

Alma Mater Studiorum – Università di Bologna

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

**Sviluppo di un sistema integrato innovativo per la contemporanea
produzione e separazione di H₂ ultrapuro, attraverso Oxy-Reforming,
Water-gas Shift e membrane al Pd.**

Tesi di laurea sperimentale

Presentata da: **Samuele Giovanardi**

Relatore: **Prof. Francesco Basile**

Correlatore: **Dott. Rodolfo Mafessanti**

Sessione III - A.A. 2014/2015

SOMMARIO

Riassunto.....	IV
ABstract.....	V
1 Introduzione	1
1.1 Gas di sintesi (Syngas).....	1
1.1.1 Utilizzi del Syngas.....	1
1.1.2 Syngas da risorse rinnovabili	3
1.1.3 L'importanza dell'H ₂ per il nostro futuro.....	5
1.1.4 Catalitic Partial Oxydation (CPO).....	14
1.1.5 Steam Reforming.....	15
1.1.6 Catalizzatori per Steam Reforming	17
1.1.7 Oxy-reforming del metano	20
1.1.8 Water-Gas Shift	20
1.1.9 Catalizzatori per Water-Gas Shift.....	22
1.2 Membrane (MB) e reattori a membrana (MBRs)	24
1.2.1 Introduzione alle membrane di separazione	24
1.2.2 Classificazione e tipologie di membrane.....	25
1.2.3 Meccanismi di separazione dei gas	28
1.2.4 Water-Gas Shift reaction in membrana.....	30
1.3 Scopo dell'elaborato	33
2 Sessione Sperimentale	35
2.1 Metodi di preparazione e sintesi di catalizzatori	35
2.1.1 Sintesi di catalizzatore per Oxy-Reforming.....	35
2.1.2 Sintesi di catalizzatore per Water-Gas Shift.....	38
2.2 Membrane selettive per la separazione di Idrogeno	41
2.2.1 Electroless plating deposition (EPD).....	43
2.3 Descrizione dell'impianto di laboratorio	45

2.4	Descrizione degli esperimenti.....	48
2.5	Tecniche di caratterizzazione dei campioni	49
2.5.1	Diffrazione a raggi X (XRD)	49
2.5.2	Riduzione ed Ossidazione a temperatura programmata (TPR/TPO)	50
2.5.3	Spettroscopia Raman	51
2.5.4	Microscopia a scansione elettronica (SEM)	52
3	Discussione dei dati	53
3.1	Introduzione dallo studio precedente.....	53
3.2	Attività dei catalizzatori preparati.....	56
3.2.1	Test di Oxy-reforming con Membrana vuota	56
3.2.2	Test catalitici di Oxy-reforming e Water-gas shift senza membrana selettiva per la separazione di H ₂	67
3.3	Prove catalitiche con reattore a membrana (MR)	73
3.3.1	Prove catalitiche con Rh ₁ _IWI_CZOm750 in Oxy-reforming e ZAC in Water-gas shift	73
3.4	Sviluppi futuri: nuovi test con Pt ₂ IWI_CZO-m750 come catalizzatore di WGS.	97
4	Conclusioni	99
5	Bibliografia	103

RIASSUNTO

Il presente lavoro di tesi si è focalizzato sullo studio e sulla ottimizzazione di un sistema integrato, che utilizzi la reazione di oxy-reforming del metano al fine di produrre syngas che venga trattato attraverso la water-gas shift al fine di abbattere il contenuto di CO e al tempo stesso aumentare la resa in H₂. Con l'obiettivo di ottenere H₂ ad elevata purezza (>99%) da poter essere inviato direttamente a celle a combustibile ed in impianti di piccola taglia con possibile delocalizzazione della produzione industriale di energia elettrica e termica "pulita", la miscela reale uscente dal processo di oxy-reforming è stata processata tramite successiva water-gas shift direttamente all'interno di una membrana ceramica al Pd selettiva nella separazione di H₂.

L'innovatività di questo progetto di studio è data da diversi parametri quali:

1) l'impiego dell'oxy-reforming in alternativa al normale steam-reforming del CH₄, che permette di condurre il processo a temperature decisamente inferiori (700-750°C), utilizzando un minor quantitativo di vapore (S/C = 0.7);

2) l'utilizzo di due nuove formulazioni di catalizzatore di WGS per alte temperature, capace di operare in un unico stadio conversioni di CO ottenibili industrialmente solo attraverso i convenzionali due due stadi di reazione (e due diverse formulazioni di catalizzatori a base di Fe/Cr e Cu);

3) l'utilizzo di supporti ceramici con membrana a base di Pd, capaci di ospitare al loro interno un catalizzatore eterogeneo per la reazione di WGS a 400°C, rendendo quindi possibile la produzione e contemporanea separazione di H₂ con un ulteriore effetto positivo poiché la membrana rimuovendo H₂ dalla zona di reazione favorisce il superamento dell'equilibrio termodinamico per la conversione del CO, abbassandone il contenuto nel flusso uscente dei gas reazione e rendendo non più necessari sistemi aggiuntivi di separazione quali PSA o PROXY.

Durante l'arco dello studio sono state testate sei membrane preparate in collaborazione con l'Università degli studi di Messina.

ABSTRACT

In this work we present a study over the optimisation of an integrated process which consist on the oxy-reforming reaction of methane, with the aim of producing syngas treated by the water-gas shift reaction in order to lower the CO content and at the same time increasing the hydrogen yield. With the aim of obtainig ultrapure H₂ (>99%) ready to be sent directly to fuel cells and middle-sized plants, creating a possible new way of delocalisation for the industrial energy production (“clean” thermal & electrical energy)”. The real mix exiting the oxy-reforming is processed via the water-gas shift directly into a ceramic hydrogen selective membrane made of palladium.

The innovativity of this project could be summed up in three main steps:

1) Firstly, using oxy-reforming instead of the simple steam-reforming of CH₄, which allows to sustain the process under lower operative temperatures (700-750°C), using a lower vapour quantity (S/C = 0.7);

2) Secondly, the creation of two new catalyts formulations for the high temperature (400°C) water-gas-shift, which enable the one-step CO conversion industrially achieved only thanks to a more complicated two-step process (high-low temperature) using differents catalyts formulations (based on iron/cromium and Cuprum);

3) Lastly, with the help of ceramic membranes covered by a palladium thin film (50nm) which are able to allow, inside them, the water-gas shift reaction, producing/separating H₂ at the same time, while decreasing drastically the CO gas content (thanks to the surpassing of the equilibrium boundary created by the thermodynamics laws), making processes like presurized swing adsorption (PSA) and preferential CO oxydation (PROXY) obsolete and no more useful, with economical advantages for the industry.

During the period of time in which this study was elaborated, six membranes have been tested in collaboration with the University of Messina where they were created.

1 INTRODUZIONE

1.1 Gas di sintesi (Syngas)

Il gas di sintesi (Syngas) è una miscela di idrogeno e monossido di carbonio che può essere prodotta a partire da gas naturale, carbone, petrolio, dalle biomasse e persino da rifiuti organici. La disponibilità e flessibilità delle risorse primarie sono la chiave per l'utilizzo presente e futuro del gas di sintesi e delle sue componenti prese separatamente (H_2 e CO).

L' H_2 contenuto nel syngas è una fonte attuale e futura di combustibile e prodotti chimici "puliti" ed è potenzialmente il combustibile principe per la produzione di elettricità prodotta senza emissioni inquinanti, poiché i composti di zolfo e azoto in esso contenuti, in ppb (parti per miliardo), possono essere facilmente rimossi [1].

1.1.1 Utilizzi del Syngas

Il syngas è considerato una dei più importanti intermedi all'interno del mercato della produzione di energia, questo, poiché può essere sfruttato in una elevatissima varietà di processi. Lo si può infatti ritrovare impiegato come vettore energetico, oppure utilizzato come intermedio nella produzione di una ampia gamma di reagenti chimici, come ad esempio metanolo, dal quale possono a loro volta derivano numerosi altri prodotti, quali acido acetico o dimetil etere, etilene e polipropilene, solo per citare alcuni esempi, che portano alla produzione di una vasta serie di molecole ad elevato valore industriale. Il syngas è principalmente sfruttato nel settore della produzione di H_2 che, assieme all' N_2 viene utilizzato nel processo di sintesi dell'ammoniaca, oltre che nella produzione di combustibili tramite processo Fisher-Tropsch [2] (Figura 1.1).

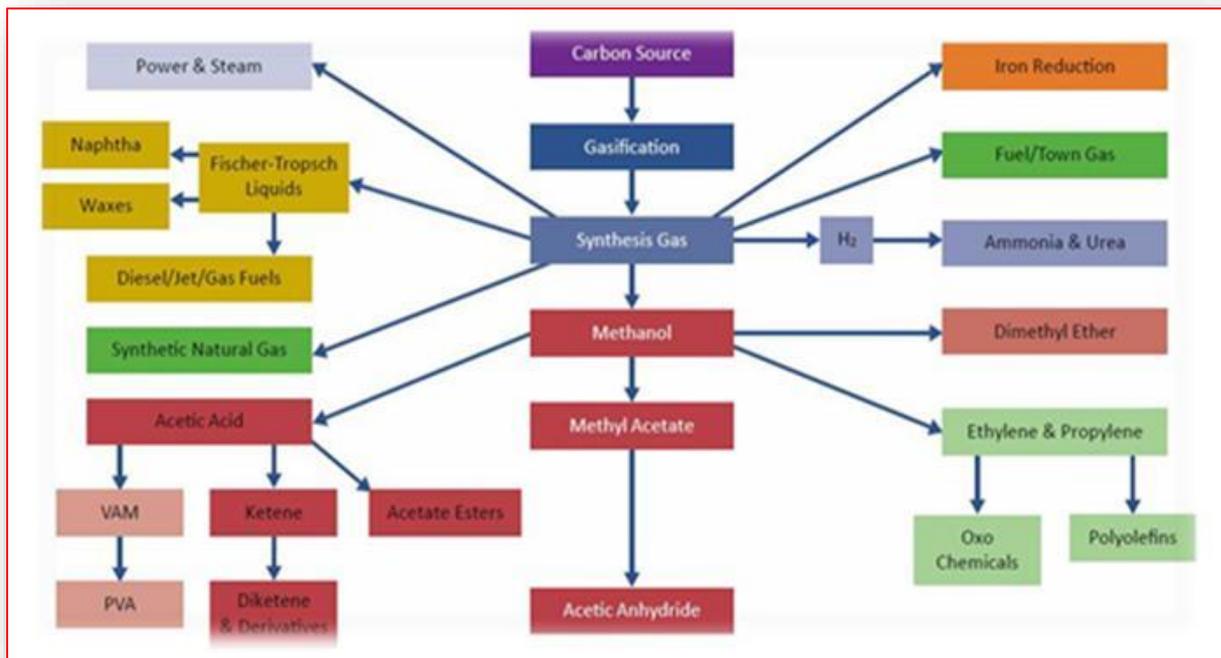


Figura 1.1. Principali utilizzi dei syngas

Qualora il syngas venga convertito a metanolo, è possibile sfruttare quest'ultimo in uno svariato numero di reazioni [3]. Il metanolo prodotto può successivamente venire convertito ad olefine, sfruttando la tecnologia MTO (Methanol To Olefines), per la produzione di polimeri quali, ad esempio, polietilene e polipropilene.

In alternativa il syngas può essere convertito in gas naturale sintetico (SNG) attraverso il processo di metanazione [4] ed essere utilizzato come combustibile per l'autotrazione. Nel caso in cui il syngas derivi da biomasse si può parlare di Bio-SNG, ovvero una possibile alternativa rinnovabile al gas naturale fossile.

Inoltre, nel settore della generazione di energia, la produzione di syngas da gassificazione di carbone sta divenendo sempre più comune. Gli impianti di Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) gassificano carbone in modo da produrre syngas che successivamente viene utilizzato come combustibile per turbine ad alta efficienza in un ciclo combinato gas/vapore [5, 6].

1.1.2 Syngas da risorse rinnovabili

Le biomasse, possono essere viste come l'alternativa organica rinnovabile al combustibile fossile. Esse contengono apprezzabili quantità di H_2 , O_2 , C, e sono reperibili in varie fonti come reflui di origine animale, rifiuti urbani, residui da agricoltura, segatura, piante acquatiche ed altro ancora.

Generalmente è possibile raggruppare le biomasse in quattro categorie (Figura 1.2):

- coltivazioni di piante per la produzione di energia;
- residui agricoli e rifiuti animali;
- residui e scarti forestali;
- rifiuti municipali e cittadini.



Figura 1.2. Principali fonti rinnovabili di approvvigionamento per syngas

Per la produzione di syngas le tecnologie moderne che sfruttano le biomasse sono la pirolisi e la gassificazione [7]. Per quanto riguarda la gassificazione di biomasse, essa è un processo nel quale la biomassa viene parzialmente ossidata con aria o vapore e convertita in H_2 , CH_4 , CO e CO_2 . i tempi di reazione variano a seconda della temperatura

utilizzata nel processo, generalmente gli impianti che operano a 600 °C lavorano su turni di circa 24 ore per ciclo di gassificazione, mentre quelli che operano a temperature intorno ai 1000 °C impiegano solo qualche ora di esercizio al fine di convertire la biomassa in syngas. Per poter essere utilizzata in un gassificatore, la biomassa deve contenere una percentuale di umidità pari e non superiore al 20% in peso.

Normalmente all' interno delle biomasse lignocellulosiche sono presenti come componenti principali H, C, O ed in secondo luogo N. Questo N, a seguito della gassificazione, può portare alla creazione di sottoprodotti indesiderati quali NO_x, HCN e NH₃. Il problema principale legato alla gassificazione di biomassa risiede nella composizione del gas di reazione uscente, nel quale sono presenti ceneri, che contenendo ossidi di metalli quali Mg, Ca, Si e Zn, devono essere intercettate e rimosse. In Tabella 1 sono mostrate le condizioni operative delle principali tipologie di gassificatori utilizzate industrialmente.

		LFCC	LFEC	LF	LFR
Alimentazione biomassa					
Portata di alimentazione (t _{secco} /h)		0.2÷8.3	0.03÷0.5	2.5÷10	0.25÷10
Granulometria della biomassa (mm)		10÷200	0÷6	0÷50	0÷30
Contenuto umidità (% base secca)		0÷20	0÷67	0÷50	0÷70
Contenuto ceneri (% base secca)		15	0÷12.5	0÷25	basso
O ₂ /Biomassa (kg/kg)		0.2	0.35÷0.44	0.2÷0.6	0.45
Vapore/O ₂ (kg/kg)		0÷0.5	0÷0.2	0÷1.4	0÷0.7
Condizioni operative					
Pressione (bar)		1÷15	1÷10	1÷30	1
Temperatura (°C)		1500	1000÷1200	700÷1000	800÷1300
Gas uscente dal gassificatore					
Composizione (% vol. gas secco)	H ₂	33	29	27	33
	CO	47	47	29	30
	CO ₂	14	17	31	27
	CH ₄	4	4	10	5
	N ₂	1	3	1	3
Particolato (ppm)		basso	basso	medio	medio

Tabella 1. Condizioni operative utilizzate nei principali impianti di gassificazione. LFCC=letto fisso in controcorrente; LFEC=letto fisso in equicorrente; LF=letto fluido; LFR=letto fluido ricircolato [8].

Un'altra tecnologia ampiamente utilizzata per il trattamento delle biomasse è la pirolisi, un processo termochimico di distillazione e carbonizzazione la cui particolarità risiede nella decomposizione del materiale organico in totale assenza di ossigeno. Durante il processo si assiste alla formazione di residui carboniosi (char), liquidi organici (tar) e gas in frazioni dipendenti dalla composizione dell'alimentazione, dal tasso di somministrazione del calore, dalla temperatura di pirolisi e dal tempo di residenza delle biomasse nel reattore. Per alte temperature e lunghi tempi di residenza si otterranno principalmente gas, mentre per basse temperature e tempi di permanenza brevi si otterranno principalmente frazioni solide e liquide. Il contenuto delle varie frazioni prodotte dalla pirolisi può essere suddiviso come segue:

- frazione solida contenente carbonio residuo dalla decomposizione della biomassa, solidi organici, ceneri;
- frazione liquida (chiamata bio-olio), composta da sostanze caratterizzate da un peso molecolare medio inferiore a quello delle molecole presenti nell'alimentazione. Solitamente si riscontra la presenza di acidi, alcoli, aldeidi, chetoni, fenoli, esteri ed acqua. Dalla frazione acquosa del bio-olio è possibile ottenere fino all' 80% v/v di H₂ grazie ad un processo successivo di steam-reforming [8].
- frazione gassosa, contenente principalmente H₂, CH₄, CO, CO₂, etano, etilene e vapore d'acqua.

1.1.3 L'importanza dell'H₂ per il nostro futuro

Ad oggi il principale responsabile dei cambiamenti climatici, causa di numerosi effetti negativi sul nostro ecosistema, è l'effetto serra. Uno dei fattori chiave nell'aumento della sua intensità viene individuato nell'anidride carbonica, prodotto finale dell'utilizzo dei combustibili fossili, nella generazione di energia termica, meccanica ed elettrica. All'inizio del secolo scorso la concentrazione della CO₂ nell'aria era pari a 300 parti per milione (ppm), mentre attualmente (Marzo 2016) a livello globale risulta essere aumentata a circa 405 ppm [9]. La combustione è il maggior responsabile delle emissioni di questo gas serra (quasi l'80% in Italia) mentre a livello mondiale circa il 30% delle emissioni di CO₂ in atmosfera è causato dal settore dei trasporti. Le previsioni dei consumi di energia per il prossimo secolo fanno intravedere un aumento critico delle emissioni di CO₂ e della sua concentrazione in atmosfera, a meno di sostanziali cambiamenti nel sistema energetico (Figura 1. 3).

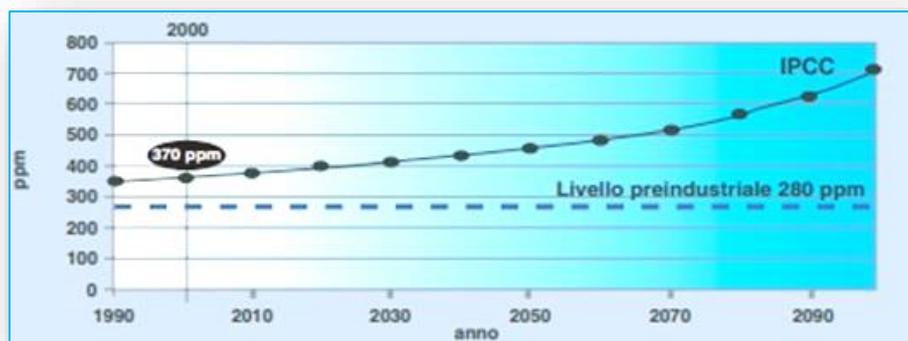


Figura 1. 3 Concentrazione di CO₂ in atmosfera (ppm), previsioni al 2100 dell'intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) [12].

Ecco perché, nell'ottica di un futuro più sostenibile ed "eco-friendly" è necessaria una svolta. Una nuova strada percorribile nel campo del settore energetico è quella indirizzata all'utilizzo di H₂ come vettore energetico innovativo. L'idrogeno è un gas che reagisce a contatto con aria secondo la reazione:



dando quindi come unico prodotto di reazione acqua pura, può essere prodotto da fonti fossili, da fonti rinnovabili, da nucleare ed essere distribuito in rete agevolmente, compatibilmente con gli usi finali e con lo sviluppo delle tecnologie di trasporto e di stoccaggio. Inoltre lo si può impiegare in diverse applicazioni (produzione di energia elettrica centralizzata o distribuita, generazione di calore, trazione) con un impatto locale nullo o estremamente ridotto. Sono indubbi i vantaggi energetici e soprattutto ambientali conseguibili dall'uso esteso dell'idrogeno in particolari sistemi elettrochimici denominati celle a combustibile o fuel-cells, che permettono la trasformazione diretta dell'energia chimica contenuta nel gas, in energia elettrica, senza altre emissioni dannose per l'uomo e l'ambiente.

Una cella a combustibile è un dispositivo elettrochimico che converte direttamente l'energia di un combustibile in elettricità e calore. Il funzionamento è analogo a quello di una batteria, in quanto produce energia elettrica attraverso un processo elettrochimico. Ogni singola cella è composta da due elettrodi separati da un elettrolita. Le reazioni che avvengono agli elettrodi consumano idrogeno e ossigeno e producono acqua, attivando un passaggio di corrente nel circuito esterno. L'elettrolita, che ha la funzione di condurre gli ioni prodotti da una reazione e consumati dall'altra, chiude il circuito elettrico all'interno

della cella (alla trasformazione elettrochimica è accompagnata la produzione di calore). A differenza delle batterie tradizionali, la cella a combustibile per funzionare, utilizza sostanze provenienti dall'esterno (aria) ed è quindi in grado di operare senza interruzioni, finché al sistema viene fornito combustibile (H_2) ed ossidante (O_2) (Figura 1. 4a). A livello costruttivo le celle sono disposte in serie, inserite tra piatti bipolari a formare il cosiddetto "stack". Gli stack a loro volta sono assemblati in moduli per ottenere generatori della potenza richiesta (Figura 1. 4b).

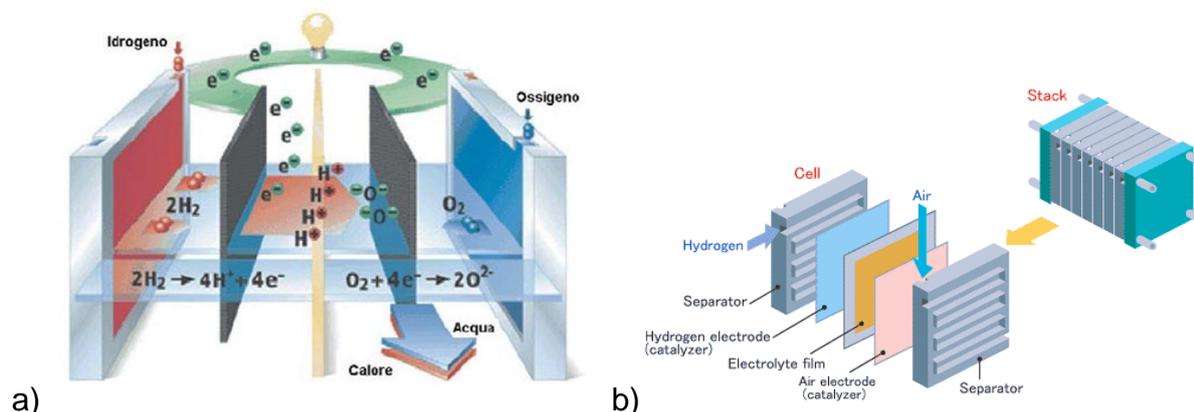


Figura 1. 4 a) Schematizzazione del funzionamento di una cella a combustibile, b) rappresentazione degli elementi costituente uno stack per celle a combustibile [10, 11].

Si ottiene in questo modo un dispositivo ad elevata efficienza di conversione energetica, bassa rumorosità, flessibilità nell'uso dei combustibili di partenza, con emissioni e impatto ambientale assai ridotto (Figura 1. 5). E' già commercialmente disponibile un'ampia gamma di celle a combustibile capaci di operare a diverse temperature e di produrre energia elettrica in un vasto range che va dai 5kW fino ai 2 MW/h (Figura 1. 6).

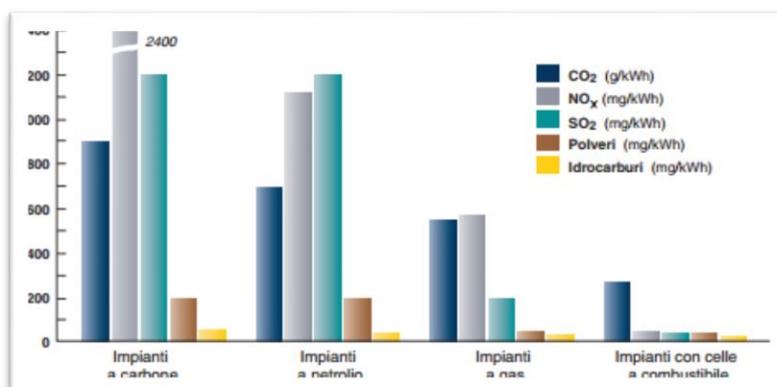


Figura 1. 5 Confronto tra diverse tipologie di emissioni per tipologia di impianto e kWh di energia prodotta [12].

Tipi di celle	Temperatura	Elettrolita	Stato della tecnologia	Applicazioni
Celle alcaline	60-120 °C	Idrossido di potassio	Sistemi 5-80 kW	• Applicazioni spaziali • Generatori portatili • Trasporto
Celle ad elettrolita polimerico	70-100 °C	Membrana polimerica	Sistemi 1-250 kW	• Generazione portatile • Usi residenziali • Trasporto
Celle ad acido fosforico	160-220 °C	Acido fosforico	Impianti dimostrativi fino a 11 MW	• Cogenerazione • Potenza distribuita
Celle a carbonati fusi	600-650 °C	Carbonato di litio e potassio	Impianti dimostrativi fino a 2 MW	• Cogenerazione industriale • Potenza distribuita
Celle ad ossidi solidi	800-1000 °C	Ossido di zirconio drogato	Stack 25 kW Impianto 220 kW	• Cogenerazione industriale • Potenza distribuita

Figura 1. 6 Tipologie di celle a combustibile e dettagli tecnici. [12]

Per quanto riguarda la sua distribuzione, a seconda delle quantità interessate, l'idrogeno può essere trasportato per mezzo di autocisterne o con idrogenodotti. Fra le due opzioni, entrambe praticabili con le tecnologie attuali, esistono grosse differenze di costo e quindi solo specifiche analisi tecnico-economiche per le singole applicazioni possono determinare quale sia di volta in volta la soluzione migliore. Tubazioni di grosse dimensioni in acciaio standard hanno trasportato idrogeno in Germania, nel distretto della Ruhr sin dal 1938, senza particolari problemi di sicurezza. Anche in Italia, per più di 70 anni, si è distribuito nelle città senza problemi particolari il cosiddetto "gas di città", costituito da miscele di idrogeno (50%) e monossido di carbonio (50%), dove l'elemento di maggiore pericolosità era il monossido di carbonio, in quanto altamente tossico. Attualmente anche città a densità di popolazione estremamente elevate, come Pechino, sono servite da reti di distribuzione di questo tipo di gas. Oggi giorno, idrogenodotti di dimensioni significative sono presenti in diverse nazioni: esiste una rete di circa 170 km nella Francia del Nord, per un totale, nell'intera Europa di più di 1.500 km, mentre il Nord America, ad esempio, possiede più di 700 km di condutture. L'esperienza accumulata nel settore della distribuzione di gas può quindi essere utilizzata in maniera diretta anche per la realizzazione e l'esercizio di reti di distribuzione dell'idrogeno, simili alle attuali reti per il gas naturale. Le maggiori differenze potrebbero risiedere nei materiali utilizzati (dato che alcuni acciai, come quelli al cromo e al molibdeno, presentano una migliore compatibilità con l'idrogeno) e nei criteri di progetto delle stazioni di pompaggio. In particolare, sebbene l'idrogeno abbia una densità energetica volumetrica minore di quella del gas naturale, è

però meno viscoso, per cui, con un'adatta progettazione, l'energia necessaria per il suo pompaggio diventerebbe paragonabile a quella richiesta per la stessa quantità di energia trasportata con il gas naturale. Mentre reti di distribuzione per idrogeno liquido, risultando particolarmente costose e di difficile gestione, sono quindi state realizzate solo per applicazioni specializzate, come il rifornimento di veicoli spaziali.

Dalle informazioni fin'ora messe a disposizione è quindi possibile affermare che l'idrogeno rappresenti, in prospettiva, il componente ideale di un futuro sistema energetico sostenibile, costituendo un incentivo all'impiego diffuso delle fonti rinnovabili, ma già nel breve-medio termine, possa rendere i combustibili fossili compatibili con le esigenze ambientali. Lo sviluppo come vettore energetico richiede però la predisposizione anche di una vasta gamma di infrastrutture integrate, al fine di renderne l'impiego economico e affidabile in tutte le varie fasi della catena tecnologica (produzione, confinamento dell'anidride carbonica generata nel processo, trasporto, accumulo, usi finali). Ad esempio, si pensi solo che nell'applicazione all'autotrazione occorre sviluppare non solo le celle a combustibile più adatte, ma anche serbatoi per equipaggiare i veicoli, sistemi di trasporto e reti di distribuzione paragonabili a quelli dei carburanti tradizionali. Tutto ciò, ovviamente, costituisce una grossa sfida per i prossimi anni, che tuttavia non potrà non avere benefiche ricadute in termini economici e occupazionali nel comparto della ricerca e sviluppo sull'immediato e sull'intera industria manifatturiera di ogni paese a lungo termine.

Per quanto riguarda gli aspetti di sicurezza legati al suo utilizzo, un'analisi attenta può portare al ridimensionamento del concetto di pericolosità dell'idrogeno. Infatti esso è meno infiammabile della benzina, la sua temperatura di autoaccensione è di circa 550 °C, contro i 230-500 °C (a seconda dei tipi) di quest'ultima. L'idrogeno è il più leggero degli elementi (quindici volte meno dell'aria), e perciò si diluisce molto rapidamente in spazi aperti ed è praticamente impossibile farlo detonare, se non in spazi confinati. Al fine di individuarne concentrazioni potenzialmente pericolose (> 4% in aria) si utilizzano sensori che possono facilmente comandare adeguati sistemi di sicurezza, inoltre quando brucia, l'idrogeno si consuma molto rapidamente, sempre con fiamme dirette verso l'alto e caratterizzate da una radiazione termica a lunghezza d'onda molto bassa, quindi facilmente assorbibile dall'atmosfera. In più la bassa radiazione termica, propria delle fiamme da idrogeno, fa sì che esistano poche possibilità (al di là dell'esposizione diretta alla fiamma) che materiali limitrofi possano essere a loro volta incendiati, riducendo così, oltre alla durata dell'incendio, anche il pericolo di emissioni tossiche. Infine l'H₂, al contrario dei

combustibili fossili, non è tossico, né corrosivo ed eventuali perdite dai serbatoi non causano problemi di inquinamento del terreno o di falde idriche sotterranee. [12].

1.1.3.1 Processi industriali per la produzione di H₂

Attualmente, dei 500 miliardi di Nm³ di idrogeno prodotti annualmente a livello mondiale, circa 190 miliardi rappresentano un sottoprodotto dell'industria chimica (ad esempio dagli impianti cloro-soda, dai processi di produzione del polivinile di cloruro, dalla raffinazione del petrolio greggio che contribuisce al 2% circa della produzione), mentre la maggior frazione deriva dai combustibili fossili, (gas naturale e petrolio), attraverso processi di reforming e di ossidazione parziale. Tali processi prevedono la produzione di H₂ attraverso successivi stadi di raffinazione e di frazionamento delle molecole di idrocarburi fino alla completa eliminazione del carbonio.

Attualmente, a livello industriale, la produzione di idrogeno implica numerosi passaggi, alcuni dei quali, (separazione, purificazione, stoccaggio) ad elevato impatto energetico. Questi passaggi sono schematicamente presentati in Figura 1.7

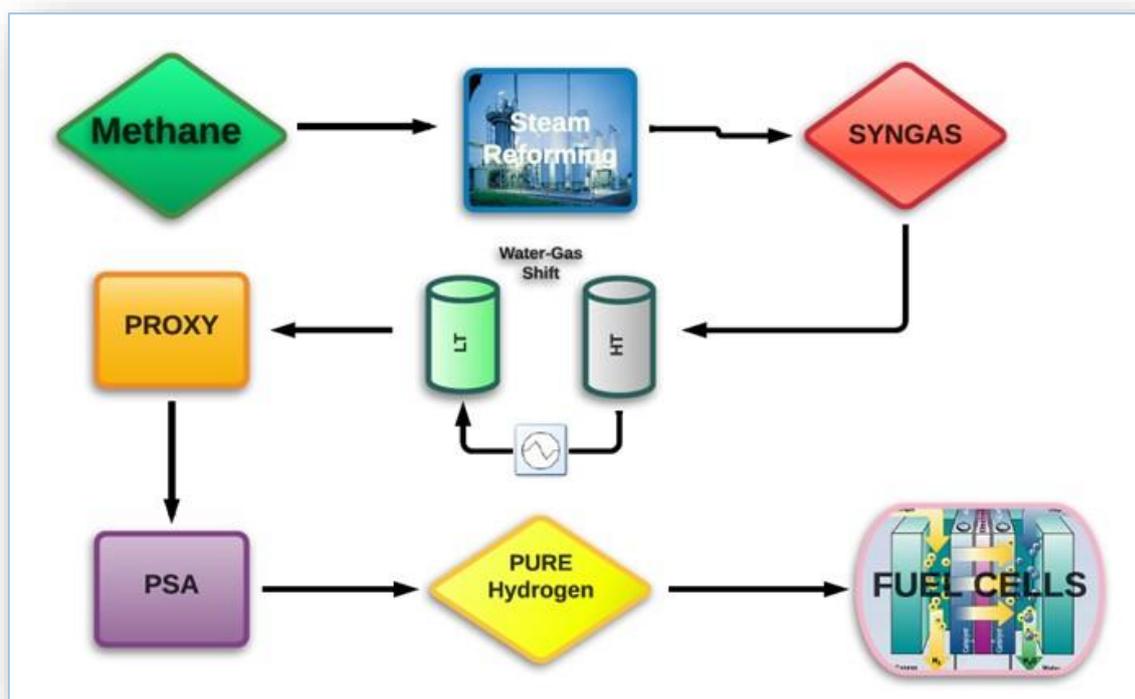


Figura 1.7 Schema dei passaggi seguiti attualmente per la produzione di H₂ su larga scala.

Attraverso il primo processo, ovvero lo Steam-Reforming (SR), il metano viene trasformato in H₂ e CO reagendo con vapore. Dal momento che l'H₂ da utilizzare nelle celle a combustibile per la produzione di energia elettrica deve essere caratterizzato da un'elevatissima purezza, è necessario un passaggio successivo al reforming volto all'abbattimento del CO. A tal fine si sfrutta il processo di Water-Gas Shift (WGS) (Eq.2), nel quale il CO, reagendo con vapore, viene convertito a CO₂ (più facilmente rimuovibile dalla miscela rispetto al CO) aumentando contemporaneamente anche la resa in H₂.



Industrialmente la WGS avviene in due reattori separati e a diversa temperatura:

- il primo reattore opera in un intervallo di T che varia da 350 a 450°C (High temperature shift, HTS) e utilizza un catalizzatore a base di Fe/Cr;
- il secondo reattore opera a temperature minori, 190-250°C (Low Temperature Shift, LTS) e utilizza un catalizzatore a base di Cu. Questo poiché non è possibile, per via dei limiti termodinamici, raggiungere la conversione desiderata di CO in un unico stadio. Infatti, il calore sviluppato dalla reazione porta ad un aumento della temperatura, con conseguente diminuzione della conversione del CO all'equilibrio (Figura 1. 8).

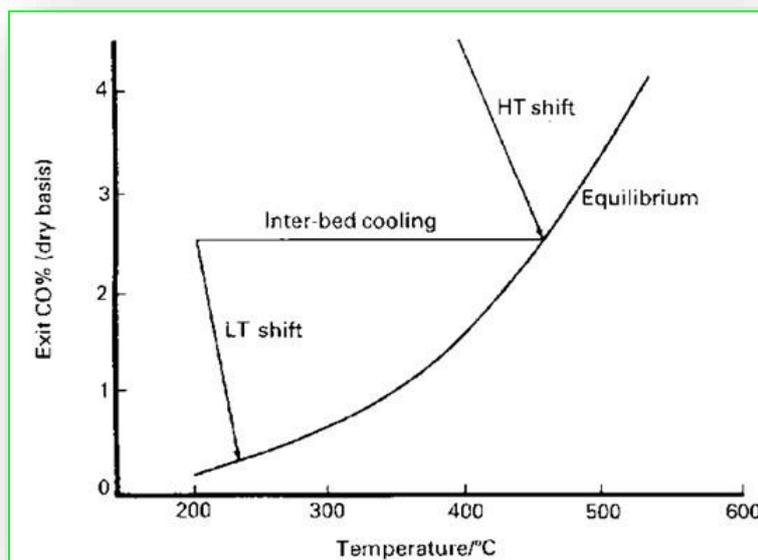


Figura 1. 8 Variazione della concentrazione di CO tra i letti catalitici ad alta e bassa temperatura nel processo di Water Gas Shift. [31]

Per minimizzare le limitazioni termodinamiche, vengono utilizzati più letti catalitici adiabatici in serie, intervallati da stadi di raffreddamento per ridurre la temperatura da 360-400°C a circa 200 °C, temperatura d'esercizio del reattore di Low Temperature Shift, (LTS) (Figura 1.9).

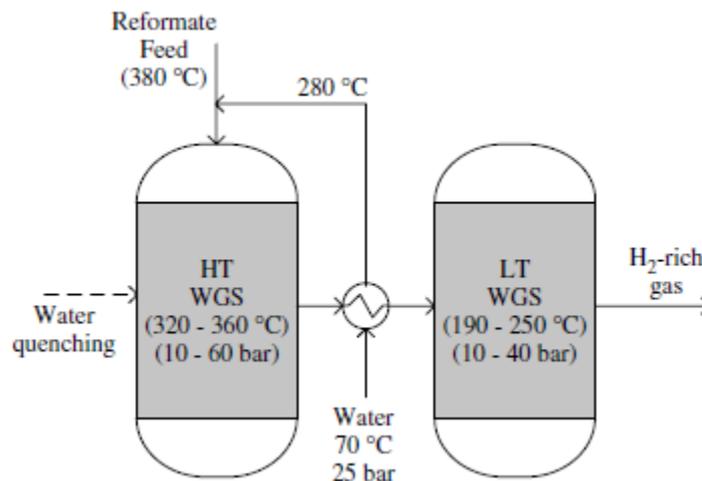
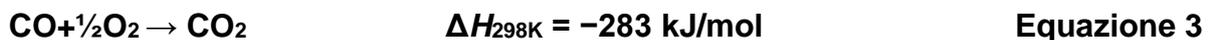


Figura 1.9 Diagramma di processo convenzionale a due stadi per la reazione di WGS [31].

Laddove la WGS non riesca ad abbassare il contenuto di CO sotto la soglia dello 0,1%-0.3% dopo di essa viene installato un sistema di PROXY, (preferential CO oxydation). [13][14][15][16]. Tale processo è caratterizzato dalle seguenti reazioni [17]:



Il rapporto molare ottimale CO: O₂ da utilizzare affinché la reazione avvenga completamente può variare da 0.5 a 2 [16]. L'equazione 4 è una reazione parassita che può essere limitata quasi del tutto regolando la temperatura operativa tra 80 e 180°C. Data la natura fortemente esotermica della PROXY, è necessario un sistema di controllo del processo molto efficace che richiede particolari configurazioni dei reattori e di conseguenza alti costi di investimento.

Per quanto riguarda invece la Pressurized Swing Adsorption (PSA) (Figura 1.10), essa opera in condizioni adiabatiche e ha lo scopo di rimuovere la CO₂ ancora presente all'interno della miscela. Il syngas (S16) derivante dalla Water-gas Shift entra nella colonna di assorbimento (R-4), al cui interno è presente zeolite come fase stazionaria. Su quest'ultima avviene l'adsorbimento della CO₂ (S18). Ciò che si ottiene alla fine del processo è idrogeno ad elevatissima purezza (S22), mentre la zeolite carica di CO₂ (S23)

viene rigenerata nella colonna di desorbimento (R-5). Durante il processo di depressurizzazione la CO₂ catturata desorbe dalla zeolite, la quale così rigenerata viene utilizzata per il successivo adsorbimento di CO₂ dal 'feed stream' (S28) [18].

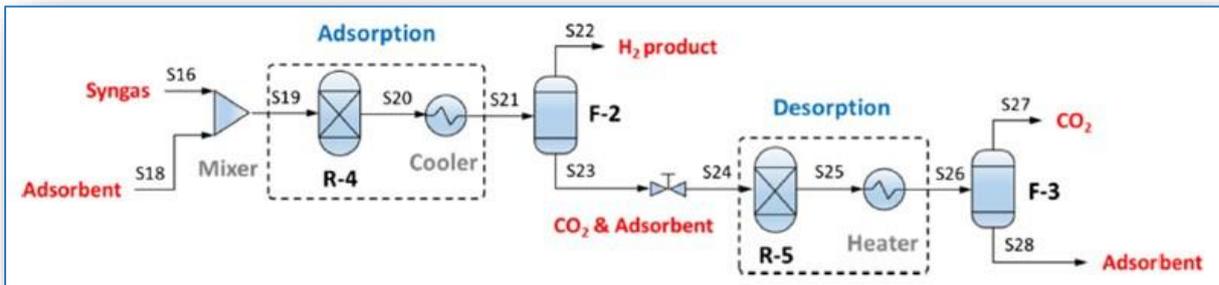


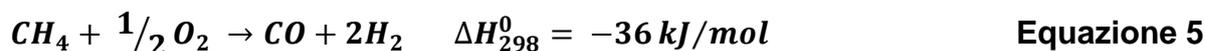
Figura 1.10 Schema di impianto con PSA [18].

