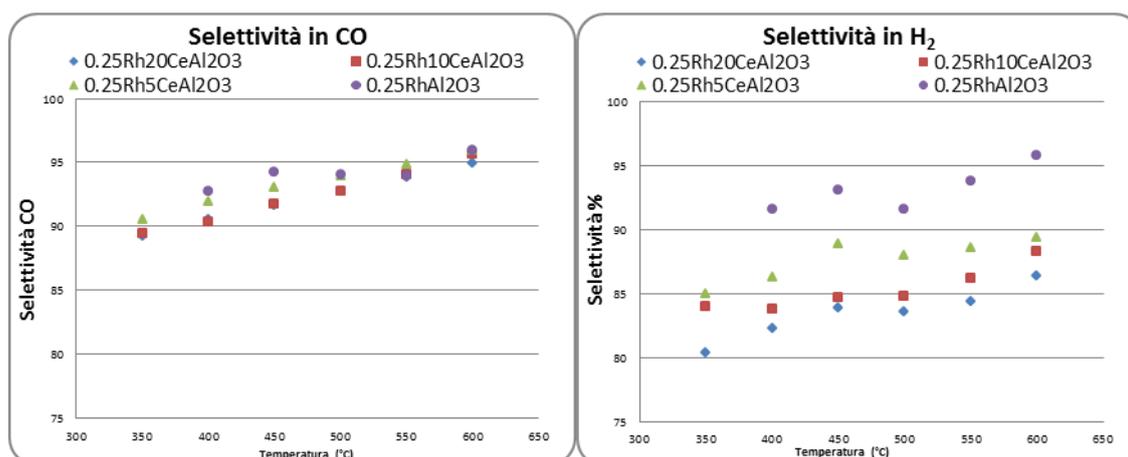


Figura 44 – Confronto delle selettività in CO e H₂ dei campioni contenenti cerio in funzione delle temperature impostate

Infine allo scopo di valutare meglio l'effetto del contenuto di Ce sull'attività catalitica, è stata condotta un'ulteriore prova alimentando una miscela più diluita CH₄/O₂/N₂ = 2/1/40

v/v (prova sd5). Come si può notare dalla Figura 45 le conversioni seguono gli stessi andamenti anche con i flussi diluiti.

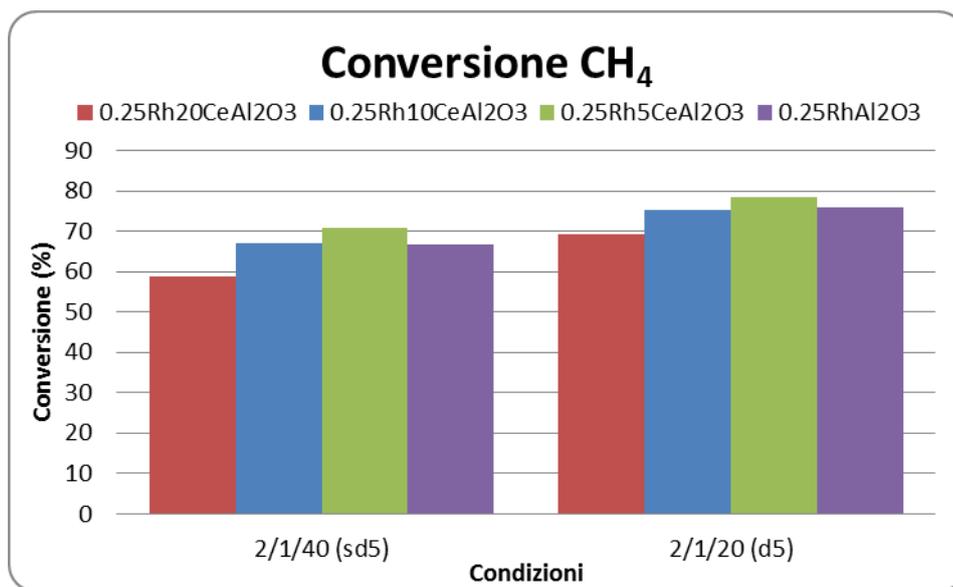


Figura 45 – Confronto delle conversioni di CH₄ con miscela diluita CH₄/O₂/N₂ 2/1/40 e 2/1/20 v/v per i campioni contenenti cerio

In Figura 46 si nota che anche con flussi diluiti il catalizzatore 0.25RhAl₂O₃ presenta le migliori selettività sia in H₂ che in CO.

