

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 catalizzatori per il bi-reforming del clean biogas

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Nicola Gilli

RELATORE

Chiar.mo Prof. Angelo Vaccari

CORRELATORE

Dr. Nicola Schiaroli

Dr. Carlo Lucarelli

Parole chiave

Clean Biogas

Steam Reforming

Dry Reforming

Gas di sintesi (CO + H₂)

Argille anioniche

Ni, Mg, Rh

INDICE

1 - SCOPO DEL LAVORO	1
2 - INTRODUZIONE	2
2.1 Il Biogas	3
2.2 Utilizzo del Biogas come fonte energetica.....	3
2.3 Reforming del Metano	8
2.4 Fuel Cells e Reazione di Fischer-Tropsch.....	11
2.5 Valorizzazione del Clean Biogas	13
2.6 Bi- o Steam/Dry-Reforming	15
2.7 Bibliografia	16
3 - PARTE SPERIMENTALE.....	19
3.1 Struttura tipo idrotalcite	19
3.2 Metodi di caratterizzazione.....	22
3.2.1 Diffrazione a raggi X (XRD).....	22
3.2.2 Analisi in programmata di temperatura (TPR/O/R).....	24
3.2.3 Analisi dell'area superficiale (BET).....	24
3.2.4 Microscopia elettronica a trasmissione (TEM)	26
3.2.5 Analisi termogravimetrica (TGA)	26
3.2.6 Analisi composizionali mediante ICP	27
3.3 Prove catalitiche	27
3.3.1 Formatura e preparazione catalizzatore.....	27
3.3.2 Impianto e reattore da laboratorio	27
3.3.3 Condizioni operative.....	29
3.3.4 Elaborazione dati	29
3.4 Bibliografia	30
4 – RISULTATI E DISCUSSIONE.....	32
4.1 Ottimizzazione del contenuto di Rh nei catalizzatori Rh/Ni/Mg/Al	32

4.1.1	Caratterizzazione chimico-fisica dei catalizzatori	33
4.1.2	Attività catalitica	34
4.1.3	Conclusioni preliminari sul ruolo del Rh	46
4.2	Preparazione dei catalizzatori da un cluster bimetallico	47
4.2.1	Attività catalitica	48
4.2.2	Caratterizzazione chimico-fisica dei catalizzatori	50
4.2.3	Conclusioni preliminari	54
4.3	Sostituzione del Rh con il Cu nei catalizzatori preparati per coprecipitazione .	54
4.3.2	Conclusioni preliminari	60
4.4	Bibliografia	61
5	- CONCLUSIONI	62

RIASSUNTO

La produzione di Syngas ($\text{CO} + \text{H}_2$) mediante steam/dry reforming di clean biogas è stata studiata utilizzando catalizzatori Ni/Rh/Mg/Al ottenuti per calcinazione di precursori tipo idrotalcite (HT) preparati per coprecipitazione. Rispetto ad un catalizzatore di riferimento contenente il 10% p/p di Ni e con rapporto molare Mg/Al = 4, l'aggiunta di piccole quantità di Rh promuoveva l'attività catalitica ed inibiva la disattivazione attraverso la formazione di una lega bimetallica, con un massimo per circa lo 0,5% in peso di Rh. Modulando la temperatura e la quantità di vapore alimentata è stato possibile ottenere un syngas con composizione idonea alla sintesi di idrocarburi e limitare la formazione di coke. Successivamente, è stata esplorata la possibilità di produrre particelle di fase attiva Ni-Rh per impregnazione del cluster $[\text{NEt}_4]_3[\text{Ni}_{10}\text{Rh}(\text{CO})_{19}]$ sull'ossido misto Mg/Al = 4 ottenuto per calcinazione di un precursore HT, ottenendo particelle disperse e di composizione omogenea, con un'attività comparabile a quella dei catalizzatori coprecipitati, nonostante le minore quantità di fase attiva legata alla parziale instabilità del complesso durante la sintesi. Infine è stata studiata la sostituzione del Rh con il Cu, meno costoso ed in grado di formare leghe con il Ni, osservando un significativo incremento di attività e di stabilità della fase attiva, anche se inferiore a quello riscontrato con il Rh.

ABSTRACT

The production of Syngas ($\text{CO} + \text{H}_2$) by means of steam/dry reforming of clean biogas has been studied using Ni/Rh/Mg/Al catalysts obtained by calcination of hydrotalcite-type (HT) precursors prepared by coprecipitation. Compared to a reference catalyst containing 10% w/w of Ni and with molar ratio Mg/Al = 4, the addition of small amounts of Rh promoted the catalytic activity and inhibited the deactivation by the formation of a bimetallic alloy, with a maximum around 0.5% by weight of Rh. By modulating the temperature and the quantity of steam fed it was possible to obtain a syngas with a composition suitable for the synthesis of hydrocarbons and to limit the formation of coke. Subsequently, it was explored the possibility of producing active phase particles of Ni-Rh by impregnation of the cluster $[\text{NEt}_4]_3[\text{Ni}_{10}\text{Rh}(\text{CO})_{19}]$ on the mixed oxide Mg/Al = 4 obtained by calcination of an HT precursor, obtaining dispersed particles and homogeneous composition, with an activity comparable to that of coprecipitated catalysts, despite the lower active phase linked to the partial instability of the complex during the synthesis. Finally, the replacement of Rh with the Cu, which is less expensive and capable of forming alloys with Ni, has been evaluated, observing a significant increase in activity and stability of the active phase, even if inferior to that found with Rh.

1 - SCOPO DEL LAVORO

Nell'ultima decina di anni la conversione catalitica del metano in gas di sintesi ha assunto grande rilevanza nell'industria chimica e lo steam reforming è uno dei processi industriali attualmente più utilizzati. L'esaurimento dei combustibili fossili e gli effetti del riscaldamento globale stanno spingendo verso l'utilizzo di materie prime provenienti da fonti rinnovabili, tra queste il clean biogas si candida come valida alternativa all'uso del metano fossile.