In questo elaborato verrà illustrata una possibile via per l'eliminazione degli ultimi tre passaggi del diagramma di flusso (Figura 1.7) ovvero LT e HT WGS, PROXY, PSA, passando attraverso un unico stadio, utilizzando membrane selettive alla separazione di H₂, poste a valle del processo di reforming. Tali membrane possono essere utilizzate vuote, con il semplice scopo di ottenere una corrente di H₂ puro senza la necessità di ulteriori processi di separazione e purificazione, oppure inserendovi un catalizzatore all'interno, ottenendo così un vero e proprio reattore catalitico a membrana. Ad ogni modo, entrambe le configurazioni permettono l'eliminazione dei processi di purificazione discussi finora (PROXY e PSA) che hanno un peso significativo sul bilancio economico dell'intera produzione di H₂. Tale approccio porterebbe inoltre, ad una significativa diminuzione delle dimensioni degli impianti, permettendo una produzione su piccola scala delocalizzata, muovendosi verso una nuova generazione di impianti integrati per la produzione di syngas e/o H₂, economicamente più sostenibile.

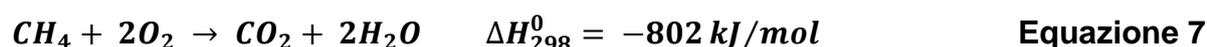
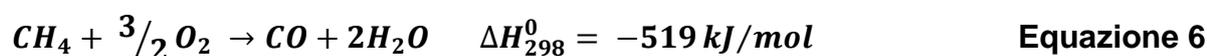
Come punto di partenza, verranno approfonditi i processi principali tramite i quali attualmente viene prodotto syngas e/o H₂ a livello industriale.

1.1.4 Catalytic Partial Oxydation (CPO)

L'ossidazione parziale catalitica del metano è una reazione esotermica, tramite la quale il CH₄ viene convertito reagendo con O₂ per formare una miscela di H₂:CO con rapporto 2:1, ideale per successivi processi volti alla produzione di alcoli o fuels tramite Fisher-Tropsch.



La reazione richiede ossigeno puro per il suo corretto avanzamento. Industrialmente il reperimento di quest'ultimo è la causa del 40% dei costi in un impianto di sintesi (poiché prima di essere utilizzato deve essere separato dall'aria attraverso un impianto di pretrattamento) [19]. La reazione di ossidazione parziale viene condotta a temperature superiori a 850 °C, sebbene la selettività a CO e H₂ siano influenzate dalla produzione di CO₂ e H₂O derivanti dalle reazioni di combustione del CH₄ (**Eq 6, 7**), reazioni fortemente esotermiche. L'elevata temperatura di esercizio è giustificata dal fatto che queste ultime reazioni ne comportano un repentino innalzamento in alcuni punti del letto catalitico (hot-spots), provocando un significativo stress termico del catalizzatore e un difficile controllo di quest'ultima. Un metodo per limitare tale effetto è appunto condurre la reazione ad elevata temperatura a discapito, però, di un inevitabile aumento dei costi operativi.



L'utilizzo di metalli nobili nella CPO è noto a partire dal 1992 grazie ai ricercatori Hickman e Schmidt [20]. Negli anni successivi sono stati esaminati numerosi catalizzatori composti da metalli nobili e comparati con quelli a base di metalli non nobili. I primi hanno mostrato elevate stabilità, eccellente attività e selettività, ma il loro costo elevato ne riduce potenzialmente l'utilizzo nei processi industriali su larga scala.

La CPO acquisterà un peso sempre maggiore nel futuro della conversione del metano grazie ai vantaggi termodinamici intrinseci rispetto allo SR, come già sta accadendo grazie ad ENI ed alla sua tecnologia SCT-CPO (short contact time carbon partial oxydation) in fase di licensing-out [21].

I vantaggi della CPO sullo SR possono essere riassunti come segue:

1) l'ossidazione parziale è esotermica mentre lo steam reforming è altamente endotermico. La CPO richiede quindi un minor consumo di energia al fine del riscaldamento del reattore.

2) il rapporto molare H_2/CO prodotto nella CPO è 2, ideale per tutti i processi che possono seguire la CPO, come ad esempio la sintesi Fisher-Tropsch e la sintesi del Metanolo.

3) i gas prodotti dalla CPO sono poveri in CO, che altrimenti dovrebbe essere rimossa dal mix dei prodotti prima che i gas di sintesi possano essere utilizzati per altri processi.

4) la CPO evita il bisogno di utilizzare vapore surriscaldato per la produzione di H_2 . Di contro, richiede che venga installato un impianto per la produzione di ossigeno (dalla separazione dell'aria), il quale risulta pesare ampiamente all'interno dei costi di un impianto [24].

5) le dimensioni degli impianti di CPO sono di molto inferiori a quelle di un normale steam-reformer (il rapporto è generalmente 1:6)

Per quanto riguarda gli svantaggi principali legati alla CPO essi possono essere ricondotti all'utilizzo dell'ossigeno in elevate quantità e concentrazioni, le quali comportano problemi di infiammabilità, esplosività e controllo della temperatura sull'impianto.

1.1.5 Steam Reforming

Lo steam-reforming del metano (**Eq. 8**) è una reazione fortemente endotermica che viene industrialmente utilizzata al fine di convertire il gas naturale, nafta e altri idrocarburi ed alcoli, in syngas.



Prima di essere inviato al processo di steam-reforming il metano viene sottoposto ad un passaggio di desolforazione e preriscaldamento. Questo perché tracce di zolfo residue possono portare alla disattivazione del catalizzatore, ed alla contemporanea creazione di sottoprodotti indesiderati. Il processo di SR industriale, richiede considerevoli quantità di vapore, al fine di ridurre la formazione di residui carboniosi che possono formarsi a seguito del craking del CH_4 e/o tramite la reazione di Boudouard. Il rapporto vapore/specie carboniosa viene chiamato steam to Carbon (S/C) ed industrialmente viene utilizzato con un valore di 2.5-3. Oltre ad essere un reagente principale per la reazione di steam-reforming, il vapore è necessario, al fine di accrescere il contenuto in H_2 nel syngas

prodotto dalla reazione globale. Lo steam-reforming avviene a temperature di circa 900 °C in un apparato al cui interno sono presenti fino a 650 reattori cilindrici (7.5-12 m di lunghezza per 7-13 cm in larghezza) posizionati in parallelo e riempiti dal catalizzatore.

Le grandi dimensioni degli impianti di SR (generalmente 20 m di altezza per 40m di larghezza) non permettono che modalità di riscaldamento convenzionali possano essere utilizzate. Per questo motivo industrialmente si utilizzano fiamme vive posizionate esternamente su tutta la lunghezza dei reattori, per lo più alimentate a metano. Questo significa che non solo il metano viene utilizzato come reagente nella reazione di SR ma lo si sfrutta anche come fonte di riscaldamento per la reazione stessa.

I reattori possono venire quindi riscaldati secondo quattro diverse configurazioni chiamate:

- 1) top fire
- 2) terrace wall fire
- 3) side-fire;
- 4) bottom fire (nel caso di un piccolo impianto)

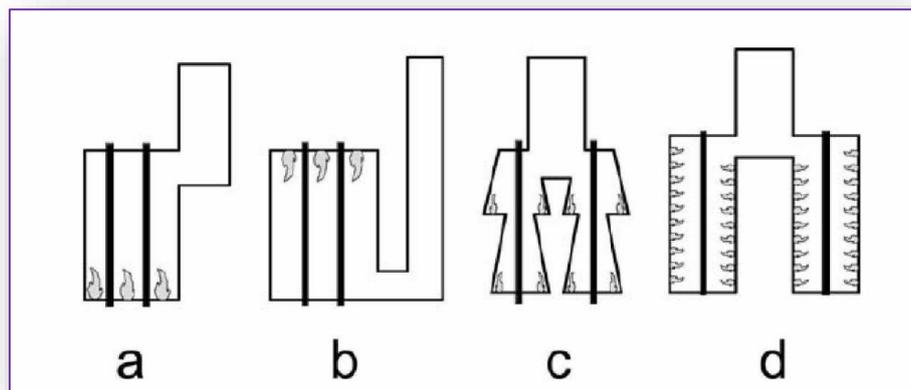


Figura 1.11 Configurazioni tipiche per una fornace di reforming a) bottom fired b) top fired c) terrace fired d) side fired [24].

Il principale problema in un impianto di SR è legato alla formazione di hot spots all'interno dei singoli reattori, causati da due principali fattori:

- avvelenamento del catalizzatore
- formazione di carbone sul catalizzatore.

Questi due fenomeni provocano il surriscaldamento del catalizzatore che, in aggiunta alle condizioni drastiche utilizzate in operatività nell' impianto (35-40 bar e 900-1000 °C) contribuisce a diminuire il tempo di vita del singolo reattore provocando, col tempo, crepe e causandone la sostituzione.

Dopo la reazione di SR il gas di sintesi viene inviato ad un successivo impianto di water-gas shift tramite il quale il CO viene convertito reagendo con vapore producendo un ulteriore quantitativo di H₂ (Eq. 1).

1.1.6 Catalizzatori per Steam Reforming

Un catalizzatore di SR deve essere costituito da materiale resistente sia alle drammatiche condizioni operative industriali tipiche del processo, sia ai due principali fenomeni di disattivazione catalitica che sono: sintering e formazione di carbone (coking).

Il sintering avviene quando, a seguito di un prolungato utilizzo del catalizzatore ad alte temperature, la morfologia superficiale di quest'ultimo viene ad essere modificata. Al fine di risultare attivo durante la reazione, il catalizzatore deve essere caratterizzato da una elevata area superficiale. Questa gli viene conferita dalla forma sferica delle particelle del metallo presenti sulla superficie del supporto (generalmente un ossido misto di metalli), le quali sono a diretto contatto con le specie reattive. Durante il sintering, le particelle sferiche superficiali si fondono le une alle altre, diminuendo così l'area del metallo attivo a disposizione per la reazione (Figura 1.12).

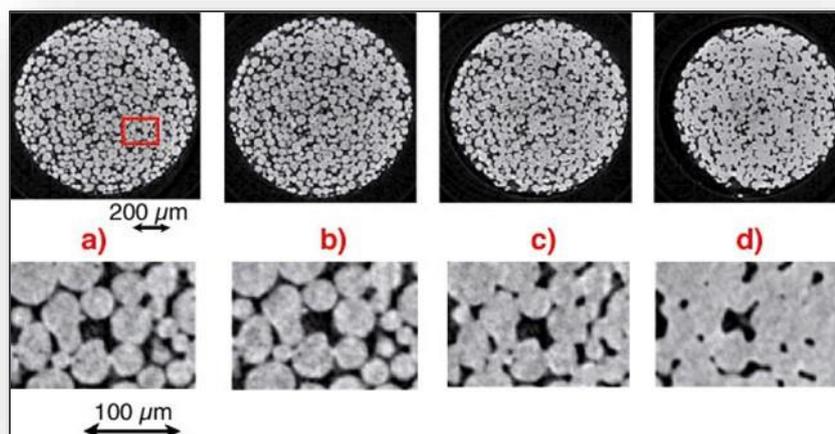


Figura 1.12. Ricostruzione 2D mostrante particelle di Cua differenti stadi del processo di sintering: (a) prima del sintering, (b) dopo il sintering a 1000°C, (c-d) dopo sintering a 1050°C [22].

Per quanto riguarda la formazione di carbone (coking) (Figura 1.13): questa è legata alla non totale conversione del metano e alla presenza di CO che, tramite cracking (**Eq. 9**) e/o tramite reazione di Boudouard (**Eq. 10**) o riduzione con H₂ (**Eq. 11**), tende a depositarsi e ad adsorbirsi sulla fase attiva del catalizzatore, riducendone la disponibilità verso le specie reattive.

Cracking del metano $CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2$ **Equazione 9**

Reazione di Boudouard $2CO \rightleftharpoons CO_2 + C$ **Equazione 10**

Riduzione del CO $CO + H_2 \rightleftharpoons H_2O + C$ **Equazione 11**

E' necessario, evitare la formazione di carbone per i seguenti motivi:

- disattivazione del catalizzatore;
- rottura del catalizzatore;
- surriscaldamento del catalizzatore con successivo sintering del metallo attivo.

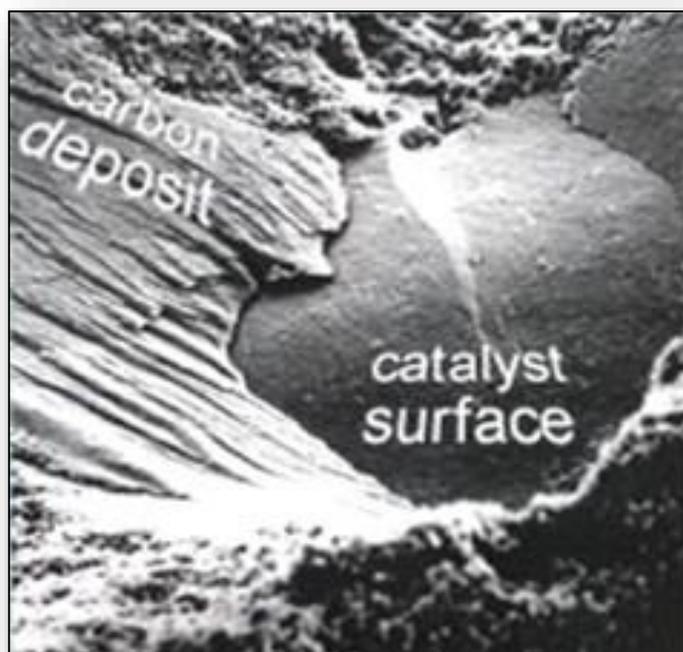


Figura 1.13 formazioni di carbone su superficie di metallo attivo [23]

Industrialmente, il metallo maggiormente utilizzato nei catalizzatori per SR è il Ni che, anche se più facilmente soggetto a fenomeni di sintering e disattivazione rispetto ai metalli nobili (Pt, Pd, Ir, Ru e Rh), risulta essere economicamente più vantaggioso. Generalmente il Ni viene disperso in forma di piccoli cristalli su di un supporto refrattario (Al₂O₃, MgO,

CaO e cemento di calcio alluminato). Ciò avviene tramite precipitazione di Ni come composto insolubile a partire da un suo sale solubile. In alternativa il Ni può essere incorporato nel supporto tramite impregnazione. In questo caso viene utilizzata una soluzione del sale di Ni (solitamente Nickel nitrato) che successivamente all'impregnazione viene decomposta termicamente ad ossido di Ni. Un notevole svantaggio derivante dall'utilizzo di catalizzatori a base di Ni riguarda la tendenza di questi ultimi a formare rapidamente carbone e a sinterizzare. Al fine di evitare il primo fenomeno, sono stati utilizzati supporti in Ceria-Zirconia ($\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, CZO), i quali, grazie alla particolare mobilità dell'ossigeno all'interno del loro reticolo cristallino, sono in grado di ossidare le specie carboniose (provenienti dalla parziale ossidazione del metano) che vengono adsorbite sulla superficie del metallo attivo, trasformandole in CO e CO_2 . Basandosi su precedenti lavori di tesi [24, 25] tra le varie fasi cristalline di $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ quella con più alta mobilità dell'ossigeno (e quindi quella con il più alto turn over di ossidazione delle specie carboniose) risulta la fase metastabile $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ ottenuta attraverso una particolare sintesi in microemulsione inversa.

Attraverso la sinergia con il supporto CZO la superficie del catalizzatore è quindi rigenerata, mentre l'ossigeno utilizzato nel processo di ossidazione del C, viene ripristinato grazie alla dissociazione del vapore d'acqua utilizzato nella reazione di SR [26].

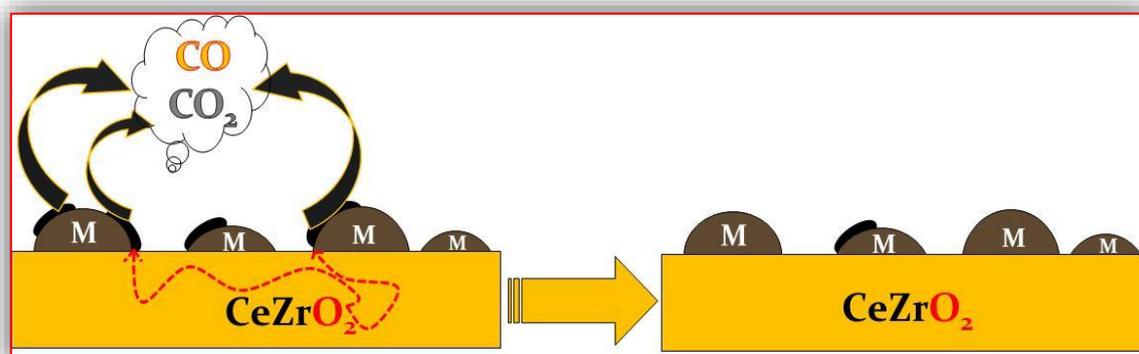
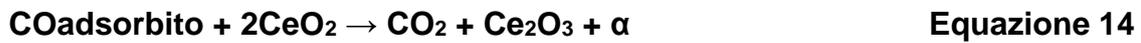


Figura 1. 14 Rappresentazione schematica del fenomeno di rigenerazione del catalizzatore che avviene grazie alla mobilità dell'ossigeno nei supporti CZO. M= metallo attivo [24].

Un ulteriore meccanismo di funzionamento per il supporto CZO viene proposto da K. Otsuka, et al. [27]:



Dove α rappresenta il sito di adsorbimento sul metallo attivo.

1.1.7 Oxy-reforming del metano

In un processo di SR è molto importante trovare un modo efficace per ridurre la temperatura di reazione, questo perché, un abbassamento nella temperatura di processo, permetterebbe l'utilizzo di un sistema di riscaldamento diverso da quello attuale, il quale utilizza un sistema di bruciatori a fiamma viva alimentati a CH_4 che è al tempo stesso il reagente principale della reazione che si va a riscaldare. Un'alternativa percorribile per abbassare la temperatura nel processo industriale risulta essere l'utilizzo combinato in un unico processo, della reazione di steam-reforming e di CPO, ottenendo il cosiddetto processo di Oxy-Reforming (OR) [28]. Infatti, con l'aggiunta di ossigeno puro, o aria, è possibile condurre l'oxy-reforming del metano già a temperature di 750°C e con rapporto di S/C inferiori a 1 [24], dal momento che l'esotermicità della CPO viene sfruttata dalla reazione di reforming che di conseguenza richiede meno energia termica dal sistema di riscaldamento esterno. Utilizzando la reazione di oxy-reforming è quindi possibile lavorare ad una temperatura di 750°C invece di 900°C - 1000°C (reforming classico) riducendo i costi industriali legati alla normale tipologia di riscaldamento a fiamma viva ed è possibile lavorare in condizioni operative che contemplano S/C = 0.7 senza incappare nel fenomeno della formazione di carbone, mentre industrialmente, al fine di evitarlo, il rapporto steam to carbon utilizzato è superiore a 2 (con i relativi costi di produzione legati all'utilizzo di H_2O).

1.1.8 Water-Gas Shift

La reazione di water-gas shift (**Eq.2**) è una reazione leggermente esotermica. Industrialmente viene sfruttata, al fine di produrre idrogeno partendo da acqua e monossido di carbonio.

L'equazione 2 mostra l'equilibrio di reazione, mentre in Figura 1.15 viene rappresentato l'andamento dell'equilibrio di reazione in funzione della temperatura di esercizio:

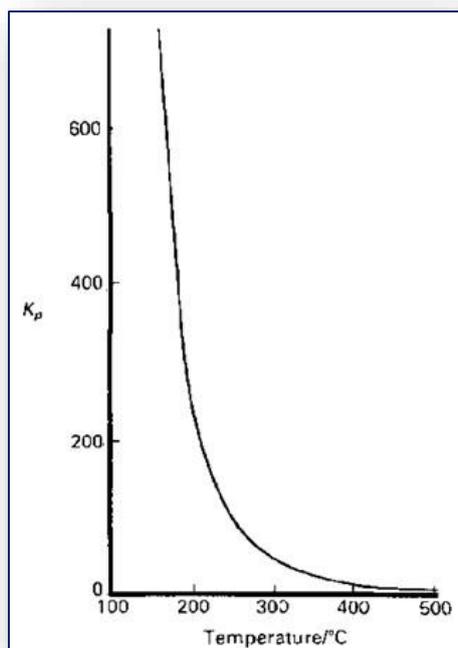


Figura 1.15 Andamento della costante di equilibrio K_p in funzione della temperatura per la reazione di WGS [31].

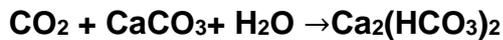
La costante di equilibrio è dipendente dalla temperatura e può essere ricavata dal rapporto delle pressioni parziali di prodotti e reagenti o dall'equazione di Moe [29].

$$K_{eq} \cong \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{P_{H_2O} P_{CO}}$$

Equazione 15

Lo scopo principale di questa reazione è quello di ridurre il contenuto di CO presente nei gas uscenti dal processo di steam-reforming fino allo 0.1% al fine di poter utilizzare l'idrogeno uscente, tal quale, all'interno delle fuel cells per la produzione di energia "pulita". Nella reazione di WGS il numero di moli non varia e questo comporta che, ai fini di accrescere la conversione del CO, essa non sia influenzata dalla variazione della pressione. Tuttavia, un aumento di quest'ultima consente di ridurre drasticamente le dimensioni degli impianti industriali e di conseguenza i costi ad essi collegati [30]. Inoltre, associando una membrana permeo-selettiva all' H_2 al processo è possibile separare quest'ultimo con un elevato grado di purezza (> 99%). Questo avviene grazie all'aumento della pressione parziale di quest'ultimo derivante dall'aumento della pressione totale sul sistema. Tale separazione sposta l'equilibrio della reazione verso i prodotti, aumentando così la conversione di CO e di conseguenza la stessa produzione di idrogeno.

Infine, allo scopo di incrementare la conversione del CO e di conseguenza la resa in H₂ sono stati messi a punto industrialmente (oltre alla PROXY e PSA), alcuni metodi per la rimozione della CO₂ che sfruttano il suo adsorbimento su membrane a base di CaCO₃ secondo la reazione (Eq.16):



Equazione 16

1.1.9 Catalizzatori per Water-Gas Shift

Generalmente, i catalizzatori utilizzati nel processo di Water-gas Shift possono essere distinti in due classi, in base alla temperatura di reazione [31]:

- 1) catalizzatori a base di Fe/Cr;
- 2) catalizzatori a base di Cu.

Per quanto riguarda i primi, vengono unicamente utilizzati durante la reazione ad alta temperatura (HT WGS) ed operano nell'intervallo compreso tra i 350 ed i 450°C. Molte delle formulazioni per questo tipo di catalizzatori contengono ossido di cromo (Cr₂O₃) e ossido di ferro. L'ossido di cromo funge da promotore strutturale, ritarda il sintering e la perdita di area superficiale dell'ossido di ferro, migliorandone l'attività e stabilità. In questo caso l'attività catalitica non è particolarmente influenzata dall'avvelenamento da parte di solfuri e cloruri presenti all'interno della miscela di gas di reazione ma, generalmente, al fine di migliorarla, viene condotto un trattamento di riduzione ad alta temperatura (tra 200 e 450 C) prima dell'utilizzo in reazione, [32]. In questo modo viene ottenuta la fase attiva del catalizzatore, Magnetite (Fe₃O₄), a partire dalla riduzione parziale dell'ematite (α-Fe₂O₃). Il tutto avviene utilizzando una miscela di reazione contenente una bassa percentuale di agente riducente, in presenza di vapore. Similmente anche CrO₃ viene ridotto a Cr₂O₃ creando una soluzione solida cristallina [33].

Per quanto riguarda i catalizzatori a base di rame, data la sua instabilità alle alte temperature (altamente soggetto a sintering termico), vengono impiegati in un intervallo di temperatura che varia tra i 200 e i 300 °C. Solitamente questi catalizzatori sono composti da una miscela di ossido di rame, zinco e alluminio, dove il Cu è il metallo attivo mentre Zn e Al sono ritenuti essere sia promotori strutturali che chimici nella reazione di WGS.

Stando a quanto osservato da alcuni autori [34, 35], è possibile assistere ad un miglioramento dell'attività del catalizzatore a base di Cu se questo viene supportato su ZnO poiché quest'ultimo stabilizza il formiato, una molecola che, sebbene non partecipi all'equilibrio di reazione, essendo comunque presente sui siti catalitici, ne inibisce l'attività,

sfavorendo la formazione dei prodotti. Inoltre in base a quanto affermato nello studio di Apestegua et al [36] è possibile assistere ad un miglioramento dell'attività del catalizzatore Cu/ZnO, se a questo viene aggiunta allumina (Al_2O_3) che contribuisce alla formazione di una fase idrotalcitica responsabile dell'aumento nelle performance del catalizzatore.

Uno degli aspetti più importanti, che ha aperto la strada all'utilizzo di catalizzatori a base di Cu (LT) in WGS, è stato il cambiamento della miscela di reazione di SR, grazie al passaggio da Carbone/nafta a gas naturale e al progresso nell'evoluzione delle unità di desolforazione. Tramite questi miglioramenti è stato possibile ottenere una significativa riduzione del quantitativo di zolfo e cloro all'interno della miscela di alimentazione. Di conseguenza i catalizzatori a base di rame, conosciuti per la loro affinità a S e Cl ne hanno tratto enorme vantaggio, raggiungendo tempi di disattivazione dell'ordine dei 5 anni (in funzione dalle condizioni operative utilizzate) [30][37]. Ulteriori studi sperimentali hanno dimostrato che lo ZnO protegge il Cu dall'avvelenamento da parte di zolfo laddove l'unità di rimozione di quest'ultimo non riesca a lavorare in maniera ottimale.

Similmente a quanto accade per i catalizzatori a base di Fe-Cr, al fine di migliorare l'attività di quelli a base di Cu, viene apportato un primo trattamento di riduzione a basse temperature (180-260 C) utilizzando piccole quantità di H_2/CO in flusso di gas inerte (azoto o gas naturale). Questo fa sì che CuO venga ridotto e si disperda in maniera più omogenea sulla superficie del supporto, aumentando così l'attività catalitica.

La ricerca attuale si sta focalizzando sulla sperimentazione di miscele di catalizzatori di WGS che siano in grado di operare a temperature intermedie e che non contengano metalli dannosi per la salute e l'ambiente, come ad esempio il cromo, il quale se disperso nella sua forma Cr(VI) risulta essere teratogeno e cancerogeno per l'uomo. In aggiunta, è molto interessante valutare la possibilità di effettuare la reazione di WGS in un unico stadio, rispetto ai due industrialmente utilizzati, al fine di limitare i costi legati all'utilizzo di due differenti tipologie di catalizzatori, all'impianto di riscaldamento/raffreddamento e alle dimensioni ad essi associate. Questo è attuabile attraverso l'ausilio di reattori a membrana (MR) che producano e separino al tempo stesso H_2 . In questo modo si favorisce la conversione del CO oltre i limiti termodinamici legati al parametro temperatura (Figura 1. 8).

1.2 Membrane (MB) e reattori a membrana (MBRs)

1.2.1 Introduzione alle membrane di separazione

Negli ultimi trent'anni è stato sostenuto un notevole sforzo intellettuale nello studio e nella ricerca di applicazioni riguardanti le membrane selettive per la separazione di idrogeno da miscele di gas [38, 39, 40, 41, 42, 43, 44].

In accordo con quanto riportato dalla Unione Internazionale della Chimica Pura ed Applicata (IUPAC), si definisce membrana (MB) (Figura 1.16), un dispositivo in grado di portare a compimento una separazione all'interno di uno spazio fisico, mentre un reattore a membrana (MR) è in grado, contemporaneamente, di portare a compimento una reazione e una separazione [45]. In generale una membrana è quindi un apparato ingegneristico che rimuove selettivamente un prodotto o inserisce un reagente all'interno di un sistema di reazione con la possibilità di ottenere un miglioramento dell'apparato di reazione rispetto al normale sistema di reattore/i.

Questo effetto migliorativo globale sul processo industriale, avviene grazie allo spostamento dei limiti termodinamici verso i prodotti di reazione, tale spostamento è causato dalla MB che selettivamente rimuove uno o più prodotti dal sito di reazione (retentato) portandoli verso il lato esterno della stessa (permeato) (Figura 1.16).

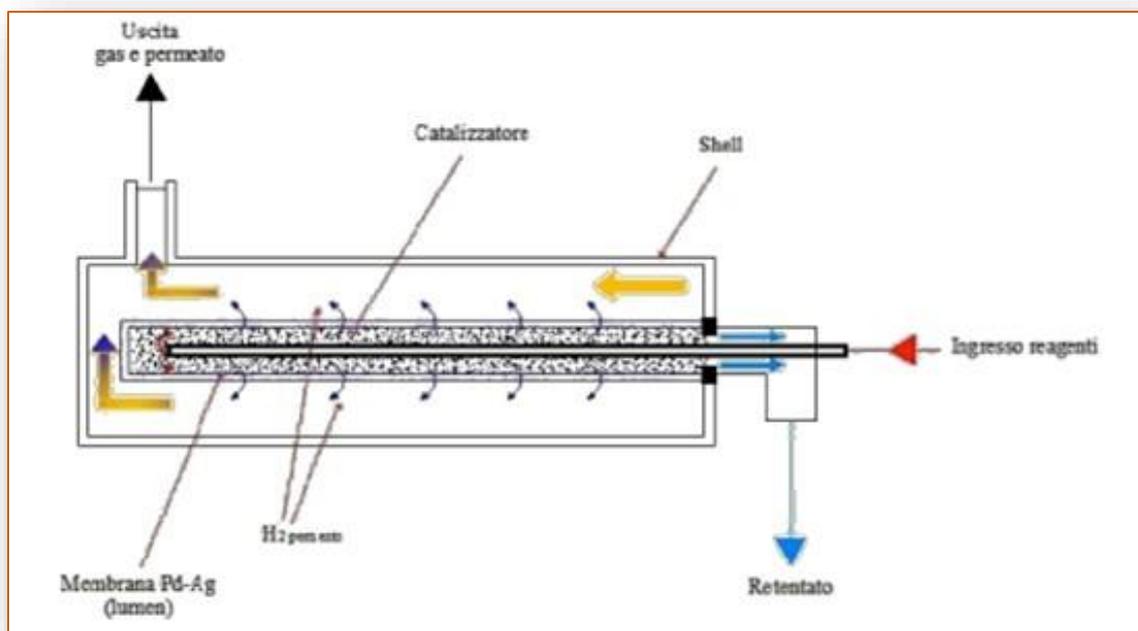


Figura 1.16 apparato per la separazione selettiva di idrogeno con Membrana Pd-Ag [40].

Alcuni dei vantaggi significativi derivanti dall'utilizzo di MB in un processo industriale per la separazione dei gas possono essere riassunti come segue:

- aumento nella conversione dei reagenti dovuta allo spostamento dell'equilibrio verso i prodotti;
- aumento della resa e selettività nel prodotto separato dalla membrana;
- raggiungimento di prestazioni migliori rispetto ai tradizionali sistemi di reazione con uno o più reattori in serie;
- costi di investimento di gran lunga inferiori rispetto ad una serie di processi come attualmente avviene per la produzione di H₂.

In Tabella 2 vengono mostrati alcuni dati relativi a tre metodi di separazione per l'H₂.

Caratteristiche	PSA	Cryogenic Distillation	Membrane
Purezza H ₂ (vol%)	≥99.9	95–99	>95
Recupero H ₂ (vol%)	75–90	90–98	>95
PrH ₂ prodotti	Feed	Variabile	Feed
Pressione del Feed (bar)	10–50	15–35	15–125
Costi di investimento	Elevati	Molto elevati	Bassi
Consumo di energia	Elevato	Molto Elevato	Basso
Flessibilità industriale	Molto Buona	Buona	Limitata
Affidabilità	Alta	Moderata	Alta

Tabella 2 Confronto su tre metodi di separazione di H₂ industrialmente utilizzati [46].

1.2.2 Classificazione e tipologie di membrane

Le membrane possono essere generalmente classificate in due gruppi distinti:

- 1) organiche (su base polimerica)
- 2) inorganiche (dense/porose metalliche, oppure di materiale ceramico).

In base a quanto affermato da Basile e Gallucci [47] le membrane inorganiche possono essere a loro volta suddivise in quattro sottogruppi:

- **Membrane metalliche:** vengono utilizzate per la separazione di H₂ da miscele di gas. Il Pd e relative leghe sono i materiali maggiormente utilizzati, per via dell'elevata solubilità e permeabilità che l'idrogeno ha nei loro confronti. Queste

membrane sono generalmente costituite da un film del metallo attivo supportato su acciaio (Figura 1. 17).

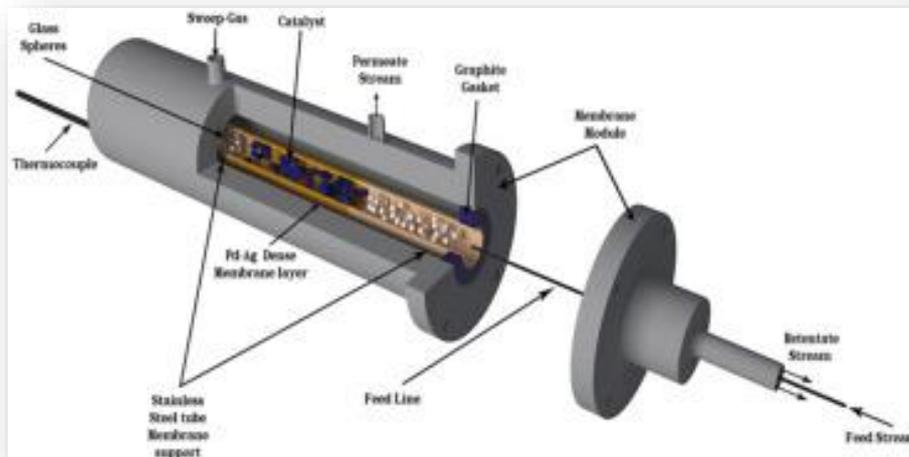


Figura 1. 17 Rappresentazione schematica di una membrana Pd-Ag per la separazione di H₂ [48].

Generalmente è possibile osservare che la permeanza all'idrogeno di queste leghe binarie è proporzionale alla distanza media dei legami tra gli atomi nella lega stessa (Figura 1.18). Questo perché essa è controllata dalla diffusione dell'H₂ atomico tra il reticolo metallico e una maggiore distanza atomica facilita questo processo [49].

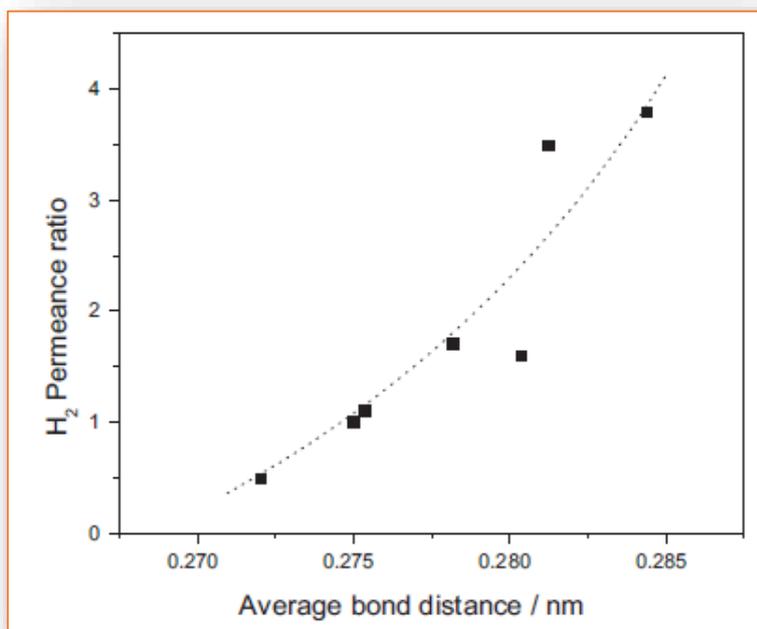


Figura 1.18 Permeanza dell'H₂ in funzione della distanza media di legame tra gli atomi della lega binaria Pd-Ag [61]

Tra tutte le leghe analizzate, quelle di Pd-Ag risultano essere le più stabili. Esse però mostrano una minor capacità diffusiva di idrogeno rispetto al film contenente Pd puro. Ad ogni modo, la diffusione di quest'ultimo può essere migliorata, aumentando la percentuale di Ag utilizzata nella lega, con un picco massimo intorno al 23% in peso all'interno della lega [43].

I principali problemi legati a questa tipologia di membrane, soprattutto per quelle caratterizzate da Pd puro, riguardano fenomeni quali:

- infragilimento (Hydrogen induced cracking, HIC) o embrittlement del film metallico,
- difficoltà nel mantenimento dell'adesione tra film metallico e supporto in acciaio, a causa della diversità nei coefficienti di dilatazione termica ad elevate temperature;
- problemi di tenuta stagna delle saldature una volta montata la membrana sull'impianto.

Per quanto riguarda il fenomeno di infragilimento del film, esso è causato dall' H_2 puro che, dopo essersi diffuso in forma atomica al suo interno, forma (a basse temperature) idrogeno molecolare, aumentando così la pressione interna. In questo modo, duttilità, resistenza meccanica e resilienza del film vengono ridotte ed è possibile la produzione di piccoli fori (pinholes) nel film metallico, responsabili della riduzione dell'efficacia separativa della MR stessa e della sua rottura. L'effetto può essere evitato utilizzando leghe al posto del Pd metallico puro, in particolar modo con Ag, Cu, Fe, Ni, Pt and Y. [50, 51, 52, 53, 54]. Infine, un ulteriore problema che affligge le membrane metalliche è legato all'avvelenamento superficiale del film, causato da gas come H_2S o CO, i quali tendono a venire adsorbiti superficialmente, bloccando i siti attivi per la dissociazione dell' H_2 . L'avvelenamento da CO e H_2S può facilmente essere evitato operando a temperature superiori ai 300 °C.

- **Membrane ceramiche:** Sono MB a base di Al_2O_3 , TiO_2 o SiO_2 , chimicamente inerti e stabili ad alte temperature. Questa elevata stabilità le rende adatte ad applicazioni alimentari, biotecnologiche e farmaceutiche; il supporto ceramico le rende tuttavia fragili e meccanicamente poco resistenti. Negli ultimi anni sono state sviluppate membrane in grado di supportare un sottile strato di Pd al di sopra di una struttura ceramica. In questo modo, utilizzando un film di spessore micrometrico, si riducono i costi legati all'utilizzo del Pd, si aumenta la permeabilità del sistema e si migliora la resistenza meccanica della MB.

- **Membrane carboniose:** Sono principalmente setacci molecolari a base di carbone (CMS), solidi porosi con diametro dei pori simile a quello delle molecole da separare dal flusso di gas [55]. Possono anch'esse essere suddivise in supportate e non supportate.
- **Membrane zeolitiche:** silicati di allumina cristallina microporosi, con distribuzione del diametro dei pori monomodale. Uno dei principali punti a sfavore del loro utilizzo risiede nel basso flusso di gas che da esse è possibile permeare, rispetto alle altre tipologie di MR inorganiche. Inoltre un secondo importante problema è legato all'effetto termico intrinseco delle zeoliti. In base a quest'ultimo, ad alte temperature lo strato zeolitico può esibire una espansione termica negativa mentre il supporto, subisce una dilatazione. Questo comporta in primo luogo un elevato stress termico per i cristalli costituenti il film zeolitico ed in secondo luogo comporta una non omogenea adesione tra film e substrato [56].

1.2.3 Meccanismi di separazione dei gas

Un parametro di studio fondamentale per un sistema che utilizzi una o più membrane è il regime di separazione.

Nelle MR il meccanismo di trasporto può essere indicato come segue:

- **Meccanismo di Poiseuille** (viscoso): avviene quando il diametro medio dei pori è maggiore del cammino libero medio delle molecole nel fluido. Nessuna separazione avviene in questo caso.
- **Meccanismo di Knudsen:** quando il diametro medio dei pori è simile al cammino libero medio delle molecole nel fluido [57];
- **Diffusione Superficiale:** quando le molecole che debbono permeare invece vengono adsorbite superficialmente sul film poroso. Questo tipo di meccanismo riduce le dimensioni effettive dei pori, ostacolando il trasferimento delle diverse specie molecolari. [58];
- **Condensazione capillare:** accade quando uno dei componenti del flusso di gas condensa all'interno dei pori del film a causa delle forze capillari. In questo modo viene favorito il solo trasferimento delle molecole più grandi [59];
- **Diffusione multistrato:** avviene se l'interazione tra molecole e superficie del film è molto forte. Appare come un regime di flusso intermedio tra condensazione capillare e diffusione [60];

- **Setacciamento molecolare:** quando il diametro dei pori è molto piccolo, permettendo la permeazione solo delle molecole di diametro limitato.