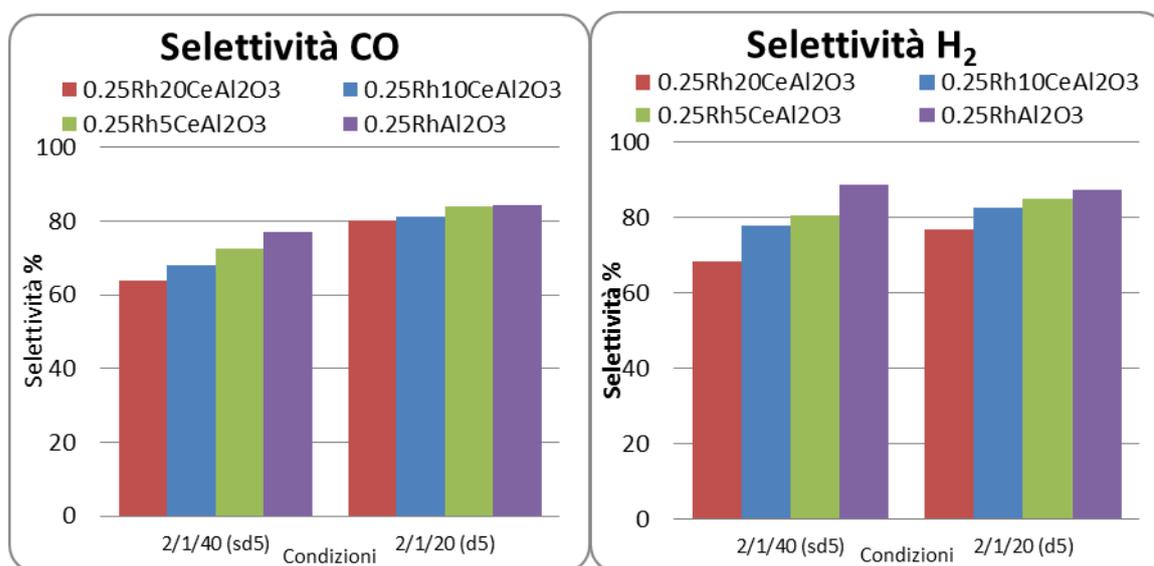


Figura 46 – Confronto delle selettività in CO e H₂ con miscela diluita CH₄/O₂/N₂ 2/1/40 e 2/1/20 v/v per i campioni contenenti Ce

3.3.3 Caratterizzazione dei campioni scaricati

Si sono eseguite delle analisi di caratterizzazione anche sui campioni scaricati per vedere in che modo il quantitativo di cerio vada a influenzare la struttura e l'area superficiale durante le prove catalitiche.

3.3.3.1 Analisi diffrattometrica RX

In Figura 47 sono mostrati i diffrattogrammi dei campioni con diverso contenuto di cerio dopo le prove catalitiche. Si può osservare che il campione contenente la maggiore quantità di cerio tende a modificare la struttura generando ζ - CeAlO_3 , mentre nel campione con minore contenuto di cerio questa tendenza è molto limitata. Dai diffrattogrammi è anche possibile notare che nei campioni contenenti cerio non sono presenti picchi di α - Al_2O_3 ; mentre si osservano nel campione $0.25\text{RhAl}_2\text{O}_3$. I risultati confermano che la presenza di cerio, anche in piccole quantità, inibisce la trasformazione della γ - Al_2O_3 .

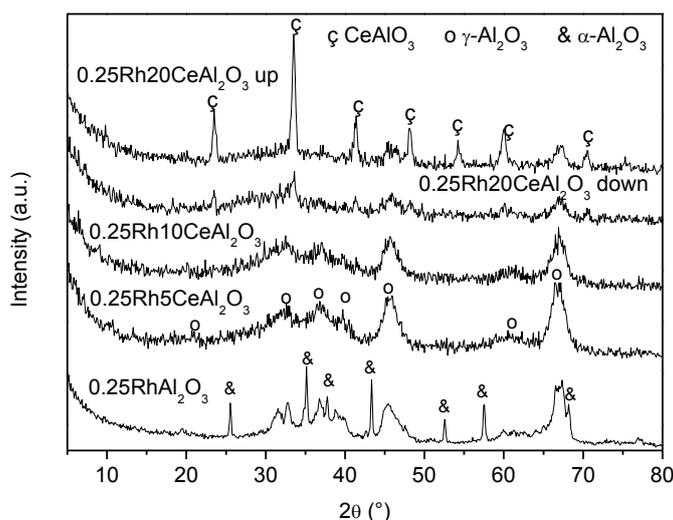


Figura 47 - Diffrattogrammi dei campioni scaricati a differente contenuto di cerio

3.3.3.2 Assorbimento/desorbimento di N_2 a -196°C

Confrontando le aree superficiali dei catalizzatori prima e dopo le prove catalitiche, si nota che le aree superficiali dopo le prove di attività presentano una diminuzione di area superficiale. Nei campioni contenenti ceria questo comportamento è direttamente legato all'effetto di sinterizzazione e alla trasformazione in CeAlO_3 della ceria. Nel campione RhAl_2O_3 la diminuzione di area superficiale è data dalla trasformazione della γ - Al_2O_3 in α - Al_2O_3 .