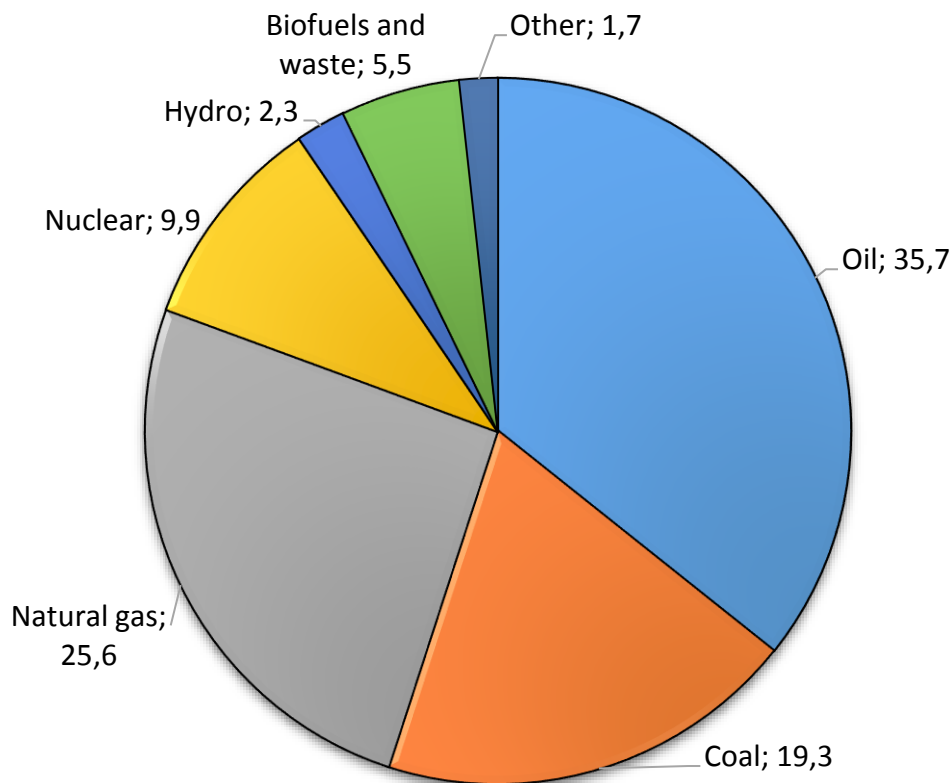
Con Clean Biogas si intende una miscela circa equimolare di CH_4 e CO_2 ottenuta depurando il biogas dei composti a più elevata tossicità (solforati ed azotati). Lo svantaggio nell'utilizzo del Clean Biogas nel processo di Steam Reforming è legato alla grande quantità di CO_2 presente che diluendo la corrente entrante al processo, ne diminuisce la produttività. L'attenzione si è quindi spostata su processi alternativi di reforming quali il Dry Reforming (DR) e lo Steam/Dry Reforming (SR/DR o bi-reforming).

Questo lavoro di tesi si pone l'obiettivo di sviluppare nuovi catalizzatori multifunzionali a base di Ni, Rh o Cu supportati su ossidi misti di Mg e Al per la reazione di SR/DR. Questa reazione è condotta ad elevata temperatura per motivi termodinamici e per massimizzare le rese; in queste condizioni i classici catalizzatori a base di Ni sono soggetti a disattivazione per la modesta stabilità della fase attiva e la formazione di carbone.

In questo contesto lo scopo di questo lavoro di tesi è stato di ottimizzare le formulazioni dei catalizzatori, utilizzando anche metodologie di sintesi alternative per ottenere conversioni elevate sia di CH_4 che di CO_2 , abbassando la temperatura operativa e riducendo la disattivazione dei catalizzatori. Sulla base del precedente lavoro di tesi è stato dapprima ottimizzato il contenuto di Rh in sistemi Ni/Rh/Mg/Al ($\text{Mg/Al} = 4 \text{ mol/mol}$, identificato come ottimale), studiando successivamente la possibilità di preparare la fase attiva Ni/Rh come cluster carbonilico, favorendo così lo sviluppo di specifiche interazioni fra gli elementi, impregnandola successivamente sull'ossido misto di Mg/Al con rapporto molare 4. Infine è stata indagata la possibilità di sostituire il Rh con il meno costoso Cu, in funzione della possibilità di quest'ultimo di formare leghe con il Ni.

2 - INTRODUZIONE

Sicurezza energetica, crescita economica e sostenibilità ambientale, sono questi i punti cardine su cui si basano i piani energetici nazionali. Il “World energy forum” ha previsto che carbone, petrolio e gas provenienti da fonti fossili saranno completamente esauriti nell’arco di un secolo a causa della sempre maggiore richiesta energetica [1]. Tuttavia i dati del 2015 testimoniano come ancora l’85% dell’energia a livello mondiale venga prodotta a partire da fonti fossili (Fig. 2.1) [2]



Anno di riferimento 2015

Figura 2.1 - Fonti primarie per la fornitura di energia [2]

In questo contesto si inserisce il Clean Biogas (CB) ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$), ottenuto purificando il gas ottenuto per fermentazione anaerobica di substrati organici dai principali inquinanti azotati e solforati, che presenta significative prospettive di sviluppo in Europa [3]. Il CB costituisce una fonte di energia pulita, accessibile e rinnovabile in grado di risolvere l’elevata domanda energetica mondiale, contribuendo ad abbattere le emissioni di anidride carbonica in atmosfera.

Si stima che l'utilizzo di CB e di Biometano (ottenuto dal CB separando la CO₂ e contenente oltre il 90% di metano) nei trasporti permetterebbe una riduzione nelle emissioni di gas serra (GHG) del 60-80%, a seconda del tipo di materia prima, rispetto al gasolio. Il potenziale è ancora superiore se si utilizzano scarti agricoli, definiti come biomasse di seconda generazione [1].

2.1 Il Biogas

Il Biogas è un prodotto ottenuto dalla digestione anaerobica di materiale organico come il letame, i fanghi di depurazione, la frazione organica di rifiuti domestici ed industriali. Tutti i tipi di biomassa possono essere utilizzati come substrati per la produzione di Biogas purché contengano carboidrati, proteine, grassi, cellulosa ed emicellulosa come componenti principali. Solo le sostanze organiche lignee non sono adatte a causa dell'elevata lentezza del loro processo di decomposizione. Il Biogas è una miscela gassosa composta da CH₄ (40-75% v/v) e CO₂ (15-60% v/v), con piccole frazioni di componenti minoritari quali N₂ (0-2% v/v), CO (<0,5% v/v), H₂S (0,005-2% v/v), O₂ (0-1% v/v), NH₃ (<1% v/v). Occasionalmente possono essere presenti altri composti in tracce quali idrocarburi aromatici, alcani, alcheni, etc. Il tutto è saturato da vapor d'acqua [4,5].