Nelle membrane metalliche, il trasporto molecolare avviene attraverso un meccanismo di dissoluzione-diffusione. In particolare nelle MRs a base di palladio gli atomi di idrogeno interagiscono con il Pd metallico. La permeabilità dell'idrogeno attraverso la membrana è un processo molto complesso formato da diversi passaggi:

- dissociazione di idrogeno molecolare all'interfaccia gas-film;
- adsorbimento dell'idrogeno sulla superficie del film;
- dissoluzione di idrogeno atomico nella matrice metallica del Pd;
- diffusione dell'idrogeno atomico verso il lato opposto del film (permeato);
- ricombinazione dell'idrogeno atomico a dare idrogeno molecolare all'interfaccia gas/superficie metallica del film;
- desorbimento di H_2 .

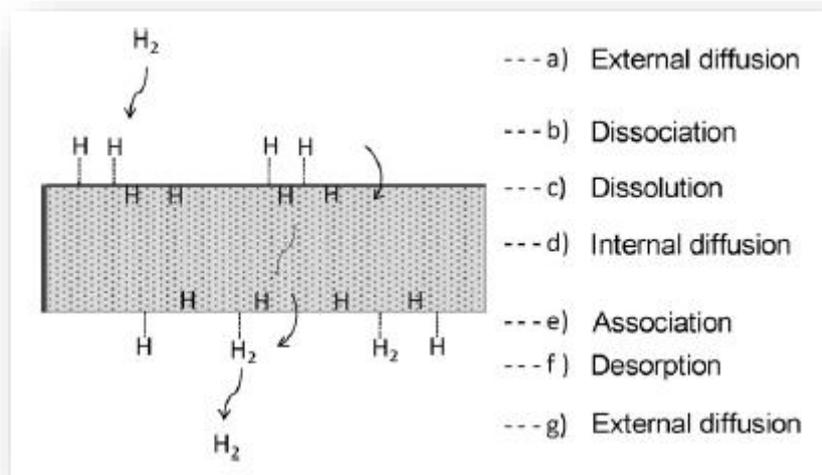


Figura 1.19 Meccanismo di dissoluzione/diffusione di H_2 attraverso una membrana al Pd [61].

La scelta del tipo di membrana da utilizzare dipende da parametri quali produttività, selettività di separazione, tempo di vita, integrità meccanica, chimica, strutturale e soprattutto dalle condizioni operative utilizzate nel processo produttivo.

Generalmente le membrane inorganiche apportano numerosi vantaggi rispetto alle organiche, quali stabilità termica (possono operare senza alcuna difficoltà a $T > 100^\circ C$), resistenza meccanica e chimica maggiori. La recente crescita di interesse nel campo della chimica "verde" ha portato ad un aumento degli sforzi, a livello sperimentale, nella

progettazione e sintesi di membrane inorganiche microporose e di tipologia densa, favorendone di conseguenza, l'utilizzo nelle applicazioni della catalisi moderna. Una lista delle tipologie di reazione che è possibile condurre tramite l'utilizzo MR inorganiche è stato stilato da Drioli et al. [62] mentre un esempio di applicazione industriale ci viene fornito dalla Tokyo Gas Company la quale, utilizzando membrane selettive per la separazione di idrogeno, è riuscita a produrre e commercializzare quest'ultimo, con una purezza del 99.999%, lavorando a temperature relativamente basse (500°C) [63]. Per quanto riguarda la praticità di utilizzo di queste membrane, Lu et al. [43] e Armor [64] hanno effettuato studi sul loro costo e tempo di vita, che tuttora le rende industrialmente economicamente svantaggiose. Inoltre Criscuoli et al. [65] e Tosti et al [66] hanno riportato che una riduzione nelle dimensioni dello spessore del film di Pd, al di sotto dei 20 µm, può portare ad un'alternativa economicamente appetibile rispetto al tradizionale sistema di reazione industriale a due reattori (HT e LT WGS), a scapito però di una diminuzione della resistenza meccanica.

1.2.4 Water-Gas Shift reaction in membrana

L'utilizzo di reattori a membrane che al loro interno permettano, attraverso l'ausilio di particolari catalizzatori, la reazione di WGS, da un lato rende possibile l'abbassamento dei costi di impianto (poiché la sua implementazione rende non più indispensabile la tradizionale configurazione a due unità High e Low temperature WGS), dall'altra genera un efficace sistema compatto, attraverso cui è possibile ottenere idrogeno ad elevatissima purezza (superiore al 99.9%). In questo modo, moduli aggiuntivi come ad esempio la PSA o la Proxy non sono più richiesti al fine di ottenere un flusso in uscita depurato da CO, che possa direttamente essere utilizzato nelle celle a combustibile o per altre soluzioni energetiche a basso impatto ambientale.

Negli ultimi anni solo in pochissimi articoli scientifici è stata riportata l'interazione tra membrane e catalizzatori per WGS [67,68,69]. In questi studi sono stati utilizzati esclusivamente catalizzatori commerciali e solo alcuni di questi operavano ad alte temperature. Bi et al [70], hanno utilizzato un catalizzatore a base di Pt ($\text{Pt/Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$) ed una membrana a base di Palladio. Dalle prove effettuate fu rilevato un rapido calo nelle performance di separazione della membrana, attribuibili alla lenta diffusione di idrogeno attraverso il letto catalitico e giungendo alla conclusione che la resistenza al trasporto di materia esterno gioca globalmente, un ruolo importantissimo sulla permeanza di idrogeno.

Gli autori concludono, che allo scopo di ottenere una efficace produzione/separazione di H₂ è possibile modificare principalmente due parametri: aumentare la temperatura operativa e are inmodo di aumentare la pressione parziale di H₂ sul retentato della membrana di Pd.

Lo studio dell'effetto della temperatura in un intervallo compreso tra 200 e 300 °C è stato effettuato da Mendes et al [71]. In particolare è stato osservato un aumento nella conversione del CO (al di sopra dell'equilibrio termodinamico) a temperature maggiori di 250 °C grazie alla rimozione facilitata dell'idrogeno dalla zona di reazione.

Cornaglia et al. [72], [73] ha invece studiato la reazione a 400 °C, i fattori che hanno portato alla scelta di questa specifica temperatura sono stati due:

- sotto i 400 °C aumenta l'adsorbimento di CO sul film di Pd con conseguente riduzione nella permeabilità di idrogeno;
- sopra i 400 °C la permeanza all'idrogeno riduce la durezza del film con aumento delle crepe e difetti nel film.

Al fine di aumentare le prestazioni dei reattori a membrane sono stati effettuati numerosi studi [70][74][75][76] considerando condizioni operative differenti, analizzando parametri molto importanti quali:

- **Pressione:** quando si utilizza una membrana selettiva all'idrogeno un aumento di pressione totale sul sistema assume una connotazione positiva in quanto si va così ad aumentare la pressione parziale dell'H₂ nel retentato, facilitandone in questo modo la rimozione tramite la membrana.

Così facendo si favorisce la conversione del CO, poiché, rimuovendo idrogeno dalla zona di reazione, per il principio del trasferimento di massa, si favorisce la reazione di WGS, portando ad una ulteriore produzione di idrogeno.

Considerando che:

$$J_{H_2} = \frac{Pe}{\delta} [(p_{H_2 \text{ ret}})^n - (p_{H_2 \text{ perm}})^n] \quad \text{Equazione 17}$$

$$Pe = P_e^0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{Equazione 18}$$

dove Pe è la permeabilità all'idrogeno, n (0.5<n<1) è il fattore di dipendenza del flusso di H₂ in funzione della pressione parziale di H₂, E_a è l'energia di attivazione apparente dell'H₂, δ è lo spessore del film di palladio, J_{H₂} è il flusso di idrogeno, R la costante ideale dei gas perfetti, p_{H₂} perm e ret sono le pressioni parziali di idrogeno nel lato permeato e

retentato della membrana e P_e^0 è il fattore pre esponenziale. Dall'equazione 17 è possibile notare come un aumento nella differenza tra pressione parziale sull'idrogeno tra retentato e permeato aumenti il flusso di idrogeno che attraversa la membrana.

- **GHSV**: (gas hourly space velocity in h^{-1}) ovvero l'inverso del tempo di contatto τ , o tempo di permanenza della miscela di reazione sulla superficie del catalizzatore. Studi effettuati da Bi et al e Augustine et al. [70, 74] hanno dimostrato come a temperature di $400^\circ C$ e basse GHSV ($\leq 5000 h^{-1}$) la conversione di CO sia limitata dalla differenza di pressione parziale dell'idrogeno lungo la membrana, mentre per GHSV $\geq 5000 h^{-1}$ la conversione di CO sia influenzata dalla velocità di reazione di WGS e dalla permeanza di idrogeno attraverso il film di Pd. Inoltre, sia la permeanza di idrogeno, sia la velocità di reazione sono favorite ad alte temperature ($400^\circ C$)

- **Rapporto Steam to Carbon (S/C)**: ovvero il rapporto tra vapore e le fonti di carbonio presenti in reazione di SR. In numerosi articoli è stato studiato l'effetto che un rapporto S/C di 1-1.35 può avere sulla conversione di CO e separazione di idrogeno a $400^\circ C$. Augustine et al. [77] confermano che un rapporto S/C elevato porta ad un aumento nella conversione del CO e che il recupero di idrogeno aumenta fino a rapporto di S/C pari a 1.5. Aumentare il rapporto ulteriormente invece porta ad una minore conversione e recupero. Per valori di S/C pari o inferiori a 1 la permeanza di idrogeno tende a diminuire per via della formazione di C sul film di Pd.

Anche per valori di S/C di 3 e 4 è riportata formazione di C a $400^\circ C$ da Liguori et al. [76] fenomeno attribuito alla reazione di Boudouard.

Cornaglia et al. [72] hanno riportato che condizioni di S/C pari a 2 e 3, assieme all'utilizzo di un catalizzatore a base di Pt, contribuiscono ad inibire la formazione di C. Un pregio dei metalli nobili infatti, è la capacità che essi hanno di adsorbire meno fortemente i reagenti sulla propria superficie rispetto ad altri metalli, rendendo così più facile il distacco del prodotto dalla zona di reazione. Dunque, tempi di contatto inferiori sfavoriscono l'innescarsi di reazioni secondarie che possono portare alla formazione di carbone.

Dagli studi esaminati è possibile quindi effettuare le seguenti considerazioni:

- Un rapporto S/C=1.5-2 contribuisce sia a limitare la formazione di C sia a favorire la produzione e separazione di idrogeno all'interno della membrana con reazione di WGS;

- Al contrario rapporti di S/C inferiori a 1 portano alla formazione di C, mentre S/C di molto superiori a 2 portano ad una riduzione della pressione parziale sull'idrogeno nel

retentato della membrana, con conseguente diminuzione della permeanza e separazione di quest'ultimo.

- **Sweep Gas**: un gas inerte passante per il lato permeato viene utilizzato al fine di rimuovere l' H_2 dal lato permeato una volta che questo venga separato dalla membrana. In questo modo la $p_{H_2\text{permeato}}$ risulta essere sempre inferiore a quella nel retentato, facilitando così la fuoriuscita dell'idrogeno dall'interno all'esterno della membrana. Così facendo, si fa in modo che la differenza di pressione parziale sull'idrogeno ai due lati della membrana sia sempre diversa da 0 e quindi che la separazione di H_2 possa avvenire efficacemente lungo tutta la membrana.

Un esempio di efficacia dell'uso di sweep gas, viene presentata da Tosti et al. [78]. Nel loro articolo è mostrato che la conversione di CO in seguito all'incremento del flusso di sweep gas (da $250\text{cm}^3/\text{min}$ a $470\text{cm}^3/\text{min}$) passa da un valore di circa 84% fino al 100% a 400 C di temperatura.

1.3 Scopo dell'elaborato

Lo studio presentato in questo lavoro di tesi si suddivide in due principali aree di interesse. Il primo obiettivo è quello di confrontare l'attività catalitica di diverse tipologie di catalizzatori per la reazione di Water-Gas Shift, testandoli in condizioni operative, che si discostano da quelle classiche, utilizzate nei tradizionali impianti su scala industriale. Tutto ciò al fine di poterne trarre vantaggi di tipo economico (riduzione dell'acqua utilizzata e della temperatura di reazione). Le membrane testate in questa tesi, essendo composte da supporti ceramici ricoperti di un sottile film di palladio, sono in grado di rendere l'intero processo della produzione di idrogeno più economico ed energeticamente sostenibile e di portare al ridimensionamento globale dell'impianto tradizionale. Così si rende possibile una maggiore delocalizzazione geografica e sinergia di questi ultimi, con i principali impianti per la produzione di energie attuali (centrali elettriche e termiche).

Il secondo obiettivo, consiste nella implementazione di un apparato per la separazione di idrogeno al cui interno avvenga, tramite un particolare catalizzatore, la reazione di WGS. Il tutto in un sistema integrato alla reazione di Oxy-reforming. L'utilizzo di membrane per la separazione di idrogeno è in grado di ridurre le dimensioni degli impianti industriali per WGS, poiché esse rendono superfluo l'utilizzo di moduli per la PROXY e PSA, costosi e di elevate dimensioni.

Lo schema di prove seguito durante il periodo di tesi è stato il seguente:

1. Inizialmente, sono stati effettuati diversi test in configurazione di oxy-reforming con l'aggiunta di una membrana selettiva alla separazione di H₂, (senza l'ausilio di catalizzatore per WGS) a valle dell'impianto. E' importante fare presente al lettore, che tutte le miscele di oxy-reforming riportate in questi studi, sono state calcolate al fine di ottenere percentuali di H₂, CO, CO₂ e CH₄ nel flusso in uscita che si avvicinassero il più possibile a quelle utilizzate nell'industria moderna. Prove catalitiche effettuate in queste condizioni non sono riportate in nessun articolo di letteratura, siamo dunque i primi a percorrere questa strada. L'obiettivo è quello di ottenere dati il più possibile riproducibili a livello industriale e quindi di facilitare un eventuale applicazione dei nostri studi.

Questa fase dello studio è servita ad identificare le migliori condizioni di pressione flusso e rapporto S/C, da utilizzare per massimizzare la produzione e separazione di H₂. Una volta testata la capacità di separazione delle membrane, si è poi passati alla seconda fase dello studio.

2. . In questa fase, sono stati testati i catalizzatori di WGS senza l'ausilio di membrane per la separazione di H₂. Durante questo step sono state provate diverse condizioni sperimentali al fine di ottimizzare le due reazioni in serie (oxy-reforming e WGS sequenziale). Questo al fine di un successivo inserimento del catalizzatore di WGS in membrana.
3. Nella terza fase di questo lavoro sono quindi state testate differenti MB al Pd con all'interno due diverse formulazioni di catalizzatori per WGS. Con l'obiettivo di verificare l'efficacia della contemporanea produzione e separazione di H₂ grazie al nuovo sistema.
4. L'ultima fase di questo lavoro di tesi si è concentrata sullo studio delle condizioni ottimali al fine di aumentare la produzione e separazione di H₂ grazie all'ausilio del sistema integrato Oxy-Reforming-MR (contenente il cat. Di WGS).

2 SESSIONE SPERIMENTALE

2.1 Metodi di preparazione e sintesi di catalizzatori

In questa parte dell'elaborato vengono mostrati tutti i metodi seguiti per la produzione dei catalizzatori utilizzati durante le prove catalitiche.

2.1.1 Sintesi di catalizzatore per Oxy-Reforming

2.1.1.1 Preparazione del supporto in ceria-zirconia (CZO)

La sintesi del supporto è stata compiuta a temperatura ambiente, seguendo lo schema di preparazione per una micro-emulsione olio-acqua (Figura 2. 1).

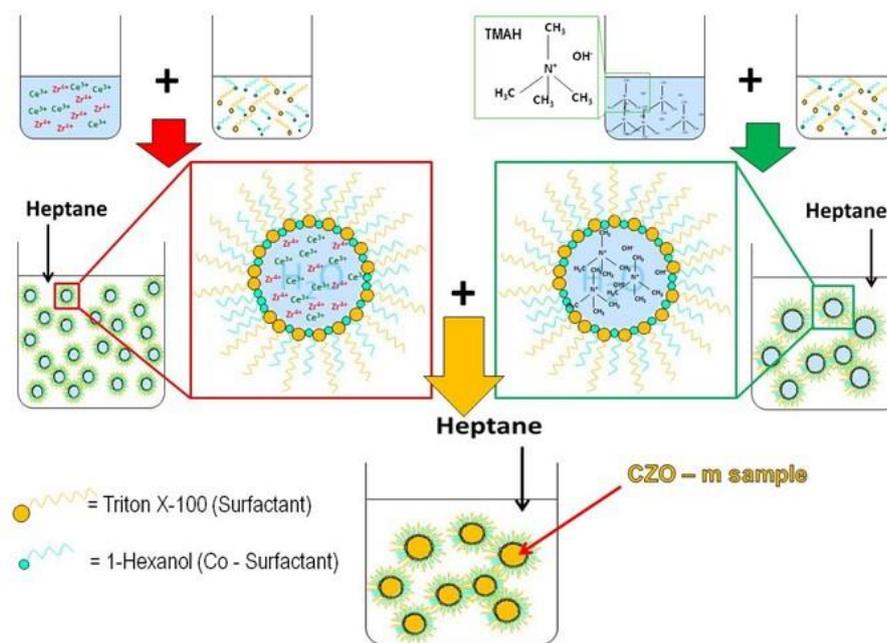


Figura 2. 1 Rappresentazione schematica del metodo di “double-mixed-inverse microemulsion” per la produzione del supporto CZO.

E' stata preparata una soluzione acquosa contenente la stessa concentrazione (0.25 M) dei precursori dei metalli (ZrO(NO₃)₂*H₂O 99.00%, Sigma-Aldrich, Ce(NO₃)₃*6H₂O 99.99%, Sigma-Aldrich). La micro-emulsione inversa viene preparata miscelando l'8% in peso di questa soluzione acquosa con il 58% in peso di n-eptano (solvente al 99% di purezza Sigma-Aldrich), il 15% in peso di 1-esanolo (co-surfattante al 99.00% di purezza,

Sigma-Aldrich), e al 19% in peso di un surfattante non ionico, Triton X-100¹ (TX-100 al 99.00 di purezza, Sigma-Aldrich).

L'emulsione cationica è miscelata, sotto agitazione, con un'altra emulsione avente caratteristiche simili, ad eccezione del fatto che la soluzione acquosa contiene questa volta tetrametilammonio-idrossido pentaidrato 1.5M (TMAH = (CH₃)₄NOH*5H₂O al 97.00% di purezza, Sigma-Aldrich). Questo approccio viene chiamato "double-mixed microemulsion". Subito dopo il miscelamento delle due soluzioni, si assiste all'intorbidimento della soluzione che assume colorito marrone (questo prova che il supporto sta precipitando all'interno delle micelle). Il fluido derivante viene successivamente mantenuto sotto agitazione per le successive 24 ore e la sospensione viene poi filtrata. Il solido ottenuto viene lavato con metanolo, essiccato a 110°C per tutta la notte ed infine macinato per ottenerne la polvere che andrà calcinata e pellettizzata.

2.1.1.2 Procedura di calcinazione

La polvere ottenuta viene sottoposta ad un trattamento termico allo scopo di ottenere una miscela di ossidi dei due metalli.

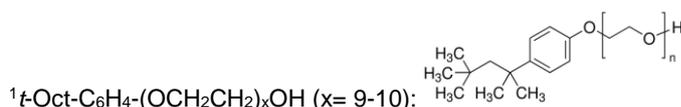
Il campione viene posto all'interno di un crogiuolo, inserito in una muffola programmabile nella quale viene portato ad alta temperatura (500, 700 o 900°C) seguendo una velocità di riscaldamento pari a 2°C/min. Una volta raggiunto il set point, il campione viene mantenuto a quella temperatura per 5 ore, al termine delle quali viene riportato a temperatura ambiente ed è possibile notare una riduzione sia nel peso che nel volume di della polvere.

La calcinazione è uno stadio importante poiché stabilizza il supporto sul quale poi verrà posto il metallo attivo, ossidandolo completamente. E' importante che la calcinazione venga effettuata ad una temperatura pari o maggiore rispetto alla temperatura di esercizio alla quale il catalizzatore viene sottoposto durante la reazione, per evitare che nel reticolo cristallino del supporto possano avvenire cambiamenti di fase durante le prove catalitiche.

2.1.1.3 Inserimento del metallo attivo attraverso Incipient Wetness Impregnation

Al fine di inserire il metallo attivo all'interno del supporto di CZO calcinato, si ricorre alla dissoluzione del suo sale nitrato in acqua distillata.

La procedura utilizzata è chiamata Incipient Wetness Impregnation (IWI). La IWI è un metodo in cui la quantità di soluzione usata per inserire il metallo attivo all'interno del



supporto corrisponde al volume dei pori del supporto stesso. Il volume di soluzione necessario a riempire i pori del supporto è chiamato “water-uptake” o “punto di fango” e varia da supporto a supporto ed è necessario conoscerlo anticipatamente al fine di preparare la soluzione impregnante in maniera corretta (ed evitare un’eccessiva diluizione del metallo attivo) [79][80]. Il water-uptake si misura sgocciolando lentamente l’acqua distillata (o un altro solvente utilizzato per l’impregnazione) su di un quantitativo pesato di supporto, assicurandosi che tra soluzione e supporto ci sia contatto omogeneo, mescolando la polvere. Nel momento in cui le gocce di acqua iniziano a formare agglomerati, i pori sono stati riempiti con il corretto volume di soluzione da utilizzare per l’impregnazione.

Di seguito viene elencata la procedura per la produzione del catalizzatore a base di $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ottenuto tramite microemulsione e calcinato a 750°C (CZO-m750), quindi impregnato con Rh all’1% p/p (Rh1IWI) che da ora in poi verrà indicato tramite l’acronimo: Rh1IWI_CZO-m750 [81]:

1. si pesa il supporto;
2. si prepara il volume di soluzione (determinato tramite “punto di fango”) con il giusto contenuto di sale contenente il precursore del metallo attivo da impregnare;
3. si sgocciola lentamente la soluzione mescolando la polvere al fine di impregnare omogeneamente i pori del supporto;
4. si essicca il solido ottenuto in stufa alla temperatura di 110°C per tutta la notte;
5. infine si calcina il solido essiccato per 5 h a 500°C con una rampa di $2^\circ\text{C}/\text{min}$, al fine di stabilizzare il metallo sul supporto.

2.1.1.4 Pellettizzazione

La polvere calcinata viene pellettizzata in un intervallo di granulometria corrispondente a 30-40 mesh. La procedura di pellettizzazione comporta l’ottenimento di una pasticca, utilizzando una pressa nella quale viene inserito il “pellettizzatore” (Figura 2.2a) composto da quattro parti principali: la base, il corpo cilindrico cavo, due pastiglie cilindriche e un pistone cilindrico. La polvere viene inserita tra le due pastiglie cilindriche ed immessa all’interno del corpo cilindrico cavo, il tutto viene posizionato sulla base. Il pistone viene inserito dall’alto ed il tutto viene posto in una pressa ad olio la quale fornisce una pressione di circa 10 tonnellate/cm². La polvere viene mantenuta sotto pressione in questa configurazione per circa 30 minuti, al termine dei quali si rimuove il “pellettizzatore” dalla pressa e si estrae la pasticca di polvere pressata. Tale pasticca viene triturrata e le polveri

vagliate tramite l'utilizzo di due setacci (Figura 2.2b) in modo da ottenere una granulometria nell'ordine dei 30-40 mesh. La procedura di pellettizzazione viene ripetuta fino all'ottenimento di 0.5 cm³ di polvere a granulometria desiderata, la quale verrà successivamente caricata nel reattore.



Figura 2.2 a) pellettizzatore, b) stacci per la pellettizzazione dei catalizzatori

2.1.2 Sintesi di catalizzatore per Water-Gas Shift

Il catalizzatore utilizzato nella reazione di Water-gas shift consiste in un ossido misto a base di Zn/Al/Cu (ZAC) ottenuto da precursore di tipo idrotalcitico. Le idrotalciti (HT), note anche come argille anioniche o idrossidi lamellari doppi (Layered Double Hydroxide - LDH), sono solidi lamellari con cariche positive negli strati brucitici [Mg(OH)₂], bilanciate da anioni scambiabili presenti negli spazi interstiziali [82]. La loro formula generale è:



Le proprietà tipiche delle HT sono l'omogenea distribuzione dei cationi nella struttura e la capacità di scambiare gli anioni; inoltre esse hanno un costo di preparazione contenuto sia in laboratorio che industrialmente. In seguito alla calcinazione, mostrano proprietà molto interessanti [82, 83, 84, 85] come:

- 1) elevata area superficiale;
- 2) proprietà basiche di Lewis (capacità di donare elettroni);
- 3) formazione di ossidi misti con cristalliti di piccole dimensioni, stabili ai trattamenti termici e che, in seguito a riduzione, danno luogo a cristalliti metallici piccoli e stabili termicamente;

- 4) “memoria di forma”, cioè la possibilità di ricostruire la struttura originaria, in condizioni blande, mettendo a contatto l’ossido ottenuto dopo calcinazione con una soluzione acquosa contenente gli anioni di partenza.

Come accennato sopra, le HT hanno una struttura riconducibile a quella della brucite $[Mg(OH)_2]$, dove lo ione Mg^{2+} ha una coordinazione ottaedrica con gli spigoli che si uniscono a formare strati infiniti. Questi strati sono impilati uno sull’altro e tenuti insieme da legami tipo ponti ad idrogeno. In Figura 2.3 è rappresentata la struttura cristallina di una tipica fase idrotalcite.

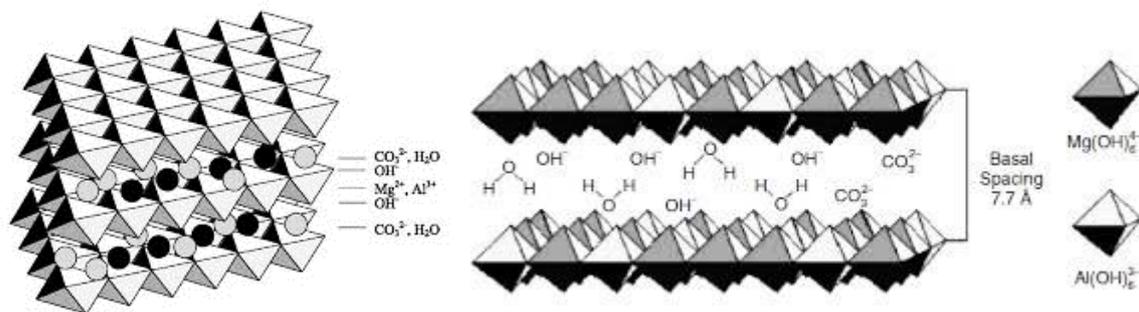


Figura 2.3 struttura cristallina delle fasi tipo idrotalcite [86]

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

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

Tabella 3 Raggio ionico di alcuni cationi.

Le fasi HT contenenti carbonati o silicati come anioni interstiziali possono essere usate come precursori di catalizzatori costituiti da ossidi metallici, la cui fase attiva si ottiene per riduzione del prodotto calcinato. È stato riportato in letteratura l'utilizzo di questo tipo di catalizzatori nella produzione di gas di sintesi, con Ni, Ru, Rh o Ni/Rh come fase attiva [87, 88, 89].

2.1.2.1 Preparazione di Idrotalcite

Durante le prove catalitiche sono stati utilizzati tre diversi tipi di catalizzatori, uno per oxy-reforming (Rodio impregnato su supporto in CZO), uno a fase idrotalcitica per WGS (ZAC), mentre per quanto riguarda il terzo, utilizzato in WGS, esso è stato preparato impregnando CZO con Platino al 2% p/p (Pt2IWI_CZO-m750) seguendo la procedura utilizzata per la preparazione del catalizzatore di oxy-reforming.

Per quanto riguarda lo ZAC i precursori idrotalcitici Cu/Zn/Al sono stati preparati per co-precipitazione seguendo la procedura illustrata in Figura 2. 4 [90]: Si prepara una soluzione 2 M dei nitrati di Cu, Zn, Al, in acqua deionizzata, secondo la composizione desiderata. Si prepara una soluzione 1 M di NaHCO_3 in acqua deionizzata. Si aggiunge la soluzione contenente i nitrati, goccia a goccia, alla soluzione dei carbonati, sotto agitazione a 60 °C, mantenendo il pH costante ($9,0 \pm 0,1$) con una soluzione di NaOH (3 M). Al termine dell'aggiunta della soluzione dei cationi, si mantiene il precipitato sotto agitazione a 60 °C e pH 9 per 45 min; il precipitato viene quindi filtrato sotto vuoto su Buchner, lavato con abbondante acqua a 60 °C (500 mL/gHT) ed essiccato in stufa per 12 h a 70 °C. Il solido così ottenuto viene calcinato a 550 °C (velocità di riscaldamento: 10 °C/min) in muffola per 6 h. La polvere viene infine macinata e setacciata alla frazione 30-40 mesh. I campioni dopati con l'1% in peso di K sono stati preparati con il metodo dell'impregnazione a umido (Incipient Wetness Impregnation), essiccati in stufa a 120 °C per 2 h ed infine calcinati in una muffola a 550 °C (10 °C/min) per 2 h.

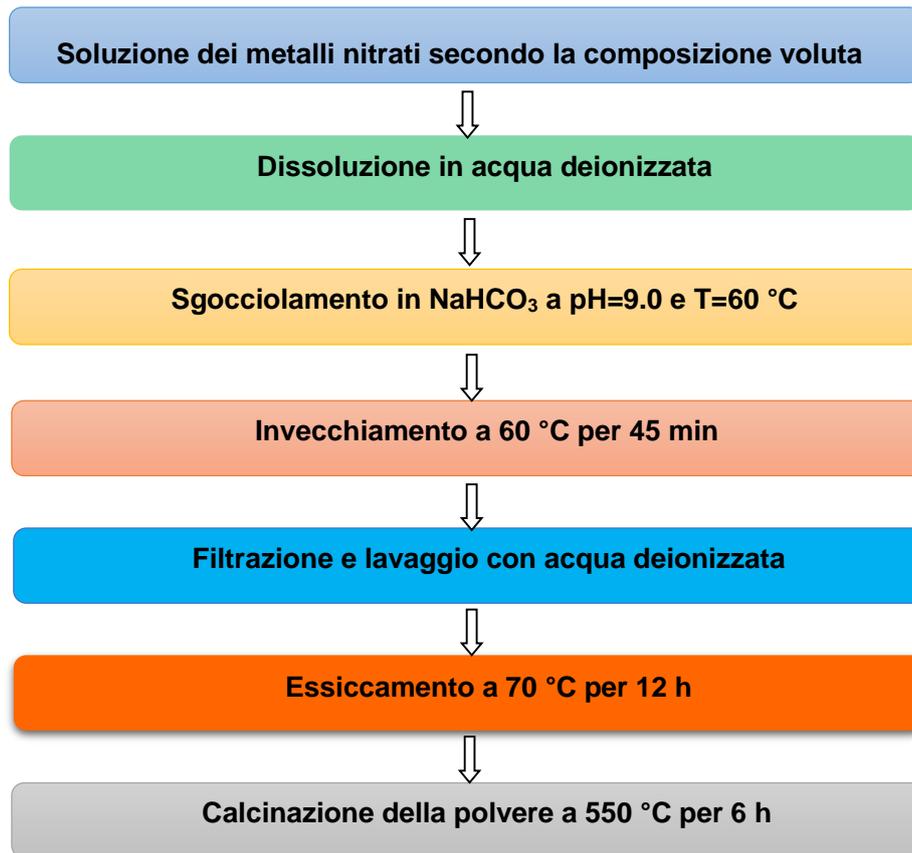


Figura 2. 4 schema della procedura di preparazione dei precursori idrotalcitici

2.2 Membrane selettive per la separazione di Idrogeno

Le membrane utilizzate sono state create presso l'Università degli studi di Messina.

La preparazione delle membrane è stata portata avanti utilizzando la tecnica denominata Electroless Plating Deposition (EPD). Questa si basa sulla riduzione autocatalitica controllata di un sale metallico, il quale viene depositato (attraverso l'utilizzo di un agente riducente) sulla superficie di un apposito supporto ceramico che funge da substrato. Questa tecnica permette la creazione di un film metallico denso e sottile sul un substrato ceramico (non conduttivo). Le prestazioni di selettività e permeabilità, così come la stabilità della membrana nel tempo, dipendono fortemente dalle caratteristiche del film e di conseguenza variano a seconda della tecnica di deposizione utilizzata.

Il film di Pd viene depositato all'interno di tubi di α -Al₂O₃, caratterizzati dalla presenza di uno strato macroporoso di spessore 1.5 mm, con diametro medio dei pori di circa 3 μ m e da uno strato interno microporoso dello spessore di 20 μ m e porosità media di 70 nm. Il diametro interno del supporto ceramico è di 0.7 cm mentre quello esterno è di 1 cm e la

sua lunghezza è di 13 cm. Le estremità (1.5 cm) del supporto ceramico vengono trattate al fine di renderle non porose (Figura 2. 5).

I supporti di $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ vengono testati tramite un "bubbling test", prima della deposizione di Pd, tutto ciò, al fine di verificarne l'omogeneità dello strato microporoso che li costituisce, prima dell'applicazione della fase attiva.

Il bubbling test consiste nel posizionare il supporto ceramico all'interno di un reattore in plexiglass, sigillato attraverso un Viton o-ring. Attraverso l'utilizzo di una pompa peristaltica si alimenta acqua o isopropanolo dal lato esterno del tubo ceramico e contemporaneamente si invia un flusso di Azoto (180 ml/min). Facendo variare la pressione interna al tubo ceramico da 1 a 4 atm è possibile osservare la formazione di bolle sulla superficie del supporto, queste bolle sono indice della presenza di difetti macroporosi. I difetti, se presenti, evidenziano una disomogeneità nel coating del supporto poroso, il quale si rende inadatto alla deposizione del film di metallo attivo e quindi viene scartato.



Figura 2. 5 supporto di $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ al cui interno viene depositato il film di Pd.

I supporti ritenuti adatti alla deposizione del film, sono lavati con isopropanolo puro all'interno di un bagno di ultrasuoni per 10 minuti, dopodiché vengono asciugati a 110 °C per un'ora e pesati. A questo punto il supporto ceramico è pronto per la deposizione del Pd attraverso la tecnica EPD.

Prima della deposizione vera e propria, la procedura di plating richiede l'attivazione della superficie del supporto. Di seguito è riportata la procedura in due stadi consecutivi attraverso la quale la tecnica EPD viene applicata:

1. l'attivazione consiste in una deposizione di nano-particelle di Pd sulla superficie del supporto ceramico. E' possibile portare avanti questo passaggio seguendo diverse metodologie ma in questo caso, il tutto viene condotto attraverso la riduzione di Pd/idrazina in un bagno di ultrasuoni;
2. la deposizione del film è portata avanti attraverso la riduzione di Pd in soluzione acquosa, in contatto diretto con la parete interna del supporto tubolare in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

2.2.1 Electroless plating deposition (EPD)

L'EPD è un processo elettrochimico che presenta reazioni redox con trasferimento di elettroni all'interfaccia esistente tra una superficie e la soluzione [91]. E' una reazione eterogenea durante la quale avviene la deposizione auto-catalitica del metallo (Pd) all'interfaccia solido-liquido. Il bagno di plating consiste in una soluzione caratterizzata da un complesso ammino-Pd stabilizzato tramite EDTA. Si utilizza idrazina come agente riducente al fine di stabilizzare il bagno di Pd-complesso a pH 11. La reazione si porta a compimento posizionando il supporto (ceramico) nel bagno di plating all'interno del quale avvengono le seguenti reazioni:

- Deposizione catodica del metallo, riduzione del complesso Pd-ammina:



- Reazione anodica, ossidazione dell'idrazina:



La reazione globale può venire scritta nella seguente maniera:



La reazione ha luogo sulla superficie del supporto attivato in prossimità dei nuclei di Pd. La reazione iniziale di N_2H_4 con OH^- forma N_2 e H_2O ed è accompagnata dal rilascio di elettroni. Gli elettroni vengono trasferiti al complesso di Pd riducendolo a Pd^0 e permettendone la deposizione superficiale sul supporto.

La velocità di deposizione aumenta in funzione del numero dei nuclei di Pd formati sulla superficie del supporto e in funzione di parametri quali temperatura, concentrazione del metallo attivo, presenza di agenti complessanti e natura dell'agente riducente. Se la procedura di plating è effettuata troppo velocemente, il film che ne deriverà sarà caratterizzato dalla presenza di grani grossi e disomogeneità superficiale, con conseguente elevata rugosità, mentre il fine dell'EPD è di ottenere un film liscio ed uniforme, che permetta una buona permeabilità dell'idrogeno, caratteristica fondamentale che definisce la qualità della membrana. Per queste ragioni l'aggiunta di N_2H_4 viene effettuata molto lentamente sgocciolando il reagente nel bagno di plating ad una velocità di $200 \mu\text{L/h}$ per un totale di 8 ore. Al termine dello sgocciolamento, la membrana viene lavata con acqua distillata ed asciugata a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ per 1h. Successivamente si procede con un test di tenuta con N_2 (180 mL/min) fino a far raggiungere una pressione interna alla membrana di 4 atm (così da poter escludere la presenza di difetti e fratture del supporto). Infine la membrana può venire utilizzata sia vuota per la sola separazione di H_2 sia riempita con uno specifico catalizzatore di WGS e montata in un reattore come quello in Figura 2.6, posto a valle del reattore di oxy-reforming.

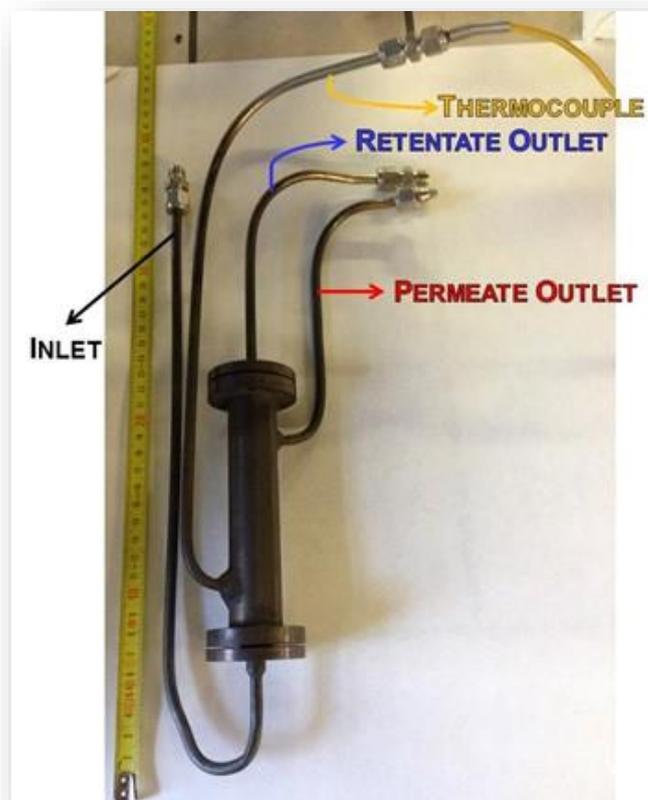


Figura 2.6 reattore a flange al cui interno viene inserita la membrana ceramica al Pd [24]

2.3 Descrizione dell'impianto di laboratorio

I test catalitici sono effettuati sull'impianto schematizzato in Figura 2. 7. E' possibile suddividere l'impianto in tre principali zone:

Sezione 1 – Zona di alimentazione dei reagenti: le bombole di CH₄ e O₂, H₂ e N₂ sono collegate a controllori di flusso I quali vengono regolati da una centralina elettronica. L'acqua deionizzata viene prelevata da un contenitore in plastica e inviata ad un vaporizzatore (dove si mescolerà ad O₂ puro) tramite una pompa HPLC. Il metano viene direttamente alimentato alla parte superiore del reattore, mentre il vapore surriscaldato mescolato ad O₂ viene alimentato attraverso la condotta che normalmente viene percorsa da N₂ al fine di evitare miscele esplosive. L' N₂ e H₂ di linea utilizzati solamente per la riduzione del catalizzatore non sono collegati a cotrollori di flusso, i loro flussi sono regolati attraverso l'utilizzo di due valvole a spillo settate a valore costante. (miscela 90-10 v/v N₂-H₂, 440ml/min).

Sezione 2 -Zona di reazione: caratterizzata da un reattore in INCOLOY 800HT con un diametro interno di 10mm ed uno esterno di 28mm che può funzionare fino a temperature di 1000°C e 20 bar di pressione. Il reattore è posizionato all'interno della zona isoterma di un forno regolato esternamente da una unità elettrica a temperature costante. Prima e dopo reazione, all'interno del reattore si fa passare N₂ di linea al fine di evitare fenomeni di ossidazione del letto catalitico derivanti dalla sua esposizione ad aria e alla temperatura di mantenimento del letto stesso (500°C). Sempre all'interno del reattore è posizionato un porta-termocoppia nel quale viene posizionata una termocoppia di tipo K al fine di misurare, durante la reazione, diverse temperature lung oil reattore. Alla fine di questa zona di reazione è posizionato il modulo a membrana mantenuto a 400°C attraverso l'utilizzo di fasce ceramiche riscaldanti controllate anch'esse da termocoppie collegate a due diversi controllori di T.