Tabella 14– Aree superficiali specifiche (S_{BET}) e volumi dei pori (V_p) dei campioni contenenti cerio

Campione	Freschi		Scaricati	
	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V_p / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V_p / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
0.25RhAl ₂ O ₃	126	0.329	100	0.313
0.25Rh5CeAl ₂ O ₃	142	0.318	135	0.333
0.25Rh10CeAl ₂ O ₃	134	0.324	121	0.347
0.25Rh20CeAl ₂ O ₃	116	0.237	76	0.231

3.3.3.3 Microspettrometria Raman

Dagli spettri Raman dei campioni scaricati, si è osservato che tutti catalizzatori contenenti ceria, non presentavano segni di formazione di carbone, mentre al contrario il catalizzatore 0.25RhAl₂O₃ mostrava formazione di carbone sulla superficie.

Conclusioni

Dallo studio condotto in questo lavoro di tesi, per l'ottenimento di catalizzatori migliorati per la reazione di ossidazione parziale catalitica (CPO) del metano usando allumina modificata con cerio come supporto, è risultato che la fase attiva, il metodo di preparazione e il contenuto di cerio modificano le proprietà dei catalizzatori.

Nei catalizzatori a base di $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (20 % w/w Ce), tra le fasi attive confrontate, Rh e Ru, il Rh presenta le migliori capacità di conversione del CH_4 , sia nelle prove condotte a 750°C che a 500°C , mentre il Ru a basse temperature non ha dimostrato attività catalitica a causa della sua forte tendenza ad ossidarsi, mentre alle più alte temperature ha presentato conversioni inferiori.

Nello studio del metodo di sintesi con catalizzatori a base di Rh, l'impregnazione ha condotto alla minore dispersione della ceria, tuttavia il campione impregnato, presenta le migliori prestazioni catalitiche. Dalle analisi di caratterizzazione del campione dopo le prove di attività, risulta la presenza di carbone sulla superficie e un maggior sviluppo della fase CeAlO_3 rispetto al campione coprecipitato.