La resa in Biogas e la sua composizione dipendono direttamente dal tipo di biomassa da cui deriva e dalla quantità di frazione organica presente. Le materie prime hanno diverse velocità di degradazione: ad esempio i lipidi danno la resa maggiore in Biogas, ma la loro decomposizione è lenta; proteine e carboidrati presentano invece la situazione opposta. L'efficienza del processo di digestione anaerobica è determinata da alcuni parametri operativi che influiscono sulla crescita e l'attività dei microrganismi: assenza di ossigeno, temperatura, pH, nutrienti, umidità e presenza di inibitori [4,5].

2.2 Utilizzo del Biogas come fonte energetica

La produzione di Biogas è largamente diffusa ed in continua crescita in Europa (Tabella 2.1) [3]. La maggior parte del Biogas prodotto viene utilizzato nei motori a combustione interna o nelle turbine per produrre energia elettrica; solo nel 2015 si è prodotta una quantità di energia pari a 18 miliardi di m³ di gas naturale equivalenti ed il trend è in continua crescita (Fig.2.2) [3].

	<u>Biogas</u>	<u>Biogas</u>	<u>Natural gas</u>	<u>Biogas share in natural gas</u>
	TJ	mil m ³	mil m ³	%
Belgium	9492	264	16,244	1.6
Bulgaria	820	23	3018	0.8
Czech Republic	25,681	715	7539	9.5
Denmark	6347	177	3317	5.3
Germany	328,840	9160	75,775	12.1
Estonia	550	15	454	3.4
Ireland	2287	64	4364	1.5
Greece	3826	107	3113	3.4
Spain	10,954	305	28,538	1.1
France	22,549	628	40,759	1.5
Croatia	1507	42	2421	1.7
Italy	78,355	2183	64,316	3.4
Cyprus	471	13	0	N/A
Latvia	3674	102	1277	8.0
Lithuania	981	27	2404	1.1
Luxembourg	739	21	900	2.3
Hungary	3335	93	8712	1.1
Malta	69	2	0	N/A
Netherlands	13,693	381	33,932	1.1
Austria	12,563	350	7998	4.4
Poland	9581	267	16,021	1.7
Portugal	3457	96	4738	2.0
Romania	767	21	10,380	0.2
Slovenia	1242	35	773	4.5
Slovakia	6223	173	4512	3.8
Finland	4321	120	2608	4.6
Sweden	7009	195	842	23.2
UK	94,303	2627	71,268	3.7
Switzerland	4591	128	3341	3.8
Iceland	69	2	0	N/A
Norway	1866	52	6268	0.8
FYROM	206	6	130	4.4
Serbia	242	7	2036	0.3
Moldova	401	11	855	1.3
Ukraine	600	17	30,311	0.1
EU	653,636	18,207	416,223	4.4
Europe	661,611	18,429	459,195	4.0

Tabella 2.1 - Produzione di Biogas in Europa nel 2015 [3]

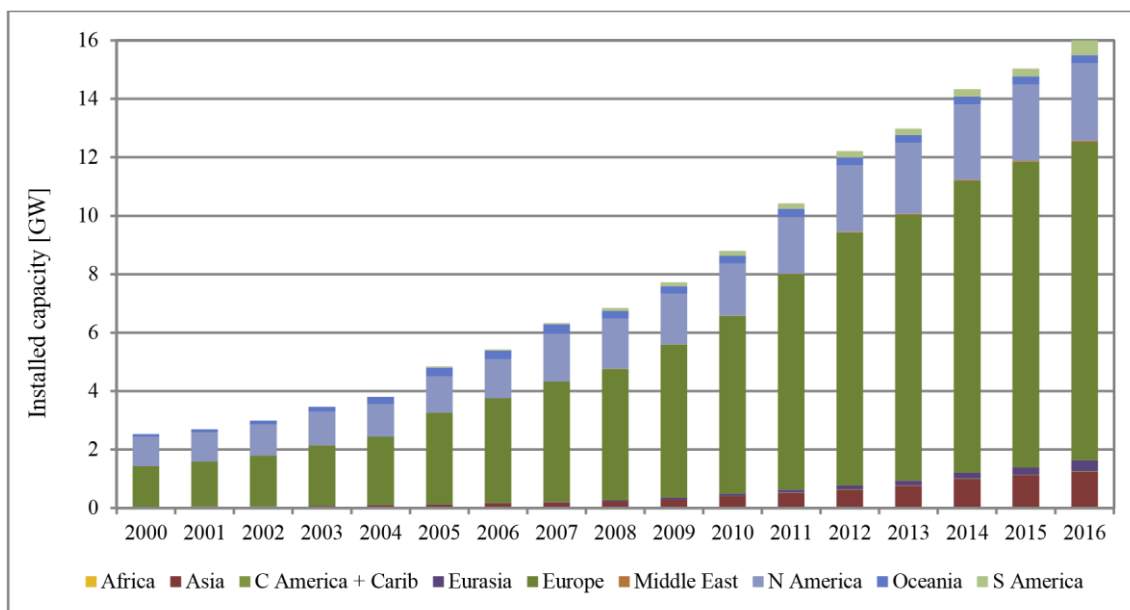


Figura 2.2 - Evoluzione della capacità elettrica globale installata in impianti da Biogas [3]

Il calore prodotto nella combustione può essere recuperato e redistribuito attraverso reti di teleriscaldamento. Un'altra soluzione è la combustione del Biogas in caldaie per la produzione di acqua calda e vapore. Prima di poter essere utilizzato a questo scopo però il biogas deve subire numerosi trattamenti di purificazione definiti upgrading (Fig. 2.3) per poterlo convertire in Biometano.