Sezione 3- Zona di trattamento e analisi: Il flusso uscente dal reattore è diviso in due parti attraverso l'utilizzo di una valvola a tre vie. Tramite questa valvola è possibile operare in due diverse condizioni:

1)La prima condizione prevede il solo oxy-reforming del CH₄, ottenibile inviando la miscela uscente dal reattore direttamente all'analisi MicroGC.

2) Attraverso la seconda opzione invece è possibile operare la produzione/separazione di H₂ girando la valvola a tre vie verso il modulo a membrana.

Nella prima condizione i gas uscenti dal reattore percorrono una linea scaldata tramite fascia ceramica, fino a raggiungere un controllore di pressione manuale (Back-pressure regulator) attraverso il quale è possibile settare la pressione su tutto l'impianto. Passato il controllore i gas di reazione hanno la possibilità, attraverso una valvola a tre vie, di poter essere mandati al vent oppure al sistema di condensazione che consiste in un apparato di vetro immerso in un bagno di ghiaccio. Dal Sistema di condensazione i gas sono inviati ad una ulteriore valvola a tre vie. Da essa possono essere inviati al vent oppure ad una ulteriore valvola a tre vie che permette la misurazione nel caso di bassi flussi di reazione attraverso flussimetro a bolle. Da questa valvola i gas possono a loro volta essere indirizzati ad un controllore di flussi (water-gas meter) e da lì al vent oppure, dopo essere passati attraverso un essiccatore a drierite, (Ca_2SO_4), all'analisi gas cromatografica attraverso un MicroGC, compost da due moduli contenenti due differenti colonne a fase stazionaria. Con il primo modulo si analizza la quantità di H_2 , con il secondo i restanti CO, CO_2 e CH_4 .

Nella seconda configurazione il flusso di gas in uscita dall'oxy-reforming viene inviato al modulo a membrana (al quale possono confluire flussi di N_2 e H_2 da bombola, regolati attraverso due controllori di flusso che fanno riferimento alla stessa centralina del CH_4 e O_2 e da due valvole di intercettazione). Il retentato del reattore a membrana è collegato ad una valvola a tre vie che permette l'invio dei gas al vent oppure alla linea regolata dal controllore di pressione. Il permeato della membrana, viene invece inviato ad una valvola a due vie dal quale può essere mandato al vent oppure ad un piccolo sistema di condensazione e poi all'analisi gas cromatografica.

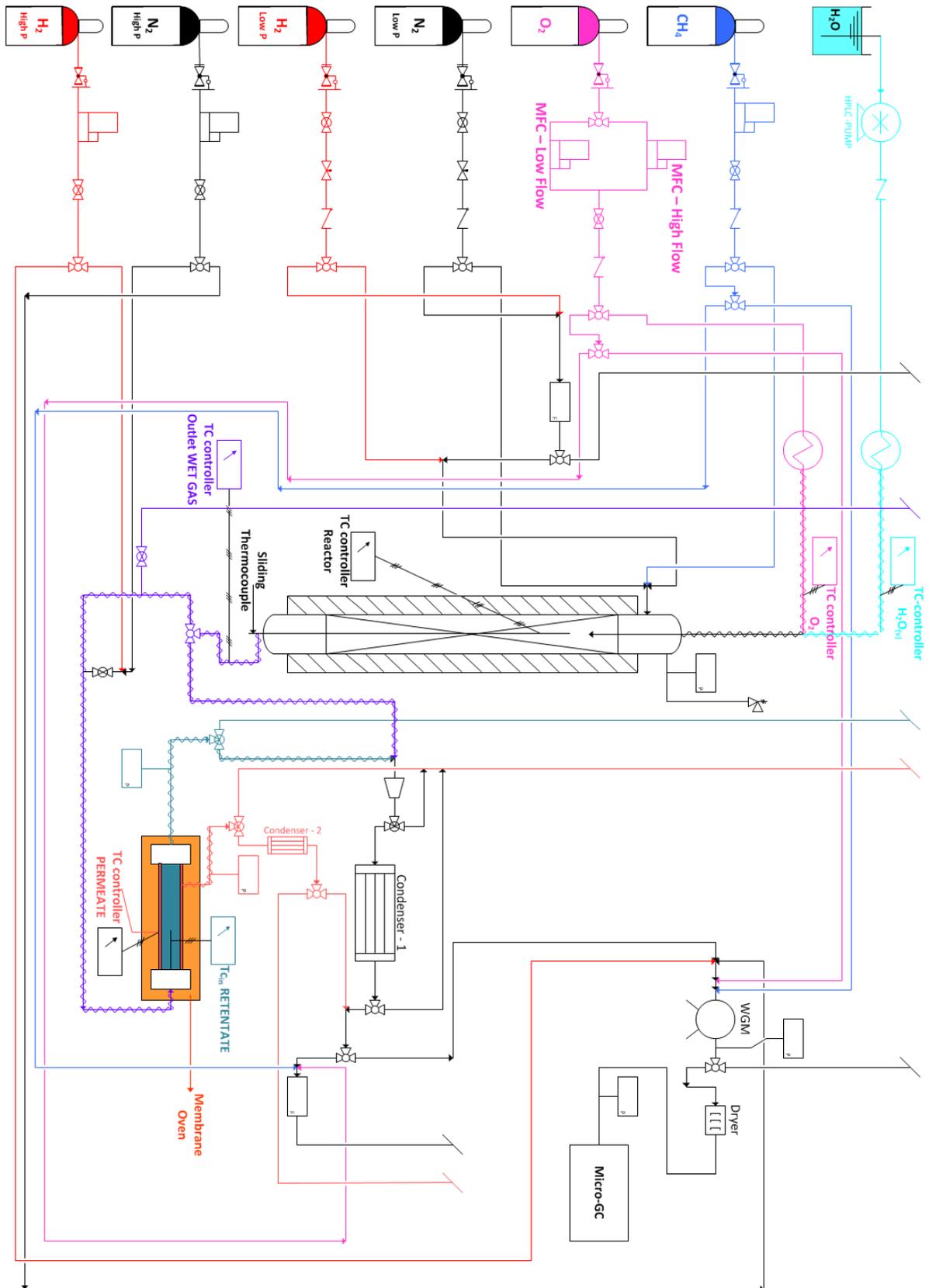


Figura 2. 7 Schema dell'impianto di laboratorio utilizzato per le prove catalitiche

2.4 Descrizione degli esperimenti

Sull'impianto di laboratorio possono venire effettuate due diverse reazioni in successione:

- reazione di Oxy-Reforming con o senza separazione tramite membrana vuota a valle;
- reazione di Oxy-reforming e successiva Water-gas Shift che può avvenire all'interno della membrana con contemporanea separazione di H₂.

I test di WGS sono stati effettuati sia utilizzando membrane per la separazione per H₂, sia senza di esse.

Le condizioni "standard" per le prove di Oxy-Reforming sono state decise in collaborazione con Tecnimont KT. In base a considerazioni effettuate in studi precedente [24] si è cercato di simulare una miscela di alimentazione dalle proprietà simili a quelle di un impianto pilota o industriale, caratterizzata da un rapporto O₂/C pari a 0.21 e Steam to Carbon (S/C) pari a 0.71. Il valore di O₂/C uguale a 0.21 deriva dal calcolo di tale rapporto considerando solamente l'ossigeno libero nel flusso in ingresso al reattore. Se invece si tiene in considerazione l'ammontare totale di ossigeno (derivante anche in parte dal vapore d'acqua alimentato al reforming), il valore O₂/C aumenta a 0.57, tipico di una classica reazione di CPO.

Per tutti i catalizzatori testati è stata utilizzata la medesima metodica di attivazione e gli stessi test di controllo per evidenziare la eventuale disattivazione catalitica. Prima di iniziare un qualsiasi test catalitico, si procede alla attivazione dei catalizzatori (Oxy-reforming e WGS) utilizzati in impianto, riducendo la fase attiva ossidata derivante dallo step di calcinazione. La riduzione dei catalizzatori avviene mediante l'utilizzo di una miscela di H₂ in N₂ (10/90 %v/v), alla temperatura di 750 °C per l'impianto di Reforming e di 400 °C per quello di WGS. Dopo aver quindi posizionato i catalizzatori all'interno dell'impianto si eseguono i seguenti passaggi al fine della loro corretta riduzione.

2.5 Tecniche di caratterizzazione dei campioni

2.5.1 Diffrazione a raggi X (XRD)

Al fine di caratterizzare le polveri ottenute in termini struttura cristallina, viene utilizzata la tecnica XRD tramite l'utilizzo di un diffrattometro Philips PW1050/81 equipaggiato con monocromatore a grafite e controllato da una unità PW1710 (Cu K α , $\lambda = 0.15418$ nm). Viene investigato un intervallo di 2θ da 20° a 80° alla velocità di scansione pari a $40^\circ/\text{h}$. È necessaria solo una piccola quantità di polvere derivante dal campione ai fini dell'analisi (0,5 – 1 g). Il principio di funzionamento dello strumento è mostrato schematicamente in figura 2.6.

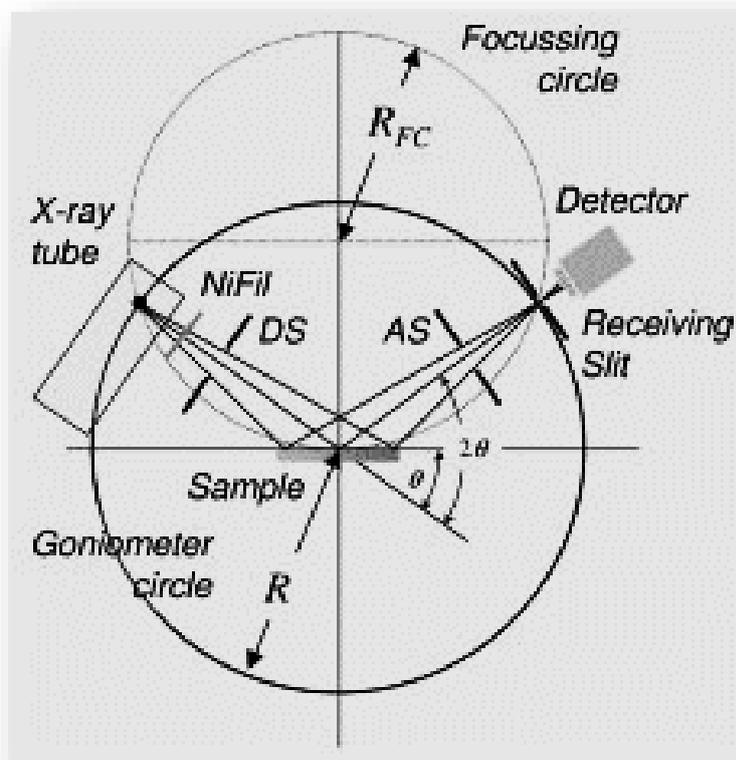


Fig. 2.1 Schema del principio di funzionamento di uno strumento per XRD [24].

L'analisi viene effettuata ricorrendo alla legge di Bragg:

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

Equazione 2.23

Al fine di calcolare i valori d e compararli con quelli riportati in letteratura [92].

2.5.2 Riduzione ed Ossidazione a temperatura programmata (TPR/TPO)

Le proprietà redox dei catalizzatori usati in questo lavoro di tesi sono analizzate utilizzando uno strumento ThermoQuest TPD/R/O 1100. Le analisi si eseguono caricando circa 0.1 g di campione e seguendo i seguenti step per ogni campione fresco calcinato:

Pretrattamento in flusso di N₂ (20 mL/min)

- 1) incremento della temperatura da 50 a 150°C a 10°C/min;
- 2) mantenimento a 150°C per 30 minuti;
- 3) raffreddamento fino a 60°

Riduzione utilizzando una miscela al 5% v/v H₂/N₂ (20 mL/min)

- 4) aumento della temperatura da 60 °C a 950 °C con un incremento di temperatura di 10 °C/min per Rh1IWI_CZO-m750 e da 60 a 500 °C per Pt2IWI_CZO-m750
- 5) Mantenimento a 950 °C for 30 minuti per Rh1IWI_CZO-m750 e 500 °C per Pt2IWI_CZO-m750
- 6) Raffreddamento fino 60 °C;

Ossidazione in miscela 5% v/v O₂/He (20 mL/min)

- 7) Incremento della temperatura da 60 °C a 950 °C per Rh1IWI_CZO-m750 e da 60 a 500 °C per Pt2IWI_CZO-m750 con con aumento della temperatura 10 °C/min;
- 8) Mantenimento a 950 °C per 30 minutes per Rh1IWI_CZO-m750 e a 500 °C per Pt2IWI_CZO-m750;
- 9) Raffreddamento fino a 60 °C.

Per concludere l'analisi si fa un ulteriore ciclo di riduzione. L'intero ciclo di riduzione/ossidazione/riduzione viene sempre effettuato sul campione calcinato prima della riduzione e dell'utilizzo sull'impianto. I campioni esausti dopo i test catalitici sono analizzati al contrario utilizzando un ciclo di ossidazione/riduzione/ossidazione poiché in questo caso il catalizzatore è ancora nella sua forma ridotta. Come mostrato in figura 2.7 la miscela di gas è alimentata al reattore in cui è posizionato il campione, i gas uscenti passano prima in una trappola che elimina le tracce di H₂O sviluppate durante Il ciclo di riduzione e successivamente giungono ad un rilevatore di conducibilità termica (TCD). Attraverso la rielaborazione dei dati è possibile creare un profilo di riduzione e ossidazione in funzione della temperatura e così facendo, riconoscere le specie che si riducono e si ossidano all'interno del catalizzatore, (e la loro interazione con il supporto).

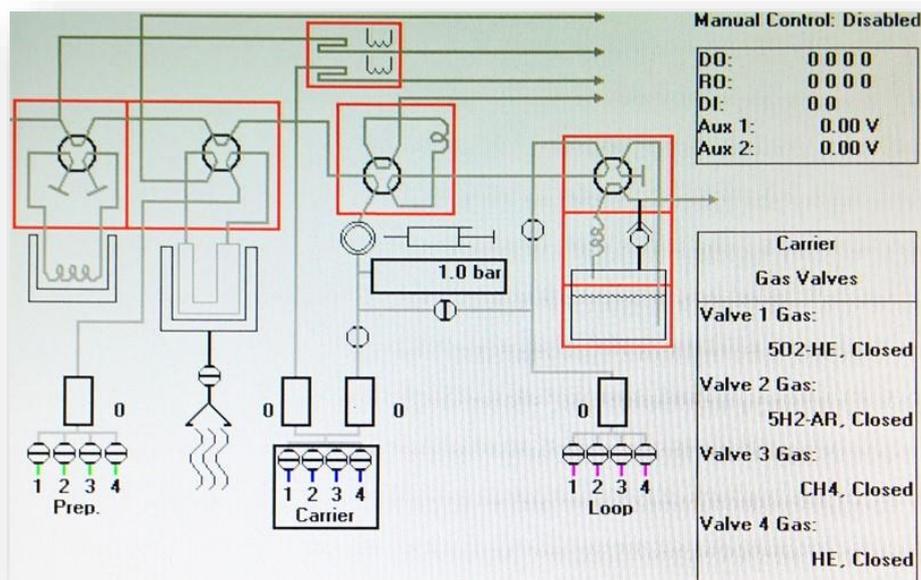


Fig. 2.2 Schermata di controllo funzionamento strumento TPDR0

2.5.3 Spettroscopia Raman

Lo strumento utilizzato per queste analisi è un micro spettrometro Renishaw Raman Rm1000 interfacciato ad un microscopio Leica DMLM. Le sorgenti luminose sono un laser ad Ar^+ ($\lambda = 514.5 \text{ nm}$; $P_{\text{uscita}} = 25 \text{ mW}$) e un diodo laser ($\lambda = 780.0 \text{ nm}$; $P_{\text{out}} = 30 \text{ mW}$). Al fine di eliminare la radiazione Rayleigh il sistema è equipaggiato con un filtro per la radiazione del laser ad Ar^+ e di uno per quella emessa dal diodo. Il monocromatore ha una luce di 1200 linee/mm. Il detector è un dispositivo ad accoppiamento di carica (CCD) a raffreddamento termoelettrico (203 K).

La spettroscopia Raman si basa sullo scattering anelastico della luce monocromatica che deriva solitamente da una luce laser. Scattering anelastico significa che la frequenza dei fotoni nella luce monocromatica cambia nel momento in cui vi è interazione con il campione. I fotoni della sorgente sono assorbiti dal campione e successivamente riemessi. La frequenza dei fotoni riemessi è spostata a frequenze più alte o basse rispetto alla frequenza monocromatica originale. Questo effetto è chiamato per l'appunto effetto Raman. Lo spostamento di frequenza ci dà informazioni sulle transizioni vibrazionali, rotazionali ed altre a basse frequenze che avvengono nelle molecole irradiate.

Attraverso questa analisi è possibile identificare le sostanze presenti nel campione, riconoscerne non solo la composizione chimica ma anche la struttura cristallina e molecolare. Infatti lo spettro vibrazionale rispecchia, nel numero, forma e posizione delle

sue bande caratteristiche, la chimica e la struttura dei gruppi molecolari che costituiscono il campione. La spettroscopia Raman è molto sensibile ai difetti presenti nella struttura e rende possibile, ad esempio, l'identificazione di particolari fasi distorte le quali altrimenti non sarebbero identificabili tramite analisi XRD dello stesso campione.

Il principio di funzionamento semplificato di uno spettroscopio Raman è schematizzato in figura 2.8.

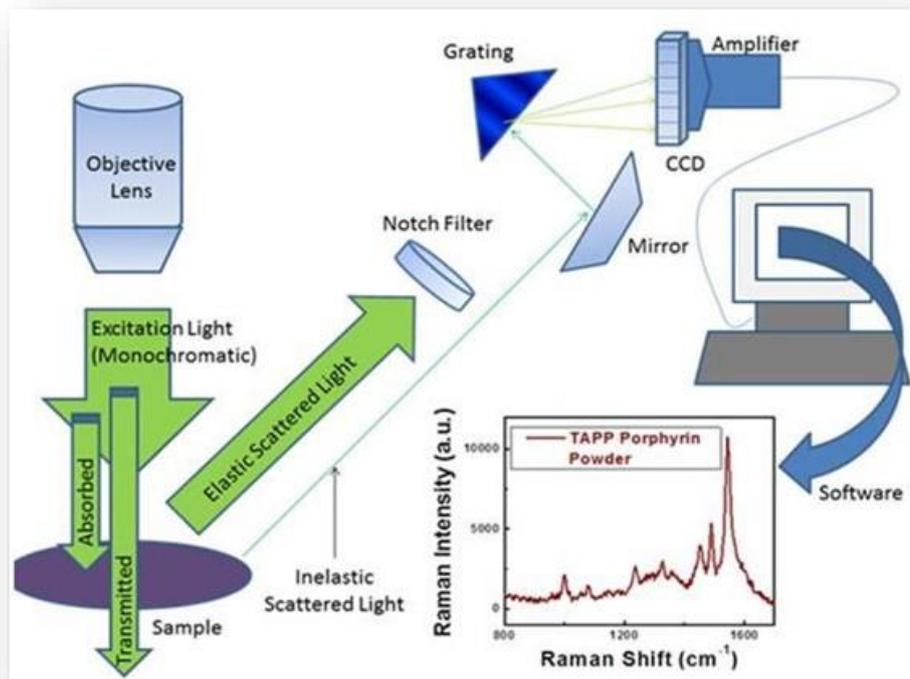


Figura 2. 8 Illustrazione schematica del principio di spettroscopia Raman [24]

2.5.4 Microscopia a scansione elettronica (SEM)

L'analisi di Microscopia a scansione elettronica utilizza un microscopio a scansione elettronica (SEM) ad alta risoluzione equipaggiato con un apparecchio ad emissione di campo FEGSEM (JEOL-6700F) integrato ad un detector a diodi EDS (PGT Spirit, Si(Li) diode detector). Lo strumento è stato utilizzato per osservare la microstruttura cristallina dei catalizzatori di Oxy-Reforming e WGS oltre che per l'analisi superficiale del film di palladio di cui sono composte le MB utilizzate in questo studio. I campioni sono stati preparati facendo aderire su di un supporto i catalizzatori o il film di Pd rimosso dalle MB.

3 DISCUSSIONE DEI DATI

3.1 Introduzione dallo studio precedente

Il processo di oxy-reforming è caratterizzato dalla contemporanea presenza di SR e CPO. H_2O e O_2 sono presenti in quantità sub-stechiometrica nei confronti del CH_4 . In particolare il rapporto O_2/C è 0.21 mentre il rapporto S/C ratio è 0.7 e la temperatura operativa è di $750^\circ C$. Per quanto riguarda i rapporti atomici abbiamo $O/C = 1.1$, appena sopra il quantitativo stechiometrico per la formazione di CO, e $H/C = 5.4$, intermedio tra quello della CPO e quello dello SR. Questo particolare tipo di condizioni ha due principali conseguenze:

1. il limite termodinamico per la formazione di carbone è vicino alle condizioni utilizzate per questo processo. Questo limite è stato calcolato attraverso il programma CEA-NASA [93] A pressione atmosferica, la formazione di carbone avviene a $710^\circ C$, mentre a pressioni più elevate, la sua presenza diviene sempre meno rilevante in corrispondenza del fatto che all'aumentare di P corrisponde un calo nella conversione di CH_4 ed una conseguente minor formazione di C (tra 600 e $700^\circ C$);
2. la seconda conseguenza riguarda la presenza di ossigeno puro, il quale reagisce rapidamente tramite reazioni di ossidazione entro il primo millimetro del letto catalitico, aumentandone la temperatura localmente. La presenza di acqua compensa questo effetto dando luogo assieme al metano non convertito, alla reazione di reforming, fortemente endotermica. Ad ogni modo, ad 1 bar di pressione è possibile osservare solo un modesto aumento della temperatura all'inizio del letto catalitico, seguito da un calo della stessa di circa $50^\circ C$. Queste variazioni di T diventano sempre più piccole con l'innalzamento della pressione, dato che, in queste condizioni, si assiste alla sovrapposizione tra reazione endotermica ed esotermica, dovuta all'aumento delle velocità di reazione (per via della maggiore concentrazione dei reagenti sul letto catalitico e del trasferimento di massa).

Con lo scopo di estendere il campo di ricerca basato sulla produzione di H_2 , il presente lavoro, partendo da studi precedentemente effettuati [24], si è focalizzato sulla messa a punto di un sistema integrato di oxy-reforming e WGS in membrana, grazie al quale sia

possibile, attraverso l'utilizzo di membrane ceramiche con film in palladio, una contemporanea produzione/separazione dell'idrogeno formato. Essendo la temperatura massima di esercizio della membrana pari a 450 °C (al di sopra della quale il film di Pd inizia a rovinarsi), non è possibile operare in WGS a temperature maggiori di essa. Fortunatamente già a 400 °C è possibile raggiungere le condizioni ottimali per la reazione ed un ulteriore incremento nella temperatura non risulta essere necessario. Il processo integrato presentato in questa tesi, ha richiesto lo studio e l'ottimizzazione della sinergia tra catalizzatore di WGS e membrana, in una medesima unità di processo, e di conseguenza la valutazione dell'efficienza del sistema integrato. Come punto di partenza, nello studio precedente a questo lavoro [24], è stato valutato un processo multi-stadio nel quale era presente la reazione di oxy-reforming ed in successione, la separazione di idrogeno attraverso membrana, senza l'utilizzo del catalizzatore di WGS.

Al fine di valutare la disattivazione del catalizzatore di oxy-reforming, durante le prove effettuate in diverse condizioni, è stata utilizzata come parametro chiave, la conversione sperimentale del CH₄, poi comparata con quella calcolata all'equilibrio termodinamico grazie all'ausilio del programma CEA-NASA. Questo software dopo aver inserito come dati la composizione percentuale molare entrante in reazione, la temperatura e la pressione, restituisce risultati inerenti alla composizione molare gassosa uscente dall' oxy-reforming all'equilibrio. Al fine di minimizzare l'errore derivante dalla scelta della temperatura di oxy-reforming (non uniforme sul letto catalitico), si è ricorso all'utilizzo della temperatura media. Quest'ultima ricavata dal profilo termico, registrato durante ogni prova catalitica su tutta la lunghezza del reattore.

Per quanto riguarda la disattivazione del catalizzatore di oxy-reforming, è stato effettuato periodicamente un test di riferimento a $T = 750^{\circ}\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$ $S/C = 0.7$ e $GHSV = 24000 \text{ h}^{-1}$, utilizzato come prima prova su ogni catalizzatore "fresco" ed appena ridotto. Generalmente in queste condizioni è difficile raggiungere l'equilibrio termodinamico, questo fa sì che i risultati di questa prova siano ottenuti in regime cinetico e quindi esclusivamente per effetto del catalizzatore e non dell'equilibrio termodinamico sul quale esso non ha alcuna influenza.

Nella sessione seguente sono discussi i risultati ottenuti tramite i test catalitici effettuati. Al fine di rendere la trattazione più semplice ed efficace, i dati raccolti sono divisi in tre aree di indagine e sperimentazione:

- 1) **Prove di valutazione delle condizioni ottimali per l'utilizzo di membrana per la separazione di idrogeno, senza l'ausilio al suo interno di catalizzatore per WGS:** In questa fase dello studio si sono ricercate le condizioni ottimali per l'utilizzo della membrana per la separazione di idrogeno. In particolare ci si è focalizzati su parametri quali P e GHSV. Sull'impianto, la reazione di oxy-reforming è seguita direttamente dalla separazione di idrogeno tramite membrana; da qui si sono valutati i migliori parametri da utilizzare al fine di massimizzare l'efficacia della membrana, senza sfavorire allo stesso tempo l'oxy-reforming.
- 2) **Prove di ottimizzazione delle condizioni di reazione per oxy-reforming e WGS sequenziali, senza membrana di separazione per idrogeno:** In questa fase di sperimentazione sono state utilizzate differenti condizioni di reazione. Si sono testati diversi catalizzatori per WGS e variati diversi parametri di reazione quali rapporto S/C, GHSV, P. Questo al fine di ricercare la combinazione ottimale, attraverso la quale arrivare il più vicino possibile all'equilibrio termodinamico. Dal confronto dei risultati ottenuti tramite queste prove e quelle in cui viene integrata la reazione di WGS in membrana, è possibile verificare l'effettiva efficacia del sistema integrato nel superamento dell'equilibrio termodinamico tramite la separazione dell'idrogeno dalla zona di reazione. Il parametro di riferimento utilizzato per valutare l'attività dei catalizzatori nella reazione di WGS è la conversione del CO sperimentale, sempre confrontata con quella calcolata all'equilibrio.
- 3) **Prove di integrazione del processo:** In questa ultima fase di studio si integra l'oxy-reforming e la WGS-in-membrana. Attraverso l'ausilio degli studi effettuati precedentemente si è così in grado di valutare l'efficacia del sistema integrato utilizzando le condizioni di reazione migliori. Si analizza quindi l'efficienza del nuovo sistema, verificando se, e in quale entità, l'equilibrio della WGS venga superato, grazie alla separazione di H₂ che contemporaneamente viene anche prodotto, aumentandone la resa stessa.

3.2 Attività dei catalizzatori preparati

3.2.1 Test di Oxy-reforming con Membrana vuota

I primi test effettuati si sono focalizzati sulla ricerca delle migliori condizioni di utilizzo delle membrane selettive alla separazione di idrogeno. Il tutto in sinergia con la reazione di oxy-reforming. Le prove di oxy-reforming vengono effettuate variando le seguenti condizioni:

T [°C]	P [atm]	S/C	O/C	GHSV h ⁻¹
750	3 5	0.7 1	0.21	24000 100000

Tabella 4 Condizioni operative per gli studi preliminary di Oxy-reforming e separazione con membrana vuota

Le membrane testate vengono denominate con la seguente dicitura: M+(numero). Il numero indicato in ogni membrana è relativo alla loro produzione nei laboratori dell'università di Messina. La dicitura TS1 indica l'utilizzo di Titanio-silicalite come materiale di rivestimento per il film di palladio interno alla membrana di separazione.

Nell'arco del lavoro di tesi sono state quindi testate le seguenti membrane denominate:

- M154;
- M156;
- M162.
- M157-TS1;
- M160-TS1;
- M161-TS1.

3.2.1.1 Prove di tenuta e permeabilità

Generalmente i difetti che possono originarsi sulla membrana, derivano dalla differente natura che i suoi materiali componenti (Pd per il film e Al₂O₃ per il supporto ceramico) hanno in termini chimico-fisici. Ecco perché durante il riscaldamento della MB è molto importante procedere lentamente alla velocità di 1 °C/min (fino a raggiungere i 400 °C), al fine di evitare la formazione dei difetti che potrebbero originarsi all'interfaccia Pd/Al₂O₃ per via dei diversi coefficienti di espansione termica dei due materiali (Al₂O₃ = 8.4 · 10⁻⁶/°C e Pd = 11.8 · 10⁻⁶/°C). Una volta raggiunta la T di operatività della MB si effettuano prove di tenuta e permeabilità, quest'ultimo, parametro fondamentale per determinare le prestazioni della membrana stessa. Sia la tenuta che la permeabilità vengono effettuate

prima di iniziare le prove catalitiche e ripetute al termine di ogni test, al fine di capire se le diverse condizioni di reazione (GHSV, S/C, P, T) contribuiscano a degradarla.

Si eseguono quindi le seguenti prove:

- 1) **Tenuta all' azoto:** La tenuta all'azoto si effettua a temperature costante (400 °C), variando la pressione da 1,5 a 5 bar (condizioni di esercizio della membrana). Per eseguire i vari test viene inviato un flusso noto di azoto all'interno della membrana. Tramite un conta-litri analogico si verifica il flusso in uscita dal retentato e dal permeato a diverse pressioni. Se giunti a 5 bar di pressione, non è presente flusso di azoto nel lato permeato, allora la membrana può considerarsi integra. E' quindi possibile passare al test di permeabilità all'idrogeno.
- 2) **Permeabilità all'idrogeno:** Per i test di permeabilità all'idrogeno si segue la falsa riga di quanto avviene per la tenuta all'azoto. Si utilizza la stessa temperatura e la si mantiene costante per tutta la durata della prova (400 °C). Questa volta il gas utilizzato per i test è idrogeno puro, il quale viene inviato all'interno della membrana vuota con un flusso costante pari a 2L/min. Viene così alternativamente misurato (tramite conta-litri analogico), il flusso in uscita dal retentato e dal permeato della membrana a diverse pressioni.
La prima prova catalitica che si effettua è la prova di controllo a 750 °C - 24000 h⁻¹ - 3 atm e S/C = 0.7 con membrana vuota a 400 °C.

3.2.1.2 Test preliminari con M154 (membrana vuota)

Le caratteristiche fisiche del campione M154 sono riportate in tabella 5:

M154		
Lunghezza	[cm]	13
Diametro esterno	[cm]	1
Diametro interno	[cm]	0.7
Quantità di Pd depositato	[mg]	132
Area superficiale dello strato di Pd	[cm ²]	21
Spessore del film di Pd (δ)	[μ m]	5
Fattore di dipendenza del flusso di H ₂ sulla p _{H₂} (n)	-	0.5

Tabella 5 Proprietà fisiche della M154

Considerando l'equazione 17 nel paragrafo 1.2.4 è possibile calcolare la permeanza della membrana assumendo che, quando le pressioni in gioco sono relativamente basse, $n = 0.5$, l'equazione 17 diventa la legge di Sievert – Fick (**Eq.24**):

$$J_{H_2, Sieverts} = \frac{P_{eH_2} \cdot (p_{H_2, ret}^{0.5} - p_{H_2, perm}^{0.5})}{\delta} \quad \text{Equazione 24}$$

Dove $J_{H_2, Sieverts}$ è la permeanza e corrisponde alla pendenza della retta di interpolazione derivante dalla relazione tra il flusso di H₂ permeato (J), normalizzato in funzione dell'area superficiale della membrana, e la differenza di pressione parziale di idrogeno ai due lati della membrana ($[p_{H_2, ret}^{0.5} - p_{H_2, perm}^{0.5}]$). Se la separazione di H₂ attraverso la membrana avviene seguendo la legge di Sievert-Fick allora l'interpolazione darà luogo ad una retta come mostrato in Figura 3.1, dove sono riportati i dati di permeabilità relativi alla M154. La permeanza di questa MB è molto alta, mostrando un valore di 126 mL·cm⁻²·min⁻¹·atm^{-0.5}.

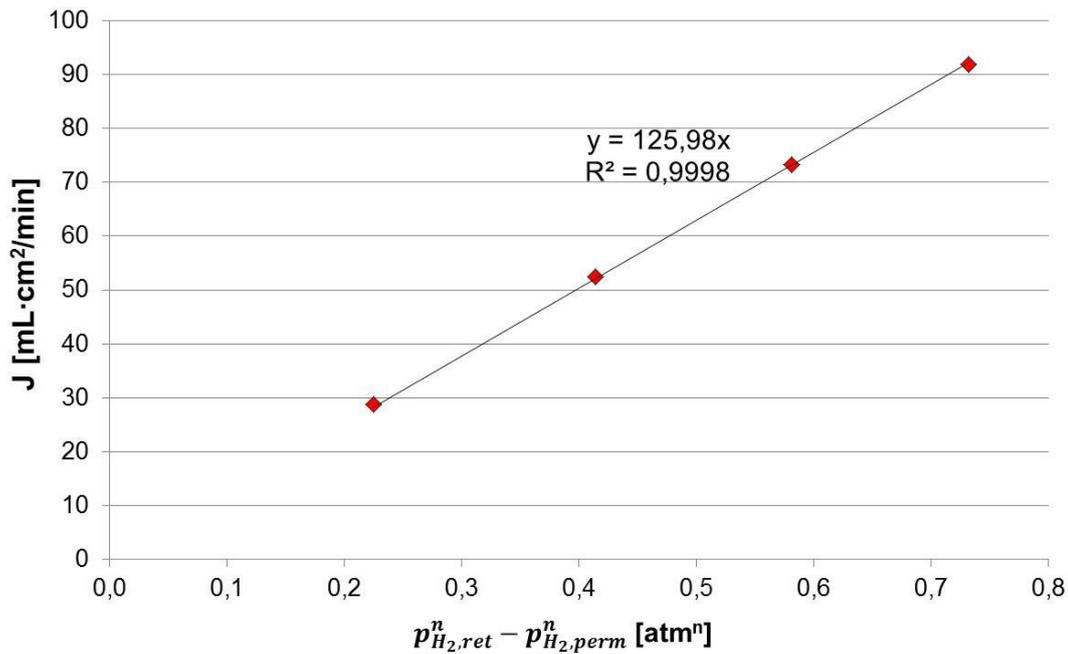


Figura 3.1 Dati ottenuti durante il primo test di permeabilità sulla M154

Il primo test catalitico, utilizzando il campione M154 posto a valle del reattore di oxy-reforming, è stato effettuato a $T = 750^{\circ}\text{C}$, $\text{GHSV} = 24000 \text{ h}^{-1}$, $P = 3 \text{ atm}$ e $S/C = 0.7$. La miscela di gas uscenti dalla reazione è stata prima analizzata by-passando la MB, al fine di registrarne la composizione reale che è quella entrante in MB. In queste condizioni operative (Figura 3.2) si ottiene un flusso caratterizzato da circa il 65% H_2 , 17% CO , 12% CH_4 e 6% CO_2 . Questi dati sono utili al fine di determinare le performance della MB in termini di selettività e per capire se siano presenti condizioni limitanti che non permettano una ottimale separazione di H_2 . La miscela reale di oxy-reforming è quindi inviata alla MB e successivamente vengono analizzate le composizioni di permeato e retentato. In questo caso il flusso uscente dal permeato è formato quasi esclusivamente da H_2 , sebbene nel retentato ne rimanga ancora una quantità significativa ($\approx 40\%$). Questo è indice di una non completa separazione di H_2 dagli altri gas. Per capire meglio la situazione è necessario considerare distintamente i flussi in uscita dal permeato e dal retentato e soprattutto parametri quali la pressione parziale di H_2 ai due lati della MB.

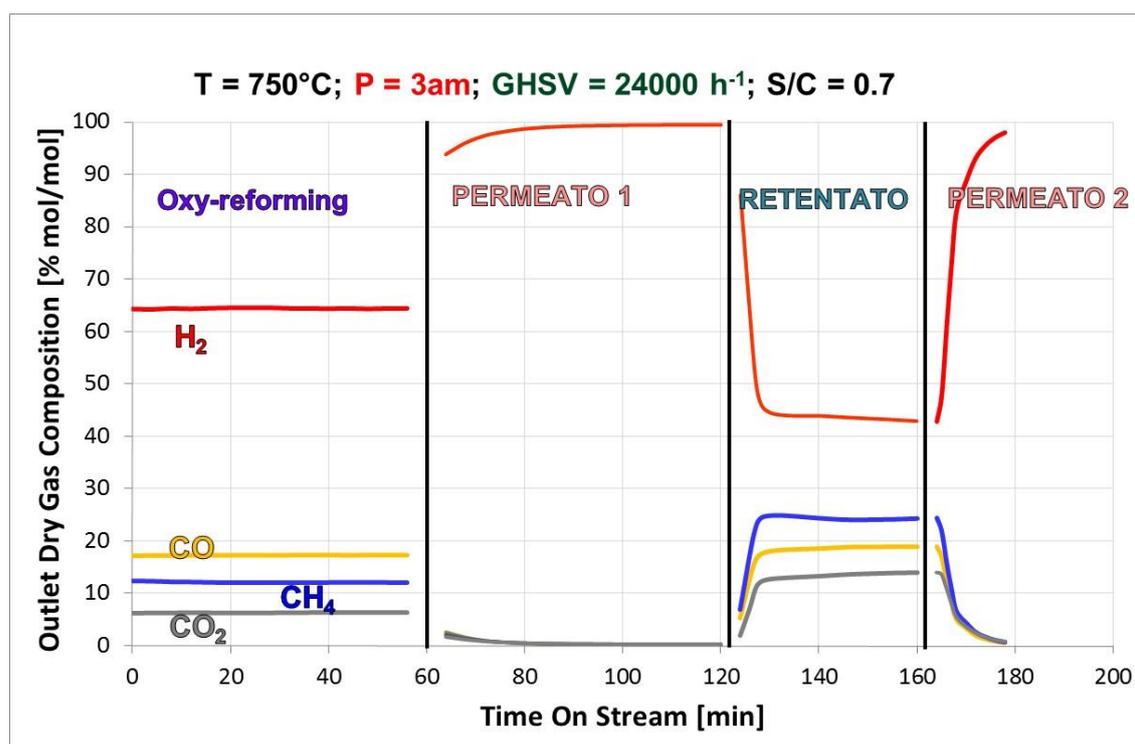


Figura 3.2. Confronto tra le composizioni di gas di reazione in uscita da oxy-reforming , Permeato e Retentato in condizioni di T = 750°C; P = 3 atm; GHSV = 24000 h⁻¹

La miscela di gas uscente dal reattore di oxy-reforming entra in MB a 3 atm con una percentuale di H₂ pari al 64.4%, corrispondente ad una pressione parziale di 1.9 atm. Questo significa che all'inizio della membrana, la differenza di pressione (ΔP) tra la p_{H₂} del retentato (1.9 atm) e permeato (0 atm) è circa 2 atm. Dal momento in cui la separazione di H₂ tramite MB inizia, il permeato si arricchisce in H₂ e dato che esso viene mantenuto a una P_{tot} = 1 atm, la massima p_{H₂} risulta essere pari a 1atm. Inoltre la pressione parziale dell'idrogeno diminuisce con l'avanzamento dei gas lungo il retentato della MB. Considerando i dati ottenuti durante la reazione di oxy-reforming e in particolare focalizzando l'attenzione su quelli relativi all'analisi del retentato, è possibile calcolare l'efficienza di separazione della MB vuota, ovvero l'Hydrogen Recovery (HR) (Eq. 25):

$$HR = \frac{\%H_{2perm} * Flusso_{TOTperm}}{(\%H_{2perm} * Flusso_{TOTperm}) + (\%H_{2ret} * Flusso_{TOTret})} \quad \text{Equazione 25}$$

Nel caso della M154, in questa prima prova l'HR risulta essere del 55% circa. Come già detto è possibile ipotizzare che lungo la MB, in conseguenza al passaggio di H₂ dal retentato al permeato, il ΔP decresca dall'iniziale valore di 1.9 fino a 0.3 alla fine della MB.

Dopo questo test la membrana è stata smontata dall'impianto ed al suo interno è stata riscontrata la presenza di carbone nella linea in entrata e uscita dal retentato. E' stato

quindi ipotizzato che ciò potesse dipendere dalla bassa temperatura alla quale è stata mantenuta la MB ($T=400^{\circ}\text{C}$), che assieme alla diminuzione di idrogeno nel retentato durante la separazione, crea le condizioni favorevoli alla formazione di C. Infatti, la progressiva separazione di H_2 dal retentato al permeato, porta ad un drastico calo nel rapporto H_2/C , aumentando il contenuto di CO nel retentato promuovendo, in queste condizioni la reazione di Boudouard. In più, il quantitativo di vapore ($\text{S}/\text{C} = 0.7$) utilizzato a queste GHSV non risulta sufficiente al fine di contrastare significativamente il fenomeno di formazione di carbone.