Gli studi eseguiti per valutare l'effetto della quantità di Ce hanno dimostrato che questo modifica le proprietà dei catalizzatori così come la sua attività nel processo di CPO. La presenza dell'allumina impedisce la sinterizzazione della ceria durante il processo di calcinazione, ma la dispersione della ceria e l'interazione ceria-allumina dipende dal contenuto di cerio. Diminuendo il cerio dal 20 al 5 % ne aumenta il rapporto fra ceria superficiale, ceria in bulk e la dimensione delle particelle metalliche. Nel catalizzatore con un 5 % w/w Ce, l'alta dispersione sia della ceria sia del rodio portano a prestazioni catalitiche migliorate rispetto al catalizzatore RhAl_2O_3 . Inoltre il cerio inibisce sia la deposizione di coke che la trasformazione della $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, fenomeni osservati nel catalizzatore senza cerio. La presenza di particelle di rodio di dimensioni leggermente maggiori conduce ad una minore attività nei catalizzatori con maggior contenuto di cerio ma, mentre il campione con un 10 % w/w Ce è soltanto meno attivo, quello con un 20 % w/w Ce si disattiva col tempo di reazione durante le prove ad alta temperatura. Le temperature più elevate raggiunte nel letto catalitico incrementano lo stress termico al catalizzatore e conseguentemente la sinterizzazione. Tuttavia per entrambi i catalizzatori la presenza del Ce ritarda ancora la formazione della fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, la deposizione di carbone e la formazione di CeAlO_3 cristallizzato.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Dispensa Eni: “Impianti di Trattamento del Gas Naturale”, Eni Corporate University.
- [2] R.M. Navarro, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, *Chem.Rev.* 107 (2007) 3952.
- [3] T.Hoshino, D.J. Johnson, J.L. Cuello, *Biores. Technol.* 120 (2012) 233.
- [4] F.Cavani, D. Scagliarini, “La Chimica e l’industria” (2000).
- [5] F. Basile “La Chimica e l’Industria” Luglio/Agosto 2001.
- [6] G. Cacciola, “La Chimica e l’Industria” Ottobre 1998.
- [7] “Idrogeno Energia del Futuro” , Opuscolo ENEA, settembre 2003.
- [8] “Rapporto Energia e Ambiente”, ENEA, 2003.
- [9] M.E.E. Abashar, *Int. J. Hydrogen Energy* 29 (2004) 799.
- [10] K. McHugh, *Hydrogen Production Methods*, MPR Associates Inc., (2005) pp.41.
- [11] D.E. Ridler, M.V. Twigg, *Catalyst Handbook*, 2nd Ed. Wolfe Publishing, London Uk, (1989) pp. 224.
- [12] J.D. Holladay, J. Hu, D.L. King, Y. Wang, *Catal. Today* 139 (2009) 244.
- [13] J.Rostrup-Nielsen, in: I.T. Horwath (Ed.), *Encyclopedia of Catalysis*, Wiley Interscience, New York, USA (2003) pp4.
- [14] I. Dybkaer, *Fuel Proc. Technol.* 42 (1995) 85.
- [15] K.L. Horn, L.D. Schmidt, *Appl. Catal. A* 211 (2001) 53.
- [16] D.A. Hickman, L.D. Schmidt, *J. Catal.* 138 (1992) 267.
- [17] F. Basile, P. Benito, G. Fornasari, M. Monti, E. Scavetta, D. Tonelli, A. Vaccari, *Catalysis Today* 157 (2010) 183–190
- [18] G.A. Fould, J.A. Lapszewicz, *Catalysis*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge UK (1994) ch. 10.
- [19] L.J. Coleman, E. Croiset, W. Epling, M.Fowler, R.R. Hudgins, *Catal. Lett.* 128 (2009) 144.
- [20] Y.H. Hu, E. Ruckenstein, *Adv. Catal.* 48 (2004) 297.
- [21] M. Prettre, C. Eichner, M. Perrin, *Trans. Faraday Soc.* 43 (1946) 335.
- [22] S.C. Tsang, J.B. Claridge, M.H.L. Green, *Catal. Today* 23 (1995) 3.
- [23] A.P.E. York, T. Xiao, M.H.L. Green, *Topic Catal.* 22 (2003) 345.
- [24] Y.H. Hu, E. Ruckenstein, *Catal. Lett.* 34 (1995) 41.
- [25] M. Maestri, D.G. Vlachos, A. Beretta, G. Groppi, E. Tronconi, *J. Catal.* 259 (2008) 211.
- [26] A. Donazzi, A. Beretta, G. Groppi, P. Forzatti, *J. Catal.* 255 (2008) 241.
- [27] R. Horn, K.A. Williams, N.J. Degenstein, L.D. Schmidt, *J. Catal.* 242 (2006) 92.
- [28] J.B Claridge, M.L.H. Green, S.C Tsang, A,P.E. York, A.T. Ashcroft, P.D. Battle, *Catal. Lett.* 22 (1993) 299.
- [29] C. Enger, R. Lødeng, A. Holmen *Appl. Catal. A: Gen.* 346 (2008) 1.
- [30] S. Tang, J. Lin, K.L. Tan, *Catal. Lett.* 51 (1998) 169.
- [31] V.R. Choudhary, A.S. Mamman, *Fuel Process. Technol.* 60 (1999) 203.
- [32] C. Elmasides, X.E. Verykios, *J.Catal.* 203 (2001) 477.
- [33] A. Trovarelli , *Catal. Rev. Sci. Eng* 38(1996)-439
- [34] M. Ricket, J. Nolting, I. Riess, *J. Solid State Chem.* 54 (1984) 89.
- [35] R. Korner, M. Ricken, J. Nolting. I. Riess, *J. Solid State Chem.* 78 (1989) 136.