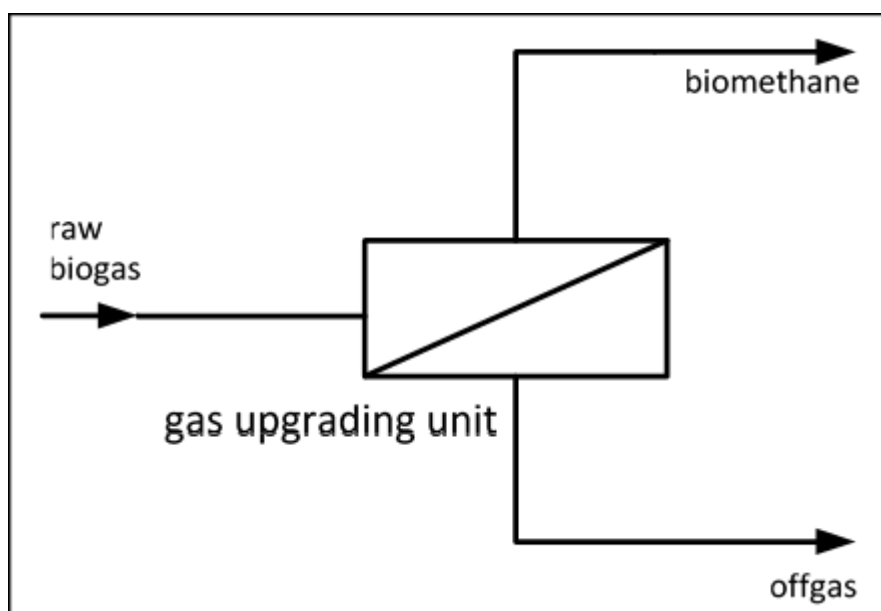


Figura 2.3 - Upgrading del Biogas [4]

L'upgrading rimuove i componenti indesiderati dal biogas nonché l'elevata quantità di CO₂ presente, ottenendo un significativo arricchimento in metano (≥ 95%)

v/v) e rendendo il Biometano del tutto assimilabile al gas naturale. A seconda della composizione di partenza del Biogas, l'upgrading può comprendere la rimozione dell'anidride carbonica, del vapore acqueo e delle sostanze in tracce come ossigeno, azoto, acido solfidrico, ammoniaca o silossani. Infine è necessaria anche la compressione alla pressione richiesta per l'utilizzo successivo del gas.

Le tecnologie disponibili per l'upgrading si basano su diversi principi chimico-fisici legati alla separazione dei gas (adsorbimento, assorbimento, permeazione e criogenesi). La scelta della metodologia da utilizzare si basa sulla composizione e sul volume di Biogas da trattare: a seconda di queste variabili alcune tecnologie risultano più convenienti di altre (Tabella 2.2) [1].

Tutti questi processi hanno come denominatore comune quello di separare la CO₂ presente per ottenere il Biometano; occorre però notare che eliminarla significa perdere fino al 50% dell'alimentazione, aumentando il costo dell'impianto dovuto al processo di separazione. Alcune delle più comuni tecnologie esistenti per l'upgrading del Biogas sono riportate in figura 2.4 [1].

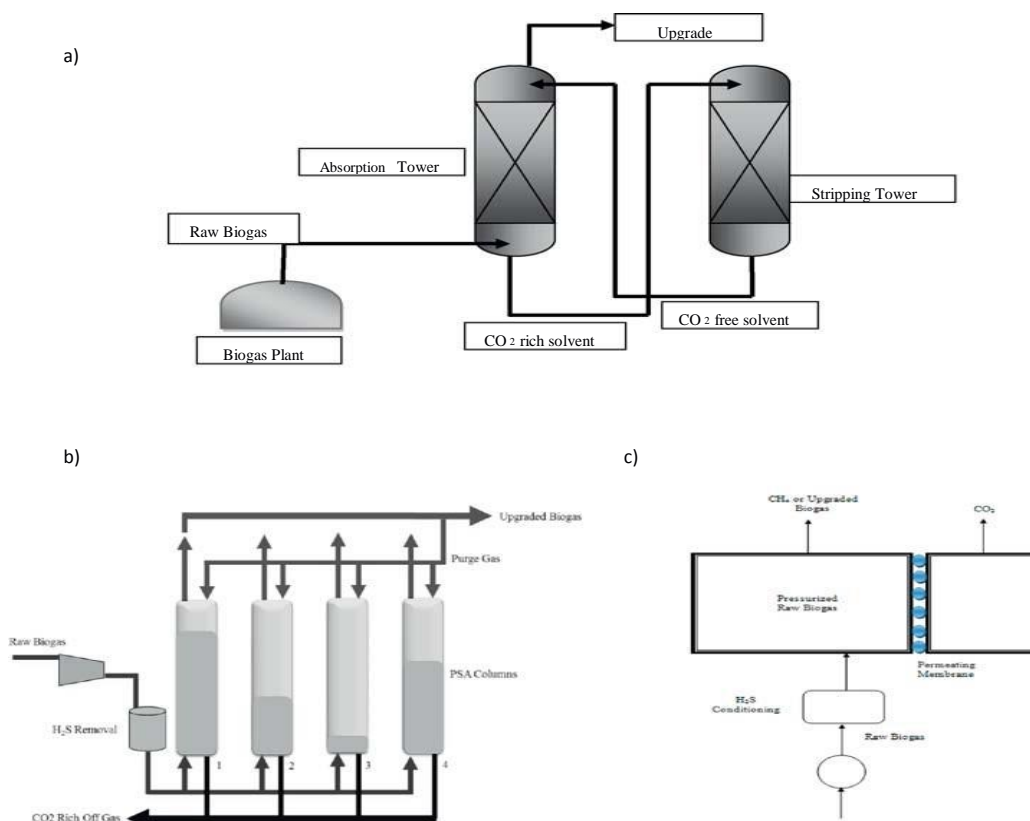


Figura 2.4 - Diagramma delle più comuni tecnologie di upgrading: a) Assorbimento b) Adsorbimento con oscillazione di pressione c) Separazione con membrana [1]