Dopo essere stata pulita, questa MB è stata quindi testata in condizioni di $\text{GHSV} = 100000 \text{ h}^{-1}$. I risultati ottenuti a 100000 h^{-1} sono riportati in Figura 3. 3. In questo caso l'aumento del flusso di gas non influenza le performance della MB e i risultati sono molto simili a quelli ottenuti in condizioni di GHSV inferiori (24000 h^{-1}). Questo è causato dal fatto che a GHSV maggiori la conversione del CH_4 risulta minore rispetto a GHSV minori (tempi di permanenza dei reagenti sul catalizzatore più alti). Quindi la quantità di H_2 prodotta e inviata alla MB, è minore del 10% ($\approx 54\%$ contro $\approx 65\%$). Questo crea una pressione parziale di H_2 nel retentato $\approx 1.6 \text{ atm}$ e considerando quindi che il permeato rimane a 1 atm , porta ad un minore ΔP tra i lati della MB. Di conseguenza a minore forza motrice, corrisponde un'efficienza di separazione inferiore ($\text{HR} \approx 38\%$) rispetto alla situazione precedente ($\text{HR} \approx 56\%$). E' importante però notare che, ad una più elevata GHSV, la MB è in grado di separare una maggiore quantità di H_2 , poiché in percentuale ne viene prodotto in quantità maggiore, vista l'entità dei flussi di gas inviati all'oxy-reforming.

Anche dopo questo test la MB è stata smontata e rimossa dall'impianto, questa volta però è stato trovato un minor quantitativo di polvere di carbone al suo interno. A GHSV maggiori corrisponde una minore conversione di CH_4 e H_2O , che assieme alla separazione apportata della MB, portano ad una presenza maggiore di vapore e H_2 nel retentato che sfavoriscono la formazione di C.

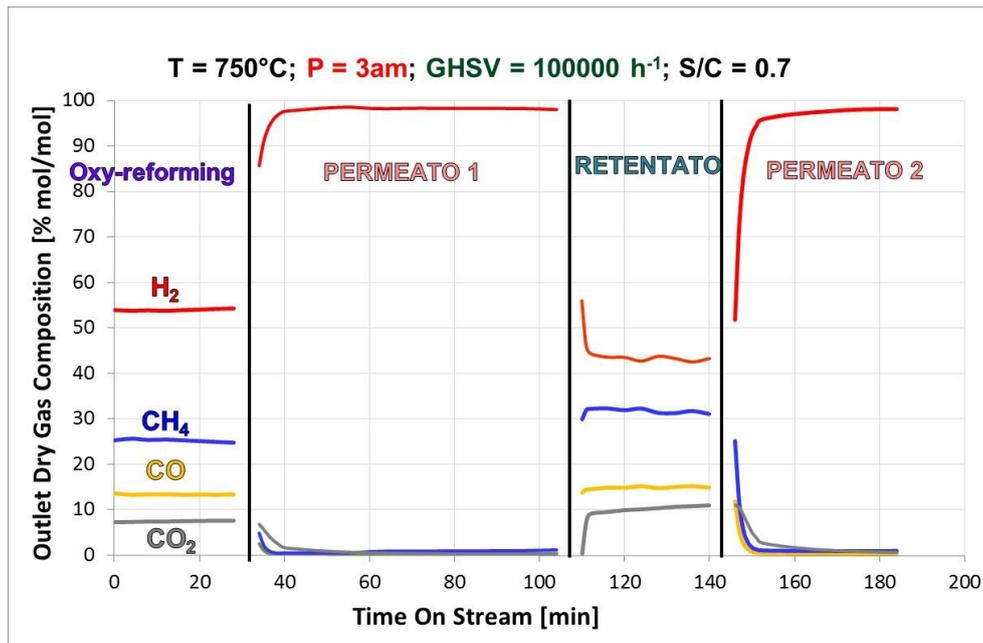


Figura 3. 3 Confronto tra le composizioni di gas di reazione in uscita da oxy-reforming, Permeato e Retentato in condizioni di T = 750°C; P = 3 atm; GHSV = 100000 h⁻¹

3.2.1.3 Test catalitici con M156

In primo luogo è possibile affermare (dalla Figura 3. 4) che anche per questa MB, la permeanza risulta elevata ($\approx 112 \text{ mL}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{atm}^{-0.5}$) e confrontabile con quella della M154, e dal test di permeabilità effettuato, già a 3 atm ($\Delta p_{\text{H}_2} \approx 2.5 \text{ atm}$) non risulta essere presente H₂ nel retentato della MB.

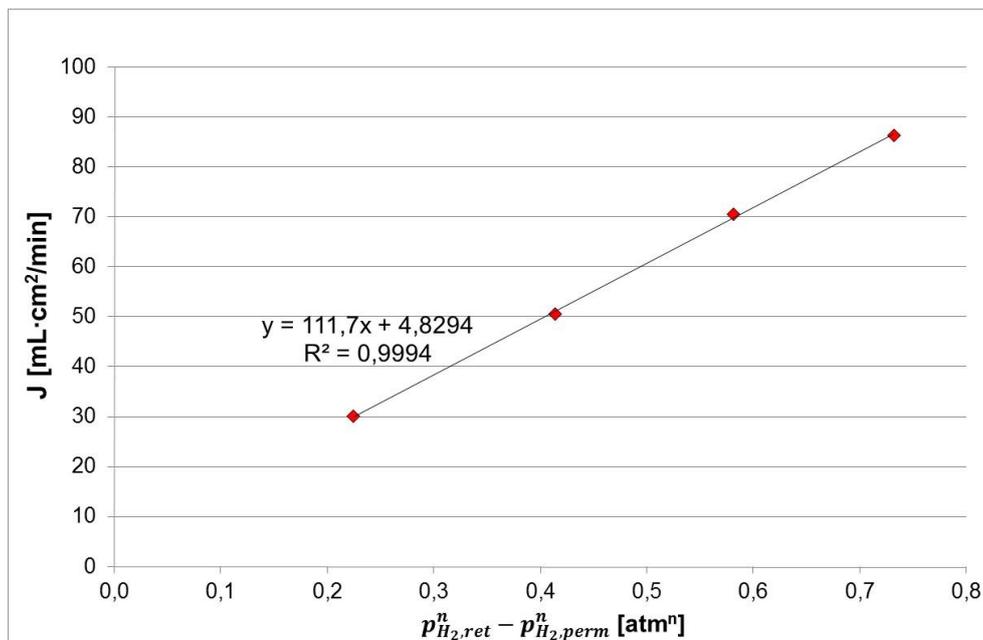


Figura 3. 4 Dati ottenuti dal test di permeabilità sulla M156

Partendo dal presupposto che nella M154 era stata riscontrata la presenza di carbone al termine dei due test catalitici, abbiamo deciso di provare la M156 in condizioni meno favorevoli alla sua formazione andando a modificare il parametro S/C, aumentandolo da 0.7 a 1. Sono stati così effettuati test variando la GHSV e la P_{tot} sul sistema, al fine di verificare quali effetti generali queste condizioni avessero sul processo e per confermare che l'effettivo aumento nella quantità di vapore alimentato, potesse contribuire positivamente sulla riduzione della formazione di carbonio nel sistema.

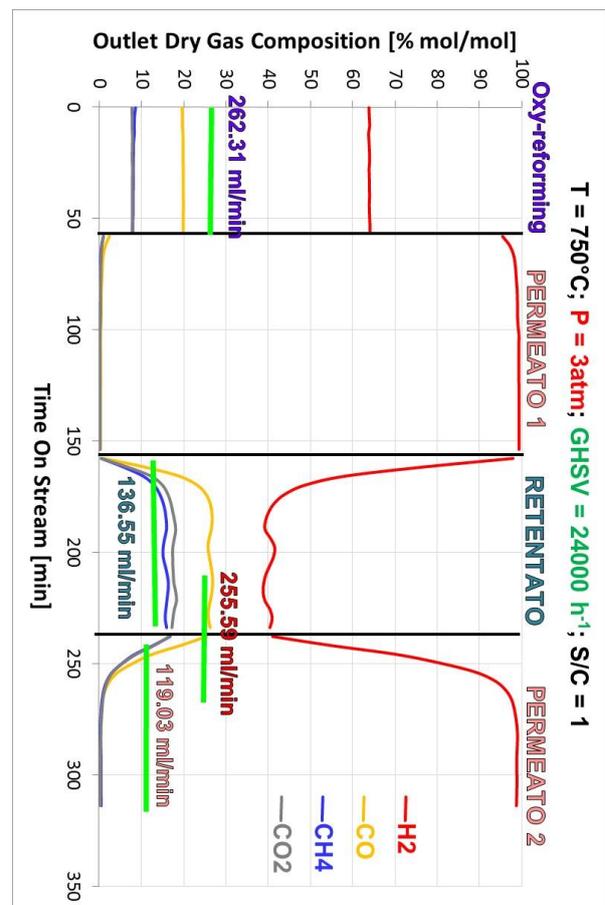
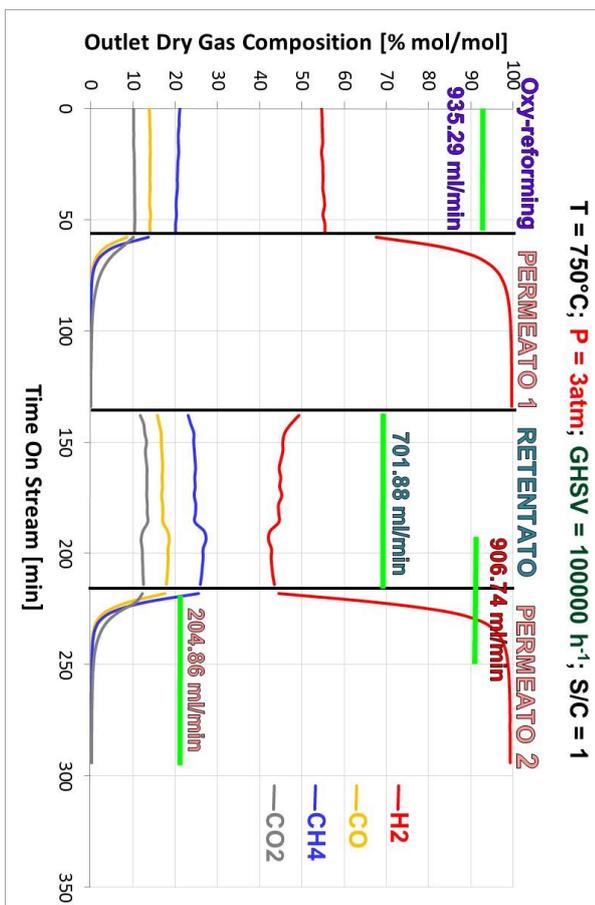
Questa volta sono quindi stati effettuati test a $24000-100000\text{ h}^{-1}$ con $P_{tot} = 3-5\text{ atm}$, e un rapporto $S/C = 1$. Inoltre, al fine di avere un termine di confronto con le prove sulla M154, è stata effettuata un singolo test in condizioni drastiche, favorevoli alla formazione di C (100000 h^{-1} 3 atm $S/C = 0.7$) allo scopo di verificare se anche con questa MB se ne riscontrasse la presenza.

Dalle nuove prove effettuate a 24000 e 100000 h^{-1} , 3 atm e $S/C = 1$, attraverso un confronto con le due precedenti a $S/C = 0.7$ (M154) è stato possibile notare come l'aumento della quantità di vapore utilizzato giochi un ruolo positivo sulla conversione del CH_4 . Tale effetto è riscontrabile su più parametri di reazione come l'aumento percentuale di H_2 , CO e CO_2 presenti nei gas in uscita dall'oxy-reforming, come è possibile vedere dalla Tabella 6 e dal confronto tra le Figura 3.2, Figura 3. 3 e Figura 3.5. Si nota quindi come un aumento del rapporto S/C incida positivamente (in tutte le prove effettuate) sull'efficacia separativa della MB, con una percentuale di H_2 residua nel retentato pari a $\approx 43\%$, ed un leggero miglioramento aggiuntivo nelle condizioni a più bassa GHSV ($24000-3\text{ S/C} = 1$) dove la percentuale scende al $\approx 40\%$.

Dal confronto delle prove effettuate con la M156 ottenute mantenendo costante la P e variando la GHSV è possibile notare che generalmente, l'aumento di P da 3 a 5 atm sfavorisce la conversione di CH_4 in oxy-reforming. Tale conversione passa da $\approx 77\%$ e 52% (per le prove a 3 atm e $24000-100000\text{ h}^{-1}$) a $\approx 68\%$ e 52% (a 5 atm e stesse GHSV). Questo è però indice del fatto che la variazione di P giochi un ruolo marginale rispetto alla diminuzione della GHSV, dato che per le prove condotte a 100000 h^{-1} la conversione rimane la stessa (52%). La differenza più evidente per quanto riguarda la separazione di H_2 nelle analisi del retentato, la si riscontra confrontando i dati in Tabella 6. In questo caso a P_{tot} maggiore (5 atm) si può constatare un calo della presenza di H_2 nel retentato di circa il 13% confrontando ad esempio la prova a 24000 h^{-1} . Si passa in questo caso dal $\approx 40\%$ al 27% e lo stesso andamento lo si riscontra per le prove a 100000 h^{-1} (sempre 13%). Il

motivo di questa somiglianza nei dati può essere spiegato confrontando le Δp_{H_2} tra le prove, constatando che esso risulta essere circa uguale (≈ 0.9 atm) sia a 24000 che a 100000 h^{-1} .

Infine, per quanto riguarda la prova di confronto tra la M154 e la M156, effettuata a 100000-3-S/C= 0.7, è possibile notare come non vi siano particolari differenze tra i principali parametri di confronto (produzione e separazione di H_2) i quali si attestano su valori di $\approx 52\%$ - 54% per la produzione e del $\approx 40\%$ di H_2 rimanente nel retentato. Dati discordanti vengono invece registrati per quanto riguarda la percentuale di idrogeno nel permeato. Dall'analisi dei dati della M156 è possibile notare, oltre ad una minor presenza di H_2 , è presente una maggior quantità degli altri gas di reazione, indice di una probabile degradazione della MB. Dall'analisi visiva delle acque di condensazione della prova è stata infatti rilevata la presenza di polvere nera (carbone) che invece non era stata riscontrata nelle acque corrispondenti alle prove a S/C = 1. Un'ulteriore conferma della formazione di carbone a S/C = 0.7 la si è avuta all'interno del retentato della MB, una volta smontata, al termine delle prove catalitiche.



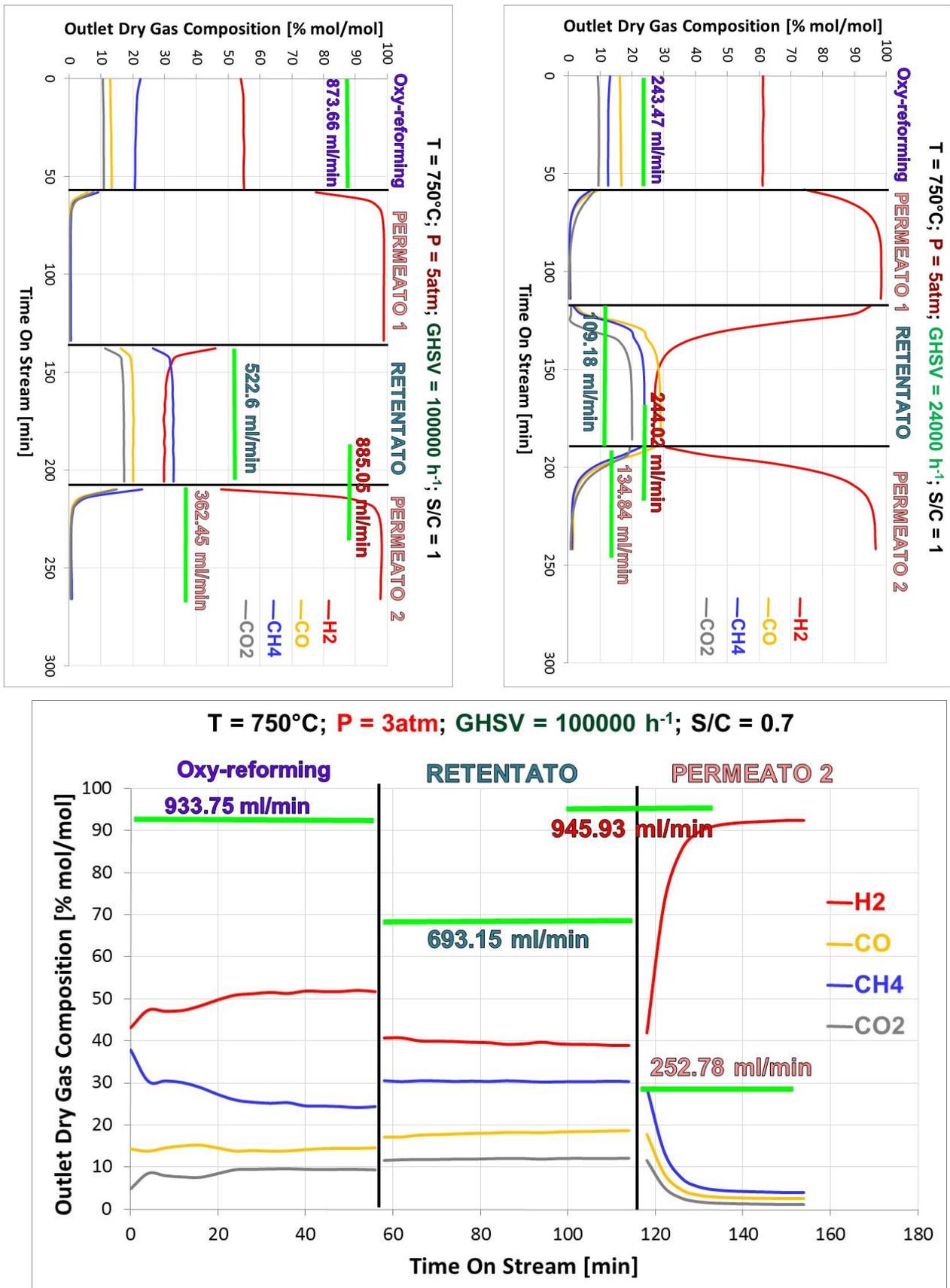


Figura 3.5 Confronto tra le composizioni di gas di reazione in uscita da oxy-reforming, Permeato e Retentato in condizioni di T = 750°C; P = 3,5 atm; GHSV = 24000-100000 h⁻¹, S/C= 1 e 0.7

TEST [T - GHSV - P]	750 - 24000 - 3 (S/C = 1)	750 - 100000 - 3 (S/C = 1)	750 - 24000 - 5 (S/C = 1)	750 - 100000 - 5 (S/C = 1)	750 - 100000 - 3 (S/C = 0.7)
DRY GAS Outlet Composition [% V/V]					
H ₂	64,03	55,07	61,23	54,92	51,61
CO	19,90	14,03	16,50	13,22	14,15
CH ₄	8,17	20,60	12,71	20,97	24,75
CO ₂	7,91	10,30	9,55	10,89	9,50
TOTAL Flow [mL/min]	262,31	905,29	243,47	873,66	933,75
PERMEATE 1 DG Composition [%v/v]					
H ₂	97,82	98,74	95,16	97,28	
CO	1,04	0,24	2,23	0,98	
CH ₄	0,55	0,41	1,54	1,22	
CO ₂	0,58	0,61	1,06	0,52	
OUTLET Flow Rate [mL/min]	124,10	193,10	134,25	356,19	
RETENTATE DG Composition [%v/v]					
H ₂	40,10	43,80	27,03	30,06	39,35
CO	26,40	17,64	28,93	20,16	18,31
CH ₄	15,87	25,72	24,01	32,67	30,36
CO ₂	17,64	12,84	20,03	17,11	11,98
OUTLET Flow Rate [mL/min]	136,55	701,88	109,18	522,60	693,15
PERMEATE 2 DG Composition [%v/v]					
H ₂	96,45	98,20	92,50	95,62	92,19
CO	1,65	0,51	3,33	1,42	2,65
CH ₄	1,03	0,66	2,33	2,00	4,00
CO ₂	0,87	0,62	1,84	0,95	1,16
OUTLET Flow Rate [mL/min]	113,96	216,62	135,43	368,71	252,78
p_{H_2-MBr} INLET [atm]	1,71	1,32	2,59	2,15	1,28
$p_{H_2-ret.}$ OUTLET [atm]	0,973	0,996	0,963	1,024	0,922

Tabella 6 Variazioni delle prestazioni della M156 in funzione delle condizioni operative utilizzate (T=750°C; P=3-5 atm; GHSV = 24000-100000 h⁻¹, S/C= 1 e 0.7).

3.2.2 Test catalitici di Oxy-reforming e Water-gas shift senza membrana selettiva per la separazione di H₂.

Dopo avere constatato, dalle prove di oxy-reforming, l'efficacia separativa delle membrane M154 e M156 in condizioni di reazione reali, ci si è focalizzati sulla ricerca di un modo efficiente al fine di aumentare la forza motrice di separazione delle stesse cercando di evitare un aumento troppo elevato della pressione totale sul sistema. L'idea è stata quella di utilizzare un catalizzatore in grado di aumentare la p_{H₂} all'interno della MB e quindi la Δp_{H₂} tra retentato e permeato in modo da accrescere l'efficacia separativa della membrana. Non avendo trovato in letteratura nessun riferimento a studi riguardanti l'utilizzo di catalizzatori per WGS, all'interno di MB che lavorassero in condizioni reali, si è reso necessario affrontare un primo stadio esplorativo nel quale testare il catalizzatore di WGS senza l'ausilio di alcuna MB. Questo è stato fatto allo scopo di ottimizzare le condizioni di reazione per la WGS, tenendo presente che, dalle prove effettuate con MB vuote, in corrispondenza di rapporti S/C < 1, si assiste alla formazione di carbone e che quindi tali condizioni vanno evitate. Il criterio secondo il quale vengono modificati i parametri di reazione è quello di trovare la combinazione che riesca ad avvicinare la conversione di CO il più possibile all'equilibrio termodinamico, cercando di rimanere in condizioni di elevata attività per il catalizzatore di oxy-reforming in modo da non sfavorire la produzione di H₂ a monte della separazione. Il fine di queste prove è quindi quello di servire da termine di confronto per i test successivi, che verranno effettuati tramite catalizzatore di WGS in MB (reattore a membrana, MR).

3.2.2.1 Prove catalitiche con Rh1IWI_CZO-m750 in oxy-reforming e ZAC in water-gas shift

In Tabella 7 sono riportate le condizioni utilizzate nei test preliminari effettuati. Anche questa volta, durante le prove, sono stati modificati diversi parametri al fine di trovare quelle ideali, volte a creare il maggior effetto di sinergia tra la reazione di oxy-reforming e la WGS.

GHSV h-1			S/C			P	
30000	50000	100000	1	1.5	2	3	5

Tabella 7 Condizioni variabili in reazione

I parametri chiave monitorati al fine di valutare l'andamento delle prove sono riportati in Tabella 8:

<table border="1"> <tr> <td>Oxy-ref</td> <td>WGS</td> </tr> </table> <p>Composizione [%] dei Dry gas</p>	Oxy-ref	WGS	<table border="1"> <tr> <td>Oxy-ref</td> </tr> </table> <p>Conversione CH₄ [%]</p>	Oxy-ref	<table border="1"> <tr> <td>WGS</td> </tr> </table> <p>Selettività CO/CO₂</p>	WGS	<table border="1"> <tr> <td>WGS</td> </tr> </table> <p>Resa H₂ [%]</p>	WGS	<table border="1"> <tr> <td>WGS</td> </tr> </table> <p>Conversione CO [%]</p>	WGS
Oxy-ref	WGS									
Oxy-ref										
WGS										
WGS										
WGS										

Tabella 8 Parametri di confronto per i test integrati di oxy-reforming e WGS.

Dai confronti sulle prove di oxy-reforming, effettuate variando alcuni dei parametri descritti in Tabella 7, è possibile notare (Figura 3.6) che aumentando la GHSV si osserva una diminuzione nella conversione di CH₄ rispetto a quella calcolata all'equilibrio tramite programma CEA-NASA (rappresentato dalle barre trasparenti). Questo fenomeno diventa ancora più evidente confrontando le prove effettuate mantenendo la pressione costante, prima a 3 poi a 5 atm e modificando il rapporto S/C. Infatti, passando da S/C = 1 a 1.5, la conversione di CH₄ (a parità di GHSV e pressione) cresce di 10 punti percentuali (da 73% a 83%). Questo perchè un aumento nella quantità di vapore alimentato all'oxy-reforming sposta l'equilibrio di reazione verso i prodotti della stessa con un ulteriore vantaggio apportato dal fatto che, in questo modo, viene inibita anche la formazione di carbone (la quale non è mai stata riscontrata durante le prove catalitiche senza membrana a S/C > 0.7). Sempre dalla Figura 3.6 è possibile notare che una variazione di pressione da 3 a 5 atm, a GHSV costante e S/C = 1, non comporta un'evidente calo nella conversione di CH₄ che resta intorno ad un valore del 70% raggiungendo la conversione all'equilibrio per la prova a 5 atm. Inoltre risulta evidente che per tempi di contatto maggiori (GHSV minori) si raggiungono valori di conversione più vicini all'equilibrio rispetto a GHSV più elevate alla stessa pressione di esercizio.

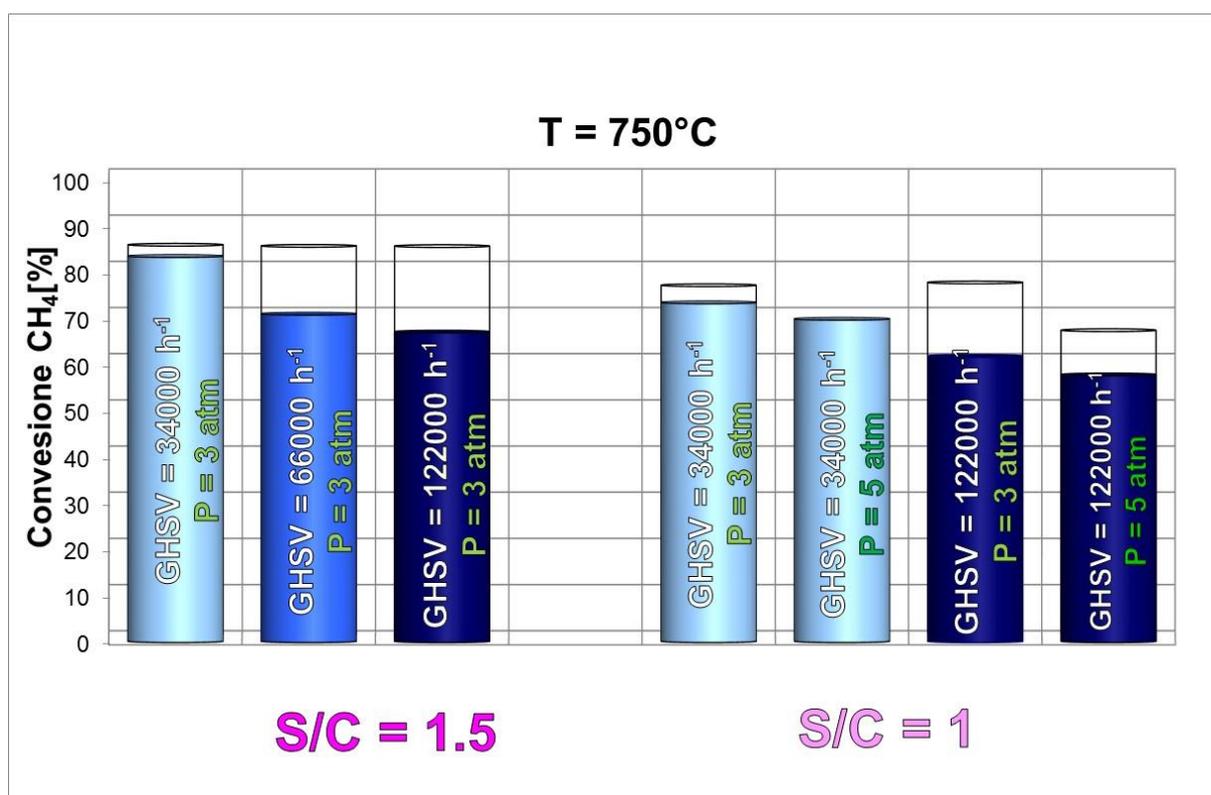


Figura 3.6 Confronto a pressione costante (3-5 atm) e diversa GHSV, tra conversione di CH₄ e S/C per la reazione di oxy-reforming, le conversioni all'equilibrio sono riportate dall'istogramma trasparente.

In Figura 3.7 è mostrato l'andamento dei principali parametri di confronto per la reazione di WGS al variare della GHSV. Sono stati effettuati test da 100000 a 30000 h⁻¹ (quindi basso e alto tempo di contatto dei gas sul catalizzatore ZAC) mantenendo costanti la pressione del sistema a 3 atmosfere, il rapporto S/C a 1.5 e la temperatura (750°C in oxy-reforming e 400°C in WGS). Come è possibile notare l'andamento della selettività di CO a CO₂ questa non varia in maniera evidente al diminuire della GHSV attestandosi intorno ad un valore costante del ≈100%. Questo significa che il catalizzatore ZAC è selettivo per la reazione di WGS e non per altre reazioni come ad esempio la metanazione. Per quanto invece riguarda il parametro steam/dry gas (S/DG) in WGS (linea arancione) esso diminuisce al crescere del tempo di contatto, poichè all'aumentare di quest'ultimo viene favorita la conversione del CO la quale consuma il vapore presente in reazione per dare H₂ e CO₂. Un'ulteriore analisi sulla Figura 3.7 può essere effettuata concentrandosi sul tempo di contatto. Aumentando il tempo di contatto sul catalizzatore ZAC fino ad entrare in un range compreso tra gli 0.4-0.45 secondi (circa a 34000 h⁻¹) si raggiungono le condizioni di equilibrio termodinamico per la conversione del CO (punto in cui la linea gialla continua

interseca la linea gialla tratteggiata). Di conseguenza aumentando il tempo di contatto (GHSV vicine a 34000h^{-1}) si è in grado di aumentare la conversione del CO prodotto e di conseguenza la resa in H_2 . Da questo punto in poi solo fattori esterni come la rimozione fisica di H_2 possono spostare ulteriormente l'equilibrio di reazione verso la formazione dei prodotti, permettendo così la conversione di un ulteriore quantitativo di CO e la ulteriore produzione di H_2 .

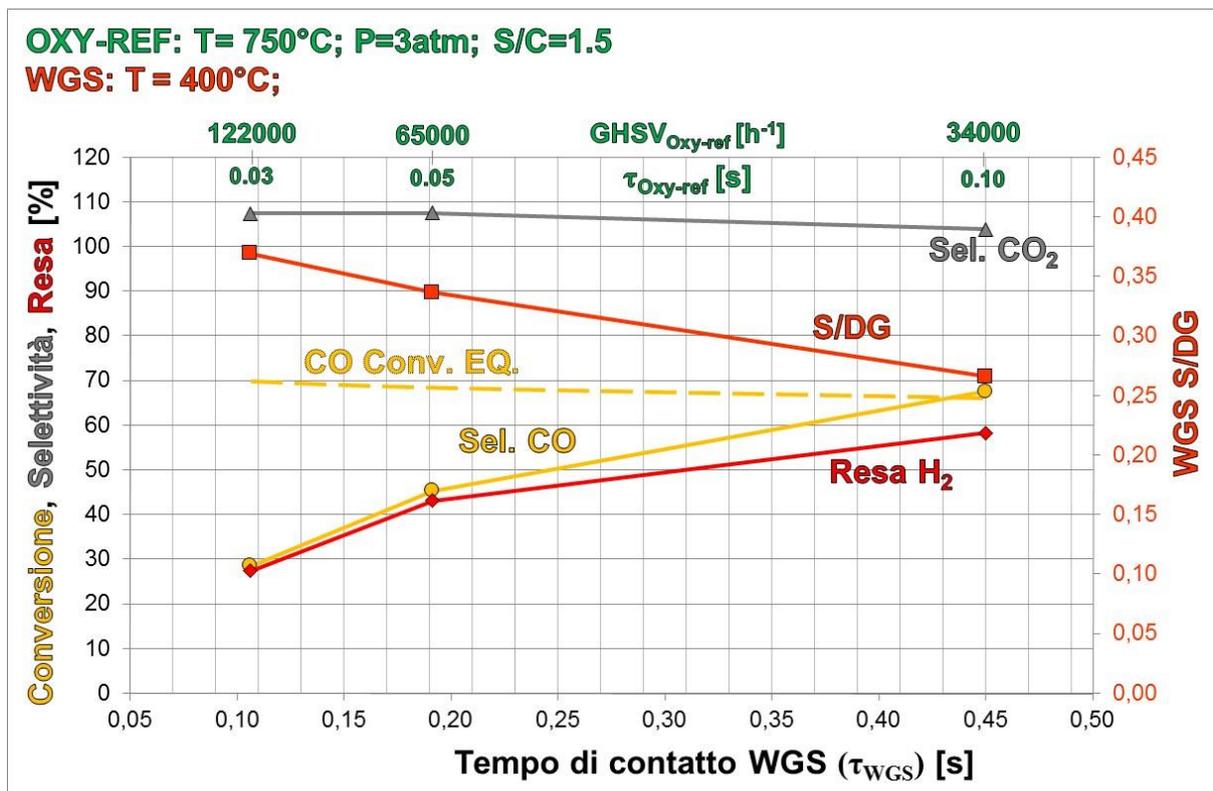


Figura 3.7 Confronto a 3 atm, 400 °C e S/C = 1.5, tra conversione di CO (sperimentale e all'equilibrio termodinamico), selettività CO/CO₂, resa in H₂ e rapporto S/DG (di WGS), al variare della GHSV .

In Figura 3. 8 viene mostrata in maniera più evidente l'influenza del rapporto S/C sulla conversione del CO e sul rapporto S/DG. Le barre trasparenti indicano la conversione del CO all'equilibrio termodinamico.

Si nota come per valori di S/C=1.5 e tempi di contatto di 0.44 secondi, la conversione del CO sperimentale raggiunga quella massima ottenibile per via dell'equilibrio termodinamico, mentre nelle altre condizioni (S/C diverso da 1.5 e tempo di contatto inferiore a 0.44 secondi) questo non accada, sebbene a S/C = 1 ci si avvicini di molto alla conversione massima (che per tempi di contatto di 0.44 secondi è di $\approx 48\%$) ma il rapporto S/DG in entrata alla WGS (0.16), non permetta di convertire tutto il CO possibile per

giungere all' equilibrio, fermandosi al $\approx 45\%$ di conversione. Da questo istogramma è inoltre possibile notare come la resa di H_2 aumenti in maniera rilevante incrementando il rapporto S/C, raggiungendo il 58% nelle condizioni in cui il CO raggiunge l'equilibrio di conversione ($\approx 66\%$).

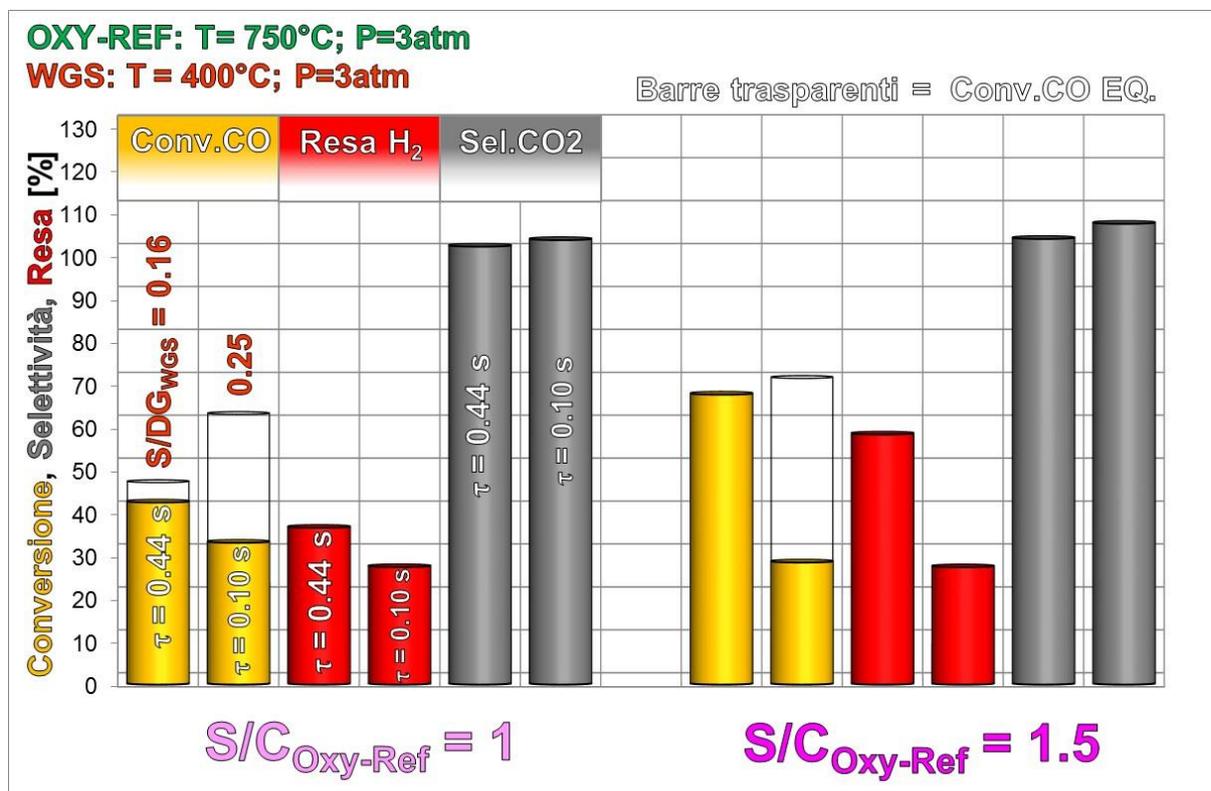


Figura 3. 8. Istogramma che riporta la conversione di CO, la selettività di CO a CO₂ e la resa a H₂ in funzione del rapporto di S/C.

Infine, dalle prove effettuate a S/C = 1 e diversa pressione (Figure 3.9 e 3.10) risulta evidente come un aumento nella GHSV agisca negativamente sulla conversione del CO e sulla resa in H₂. E' possibile notare andamenti simili dei parametri di confronto principali per le prove rappresentate, con la conversione sperimentale del CO, a 3 e 5 atm, sempre inferiore a quella calcolata all'equilibrio sia per alti che bassi tempi di contatto. Dopo aver constatato quindi che l'unica condizione in cui si riesce a raggiungere la conversione all'equilibrio è quella presentata in Figura 3.7 (bassa GHSV e S/C =1.5) si è cercato un modo alternativo per aumentare l'attività del catalizzatore anche in condizioni di reazione diverse da quelle finora presentate.