- [36] O.T.Sgrensen. (ed)., Non Stoichiometric Oxides. Academic press, New York, 1981.
- [37] P. Fornasiero, R. Di Monte, G. Ranga Rao, J. Kaspar, S. Meriani, A. Trovarelli, M. Graziani. *J. Catal.* 151 (1995) 168.
- [38] H.C. Yao, Y.F.Y Yao, *J. Catal* 86 (1984) 265.
- [39] A. Piras, A. Trovarelli, G. Dolcetti. *AppL. Catal B: Env.* 28 (200) L77.
- [40] S. Tang, J. Lin, K.L. Tan,. *Catal. Lett.* 51 (1998) 169.
- [41] V.R. Choudhary, A.S. Mamman,. *Fuel Process. Technol.* 60 (1999) 203.
- [42] Y. Zhang, Z. Li, X. Wen, Y. Liu, *Chem. Eng. J.* 121 (2006) 115.
- [43] W.J.M. Vermeiren, E. Blomsma, P.A. Jacobs, *Catal. Today* 13 (1992) 427.
- [44]M. Prette, C. Eichner, M. Perrin,. *Trans. Faraday Soc.* 43 (1946) 335.
- [45] F. Trifiró, A. Vaccari in: J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol, F. Vogtle, (Eds), "Comprehensive supramolecular Chemistry", Vol. 7, Pergamon, Oxford UK, 1996 ch.11.
- [46] S. Roy, T. Bauer, M. Al-Dahhan, P. Lehner, T. Turek, *AIChE Journal* 50 (2004) 2918.
- [47] R.J. Farrauto, Y. Liu, W. Ruettinger, O. Ilinich, L. Shore, T. Giroux, *Catal. Rev.* 49 (2007) 141
- [48] A.- K. Pangarkar, T.J. Schildhauer, J. Ruud van Ommen, J. Nijenhuis, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *Ind. Eng. Chem. Rese.* 47 (2008) 3720.
- [49] J.A. Moulijn, M.T. Kreutzer, T.A. Nijhuis, F. Kapteijn, *Adv. Catal.* 54 (2011) 249.
- [50] P. Benito, M. Monti, I. Bersani, F. Basile, G. Fornasari, E. Scavetta, D. Tonelli, A. Vaccari. *Catal. Today* 197 (2012) 162.
- [51]A. Laachir, V. Perrichon, A. Badri, J. Lamote, E. Catherine, J. Lavalley, J. El Fallah, L. Hilaire, F. Le Normand, E. Quèmèrè, G. N.Sauvion, O. Touret, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 87 (1991) 1601
- [52]A. Badri, J. Lamotte, J.C. Lavalley, A. Laachir, V. Perrichon, O. Touret, G.N. Sauvion, E. Quèmèrè, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 28 (1991)445
- [53] G. Ranga Rao, B.G. Mishra, *Bull. Catal. Soc. India* 2(200)122
- [54] T. Jin, T. Y. Zhou, G.J. Mains, J.M. White, *J.Phys. Chem.* 91(1987)5931
- [55] S. Bernal, F. J. Botana, J.J. Valvino, M.A. Cauqui, G.A. Cifredo, A. Jobacho, J.M. Pintado, J.M. Rodriguez-Izquierdo, *J.Phys. Chem.* 97 (1993) 4118
- [56] A.Trovarelli, G. Dolcetti, C. de Leitenburg, J. Kaspar, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 75 (1993) 2781
- [57] A. Trovarelli, G. Dolcetti, C. de Leitenburg, J. Kaspar, P. Finetti, A. Santoni, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 88 (1992) 1311
- [58] J. Kaspar, M. Graziani, P. Fornasiero. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Hearths*"K.A. gschneidner, Jr., L. Eyring, eds, elsevier Science B.v., Amsterdam, vol. 29, Ch.184,(2000)pp. 159-267
- [59] D. Martin, D. Duprez. Elseviers Science Publisher . *New aspects of Spillover Effect In Catalysts* . 1993.
- [60] H.L. Tuller, A.S. Nowich, *J. Electrochem. Soc* 126 (1979) 209.
- [61] H.L.Tuller, A.S. Nowich, *J. Electrochem. Soc.*122 (1995) 255.
- [62] P. Pantu, G.R. Gavals, *Appl. Catal. A* 223 (2002) 253
- [63] F.B. Passos, E.R. De Oliveira, L.V. Mattos, F.B. Noronha, *Catal. Today* 101 (2005) 23.
- [64] F.A. Silva, K.A. Resende, A.M da Silva, K.R. de Souza, L.V. Mattos, M. Montes, E.F. Souza-Aguiar, F.B. Noronha, C.E. Hori, *Catal. Today* 180 (2012) 111.

- [65] S. Eriksson, S. Rojas, M. Boutonnet, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. A* 326 (2007) 8.
- [66] S. Bollosa-Eiras, T. Zhao, E. Vanhaecke, D. Chen, A. Holmen, *Catal. Today* 178 (2011) 12.
- [67] H. Tanaka, R. Kaiono, K. Okumura, T. Kizuka, K. Tomishige, *J. Catal.* 268 (2009) 1.