Methods	Basis of Operation	Absorbent/ adsorbent	Purity of CH ₄ %	CH ₄ Loss (%)	Energy consumption (kWh/Nm ³)	Cost (€/year) for 1000 m ³		Advantages	Disadvantages
						Investment	Maintenance		
Water scrubbing	Physical absorption	Water	95–98	<2, medium	0.2–0.5	10,00,000	15,000	<ul style="list-style-type: none"> • No pre-cleaning required • Simple in operation 	<ul style="list-style-type: none"> • Requires huge amount of fresh water
Physical absorption	Physical absorption	Organic solvents, polyethylene glycol	93–98	<4, high	0.10–0.33	10,00,000	39,000	<ul style="list-style-type: none"> • Economical • High methane purity • Less methane loss 	<ul style="list-style-type: none"> • Use of chemicals • Chances of biological contamination • External heat required for regeneration
Chemical absorption	Chemical absorption	Amines (MEA, DMEA), Alkali solutions	>98	<0.5, low	0.05–0.18	20,00,000	59,000	<ul style="list-style-type: none"> • Dry process • No chemical usage • No water demand • No microbial contamination 	<ul style="list-style-type: none"> • H₂S pre-treatment required • Complex setup • High investment cost
Pressure swing adsorption	Adsorption	Molecular sieves	>96–98	<3, medium	0.16–0.43	17,50,000	56,000	<ul style="list-style-type: none"> • Dry process • No chemicals • Compact process • Low mechanical wear 	<ul style="list-style-type: none"> • Pre-treatment required • High investment cost • High energy demand • Unstable over long term
Membrane	Permeation	Membrane of polymer of silicone rubbers, cellulose acetate, hollow fibers	90–99	<5, high	0.18–0.35	20,00,000	25,000	<ul style="list-style-type: none"> • High methane purity • No chemicals required • Upgraded biogas is at high pressure, thus no further compression is required for vehicular fuel 	<ul style="list-style-type: none"> • High capital and operating cost • Huge amount of energy required • Pre-treatment required
Cryogenic separation	Multistage compression and condensation	No requirement	99	<0.1, lowest	0.18–0.25	–	–	<ul style="list-style-type: none"> • Cost effective • Easy in operation 	<ul style="list-style-type: none"> • High methane loss • Appropriate for only small scale
In situ methane enrichment	Absorption/desorption	Liquid sludge and air	Upto 95	Upto 8, highest	–	–	–	<ul style="list-style-type: none"> • Cost effective • Easy in operation 	<ul style="list-style-type: none"> • High methane loss • Appropriate for only small scale

Tabella 2.2 - Analisi comparativa delle tecnologie di upgrading del Biogas [1]

Un altro problema è rappresentato dall'offgas che si produce, costituito prevalentemente da anidride carbonica e da un quantità non trascurabile di metano non separato. Considerato l'elevato global warming potential di quest'ultimo è necessario bruciarlo in torcia prima di immettere la corrente in atmosfera oppure riciclarlo addizionandolo al Biogas grezzo dell'alimentazione. Una volta ottenuto il

Biometano può essere utilizzato come sostituto del gas naturale di origine fossile all'interno della filiera del metano.

2.3 Reforming del Metano

Il termine syngas (o gas di sintesi) indica una miscela formata da H₂ e CO in rapporto variabile che può essere utilizzata tale quale per la produzione di chemicals o purificata per produrre H₂. I processi industriali con i quali si ottiene il syngas sono lo steam reforming (SR), l'ossidazione parziale catalitica (CPO), il reforming autotermico (ATR) e la reazione di water gas shift (WGS) (Fig. 2.5).

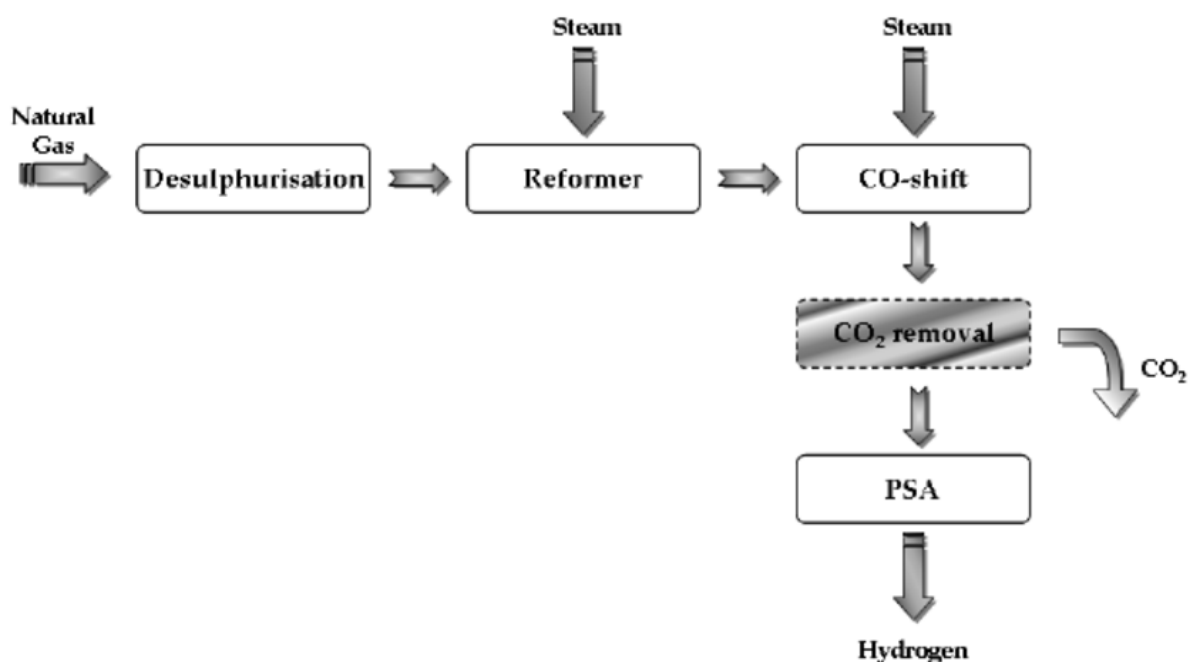


Figura 2.5 - Rappresentazione schematica del processo di SR per la produzione di idrogeno [6]

Lo SR del metano o di altri idrocarburi leggeri è ad oggi il metodo più diffuso ed economicamente vantaggioso, ma esistono ancora impianti che sfruttano la gassificazione del carbone (Sud Africa, Cina, India, USA). Il rapporto H₂/CO nel syngas dipende dal processo utilizzato e ne determina il suo utilizzo successivo; ad esempio per la sintesi di idrocarburi con la reazione di Fischer-Tropsch o la sintesi del metanolo il rapporto ottimale deve essere di 2 v/v circa. (Fig. 2.6) [7]