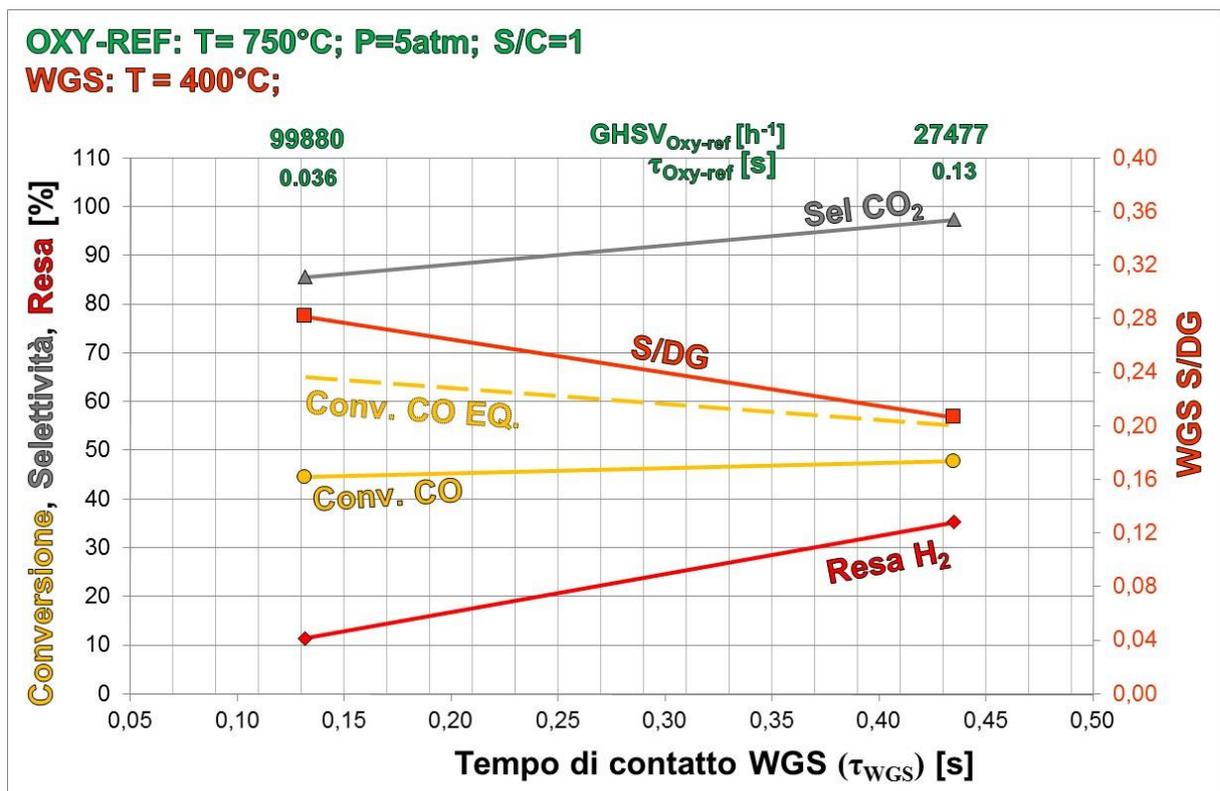
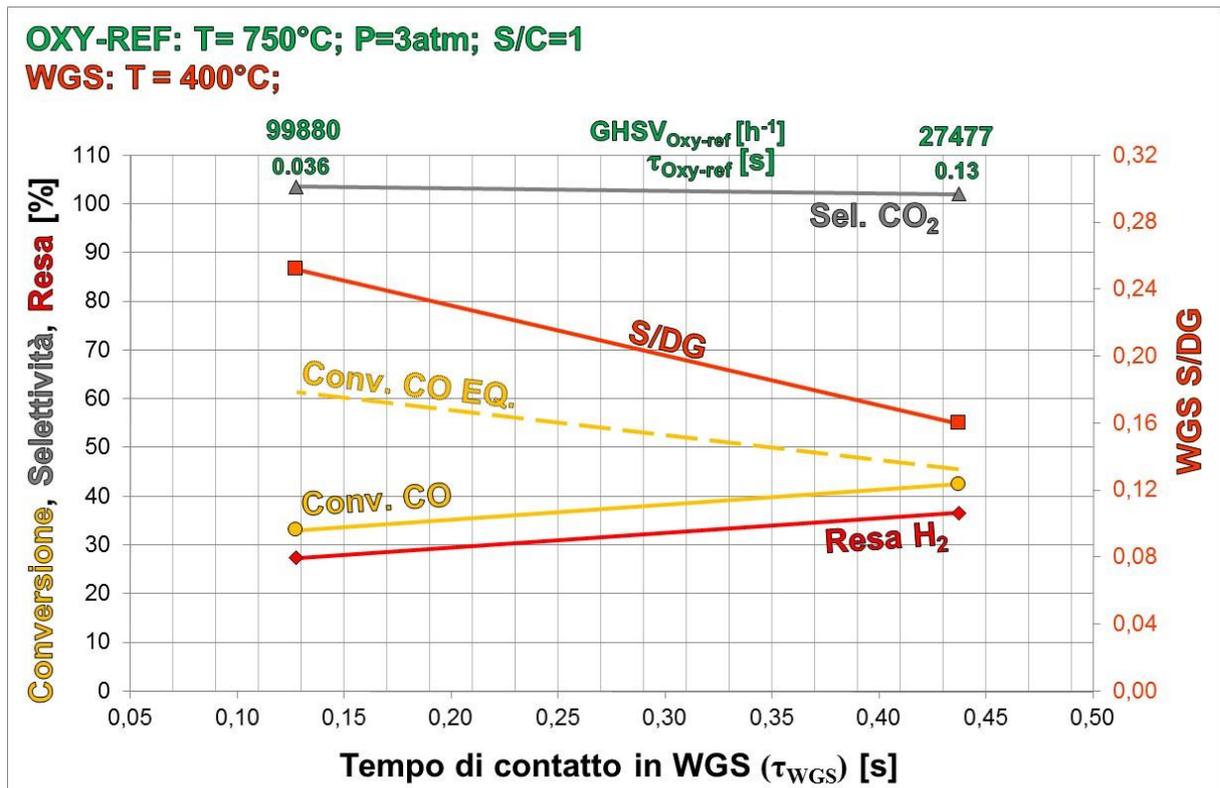


Figure 3.9 e 3.10 Confronto dei principali parametri di reazione di WGS al variare del tempo di contatto (GHSV⁻¹) e pressione.

3.3 Prove catalitiche con reattore a membrana (MR)

3.3.1 Prove catalitiche con Rh1_IWI_CZOm750 in Oxy-reforming e ZAC in Water-gas shift

In questa fase dello studio si è pensato di utilizzare le MB testate nelle condizioni di flussi (reali per l'industria) di oxy-reforming, inserendo al loro interno il catalizzatore ZAC integrando la reazione di WGS con la membrana, producendo e contemporaneamente separando H₂. In questo modo si è in grado di aumentare la conversione di CO, grazie alla capacità separativa della MB che rimuove H₂ dal sito di reazione. In questa maniera si promuove una maggiore attività del catalizzatore di WGS, permettendoci di superare i precedenti valori di conversione fino a questo momento ottenuti e in taluni casi anche l'equilibrio termodinamico.

3.3.1.1 Prove catalitiche con membrana M162

La prima membrana testata con catalizzatore di WGS al suo interno è stata la M162. Sono stati caricati circa 0.4 cm³ di ZAC in pellets con dimensioni comprese tra 30 e 40 mesh. Quindi un sottile strato di lana di quarzo (allo scopo di limitare il movimento del catalizzatore all'interno della MB) e per tutta la lunghezza del film di Pd sono stati caricati circa 4.5 cm³ di una miscela (granuli con dimensioni comprese tra 30 e 40 mesh), composta da 1.5 cm³ di ZAC e 3 cm³ di Mg/Al (con funzione di agente diluente inerte). Quindi è stato inserito un altro sottile strato di lana di quarzo e infine riempito il volume rimanente (in corrispondenza del coating non poroso) con graniglia di quarzo (20 mesh). Dopo essere stata montata sull'impianto, è stata effettuata una prova di tenuta all'N₂ fino a 5 bar per verificare l'eventuale presenza di difetti rilevanti nel film della Pd. Si è passati poi alla riduzione in situ del catalizzatore facendo passare all'interno della MB (alla T operativa = 400 °C) una miscela di H₂/N₂ (in rapporto 1:10 v/v con flusso totale pari a 500 ml/min). Al termine della riduzione è stata effettuata una prova di permeabilità (T= 400 °C, con flusso di H₂ puro 2L/min) dalla quale è stato riscontrato sin da subito che nel permeato della MB non passava nessun flusso di H₂. La M162 è stata quindi smontata, spezzata e su di un campione di essa sono state effettuate analisi SEM e XRD (Figura 3. 11, Figura 3.12,, Figura 3.13). La Figura 3. 11 rappresenta un pezzo di M156 sottoposto ad analisi SEM in cinque diversi punti. Sono stati inoltre acquisiti cinque spettri, due sul film di Pd (strato più chiaro) e tre sul supporto in Al₂O₃, allo scopo di capire quale fosse il motivo del mal

funzionamento della membrana. In Figura 3.12 sono rappresentati gli spettri inerenti ai punti analizzati sulla micrografia SEM della M162. In tre di essi sono presenti i picchi corrispondenti allo Zn, con intensità maggiore per il punto 1 e 4 rispetto al punto 2. Questo è spiegato dal fatto che lo Zn non potendo penetrare il film di Pd, tende a concentrarsi sopra di esso e pertanto la sua presenza sul supporto di allumina può essere stata causata solo dalla presenza di difetti sul film di Pd che ne hanno permesso il passaggio verso il supporto. A conferma di quanto appena detto, l'analisi sui punti 2 e 5 (supporto ceramico) mostrano la sola presenza di O e Al. Inoltre, dal confronto dei diffrattogrammi ottenuti dall'analisi XRD del campione M162 (Figura 3.13) con quelli della M154, utilizzata senza catalizzatore di WGS, è possibile riscontrare la presenza di riflessi caratteristici della lega Pd-Zn a struttura tetragonale e quindi si conferma chiaramente la presenza di una lega Pd-Zn sulla M162, cosa del tutto inaspettata, probabilmente responsabile del calo di permeabilità all'idrogeno riscontrato durante la prova di permeabilità, da parte della stessa. Tale lega può essersi formata principalmente in due situazioni:

- 1) Durante la riduzione del catalizzatore ZAC in situ a 400°C e miscela H₂/N₂ in rapporto 1:10 (flusso pari a 500ml/min).
- 2) Durante la prova di permeabilità a 400°C (flusso di H₂ puro pari a 2L/min)

Non è ancora chiarito il meccanismo attraverso il quale lo Zn riesca a distaccarsi dal catalizzatore e a depositarsi sul film di Pd, per poi giungere a formare la lega. Un ipotesi, è che in condizioni fortemente riducenti ad elevata temperatura, si formino speci mobili di Zn a partire dal catalizzatore di WGS. In particolare la presenza di Zn metallico che ha una temperatura di fusione di 419,2°C può migrare dalla superficie del catalizzatore depositandosi sul film di Pd, e formando la lega Pd-Zn di cui si ha riscontro anche da Figura 3 14. In tale figura viene mostrata una micrografia SEM del campione M162 sulla quale l'analisi ha riscontrato la presenza di Zn in elevata quantità, come visibile dallo spettro EDS nella parte bassa dell'immagine. Attraverso la mappatura sullo Zn della zona investigata dall'analisi SEM, si riscontra una evidente ed uniforme dispersione di quest'ultimo su tutta la superficie dell'area di MB investigata.

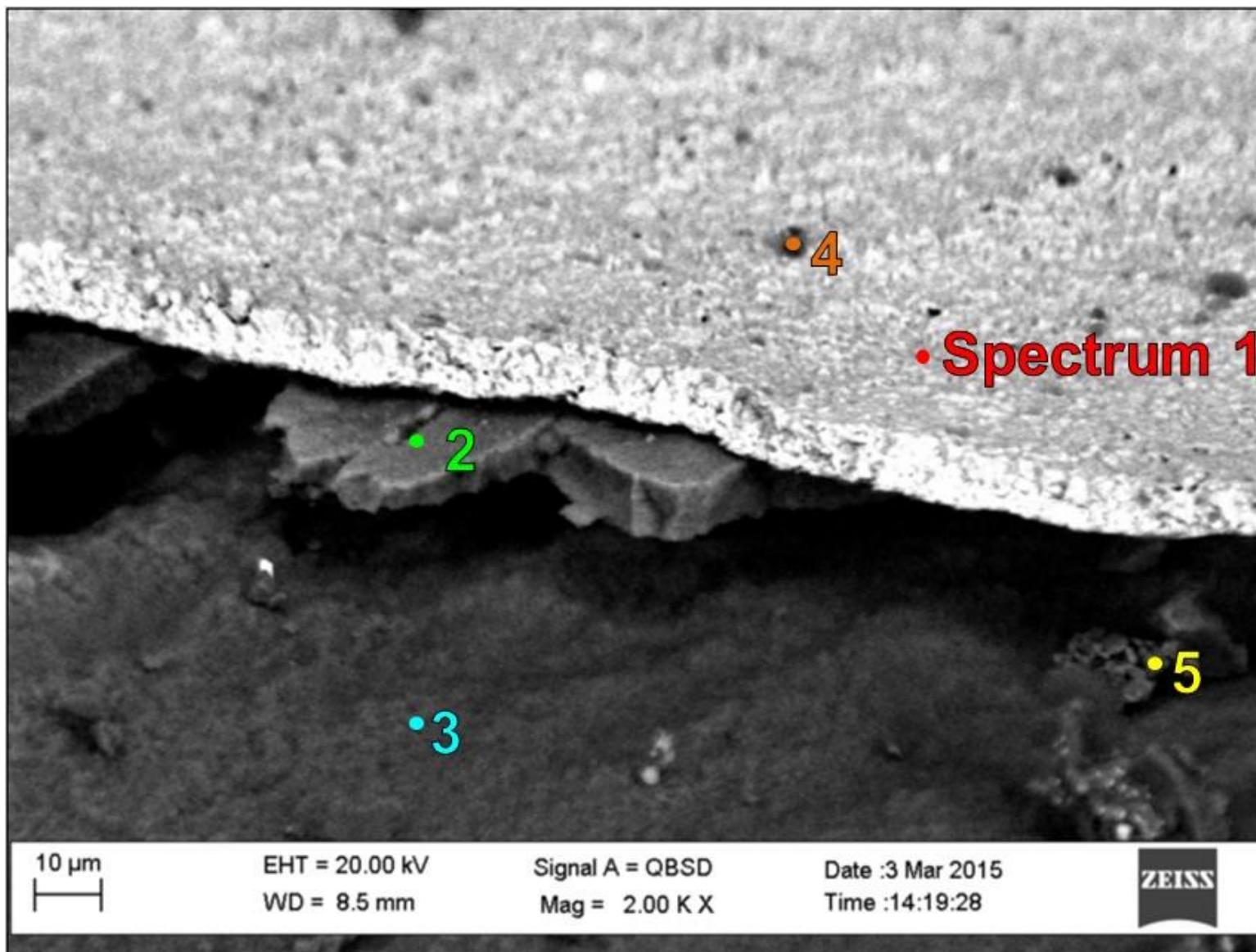


Figura 3. 11 Micrografia SEM effettuata sul film di Pd della M162 dopo il test di permeabilità all'H₂.

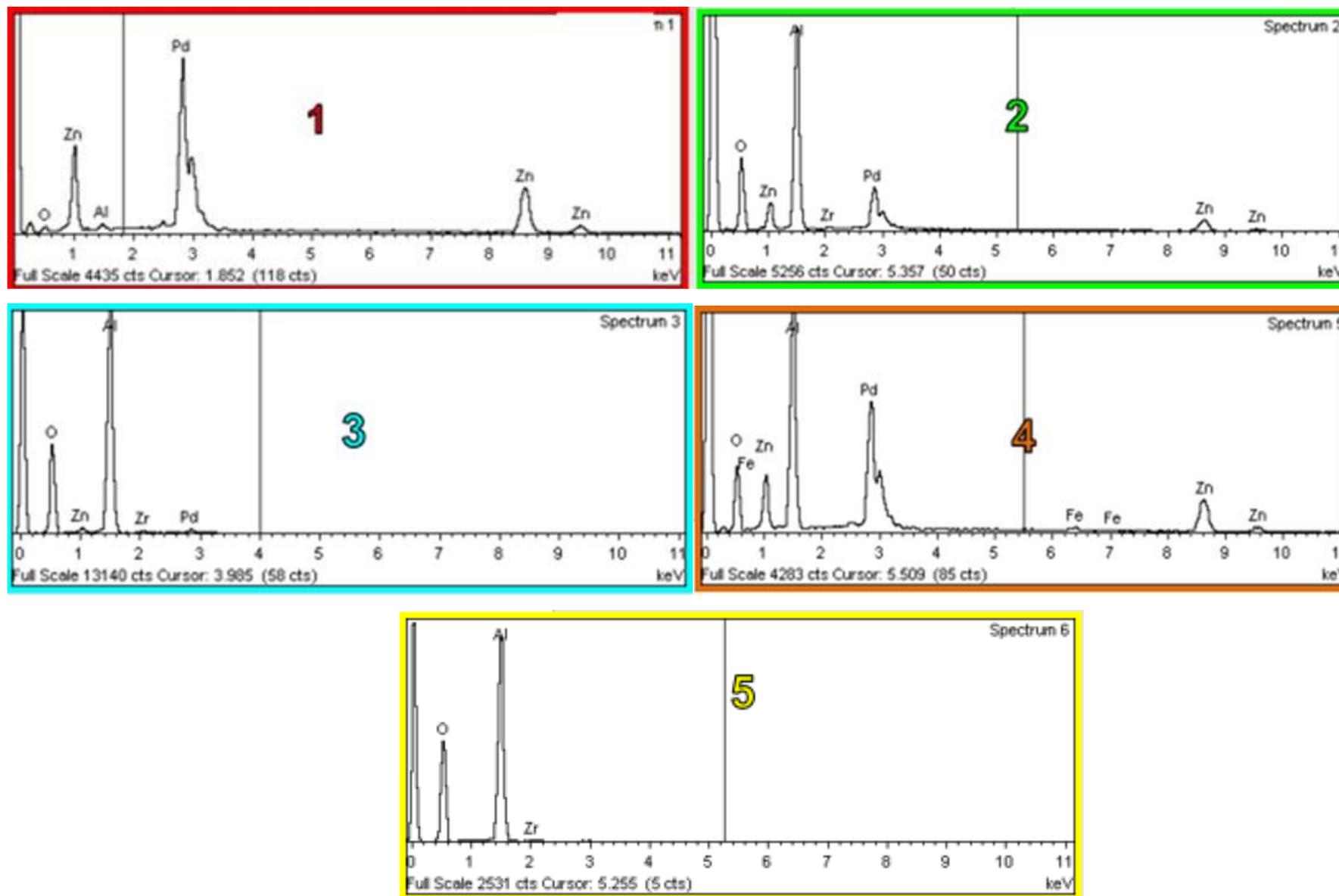


Figura 3.12 Spettri EDS acquisiti su 5 diversi punti della M162 post test di permeabilità all' H₂

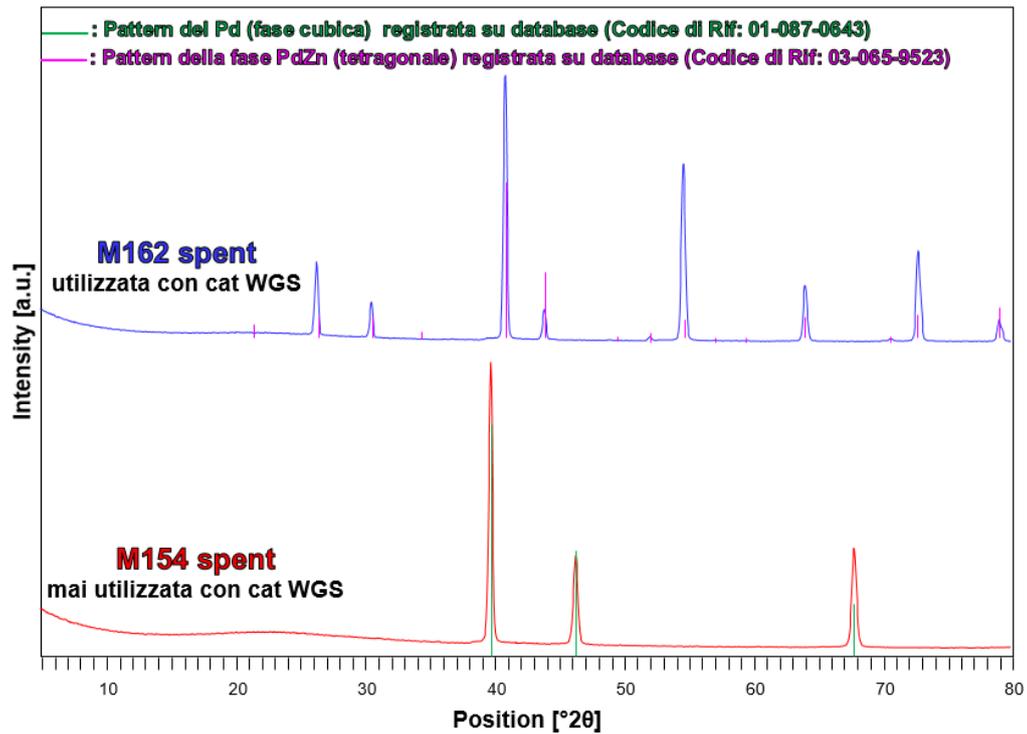


Figura 3.13 Riflessi XRD relativi alle membrane M154 e M162 dai quali risulta la presenza della lega Pd-Zn.

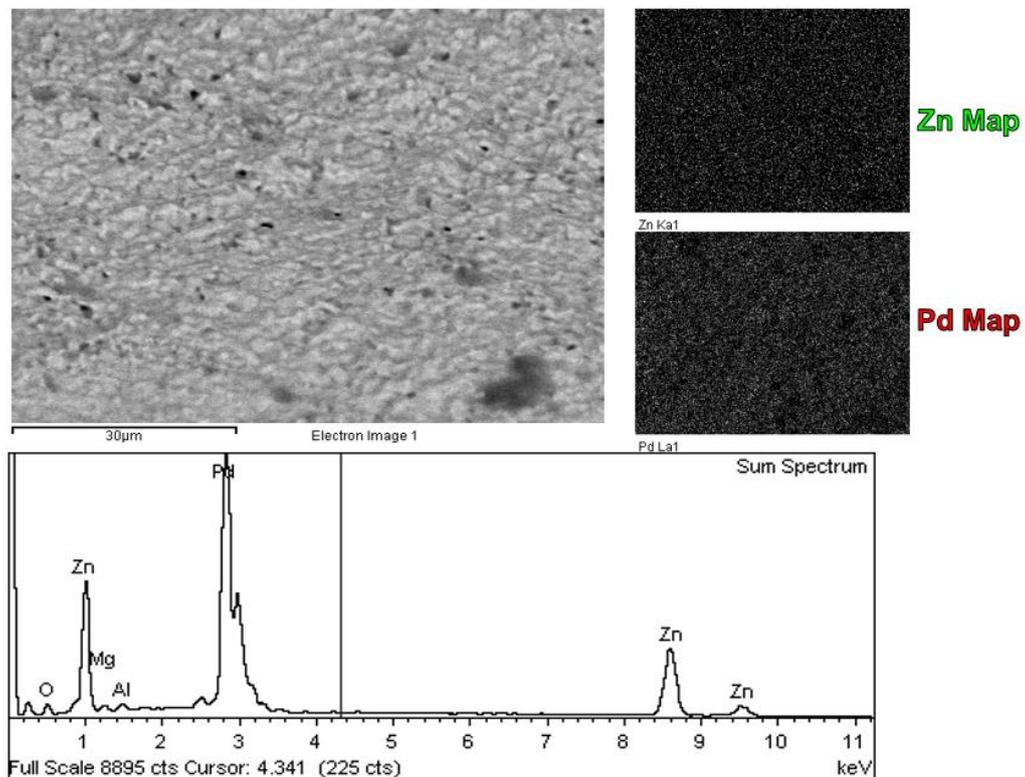


Figura 3.14 Micrografia SEM (in alto a sx), mappature sullo Zn e Pd (in alto a dx), spettro EDS (in basso al centro), relativi alla presenza di Zn^o sul film di Pd nella M157.

3.3.1.2 Prove catalitiche con M157-TS1

Visti i risultati ottenuti con la M162, prima di continuare le prove catalitiche di WGS in membrana è stato cercato un modo per evitare che lo Zn del catalizzatore di WGSintaccasse il film di Pd, modificandone la struttura cristallina e di conseguenza non permettendo un corretto funzionamento della membrana. A tale scopo si è pensato di utilizzare un coating di titanio-silicalite, depositato attraverso EPD. Questo è stato fatto per evitare il contatto diretto tra catalizzatore e film, al fine di evitare la deposizione dello Zn e la formazione della lega vista dalle analisi effettuate dopo la permeabilità all' H₂ sulla M162.



Figura 3.15 Supporto ceramico con film di Pd ricoperto da Titanio-silicalite.

La nuova membrana denominata M157-TS1 è stata caricata con 4 cm³ di ZAC a granulometria 30-40 mesh. Questa volta, il catalizzatore è stato ridotto ex-situ, in un reattore di quarzo da 1 pollice inviando una miscela riducente (H₂/N₂=10/90 %v/v con portata totale di 500mL/min) e successivamente inserito in membrana. Questo per evitare la formazione della lega Pd-Zn che da ipotesi potrebbe venirsi a creare nel momento in cui il catalizzatore (a contatto con la MB) venga sottoposto a condizioni fortemente riducenti. Quindi è stata effettuata la prova di tenuta all' N₂, ma non quella di permeabilità all'H₂, al fine di scongiurare ogni possibile causa di formazione della lega Pd-Zn. La prima prova con questa membrana è stata effettuata in condizioni considerate (dallo studio presentato nel paragrafo 3.2.2) sfavorevoli per la reazione di WGS e nello specifico, per il raggiungimento della conversione all'equilibrio da parte del CO. In questo modo si è voluto valutare sin da subito l'efficacia apportata dal sistema separativo in concomitanza della

produzione in situ di H_2 e quindi l'effetto positivo sulla conversione del CO derivante dalla rimozione di H_2 . E' quindi stata effettuata la prova a 100000 h^{-1} $S/C = 1$ e $P = 3\text{ atm}$, ma i risultati ottenuti non sono stati quelli attesi. Infatti si è riscontrato che l'oxy-reforming in questo caso, risultasse meno attivo di quanto previsto. Probabilmente il fenomeno è da attribuirsi al fatto che la prova a 100000 h^{-1} effettuata come primo test dopo l'attivazione del catalizzatore, abbia portato quest'ultimo ad una parziale disattivazione che lo ha reso meno attivo.

In Figura 3.16 vengono confrontate le composizioni uscenti dall'oxy-reforming con quelle del permeato e retentato dopo la M157-TS1 nelle prove condotte a 100000 h^{-1} , 3 atm e incrementando il rapporto S/C in alimentazione all'oxy-reforming da 1 a 1.5. In entrambi i casi, la percentuale sperimentale di CH_4 (linea continua blu) uscente dall'oxy-reforming risulta superiore di circa il 25% rispetto a quella calcolata all'equilibrio termodinamico (linea blu tratteggiata). La bassa attività del catalizzatore Rh1IWI_CZO-m750, comporta una minore produzione di CO e soprattutto di H_2 , che implica a sua volta una diminuzione della pressione parziale di H_2 in entrata alla M157-TS1, questo calo agisce negativamente sull'efficienza di separazione della membrana. L'aumento del rapporto S/C non influisce significativamente sull'efficienza e la selettività di separazione della membrana in quanto le composizioni del permeato mostrano una percentuale di H_2 di circa il 90% mentre nel retentato rimane, in entrambi i casi, una quantità di H_2 pari al 45%. Sempre in Figura 3.16 vengono riportati i valori del flusso della miscela di gas secco (DG) uscente dall'oxy-reforming, delle miscele di permeato e retentato dopo la membrana e la somma dei flussi di retentato e permeato. Il confronto di quest'ultimo valore con il flusso di DG prima dell'ingresso in membrana è indicativo riguardo all'attività di WGS che avviene all'interno della membrana. Infatti, tramite la WGS si producono H_2 e CO_2 convertendo CO e vapore, quindi maggiore risulta la somma dei flussi di permeato e retentato rispetto al flusso di DG in entrata alla MB, maggiore sarà la quantità di H_2 e CO_2 prodotti dalla WGS. Inoltre, osservando le percentuali di CO presenti nei flussi di retentato, è evidente come, aumentando il rapporto S/C a 1.5 si favorisca la reazione di WGS all'interno della M157-TS1, poiché aumenta in questo modo anche il rapporto S/DG. E' possibile notare come a $S/C = 1$ la percentuale di CO nel retentato sia pari a circa il 7% rispetto al 4% che si ottiene a $S/C = 1.5$. Questo comportamento è in accordo con la differenza osservabile dal confronto con il flusso di DG a $S/C = 1$. Infatti questo (all'uscita dalla MB), risulta essere, pari a $\approx 885\text{ mL/min}$, superiore quindi di circa 50 mL/min rispetto al flusso di DG in uscita

dell'oxy-reforming ≈ 837 mL/min. A $S/C = 1.5$ questa differenza aumenta mostrando un flusso totale di DG dopo la M157-TS1 pari a ≈ 758 mL/min superiore di circa 70 mL/min rispetto al flusso di DG misurato all'uscita dell'oxy-reforming, che si attesta intorno circa 686 mL/min.

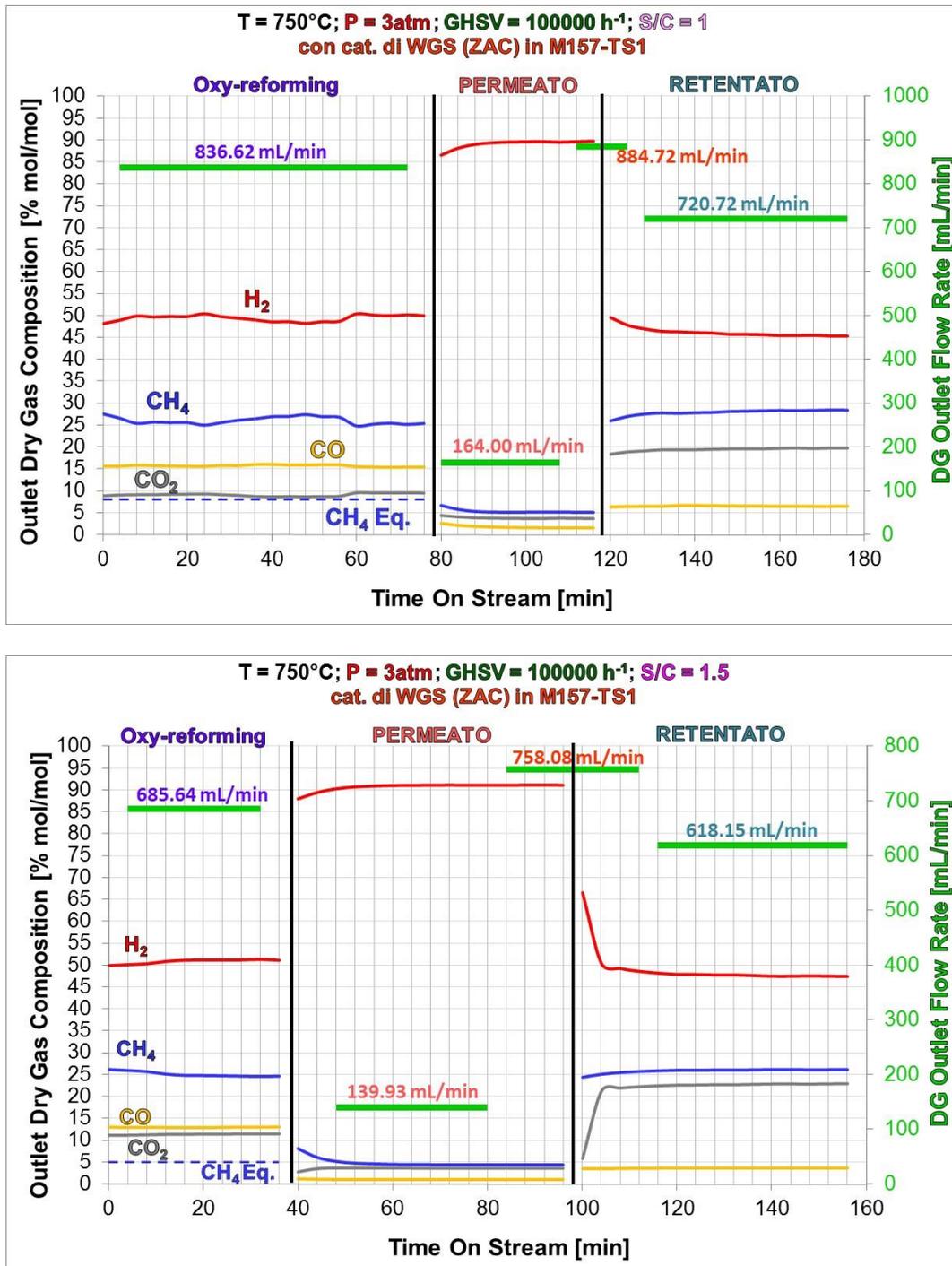


Figura 3.16 Composizione del gas secco di oxy-reforming, confrontato con le composizioni del permeato e retentato della membrana M157-TS1 per le prove a $T=750^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{memb.}}=400^{\circ}\text{C}$; $P=3\text{atm}$; $\text{GHSV}=100000\text{h}^{-1}$; $S/C=1$ e $T=750^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{memb.}}=400^{\circ}\text{C}$; $P=3\text{atm}$; $\text{GHSV}=100000\text{h}^{-1}$; $S/C=1.5$.

Le considerazioni appena fatte, vengono confermate dalla analisi dei risultati riportati in Figura 3.17. Incrementando il rapporto S/C in alimentazione all'oxy-reforming, aumenta anche il rapporto S/DG in entrata alla WGS da circa 0.3 a oltre 0.5, comportando un aumento della resa in H₂ dal 48% all'81% e della conversione del CO dal 63% al 73%. Anche in queste condizioni però non si è in grado di raggiungere i valori calcolati all'equilibrio termodinamico, pari al 72% per uno S/C=1 e 80% per S/C=1.5. Si può ipotizzare che il fatto di non riuscire a raggiungere l'equilibrio dipenda dal tempo di contatto troppo basso in queste condizioni di circa 0.25 secondi (il quale risulta essere di circa tre volte inferiore rispetto al valore utilizzato industrialmente pari a ≈0.8 s).

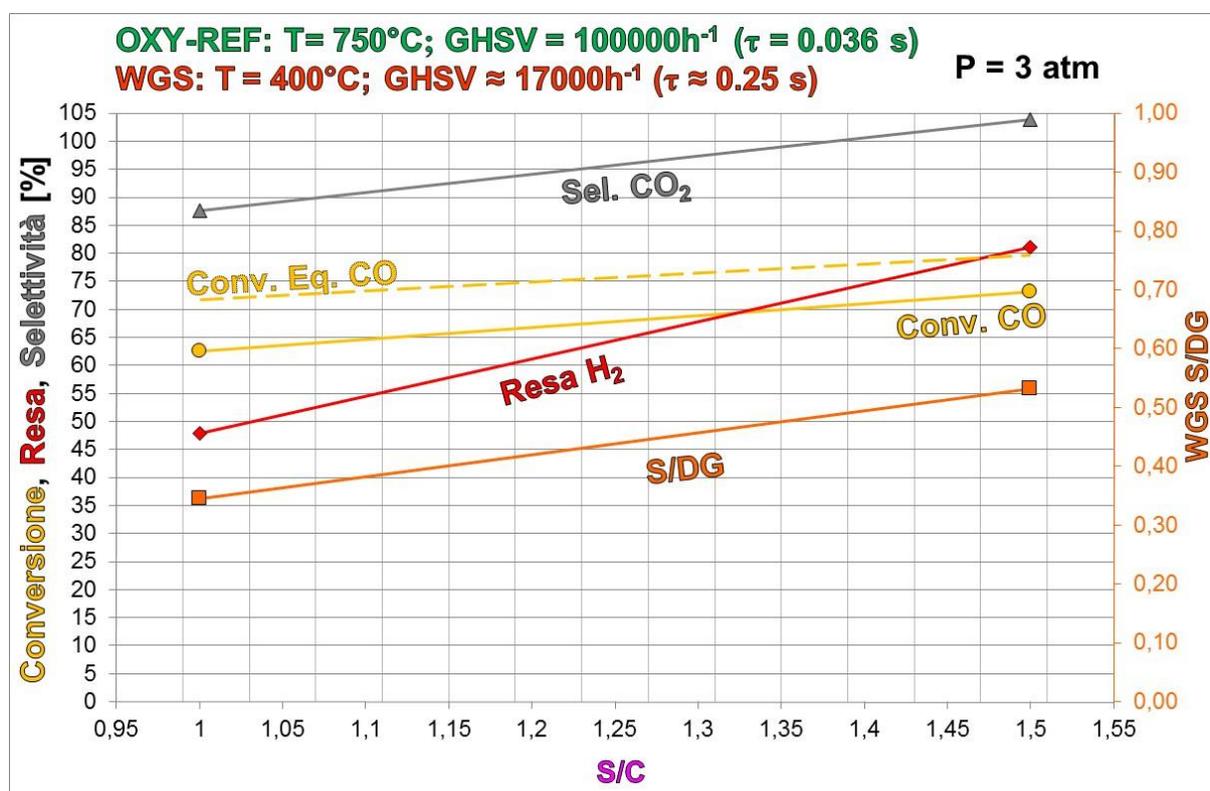


Figura 3.17 Effetto del rapporto S/C sull'attività del catalizzatore di WGS in M157-TS1.

E' possibile giungere alle stesse considerazioni analizzando i dati ottenuti a GHSV pari a 30000 h⁻¹ (Figura 3.18). In questo caso, però, osservando le composizioni dei DG nelle miscele uscenti dal retentato si può constatare una minore quantità di H₂ pari a circa il 35% con S/C=1 e ≈40% con S/C=1.5, rispetto alle prove condotte a 100000 h⁻¹ dove invece le percentuali si attestano intorno al ≈45% per entrambi i rapporti S/C. Anche in questo caso è possibile affermare che l'aumento del rapporto S/C nella M157-TS1 non vada ad incidere in maniera significativa sulla separazione dell'H₂. In queste condizioni, però, migliora leggermente la conversione del CH₄ in oxy-reforming. Infatti a S/C=1 la

percentuale di CH₄ in uscita dalla MB risulta differire da quella calcolata all'equilibrio di circa 8 punti percentuali e, a S/C=1.5 di 5%, con conseguente aumento della quantità di H₂ e CO prodotti.

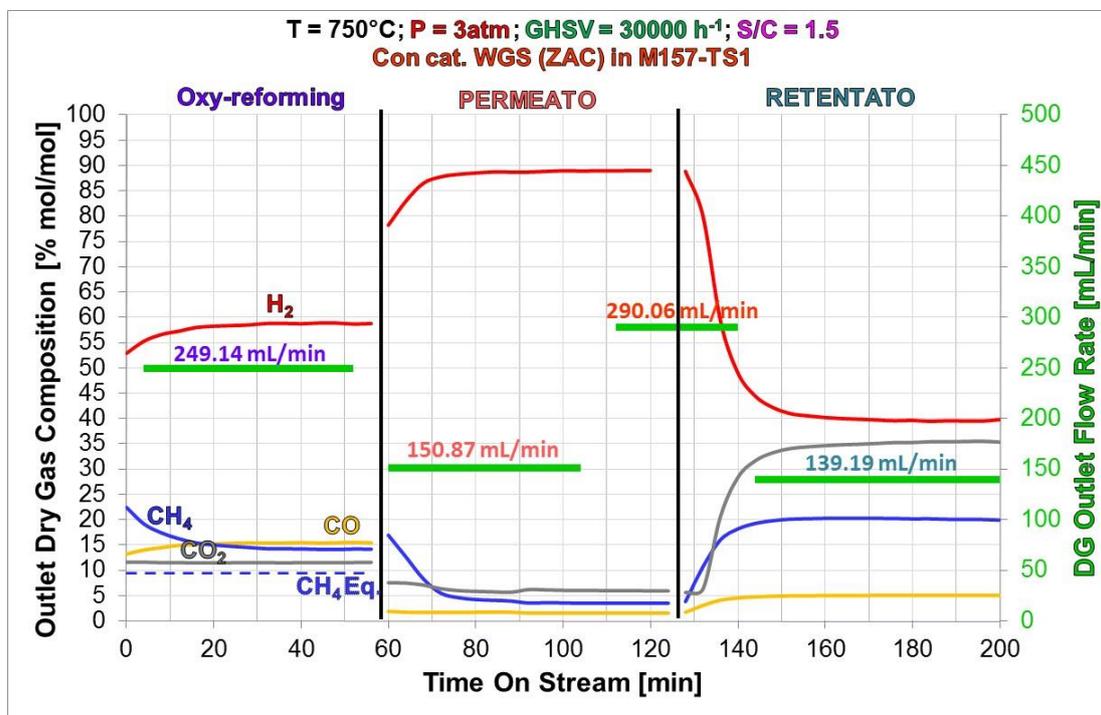
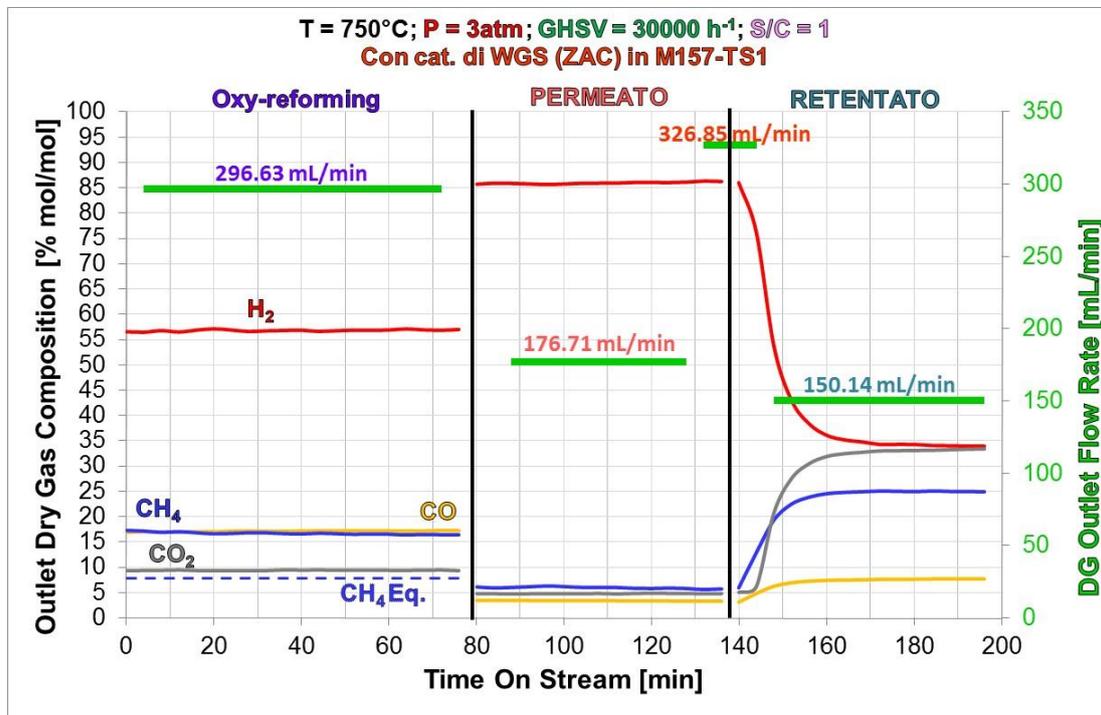


Figura 3.18 Composizione del gas secco uscente da oxy-reforming, confrontato con le composizioni del gas uscente da permeato e retentato della M157-TS1 per le prove a T=750°C; Tmemb.=400°C; P=3atm; GHSV=30000h⁻¹; S/C=1 e T=750°C; Tmemb.=400°C; P=3atm; GHSV=30000h⁻¹; S/C=1.5

L'ipotesi riguardante il tempo di contatto, effettuata precedentemente, viene confermata dai dati relativi all'attività del catalizzatore di WGS (per i test a 30000 h^{-1}), riportati in Figura 3.19. In questo caso, il tempo di contatto sul catalizzatore di WGS all'interno della membrana risulta essere di circa 0.7 anziché 0.25 secondi, e si osserva una conversione sperimentale del CO superiore rispetto a quella calcolata all'equilibrio di circa l'11% a $S/C = 1$ e del 6% a $S/C = 1.5$, questo per via principio di Les Chatelier dovuto alla separazione di H_2 effettuata dalla MB.