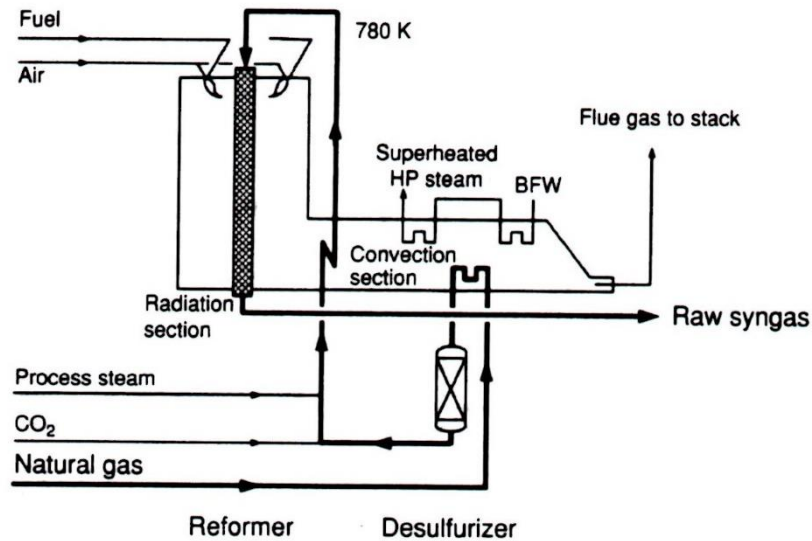
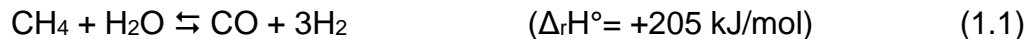


Figura 2.6 - Schema semplificato di un processo di steam reforming [7]

Il vantaggio dello SR sta nell'elevata efficienza di funzionamento e nei bassi costi operativi legati alla larga scala degli impianti. La materia prima più utilizzata è il metano, ma possono essere utilizzati anche idrocarburi leggeri o metanolo; la reazione è endotermica e viene perciò condotta ad elevata temperatura (700-1100°C) [8].



La reazione 1.1 non produce solo syngas, infatti nella corrente uscente dal reattore è sempre presente anche una piccola quantità di CO₂ dovuta alla reazione di water gas shift (1.2):



Generalmente i processi di SR operano sotto pressione (3-25 bar) [8] nonostante siano termodinamicamente sfavoriti, in quanto la maggior parte delle applicazioni del syngas operano in pressione. Inoltre, la pressione elevata comporta un volume del reattore inferiore ed un risparmio sulle successive fasi di compressione a scapito di una minore conversione di metano. Per migliorare la conversione si può agire sull'equilibrio aumentando la temperatura e utilizzando un forte eccesso di vapore (industrialmente si utilizza un rapporto vapore/metano ≈ 3 v/v) con incremento dei costi di capitale ed operativi (CAPEX e OPEX).

Lo SR è catalitico ed i catalizzatori non tollerano la presenza di solfuri a causa del loro potere disattivante legato all'avvelenamento dei siti attivi; è perciò necessario

un pretrattamento di drastica idrodesolforazione (HDS) sulla corrente entrante al reattore. I metalli più interessanti per la reazione sono i metalli nobili come Pd, Pt, Rh, Ru, Ir, poiché dotati di elevata attività catalitica, buona stabilità termica, buona selettività ed elevata resistenza alla disattivazione per deposizione di coke.

Tuttavia i metalli nobili sono molto costosi e spesso mal si prestano ad un impiego su larga scala. Tra i catalizzatori più utilizzati per lo SR spiccano quelli a base di Ni, poiché combinano bassi costi e buona attività [8]. Per contro, questi catalizzatori presentano problemi di disattivazione dovuti alla formazione di carbone, al sintering e all'ossidazione da parte del vapore.

L'attività del catalizzatore è correlata alla quantità di fase attiva presente, c'è però un valore limite oltre il quale, all'aumentare della frazione ponderale di metallo, non si riscontrano miglioramenti significativi sull'attività catalitica. Per il Nichel questo limite è 15-20% m/m [9].

Oltre al metallo, anche il supporto ha un effetto importante sulle proprietà finali del catalizzatore, poiché ne garantisce la stabilità termica ed un'elevata area superficiale. Vari studi sull'argomento riportano l'uso di diversi ossidi quali Al₂O₃, MgO, TiO₂, SiO₂, Fe₂O₃, CeO₂, ecc, [10,11], tuttavia l'allumina è la più utilizzata a livello industriale vista la sua refrattarietà. Infine l'aggiunta di promotori aiuta a ridurre la deposizione di carbone sulla superficie del metallo. Studi sull'argomento hanno mostrato come questo effetto sia riscontrabile con aggiunte di piccole quantità di metalli alcalini o alcalino-terrosi [12].

Industrialmente il catalizzatore è impaccato all'interno di reattori tubolari, a loro volta inseriti in una fornace (Fig. 2.6). La fornace apporta il calore necessario a compensare la forte endotermicità della reazione. L'elemento riscaldante può contenere un fascio composto da 500-600 tubi. In serie al reattore di SR seguono spesso due reattori di Water Gas Shift (WGS) qualora si voglia massimizzare la resa in idrogeno (Fig. 2.5). La reazione di WGS (1.3) converte il CO in CO₂, che viene poi rimossa per lavaggio con soluzioni alcaline o ammine per ottenere idrogeno puro.



La reazione è condotta in 2 stadi: il 1° ad elevata temperatura e valori del rapporto vapore/gas secco (S/DG) (450°C con catalizzatori a base di Fe/Cr) dove il principale requisito è evitare la sintesi di idrocarburi, il 2° a bassa temperatura (250°C con

catalizzatori a base di Cu) per spingere ulteriormente la conversione del CO. Con lo SR accoppiato alla WGS si producono 7,05 Kg di CO₂ per ogni Kg di H₂ [8].

2.4 Fuel Cells e Reazione di Fischer-Tropsch

L'idrogeno prodotto dai vari processi di reforming, può essere utilizzato per produrre energia elettrica per mezzo delle celle a combustibile o "fuel cells" (FC), che sono diventate un settore di notevole studio a livello industriale. All'interno della cella avviene una reazione redox fra H₂ ed O₂ che produce solamente H₂O e calore/energia elettrica.