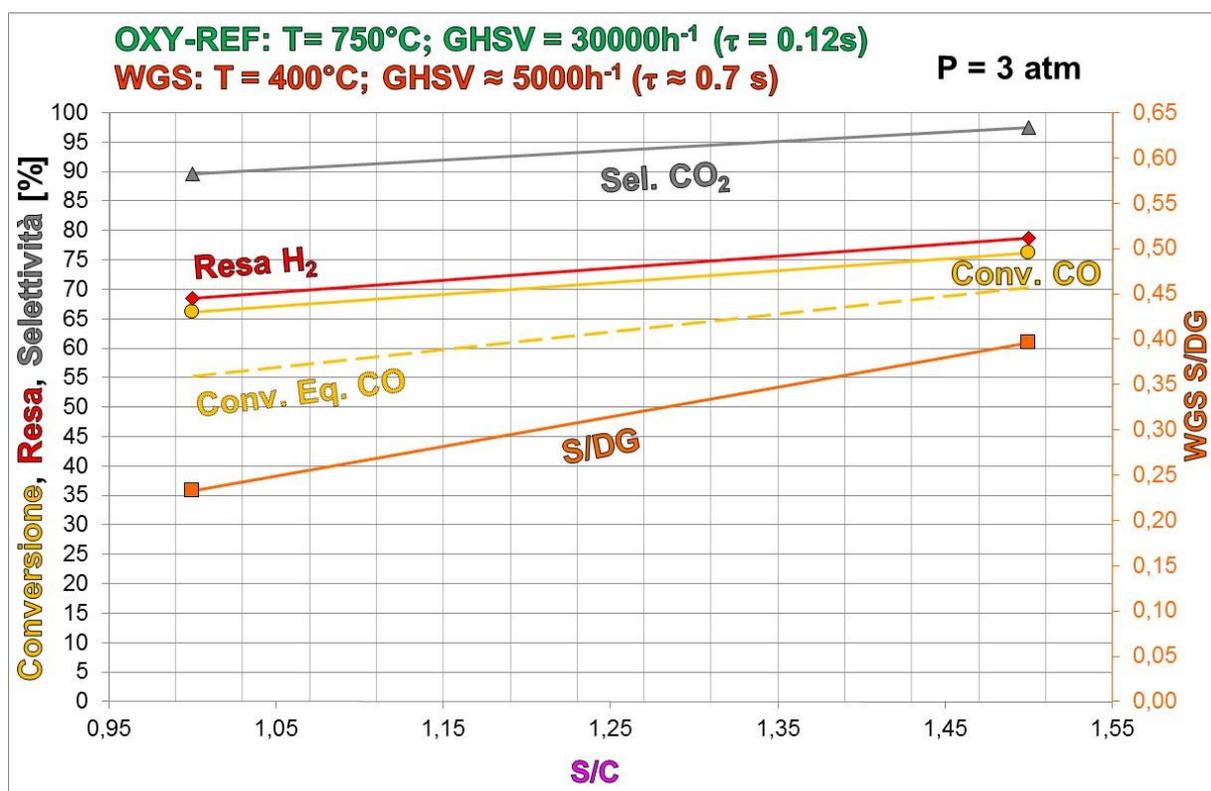


Figura 3.19 Effetto del rapporto S/C sull'attività del catalizzatore di WGS (ZAC) in M157-TS1

Infine sulla M157-TS1, è stata effettuata una prova aumentando la pressione fino a 5 atm mantenendo la $GHSV=30000\text{ h}^{-1}$ e il rapporto $S/C=1$ (Figura 3.20). Confrontando i risultati riportati in Figura 3.20 con quelli ottenuti a $P=3\text{atm}$ (Figura 3.18), si riscontra una forte diminuzione della quantità di H_2 nel flusso di gas in uscita dal retentato, il quale raggiunge un valore di circa il 15% rispetto al 35% osservato a $P=3\text{atm}$. In questo caso però la scarsa presenza di H_2 nel retentato è in parte attribuibile al deterioramento della MB durante le prove. Infatti durante i test ad ogni prova catalitica si era osservata una diminuzione della quantità di H_2 nel permeato, fino al raggiungimento di circa il 70% in quest'ultima prova effettuata dopo circa 20 ore di reazione.

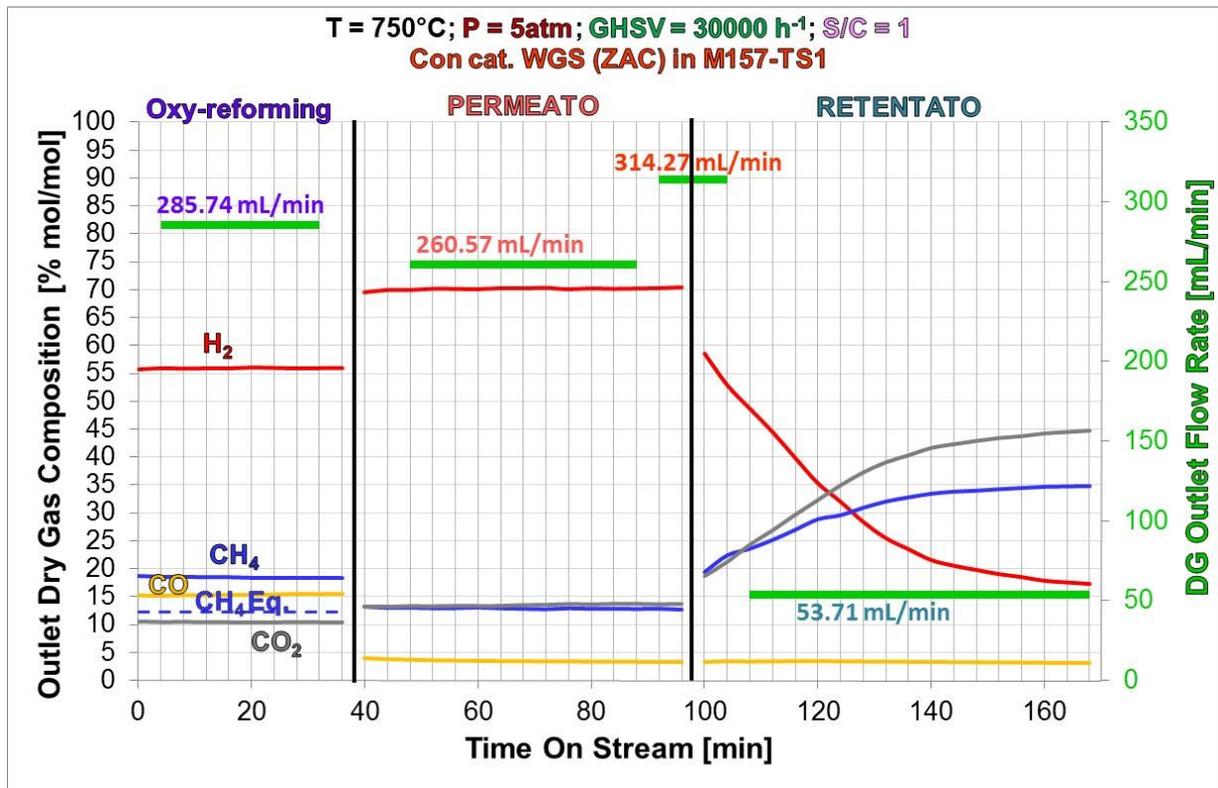


Figura 3.20 Composizione del gas secco uscente da oxy-reforming, confrontato con le composizioni del gas uscente dal permeato e retentato della M157-TS1 per la prova a T=750°C; Tmemb=400°C; P=5atm; GHSV=30000h⁻¹; S/C=1.

Nonostante nell'ultima prova a 5 atm si fosse riscontrata una bassa selettività separativa da parte della MB, si è deciso di continuare i test catalitici, cambiando il catalizzatore di oxy-reforming con una aliquota fresca. Dopo aver ridotto il catalizzatore è stata effettuata la prova catalitica standard a 24000h⁻¹ 1atm e S/C=0.7 by-passando la membrana, per verificare che questa volta l'attività del catalizzatore fosse nella norma. Dal risultato positivo della prova standard abbiamo confermato che a disattivare il catalizzatore erano state le condizioni drastiche utilizzate nella prima prova catalitica (GHSV = 100000 h⁻¹ 3 atm e S/C = 1). E' stata effettuata quindi una prova in condizioni di 30000h⁻¹ 3atm e S/C=1.5. In questa prova però tutto il flusso inviato alla MB dall'oxy-reforming è risultato passare attraverso il permeato e la prova è stata così interrotta.

E' stato deciso a questo punto, di effettuare una prova di permeabilità all'H₂ per verificare se fosse proprio questo lo stadio critico per la formazione della lega Pd/Zn sulla membrana (anche nel caso in cui fosse presente un coating protettivo di TS1 sulla stessa). Al termine della prova di permeabilità è stata effettuato un test di tenuta all'N₂ dal quale è risultato evidente il ristabilirsi della corretta funzionalità separativa della MB, poiché i dati di

tale prova sono risultati essere simili a quelli della tenuta effettuata prima dell'inizio delle prove con la M157-TS1. E' stato così effettuato un test catalitico a $T_{oven}=750^{\circ}C$, $GHSV=30000h^{-1}$, $P=3atm$ e $S/C=1.5$ ma dopo due ore dall'inizio della reazione si è iniziato ad osservare che il flusso dei gas nel retentato diminuiva a favore di un aumento nel permeato della MB, nel quale erano presenti quantità sempre maggiori di CO, CH₄ e CO₂. Così anche questo test catalitico è stato interrotto. Al fine di verificare il motivo della diminuzione nella selettività di separazione a H₂ da parte del film di Pd, ipotizzando che la degradazione di quest'ultimo potesse ancora una volta dipendere dallo Zn derivante dal catalizzatore di WGS, la MB è stata smontata, sezionata e sottoposta ad analisi SEM-EDX e XRD, come per quanto avvenuto con la M162.

In Figura 3.21 è presentata una micrografia SEM effettuata sulla M-157TS1 dopo i test di WGS, ad ogni punto evidenziato con una diversa colorazione, corrisponde uno spettro EDX (a sinistra nella figura). Sulla stessa micrografia sono state effettuate tre mappature alla ricerca di tre diversi elementi: C, Zn, Pd. Come è possibile notare dagli spettri EDX, in ogni singolo punto del film analizzato risulta essere evidente la presenza di Pd (come constatato dalla presenza del picco caratteristico a circa 3keV) poichè esso è il costituente fondamentale della membrana. Al tempo stesso risulta evidente anche la presenza di Zn nei punti sottoposti ad indagine (picchi a 1, 8.5 e 9.5 keV) il che avvalorava l'ipotesi secondo la quale lo Zn, laddove presente, risulta essere la causa del non corretto funzionamento della MB. In più dalla mappatura dello Zn sulla zona di MB analizzata nella micrografia, risulta essere chiara la presenza diffusa di Zn su tutta la superficie del film di Pd in maniera pressochè omogenea (indice di fatto, della possibile formazione della lega Pd-Zn). Dalla analisi EDX effettuata sul punto 2 è possibile riscontrare la presenza di carbonio (picco caratteristico a circa 0.2 keV). Presenza quest'ultima, confermata anche dalla mappatura al carbonio (in basso a sinistra) in cui le uniche zone luminose mostrano una elevata concentrazione di C sulla superficie del film di Pd. Infine dalla analisi EDS effettuata sul punto 1 risultano presenti elementi quali O e Al costituenti del supporto ceramico della MB, indici del fatto che in quel punto è presente una deformazione evidente della membrana. Sorprendentemente non si riscontra la presenza di Ti e Si se non in minima parte nello spettro EDS effettuato sul punto 2 (picco di Si a circa 2 keV). Sembrerebbe quindi che il coating di titanio-silicalite che prima della reazione rivestiva il film di Pd, sia stato asportato dalla MB durante le prove catalitiche.

Questa ipotesi potrebbe venire confermata dalla analisi dei riflessi XRD (Figura 3.22) relativi alla M157-TS1 (linea verde). In questo caso infatti non risultano presenti ulteriori riflessi caratteristici se non quelli già notati nella M162 (linea blu) della lega Pd-Zn.

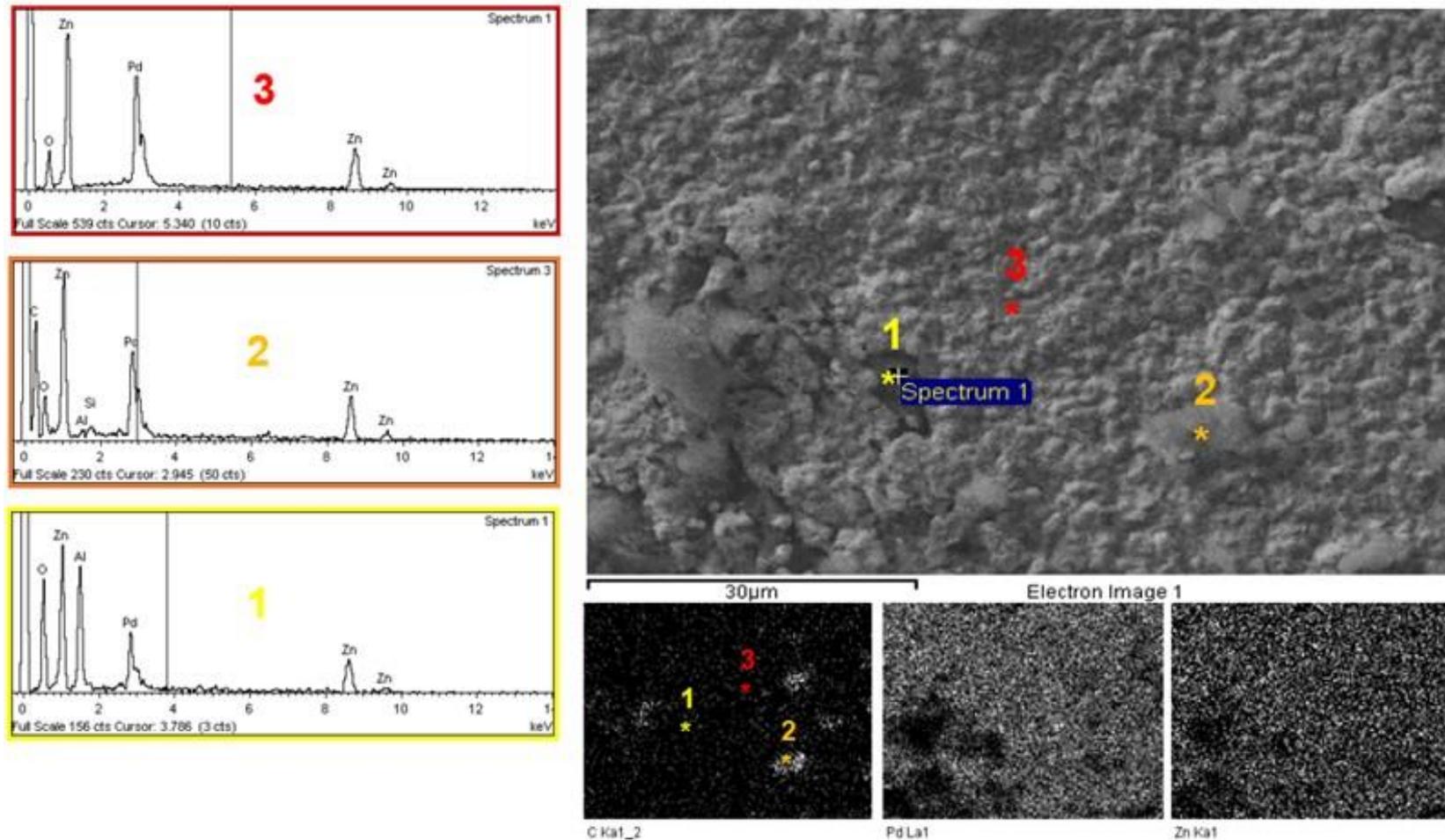


Figura 3.21 Micrografia SEM (al centro), Mappe al C, Pd, Zn (in basso al centro) e spettri EDS (a sinistra), effettuati su un campione del film di Pd della M157

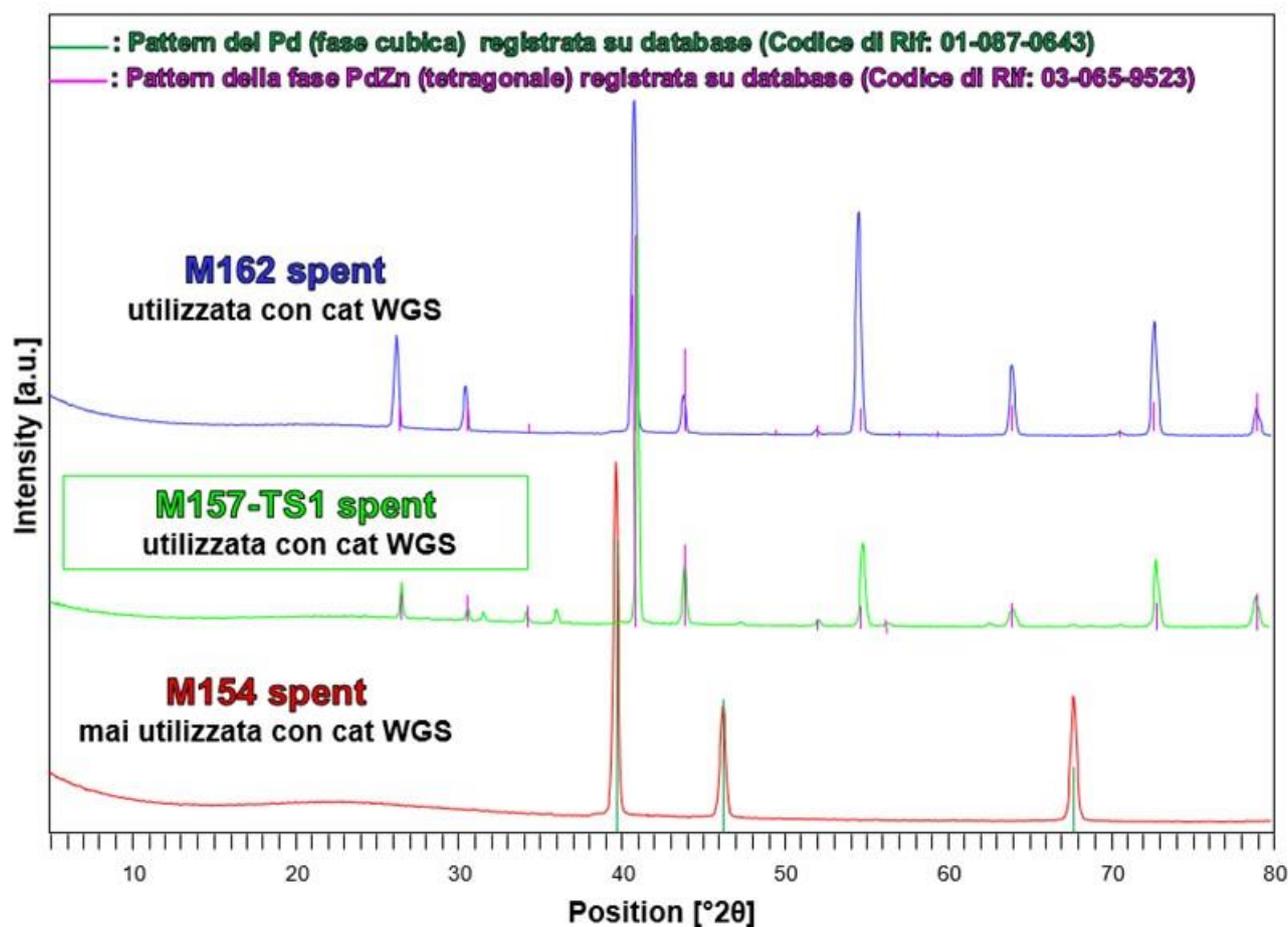
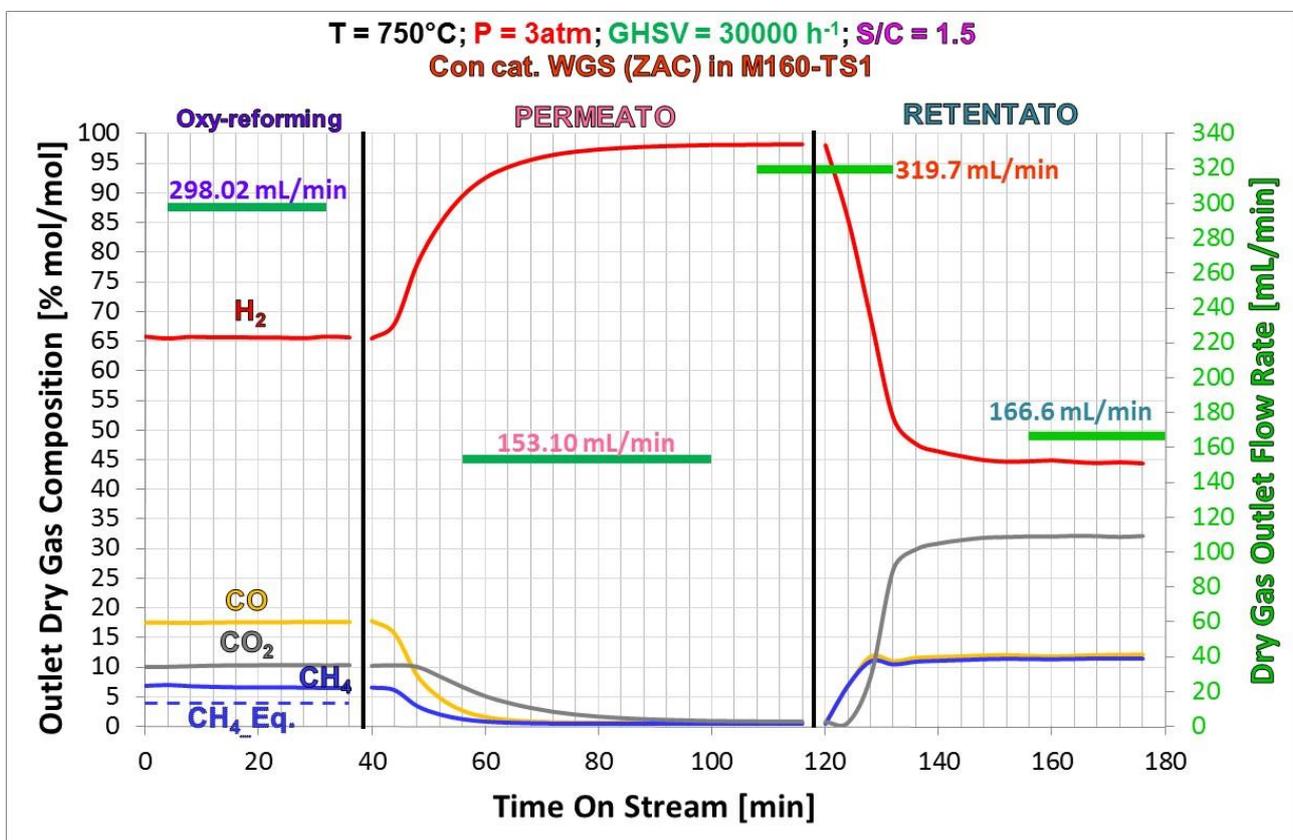


Figura 3.22 Confronto diffratogrammi XRD dai quali risulta evidente la presenza della lega Pd-Zn anche per la M157-TS1.

3.3.1.3 Prove catalitiche con M160-TS1

Considerando le migliori prestazioni mostrate da parte del catalizzatore di WGS nelle prove condotte a S/C=1.5 (all'interno della M157-TS1), è stato deciso di iniziare ad indagare le stesse condizioni incrementando ulteriormente tale rapporto fino a 2 mantenendo la GHSV pari a 30000 h^{-1} e la pressione assoluta a 3 atm (Figura 3.23). Le prestazioni di questa membrana, confrontate con quella precedente, risultano migliori per quanto riguarda la selettività di separazione dell'idrogeno. Infatti nella prova a S/C = 1.5 si registra una percentuale di H_2 nel permeato circa pari al 100% e degli altri gas al di sotto dell'1%. Tuttavia, già dalla seconda prova a medesimo S/C la selettività inizia a diminuire, mostrando una miscela nel permeato composta dal 93% di H_2 e percentuali relative agli altri gas comprese tra 1 e 3%. Per quanto riguarda invece l'efficienza di separazione di H_2 , questa non varia significativamente rispetto alla M157-TS1 in quanto le percentuali di H_2

rimanenti nelle miscele di retentato si aggirano attorno al 40-45%. Il Δp delle pressioni parziali di H_2 (Δp_{H_2}) del retentato e del permeato in uscita risulta circa pari a 0 in ogni prova catalitica, indice del fatto che all'interno della MB viene raggiunto un equilibrio di separazione tra retentato e permeato, questo però comporta anche un risvolto non del tutto positivo in termini separativi di H_2 . Infatti se l'equilibrio di separazione viene raggiunto prima della fine della MB, vi sarà di conseguenza un segmento della stessa che potrà non essere sfruttato per la separazione dell' H_2 , poiché all'interno di quel segmento di MB la forza motrice sarà nulla e quindi anche nullo sarà il passaggio di H_2 dal retentato al permeato. Da queste considerazioni è possibile ipotizzare dunque che il 40% di H_2 residuo nel retentato sia imputabile alle condizioni operative nelle quali vengono condotte queste prove, soprattutto all'elevato tempo di contatto.



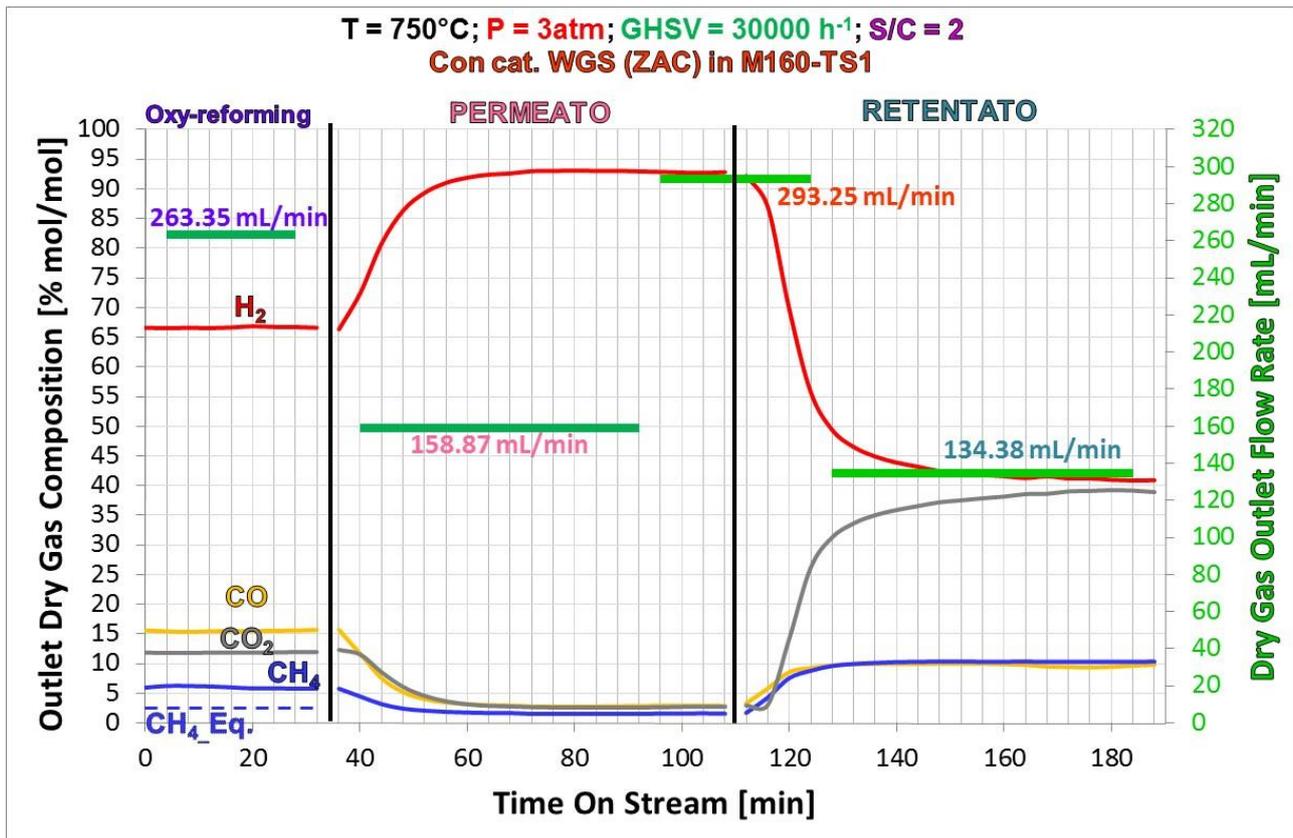


Figura 3.23 Composizione dry gas uscente da oxy-reforming, confrontato con le composizioni del gas secco uscente dal permeato e retentato della M160-TS1 durante: a T=750°C; T_{memb.}=400°C, P=3atm, GHSV=30000h⁻¹, S/C=1.5; e T=750°C, T_{memb.}=400°C, P=3atm; GHSV=30000h⁻¹, S/C=2.

Analizzando i dati riportati in Figura 3.24, si osserva che, contrariamente a quanto avvenuto nel caso della M157-TS1, la conversione calcolata all'equilibrio non viene superata dal dato sperimentale, anche se raggiunta ad entrambi i rapporti S/C. Confrontando la composizione della miscela entrante nella M160-TS1 con quella della M157-TS1, durante la prova effettuata a S/C pari a 1.5, è possibile osservare una minore presenza di CH₄ e circa lo stesso contenuto di CO₂ e vapore. Il minor contenuto di CH₄ implica una maggiore attività del catalizzatore di oxy-reforming, poichè convertire più metano significa ottenere più CO e H₂. Dunque, una maggiore quantità di CO sarà quindi più difficile da convertire completamente. E' quindi plausibile affermare che sia questo il motivo per cui non si ottiene una conversione del CO superiore a quella all'equilibrio, come nel caso precedente.

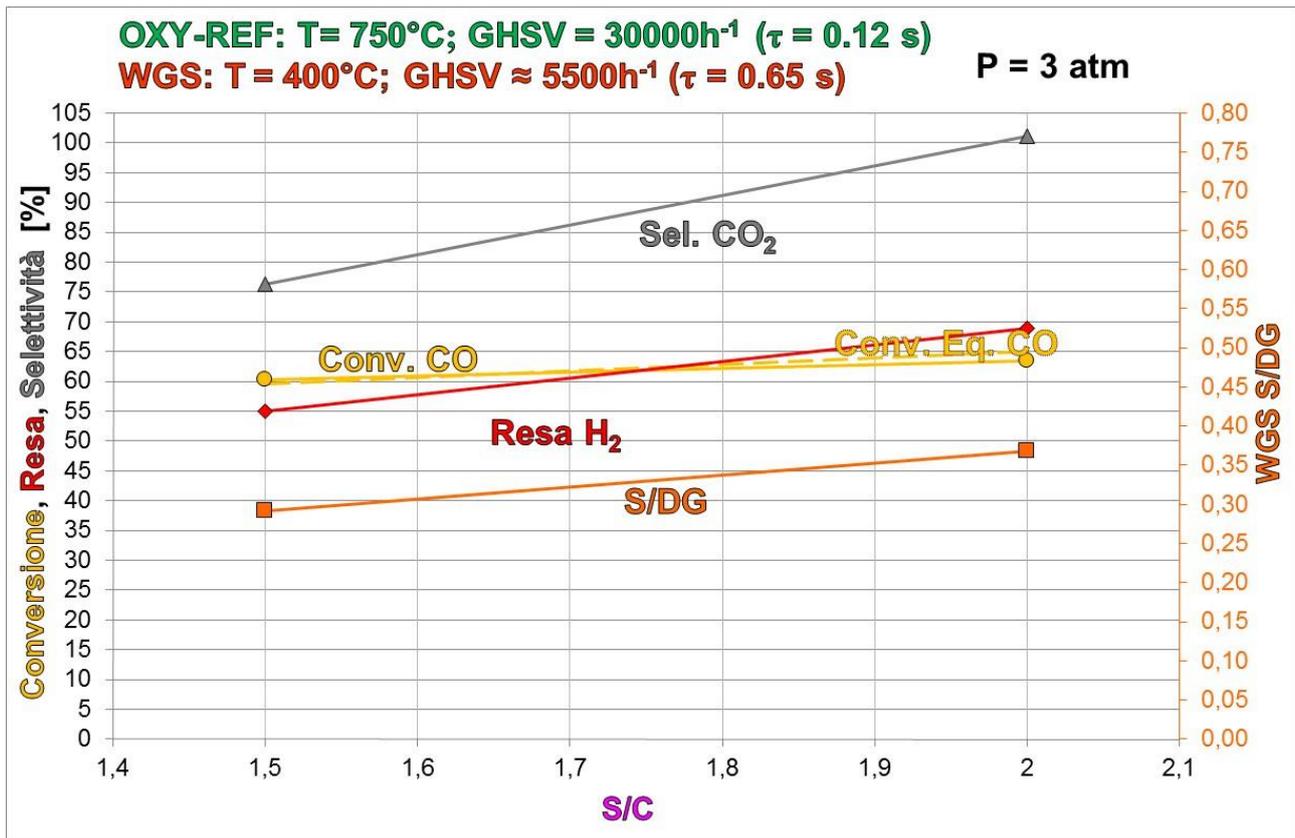


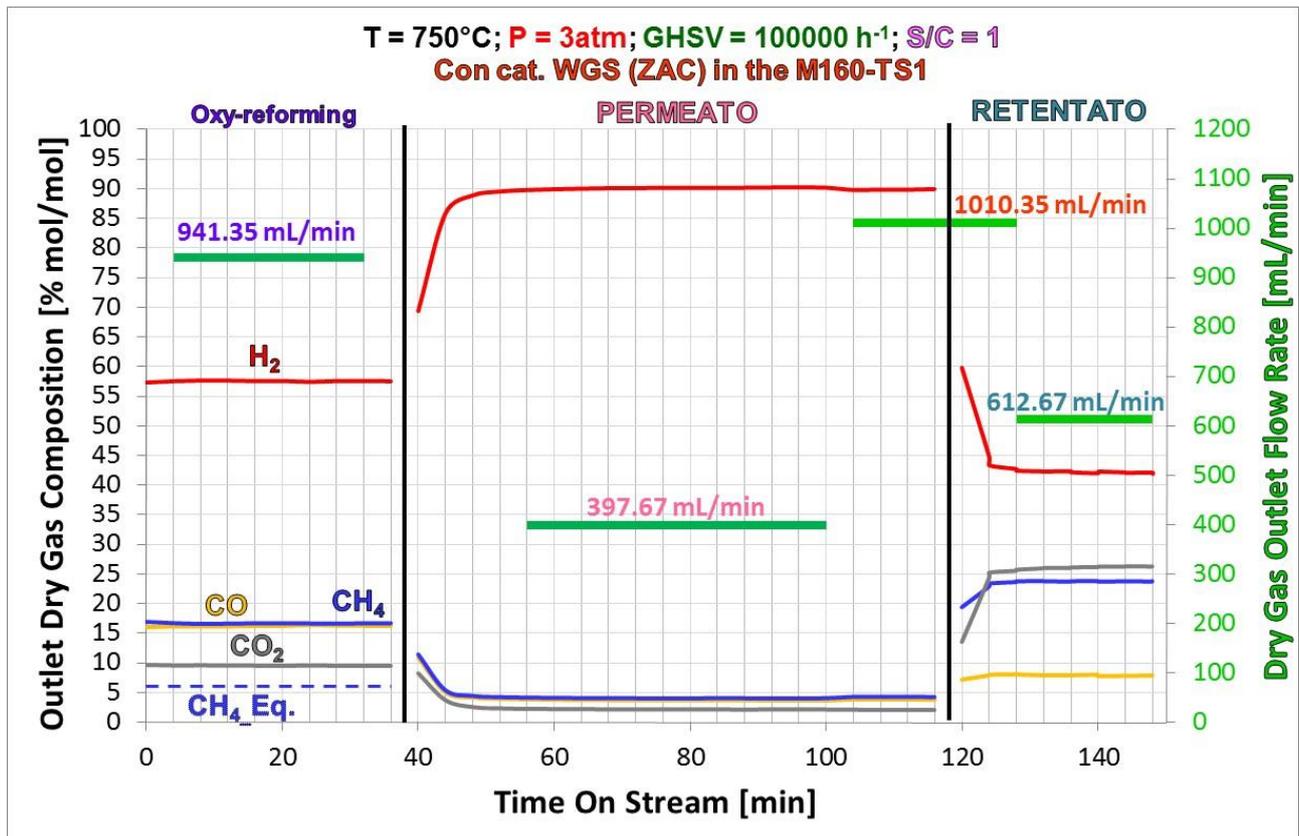
Figura 3.24 Effetto del rapporto S/C sull'attività del cat. di WGS (ZAC)all'interno della membrana M160-TS1.

In Figura 3.25 viene riportato il confronto tra le composizioni del gas secco prima e dopo il passaggio nella M160-TS1. Non si osservano differenze significative rispetto alle stesse prove effettuate con la M157-TS1 in quanto la percentuale di H₂ rimanente nel permeato a questa pressione assoluta (3 atm) è sempre di circa il 40%, confermando come tale limite sia dovuto in particolar modo, alla pressione operativa che non permette una separazione maggiore di H₂ dalla miscela di oxy-reforming. Con il procedere delle prove diventa sempre più evidente la diminuzione della selettività di separazione in quanto il contenuto di H₂ nel permeato diventa sempre più basso.

Effettuando un confronto tra i flussi di permeato e retentato mostrati in Figura 3.25 con quelli relativi alla prova condotta a 100000 h⁻¹, 3 atm e S/C = 1 effettuata con la M156 (senza cat. di WGS) (Figura 3.5) è possibile riscontrare significative differenze.

Tenendo presente che il flusso del gas secco in entrata alla M156 è più basso (905 mL/min), è possibile comunque affermare come il flusso di permeato risulti significativamente maggiore nel caso della M160-TS1 contenente il catalizzatore di WGS (398 mL/min contro 217 mL/min). Inoltre nel caso della M156 il permeato è composto dal

100% di H₂ mentre per la M160-TS1 risulta essere inferiore di circa il 10%. Ciononostante se si considera il flusso di H₂ per il permeato nel caso della M160-TS1 (358 mL/min), questo risulta maggiore di circa 140 mL rispetto a quello misurato con la M156 priva di catalizzatore di WGS, di conseguenza risulta sempre più chiaro il ruolo positivo che il catalizzatore di WGS gioca nella conversione del CO e nell'ulteriore produzione e separazione di H₂, all'interno della membrana di separazione.