La problematica principale è che le FC richiedono una elevata purezza dell'idrogeno utilizzato, essendo estremamente sensibili alla presenza di CO e H₂S, veleni per il catalizzatore (Pt in quelle operanti a bassa temperatura). Più interessanti sono le FC che utilizzano ossidi ceramici (ossido di zirconio dopato con ittrio – YSZ), denominate Solide Oxide Fuel Cells (SOFC) (Fig. 2.7). Queste celle hanno un'elevata tolleranza al CO e funzionano non solo con idrogeno, ma anche con metano. La tolleranza al CO è così elevata che in alcuni casi è possibile introdurre direttamente syngas senza la necessità di purificare l'idrogeno [13].

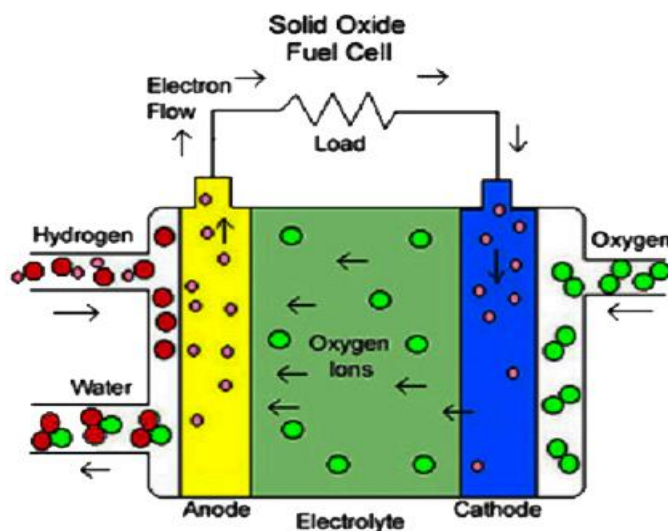


Figura. 2.7 - Schema di funzionamento di una SOFC [14]

Attraverso la reazione di Fischer-Tropsch è possibile la sintesi di idrocarburi con differente lunghezza della catena, con attualmente un elevato interesse per la produzione di combustibili diesel ad elevato numero di cetano.

Esistono due modalità di conduzione della reazione, all'interno delle quali cambiano anche le tipologie di catalizzatori utilizzati: alta temperatura (300-350°C) e bassa temperatura (200-240°C). I catalizzatori che possono essere utilizzati per questo tipo di reazione sono a base di Fe, Co e Ru, quest'ultimo comporta però costi molto elevati per un utilizzo su larga scala [15, 16, 17].

I catalizzatori a base di ferro sono utilizzati nel processo ad alta temperatura e contengono K_2O come promotore per ottenere un'elevata attività e stabilità. Sono supportati su silice o allumina e può essere aggiunto Mn per il controllo della selettività. I catalizzatori a base di cobalto trovano applicazione nel processo a "bassa temperatura"; essi sono molto attivi nella reazione di Fischer-Tropsch e danno luogo ad elevati valori di idrocarburi a catena lunga. Il cobalto è disperso su supporti ad elevata area superficiale come allumina, ossido di titanio o silice. Il catalizzatore contiene anche piccolissime quantità di metalli nobili come promotori (Pt, Ru, Re) [15, 16].

Essendo la temperatura un parametro importante, a cause della forte esotermicità della reazione, avere efficiente sistema di rimozione del calore è un requisito fondamentale nella progettazione di un reattore F-T. Le quattro tipologie più comunemente utilizzate negli impianti di F-T sono (Fig 2.8) [7]:

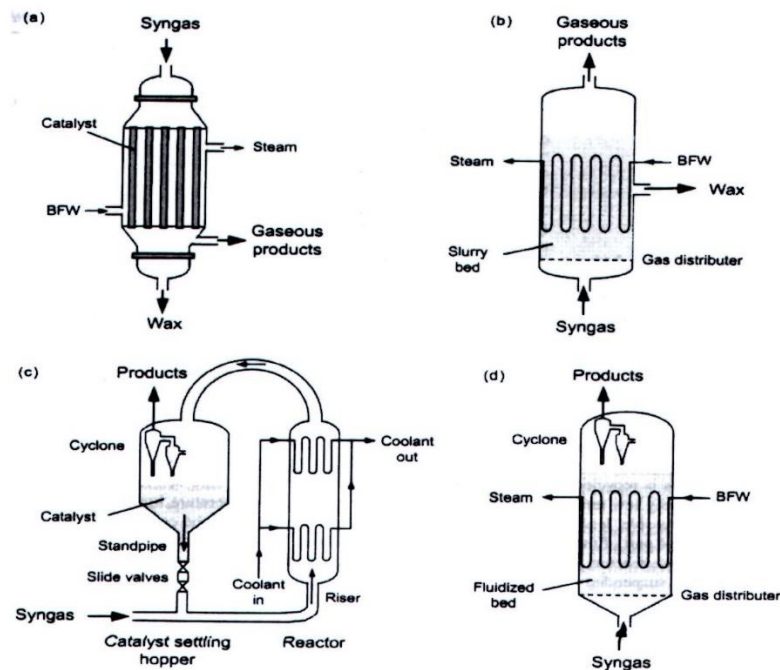


Figura. 2.8 - Schema dei reattori utilizzati nella sintesi di F-T [7]

2.5 Valorizzazione del Clean Biogas

Tutti i processi di reforming sviluppati per il metano fossile possono essere utilizzati per produrre idrogeno da biometano. La reazione produce syngas con rapporto H_2/CO variabile, che può essere modificato a seconda delle esigenze tramite reazione di WGS per eliminare il CO ed aumentare la resa in idrogeno. Rispetto all'utilizzo di metano fossile, il reforming del biogas per la produzione di idrogeno permette di avere un bilancio teorico nullo sulle emissioni di anidride carbonica, anche se questo approccio non consente di valorizzare completamente il biogas. I processi classici di produzione del syngas presentano la stessa criticità già vista in precedenza per i processi di upgrading ovvero il completo inutilizzo dell'anidride carbonica presente.

Il processo più idoneo al completo sfruttamento di questa miscela gassosa è il reforming del CH_4 con CO_2 o Dry Reforming (DR). La reazione di DR consente di convertire contemporaneamente entrambi i componenti presenti nel clean biogas, eliminando i costi di separazione dell'anidride carbonica, poiché quest'ultima passa dall'essere un semplice inerte a reagente vero e proprio (Fig. 2.9) [18].