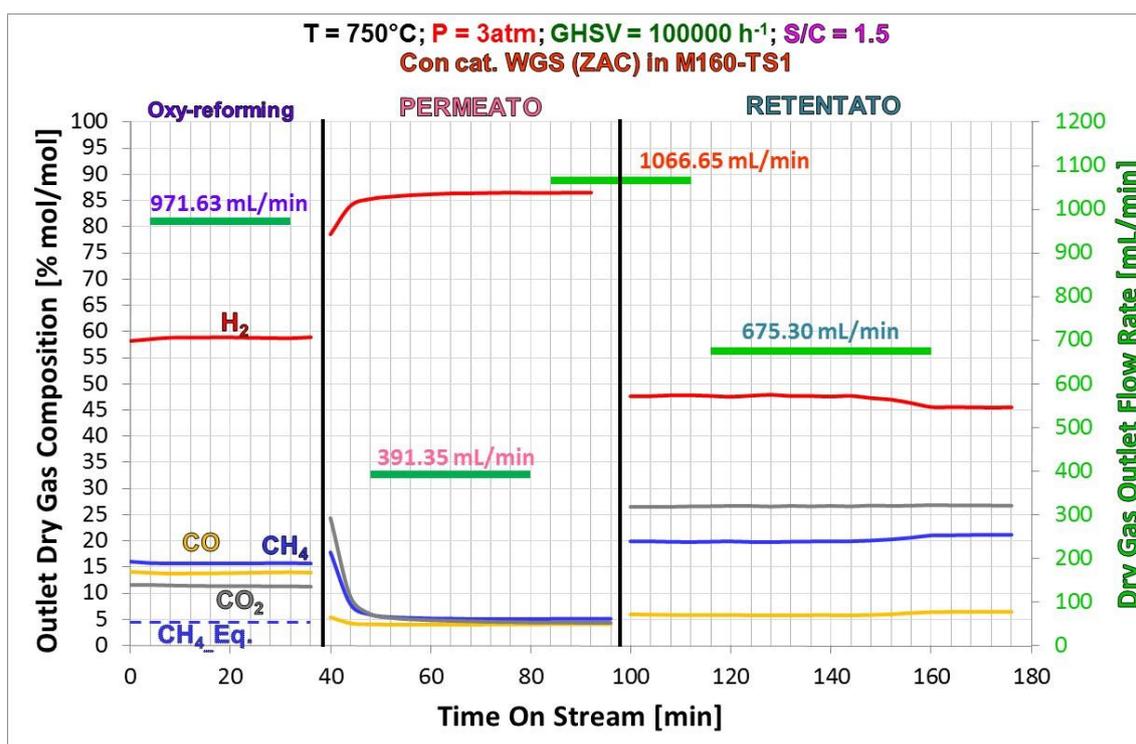


Figura 3.25 Composizione del dry gas uscente dal reattore (BEFORE M160-TS1), confrontato con le composizioni del dry gas uscente dal permeato e retentato della membrana M160-TS1 a T=750°C, Tmemb.=400°C, P=3atm, GHSV=100000h-1, S/C=1 e Toven=750°C, Tmemb.=400°C, P=3atm, GHSV=100000h-, S/C=1.5.

Dopo questi test il campione è stato sottoposto a una ulteriore prova, aumentando la pressione assoluta fino a 5 atm (Figura 3.26). Tale prova è stata effettuata a S/C = 1 in modo da poter confrontare i dati ottenuti con i risultati della M156.

Come è possibile osservare da Figura 3.26, l'aumento della pressione a 5 atm provoca una diminuzione significativa della percentuale di H₂ presente nel retentato (< 25%) rispetto a quanto osservato a 3 atm (≈ 42%). In questo caso purtroppo, con l'avanzamento delle prove, diminuisce anche la percentuale di H₂ nel permeato fino a raggiungere circa il 78%, dal quale risulta evidente un peggioramento progressivo delle condizioni della MB.

Effettuando anche in questo caso il confronto con la M156, a 5 atm, le differenze tra i flussi di permeato e retentato risultano ancora più evidenti. Infatti per quanto riguarda la M156, il flusso di permeato misurato è pari a circa 370 mL/min, quindi di 230 mL/min inferiore rispetto a quello misurato per la M160-TS1, (Figura 3.26). Per la M156 la selettività di separazione era molto maggiore (≈ 96%) rispetto a quella della M160-TS1 (78%), però il flusso di H₂ che si ottiene con la membrana riempita di catalizzatore (466 mL/min) risulta di molto maggiore (+116ml/min) rispetto al caso di prove con MB senza catalizzatore di WGS (≈ 350 mL/min).

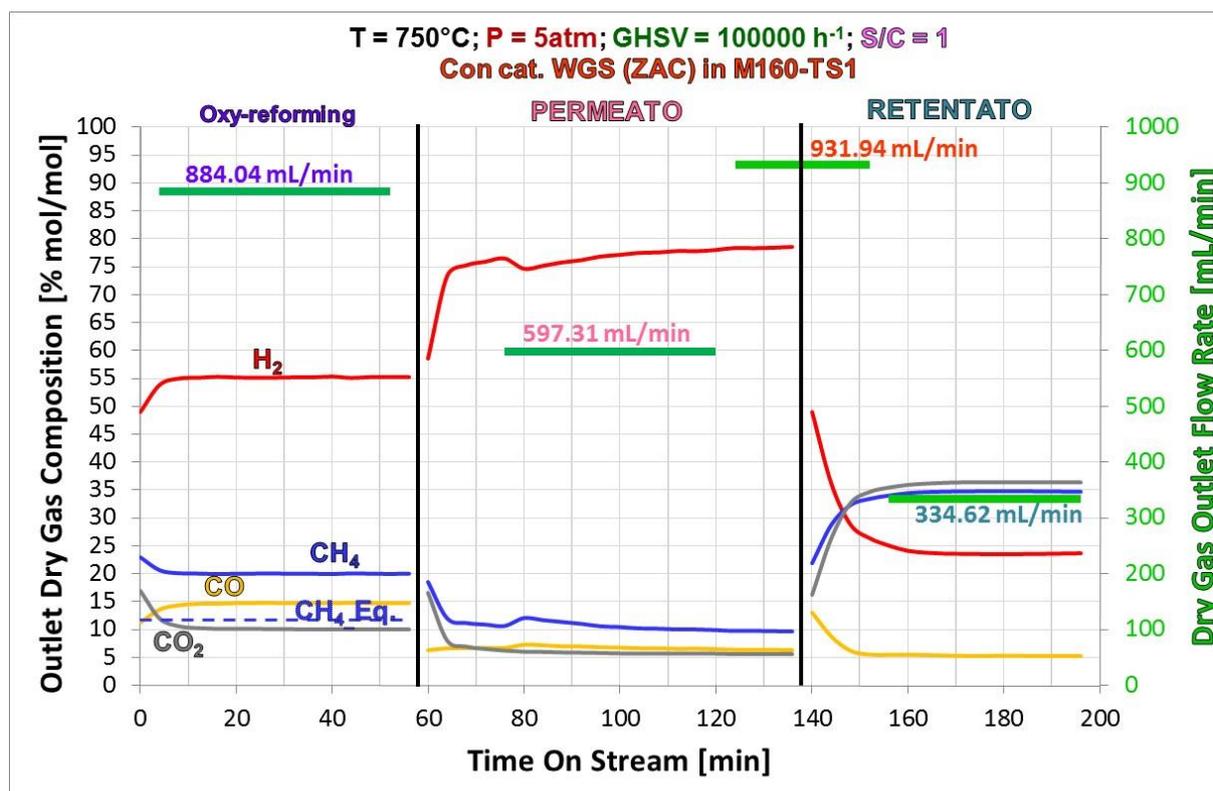


Figura 3.26 Composizione del gas secco uscente da oxy-reforming, confrontato con le composizioni del gas uscente da permeato e retentato della membrana M160-TS1 durante la prova effettuata a T=750°C; T_{memb.}=400°C; P=5atm; GHSV=100000h⁻¹; S/C=1

In generale, per quanto riguarda la reazione di WGS, in tutte le prove condotte con la M160-TS1 si raggiunge la conversione del CO calcolata all'equilibrio termodinamico, ma non lo si supera. Questo accade anche nei primi test in cui la selettività di separazione risultava prossima al 100%. Mano a mano che si avanza nelle prove, si osserva una diminuzione della selettività di separazione di H₂, in quanto probabilmente aumentano i difetti nel film di Pd. E' ipotizzabile che in questo caso all'interno della MB sia presente un difetto dal quale si perda parte della miscela in entrata. E' inoltre plausibile che il difetto risieda all'inizio del film di Pd. In questo modo parte della miscela di reazione dopo l'unità di oxy-reforming potrebbe fluire direttamente nel permeato invece di attraversare il catalizzatore all'interno della membrana. A questo punto, il catalizzatore di WGS si ritroverebbe a dover interagire con un flusso di alimentazione ridotto, andando quindi ad operare in condizioni di alimentazione percentuale di CO e vapore inferiori a quelle utilizzate per il calcolo l'equilibrio termodinamico. Nel caso della M157-TS1, è realistico ipotizzare che i difetti presenti sulla membrana fossero in una sezione del film più vicina all'uscita del retentato, rendendo in questo modo possibile il passaggio della miscela lungo gran parte del letto catalitico. Così, per via dell'effetto di massa, la conversione del CO

all'equilibrio veniva comunque superata. Risulta difficile dimostrare quest'ultima ipotesi, che resta ad ogni modo plausibile, mentre una ulteriore considerazione, , potrebbe riguardare semplicemente una maggiore attività dell'aliquota di catalizzatore WGS (ZAC) caricato nella M157-TS1 rispetto a quella nella M160-TS1.

Anche per la M160-TS1 al termine dei test catalitici sono state effettuate analisi SEM-EDX, allo scopo di verificare le condizioni del film di palladio.

In Figura 3.27 è mostrata una micrografia SEM in cui sono stati analizzati nello specifico 3 punti, ad ogni punto nell'immagine è stato collegato il relativo spettro EDS. Da quanto possibile vedere dagli spettri EDS in tutti e tre i punti analizzati si rileva una minima presenza di Zn, sebbene la membrana M160-TS1 non sia mai stata sottoposta al test di permeabilità all H₂, reputato essere in prima ipotesi la causa della deposizione di Zn^o sul film di palladio. Nello spettro 3 è osservabile una elevata quantità di C, indice della formazione di carbone, di cui è possibile vederne la presenza anche direttamente attraverso la micrografia. Nello stesso punto 3 è possibile rilevare anche la presenza di Si, con tutta probabilità derivante dal coating protettivo in Titanio-Silicalite che prima dei test ricopriva la membrana di Pd ma di cui ora non si riscontra alcuna traccia, infatti in nessuno dei tre spettri EDS si rinviene la presenza di Ti. Si potrebbe ipotizzare che, le drastiche condizioni alle quali il film di palladio viene sottoposto al variare dei parametri di reazione (specialmente il rapporto S/C), contribuiscano alla degradazione del rivestimento, il quale essendo una zeolite risulta suscettibile soprattutto alla presenza di vapore all'interno della miscela di gas entranti in MB.

In Figura 3.28 viene mostrata una seconda micrografia SEM con relativo spettro EDS e mappature elementari. Questa volta lo spettro riguarda tutta l'area esaminata dalla micrografia e non un singolo punto su di essa. Dallo spettro EDS è quindi possibile confermare l'assenza di Ti e la quasi totale assenza di Si, i componenti fondamentali del coating protettivo della membrana di Pd. Questa affermazione viene confermata dalla mappatura sul Ti (sempre in figura, in basso al centro). Stessa cosa può dirsi per quanto riguarda lo Zn il quale, dallo spettro EDS risulta essere presente ma in minima quantità e la mappatura sullo Zn conferma questa affermazione, restituendo una immagine poco luminosa. In questa parte di MB è invece possibile riscontrare la presenza di C concentrato nella zona centrale della micrografia, come dimostra anche la mappatura sul C. Inoltre in corrispondenza della zona in cui è concentrata la presenza di carbone è possibile notare la contemporanea presenza di ossigeno e alluminio, i principali costituenti

del supporto ceramico del film di palladio, portando alla conclusione che in questa zona l'integrità della membrana sia stata compromessa, evidenziando lo strato superficiale del supporto ceramico.

Dall'analisi di queste ultime micrografie è possibile formulare un'ipotesi piuttosto plausibile sulla formazione della lega Pd-Zn. Con tutta probabilità, lo stadio fondamentale per la creazione della lega risulta essere la prova di permeabilità all' H₂ (T= 400°C, 100% H₂, 2L/min) le cui condizioni fortemente riducenti, non agiscono sul coating di Titanio-Silicalite, che invece viene degradato dalla variazione delle condizioni di reazione durante i test catalitici. E' possibile aggiungere inoltre, vista la presenza (questa volta in minima parte) di Zn sul film di Pd, anche sulla M160-TS1, che con tutta probabilità, le condizioni comunque riducenti, presenti in membrana alle GHSV utilizzate (con circa il 40-45% di H₂ nel retentato) contribuiscano alla deposizione dello Zn sulla membrana e quindi alla formazione della lega stessa.

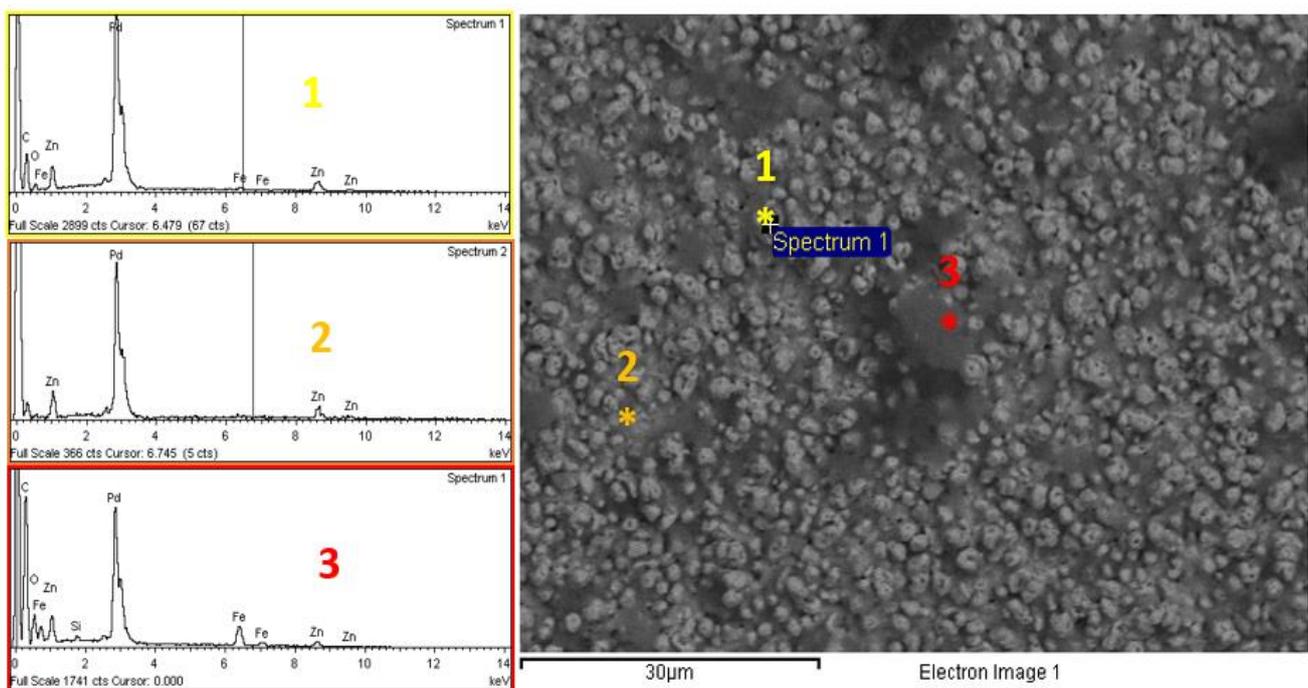


Figura 3.27 Micrografia SEM e relative spettri EDS effettuati sulla M160-TS1 dopo i test catalitici

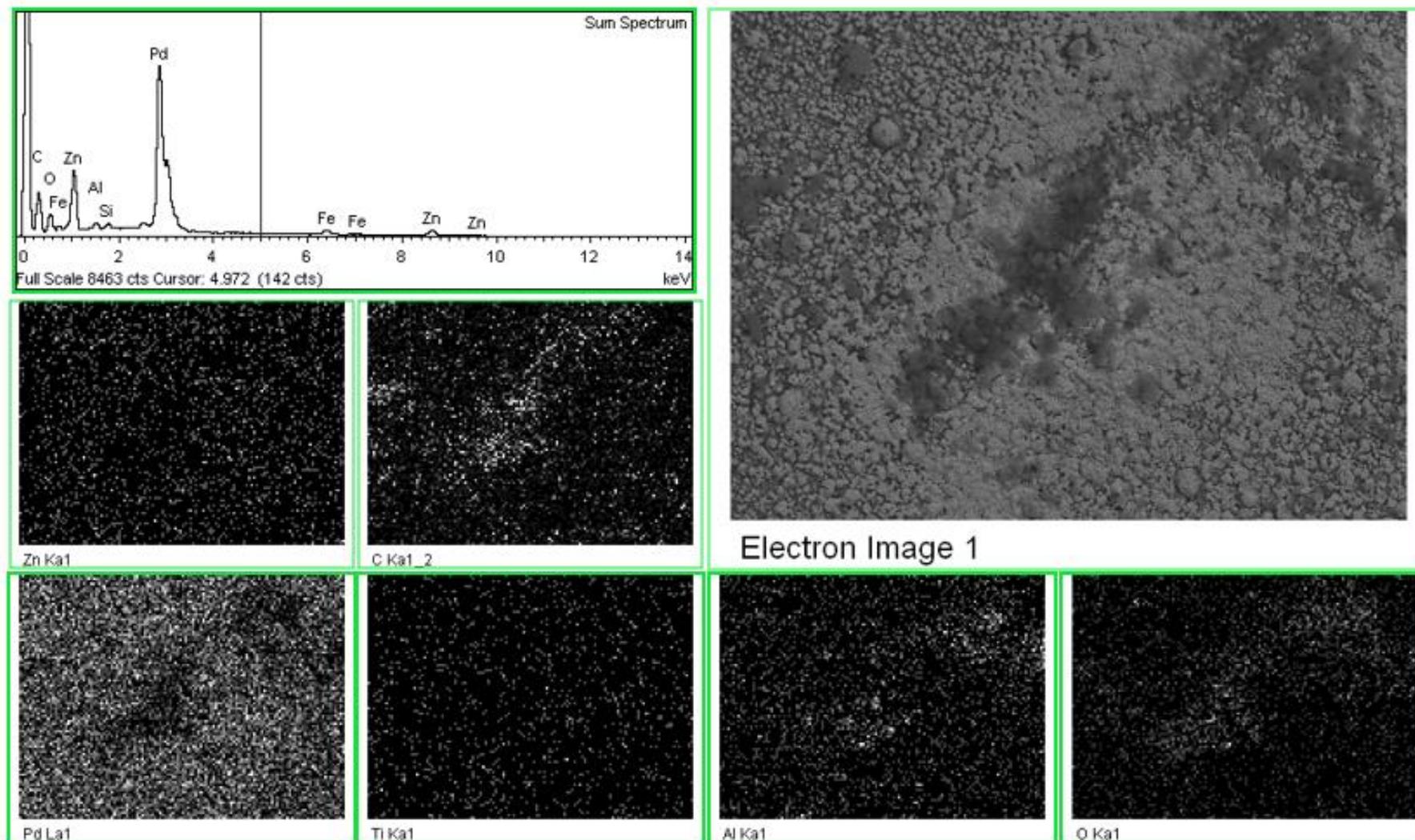


Figura 3.28 Micrografia SEM, spettro EDS e mappature di vari elementi sulla M160-TS1 post test catalitici.

3.4 Sviluppi futuri: nuovi test con Pt2IWI_CZO-m750 come catalizzatore di WGS.

Dopo avere quindi constatato l'impossibilità di proteggere completamente il film di palladio dalla deposizione di Zn e quindi dalla formazione della lega, si è deciso di cercare una formulazione differente per il catalizzatore di WGS in modo da evitare in partenza, il problema legato allo Zn, di fatto rimuovendolo totalmente dalla formulazione del catalizzatore. Dopo aver consultato alcuni studi in letteratura [36,94] è stato scelto questa volta Pt come metallo attivo, principalmente per due motivi:

- l'elevata attività catalitica nei riguardi della reazione di WGS (con miscele di gas che ne simulavano la composizione, quindi anche questa volta, non in condizioni reali per l'industria);
- la sua bassissima affinità nei riguardi della formazione di carbone.

Come supporto per il Pt si è deciso di utilizzare la Ceria-Zirconia (CZO) già ampiamente testata attraverso le prove di oxy-reforming con il catalizzatore Rh1IWI_CZO-m750. Il nuovo catalizzatore denominato Pt2IWI_CZO-m750 è stato quindi provato inizialmente senza l'ausilio della membrana, come per quanto avvenuto per il precedente ZAC, al fine di ottimizzarne le prestazioni, operando sulla variazione dei parametri di reazione fino ad ora studiati, ed al tempo stesso al fine di ottenere prove confrontabili per verificarne l'attività catalitica. In seguito il nuovo catalizzatore è stato testato attraverso alcune prove preliminari in membrana (M161-TS1).

4 CONCLUSIONI

Il presente lavoro di tesi si è focalizzato sullo studio e sulla ottimizzazione di un sistema integrato, che utilizzi la reazione di oxy-reforming del metano al fine di produrre syngas che venga trattato attraverso la water-gas shift al fine di abbattere il contenuto di CO e al tempo stesso aumentare la resa in H₂. Con l'obiettivo di ottenere H₂ ad elevata purezza (>99%) da poter essere inviato direttamente a celle a combustibile ed in impianti di piccola taglia con possibile delocalizzazione della produzione industriale di energia elettrica e termica "pulita", la miscela reale uscente dal processo di oxy-reforming è stata processata tramite successiva water-gas shift direttamente all'interno di una membrana ceramica al Pd selettiva nella separazione di H₂.

Lo scopo della ricerca portata avanti in questo lavoro di tesi è stato quello di trovare, le condizioni operative (T, P, GHSV, rapporto Steam to Carbon – S/C) ideali al fine di ottimizzare l'integrazione di oxy-reforming, water-gas shift e contemporanea separazione di H₂ utilizzando un sistema reale e non simulato come quelli riportati finora in letteratura.

L'innovatività di questo progetto di studio è data da diversi parametri quali:

1) l'impiego dell'oxy-reforming in alternativa al normale steam-reforming del CH₄, che permette di condurre il processo a temperature decisamente inferiori (700-750°C), utilizzando un minor quantitativo di vapore (S/C = 0.7);

2) l'utilizzo di una nuova formulazione di catalizzatore di WGS per alte temperature, capace di operare in un unico stadio conversioni di CO ottenibili industrialmente solo attraverso i convenzionali due due stadi di reazione (e due diverse formulazioni di catalizzatori a base di Fe/Cr e Cu);

3) l'utilizzo di supporti ceramici con membrana a base di Pd, capaci di ospitare al loro interno un catalizzatore eterogeneo per la reazione di WGS a 400°C, rendendo quindi possibile la produzione e contemporanea separazione di H₂ con un ulteriore effetto positivo. Infatti, la membrana rimuovendo H₂ dalla zona di reazione favorisce il superamento dell'equilibrio termodinamico per la conversione del CO, abbassandone il contenuto nel flusso uscente dei gas reazione e rendendo non più necessari sistemi aggiuntivi di separazione quali PSA o PROXY.

Durante l'arco dello studio sono state testate sei membrane preparate in collaborazione con l'Università degli studi di Messina.

Nei test effettuati, sono state utilizzate sin dalle prime prove catalitiche, condizioni di reazione reali per l'industria moderna, al contrario dei numerosi studi fino ad ora effettuati, nei quali sono sempre state effettuate prove simulando flussi con percentuali di gas diverse da quelle in uscita da un impianto di steam-reforming e water-gas shift industriale. Soprattutto per quanto riguarda la parte inerente l'utilizzo di membrane al palladio, non è pervenuto in alcun studio di letteratura l'utilizzo di un reattore a membrana (MB+catalizzatore al suo interno) che operi con flussi di gas reali.

Partendo da queste considerazioni, essendo già state ottimizzate le condizioni per l'utilizzo del catalizzatore di oxy-reforming a base di ceria-zirconia ottenuta per microemulsione inversa, calcinato a 750°C (CZO-m750), successivamente impregnato con Rh (1% p/p – Rh1IWI_CZO-m750) [24], è stato deciso inizialmente di verificare le prestazioni delle membrane poste a valle del reattore di oxy-reforming in queste condizioni. Sono state provate due membrane vuote in configurazione oxy-reforming + separazione, senza quindi l'utilizzo della WGS. Da questi studi preliminari si è appurato che a rapporti S/C < 1 all'interno delle MB si verifica la formazione di carbone, ulteriormente favorita poiché separando H₂, nel lato retentato diminuisce significativamente il rapporto H₂/CO che, assieme ad un basso contenuto di vapore, crea le condizioni ideali per la formazione di C che, depositandosi sul fil di Pd ne riduce le prestazioni separative. Pertanto, sono state effettuate prove a più alto S/C per evitare la formazione di C. Durante queste prove preliminari sulle membrane vuote sono stati variati anche altri parametri quali la pressione totale del sistema e la GHSV. Tramite queste prove sono state determinate le condizioni ottimali per avere una buona efficienza di separazione assieme ad un'ottima selettività (≈ 100% di H₂ nel permeato). Infatti, in tutte le prove si osserva che la differenza tra la pressione parziale di H₂ nel retentato e quella nel permeato (ovvero la forza motrice necessaria per il passaggio di H₂ attraverso la membrana) alla fine della membrana risulta pari a 0, indice che quest'ultima viene sfruttata al massimo, perlomeno nelle condizioni operative testate.

Dopo aver effettuato diversi test di ottimizzazione delle condizioni di reazione al fine di implementare la sinergia tra il catalizzatore di oxy-reforming e quello di WGS a base di Cu, Zn e Al (senza l'ausilio di alcuna membrana), si è passati al primo test di integrazione completa: oxy-reforming+WGS in MB.

Sono state effettuate prove con il campione M162, il quale subito dopo aver subito il test di permeabilità di H₂, ha mostrato sorprendentemente di non favorire alcuna separazione

di H₂ anche a pressioni operative abbastanza elevate. Il campione è stato smontato e il film di Pd è stato caratterizzato tramite XRD e SEM-EDX. Tali analisi hanno mostrato la presenza di una lega Pd/Zn quando il film doveva essere caratterizzato dal solo Pd. Probabilmente, le condizioni estremamente riducenti verificatesi durante il test di permeabilità a 400°C, hanno favorito la migrazione di particolari specie di Zn dal catalizzatore al film di Pd, favorendo la formazione della lega Pd/Zn con struttura tetragonale (e non cubica come quella del Pd) non più selettiva per la separazione di H₂.

Al fine di evitare la formazione di questa lega, sono state successivamente provate membrane al Pd ricoperte da uno strato di titanio sicalite (TS-1 – M157-TS1 e M160-TS1) in modo da evitare il diretto contatto tra membrana e catalizzatore a base di Cu/Zn/Al. Ipotizzando quindi che le condizioni che si creano durante la permeabilità di H₂ fossero quelle che favoriscono la formazione della lega, il campione M157-TS1 non è stato sottoposto al test di permeabilità prima di effettuare le prove catalitiche, ma dopo queste ultime, osservando un ripristino delle prestazioni iniziali, periodicamente verificate tramite la prova di tenuta all'azoto. Tale comportamento, rinforza l'ipotesi secondo la quale condizioni troppo riducenti favoriscono la formazione della lega anche in presenza dello strato protettivo di TS-1. Un'ulteriore conferma, deriva dal fatto che la M160-TS1 non è mai stata sottoposta al test di permeabilità e dopo caratterizzazione SEM-EDX mostra solo alcune zone nelle quali sono presenti piccole quantità di Zn, al contrario di quanto osservato per la M162 e M157-TS1, nelle quali la quantità e dispersione dello Zn nella membrana era decisamente più significativa. Questo non significa che la TS-1 non abbia alcun effetto sulle prestazioni anzi, le membrane M157-TS1 e M160-TS1 sono state provate per un periodo prolungato (20-25 ore) mostrando prestazioni elevate in termini di efficienza e selettività di separazione, al contrario di quanto accaduto per la M162 (nella quale non era presente lo strato protettivo di TS-1). Ad ogni modo, il film di TS-1 non sembra essere la soluzione definitiva al fine di evitare la formazione della lega Pd/Zn, ma comunque utile per sfavorirne la formazione o perlomeno rallentarla in maniera significativa.

Inoltre, dalle analisi SEM-EDX non si è avuto alcun riscontro in merito alla presenza di Ti e Si sulla superficie del film di Pd delle membrane M157-TS1 e M160-TS1 dopo le prove catalitiche e questo ci ha portato ad ipotizzare che esso venga rimosso durante il corso delle prove catalitiche, probabilmente dal vapore comunque presente nel flusso in MB.

Dopo queste considerazioni, al fine di evitare la degradazione delle membrane a causa della formazione della lega, si è deciso di provare un diverso catalizzatore di WGS, ovvero uno a base di Pt (2% p/p) impregnato sul supporto di ceria-zirconia ottenuto per microemulsione inversa, calcinato a 750°C (Pt2IWI_CZO-m750). Il nuovo catalizzatore così sintetizzato si è dimostrato attivo nella reazione di WGS ed è stato testato in prove preliminari nella configurazione di reattore a membrana (MR), per ottimizzare la produzione e la separazione di idrogeno e aumentare la conversione del CO. Il reattore catalitico a membrana ha permesso così, di aumentare la conversione del CO sopra quella ottenibile all'equilibrio in un classico reattore a letto fisso, grazie alla rimozione continua dell'idrogeno da parte della membrana di Pd. Infine l'assenza di Zn e la presenza di specie stabili in condizioni riducenti e ad alta temperatura (Pt-CeO₂ZrO₂) consente di non influenzare la struttura della membrana e quindi la permeabilità dell'idrogeno.

5 BIBLIOGRAFIA

-
- [1] I. Wender, Fuel Processing Technology, 189
- [2] P.N Dyer, R. Pierantozzi, H.P. Withers, Overview on Fisher-Tropsh Synthesis
- [3] E4Tech, Review of Technologies for Gasification of Biomass and Wastes NNFC Project 09/008 (2009) Available via www.nnfcc.co.uk.
- [4] Progressive Energy and CNG Services, Bio-SNG Feasibility Study e Establishment of a Regional Project. Available at: www.northeastbiofuels.com/reports
- [5] K.S. Weil, Energy 163 (EN1) 7
- [6] AMEC, Engineering Design and Capture Technologies for Carbon Capture and Storage in the Tees Valley, (2010)
- [7] A. Paula. G. Peres, B. H. Lunelli, R. M. Filho, Chem. Eng. Transaction, 32 (2013) 589
- [8] L. Conti G. Scano, S. Mascia: Biocombustibili da pirolisi di biomasse: produzione, caratteristiche, applicazioni. I convegno nazionale sulla valorizzazione energetica ed industriale delle biomasse. Trisaia (1997)
- [9] <https://www.co2.earth/daily-co2>
- [10] www.idrogenovettore.org
- [11] http://www.jari.or.jp/Portals/0/jhfc/e/beginner/about_fc/index.html
- [12] http://old.enea.it/produzione_scientifica/pdf_op_svil_sost/Op23.pdf
- [13] M.M. Yung, Z. Zhao, M.P. Woods, U.S. Ozkan. J. Mol. Catal. A: Chem., 279 (2008)
- [14] R. Padilla, M. Benito, L. Rodríguez, A. Serrano-Lotina, L. Daza. J. Power Sources, 192 (2009)
- [15] M.-C. Jo, G.-H. Kwon, W. Li, A.M. Lane. J. Ind. Eng. Chem., 15 (2009)
- [16] M. Kotobuki, A. Watanabe, H. Uchida, H. Yamashita, M. Watanabe. J. Catal., 236 (2005)
- [17] G. Kolb Fuel Processing Wiley (2008)
- [18] C. Song, Q. Liu, N. Ji, Y. Kansha, A. Tsutsumi. Applied Energy, 154 (2015) 392–401
- [19] Hu, Y. H.; Ruckenstein, E., Adv. Catal. 48 (2004), 297
- [20] Hickman, D. A.; Schmidt, L. D., J. Catal. 138 (1992), 267

-
- [21] ENI, Tecnologia SCT-CPO (Short contact time Carbon partial oxidation) 4 (2013)
http://www.eni.com/it_IT/innovazionetecnologia/focustecnologico/produzioneidrogeno/produzione-idrogeno.shtml
- [22]<http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Publications/Highlights/2002/Materials/MAT3>
- [23] <http://resources.schoolscience.co.uk/ICI/14-16/catalysis/catsch4pg3.html>
- [24] R. Mafessanti. Catalysts and processes for next-generation H₂ production PhD. Thesis (2014)
- [25] Martinez-Arias A., Fernandez-Garcia M., Ballesteros V., Salamanca L. N., Conesa J. C., Otero C., Soria J., Langmuir 15 (1999), 479
- [26] Jun K.-W., Dong W.-S., Park S.-E., Baek Y.-S., Catal. Lett. 74 (2001), 31
- [27] K. Otsuka, M. Hatano, A. Moriwaka, J. Catal. 79 (1993) 493
- [28] J.F. Múnera, C. Carrara, L.M. Cornaglia, E.A. Lombardo, Chem. ENG. J. 161 (2010) 204–211
- [29] IEA Key World Energy Statistics, Int. Energy Agency 33 (2008) 4649.
- [30] M.V. Twigg, Catalyst Handbook, Wolfe, London (1996)
- [31] D. Mendes, A. Mendes, L. M. Madeira, A. Iulianelli, J. M. Sousa, A. Basile reactors, Asia-Pac J. Chem. ENG. 5 (2010); 111-137
- [32] W.F. Ruettinger, O. Ilinich. Encyclopedia of Chemical Processing (Ed.: S. Lee), Taylor & Francis: (2006); 3205–3215.
- [33] D.S. Newsome. Catal. Rev.-Sci. Eng. 21 (1980); 275–318.
- [34] T.M. Yurieva, T.P. Minyukova. React. Kinet. Catal. Lett. 29, (1985); 55–61.
- [35] Y. Kanai, T. Watanabe, T. Fujitani, M. Saito, J. Nakamura, T. Uchijima. Catal. Lett., 27 (1994); 67–78.
- [36] C.I. Vignatti, M.S. Avila, C.R. Apesteguia, T.F. Garetto, Catalysis Today 171 (2011) 297– 303
- [37] M.V. Twigg, M.S. Spencer. Appl. Catal., 212 (2001); 161–174.
- [38] J.N. Armor. J. Memb. Sci. 147 (1998); 217–233
- [39] Y.S. Lin. Sep. Purif. Technol., 25 (2001); 39–55
- [40] G. Saracco, V. Specchia. Catal. Rev.-Sci. Eng. 36 (1994); 305–384
- [41] J. Shu, B.P.A. Grandjean, A. Van Neste, S. Kaliaguine. Can. J. Chem. Eng., 69 69 (1991); 1036–1060
- [42] E.E. McLeary, J.C. Jansen, F. Kapteijn. Microporous Mesoporous Mater., 90 (2006); 198–220

-
- [43] G.Q. Lu, J.C. Diniz de Costa, M. Duke, S. Giessler, R. Socolow, R.H. Williams, T. Kreutz. *J. Colloid Interface Sci.*, 314 (2007); 589–603
- [44] M.J.G. Sanchez, T.T. Tsotsis. *Catalytic Membranes and Membrane Reactors*; Wiley-VCH (1st edn). (2002)
- [45] W.J. Koros, Y.H. Ma, T. Shimidzu. *J. Memb. Sci.*, 120 (1996); 149–159
- [46] N. Patel, K. Ludwig, P. Morris, *Int. Ed.*, 84 (2005) 75-84
- [47] Basile A., Gallucci F., *Membranes for Membrane Reactors: Preparation, Optimization and Selection*, John Wiley & Sons (2011)
- [48] K. Ghasemzadeh, E. Andalib, A. Basile *int. J. of H2 Energy* 2 (2015); 1-10
- [49] G.L. Holleck, *J. Phys. Chem.* 74 (1970); 503–511.
- [50] Y. Cheng, K. Yeung, *J. Membr. Sci.* 158 (1999); 127–141.
- [51] K.J. Bryden, J.Y. Ying, *J. Membr. Sci.* 203 (2002) 29–42.
- [52] C.-S. Jun, K.-H. Lee *J. Membr. Sci.* 176 (2000) 121–130
- [53] S. Uemiya, T. Endo, R. Yoshiie, W. Katoh, T. Kojima. *Mater. Trans.* 48 (2007) 1119–1123.
- [54] D. Fort, J. Farr, I. Harris, *J. Less-Comm. Met.* 39 (1975) 293–308.
- [55] Fuertes A. B., Centeno T. A., *J. Membrane Sci.* 144 (1998), 105
- [56] Cejka J., Van Corna H., Corma A, Schuth F., *Introduction to zeolite science and practice, Studies in surface science and catalysis* 168 (2007)
- [57] Saracco G., Specchia V., *Catal. Rev. Sci. Eng.* 36 (1994), 305
- [58] Kapoor A., Yang R. T., Wong C., *Catal. Rev.* 31 (1989), 129
- [59] Lee K. H., Hwang T., *J. Coll. Int. Sci.* 110 (1986), 544
- [60] Ulhorn R. J. R., Keizer K., Burggraaf A. J., *J. Membrane Sci.* 66 (1992), 259
- [61] S. Yun, S. Ted Oyama *Journal of Membrane Science* 375 (2011); 28–45
- [62] E. Drioli, A. Basile, A. Criscuoli. *Clean Prod. Process*, 2 (2000); 179–186
- [63] T. Mori. *RD&D for launching the initial market by hydrogen from natural gas. Proceedings of the International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC* (2005)
- [64] J.N. Armor. *J. Memb. Sci.*, 147 (1998), 217–233
- [65] A. Criscuoli, A. Basile, E. Drioli, O. Loiacono. *J. Memb. Sci.*, 181 (2001); 21-27.
- [66] S. Tosti, A. Basile, L. Bettinali, F. Borgognoni, F. Chiaravalloti, F. Gallucci. *J. Memb. Sci.*, 284 (2006); 393–397.

-
- [67] Mendes D, Mendes A, Madeira LA, Iulianelli A, Sousa JM, Basile A. *Asia Pac J Chem Eng* 5 (2010);111e37.
- [68] Babita K, Sridhar S, Raghavan KV. *Int J Hydrogen Energy* 36 (2011);6671e88
- [69] De Falco M, Iaquaniello G, Palo E, Cucchiella B, Ciambelli P., *Handbook of membrane reactors. Reactor types and industrial applications*, 2; (2013); 456e86
- [70] Bi Y, Xu H, Li W, Goldbach A. *Int J Hydrogen Energy* 34 (2009); 34:2965e71.
- [71] Mendes D, Chibante V, Zheng JM, Tosti S, Borgognoni F, Mendes A, et al. *Int J Hydrogen Energy* 35 (2010); 12596e608.
- [72] Cornaglia C, Tosti S, Sansovini M, Munera JF, Lombardo EA. *Appl Catal A* (2013); 462e463-278e86
- [73] Cornaglia C, Tosti S, Mu'nera JF, Lombardo EA. *Appl Catal A* (2014); 486:85e93.
- [74] Augustine AS, Mardilovich IP, Kazantzis NK, Hua Ma Y. *J Membr Sci* (2012); 415e416:213e20
- [75] Catalano J, Guazzone F, Mardilovich IP, Kazantzis NK, Ma YH. *Ind Eng Chem Res* 52 (2013); 1042e55
- [76] Liguori S, Pinacci P, Broglia M, Valli C, Capannelli G, Comite G. *Catal Today* (2010); 156:165e72
- [77] Augustine AS, Ma YH, Kazantzis NK. High pressure palladium membrane reactor for the high temperature water-gas shift reaction. *Int J Hydrogen Energy* 36(9) (2011);5350e60
- [78] S. Tosti, V. Violante, A. Basile, G. Chiappetta, S. Castelli, M. De Francesco, S. Scaglione, F. Sarto. *Fusion Eng. Des.*,49(50) (2000); 953–958.
- [79] Bond G.; Tahir S. F., *Appl. Catal.*, 1 (1991). 71
- [80] Augustine R. L., New York: Marcel Dekker, Inc, (1996) 287
- [81] Avila, M. S. *Catalizadores de Platino Soportado Sobre Óxidos Reducibles Para La Eliminación De Compuestos Orgánicos Volátiles*. PhD. Thesis (2011).
- [82] F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, *Catal. Today* 11 (1991) 173
- [83] J.I. Di Cosimo, V.K. Díez, M. Xu, E. Iglesia, C.R. Apesteguía, *J. Catal.* 178 (1998) 499.
- [84] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, J. Primo, *J. Catal.* 151 (1995) 60.
- [85] K. Takehira, *Catal. Surv. Japan* 6 (2003) 19.
- [86] http://www.enea.it/it/Ricerca_sviluppo/documenti/ricerca-di-sistema-elettrico/biomasse/2012/rds-2013-179.pdf

- [87] F. Basile, G. Fornasari, A. Vaccari, in "Encyclopedia of Surface and Colloid Science", (A. Hubbard, Ed.), Dekker, N.Y., (2002) 909
- [88] F. Basile, A. Vaccari, In; Layer Double Hydroxides – Present and Future (V. Rives, Ed.), Nova Publisher, New York (2001) 285
- [89] L. Basini, G. Fornasari, F. Trifirò, A. Vaccari, Eur. Pat. EP 725,038 B1 (1996)
- [90] G. Brenna, A. Vaccari, F. Basile, G. Fornasari, R. Faure, D. Gary, Eur. Pat. Appl. EP 11306604.7 (2011).
- [91] M.L. Bosko, E.A. Lombardo, L.M. Cornaglia, Int. J. of Hydrogen Energy 36 (2011) 4068-4078.
- [92] Powder Diffraction Files - Inorganic Phase, ICDD (International Centre for Diffraction Data)
- [93] <http://www.grc.nasa.gov/WWW/CEAWeb/ceaHome.htm>
- [94] Y. Tae Kim, S.You, E.Duck Park, Int J. of Hydrogen Energy 37 (2012) 1465-1474