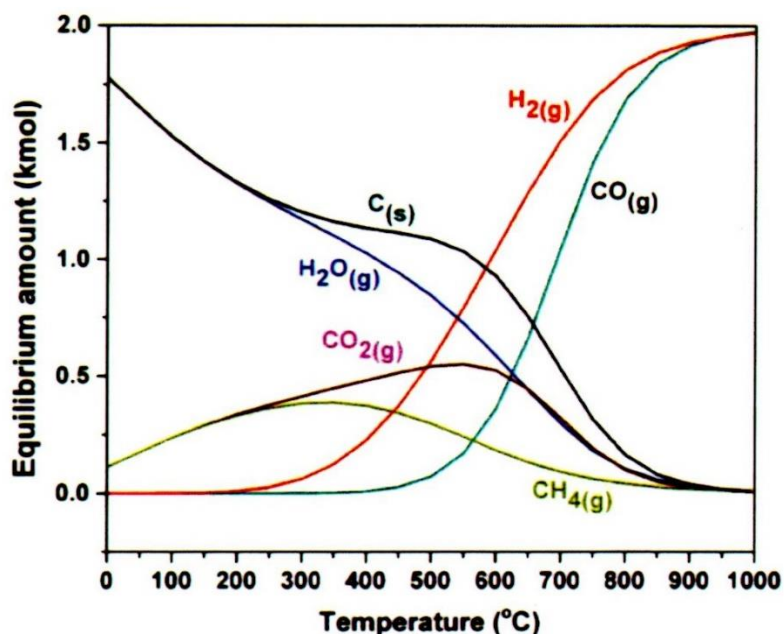


Figura 2.9 - Equilibrio termodinamico per DRM a 1atm, da 0-1000°C e con rapporto di alimentazione $CO_2/CH_4 = 1$ [18]

Però gli svantaggi sono molteplici, quali la forte tendenza alla formazione di coke, le elevate temperature di esercizio necessarie e soprattutto il rapporto H₂/CO molto basso che rende il syngas poco idoneo ai successivi utilizzi.



La reazione è fortemente endotermica e favorita a basse pressioni. Produce un syngas con rapporto teorico H₂/CO = 1 v/v. In realtà nel processo avvengono diverse reazioni parallele, in particolare la reazione di Reverse Water Gas Shift (RWGS), che abbassa ulteriormente questo rapporto e lo rende minore di 1 [18, 19].



Altre reazioni parassite sono la decomposizione del metano (1.6) e il disproporzionamento del CO o reazione di Boudouard (1.7); sono queste due reazioni che causano la produzione di coke che causa la disattivazione del catalizzatore. Se prodotto in quantità elevate il coke può portare alla rottura dei pellets con conseguente blocco del reattore:



La reazione di DR risulta favorita a 1 atm oltre 640°C, mentre la reazione di RWGS lo è oltre 820°C. La produzione di coke dovuta alle reazioni è massima fra 577 e 700°C. Con un rapporto di alimentazione CH₄/CO₂ pari a 1 e alla pressione di 1 atm la produzione di coke è trascurabile oltre gli 870°C [19, 20]; limite che si sposta a temperature maggiori al crescere della pressione di esercizio. La formazione di coke risulta termodinamicamente sfavorita oltre i 900°C.

A temperature così elevate i catalizzatori metallici supportati sono soggetti a fenomeni di disattivazione per sintering, pertanto è necessario sviluppare catalizzatori stabili termicamente e resistenti alla deposizione di coke. L'attività complessiva dipende dal metallo utilizzato, dalla natura chimica e dalla morfologia del supporto, dalla dimensione delle particelle metalliche e dall'interazione fra metallo e supporto.

I metalli più attivi sono i metalli nobili, fra tutti il Rh, ma il loro costo elevato ne limita l'utilizzo. Tra i metalli non nobili i più attivi sono Ni, Fe e Co con il Ni in prima posizione [21, 22]. La quantità di metallo presente sul catalizzatore ne determina l'attività, ma se per i metalli nobili è sufficiente un frazione pari a 1-5% p/p, per il Ni è

necessario arrivare fino al 10-15% p/p per avere buone conversioni. Per ovviare ai problemi di attività e stabilità termica del Ni sono stati studiati catalizzatori bi- o tri-metallici in cui metalli nobili (o altri elementi) vengono aggiunti in piccole quantità.

In un precedente lavoro di tesi [23] è stato evidenziato come la temperatura fosse un parametro chiave per promuovere l'attività catalitica e ridurre la produzione di carbone. La presenza di Rh nei catalizzatori a base di Ni/Mg/Al utilizzati influenzava l'attività catalitica e riduceva significativamente la produzione di coke. Il Rh formava una lega con il Ni, favorendone la riduzione e stabilizzando la fase attiva del catalizzatore.

2.6 Bi- o Steam/Dry-Reforming

Visti i problemi relativi alla produzione di coke ed al basso rapporto H₂/CO che la stechiometria della reazione di DR consente di ottenere, il processo è stato implementato incorporando vapore nell'alimentazione del biogas, così da combinare il DR e lo SR (S/DR o bi-reforming). La reazione di bi-reforming è la combinazione delle reazioni 1.1 e 1.4, per cui sommandole si ottiene la reazione totale [24]:



Il vantaggio principale di questo processo è la possibilità di variare il rapporto H₂/CO in uscita in base al rapporto vapore/metano utilizzato [25]. Incrementando la quantità di vapore ci si avvicina alle condizioni dello SR puro, la conversione della CO₂ si abbassa ed il rapporto H₂/CO si avvicina a 3.0 v/v. Se invece la quantità di vapore viene diminuita il processo si avvicina al DR, la conversione della CO₂ aumenta ed il rapporto H₂/CO tende ad avvicinarsi ad 1.0 v/v. Oltre alla possibilità di modulare la composizione del syngas, un altro vantaggio sta nella soppressione della produzione del coke in seguito alla reazione di gassificazione:



Le condizioni operative sono analoghe a quelle già viste per lo SR ed il DR: anche il bi-reforming è fortemente endotermico e necessita di elevate temperature (800-1000°C), pressioni di 5-30 atm ed opera in reattori a letto fisso [26]. I metalli più attivi sono gli stessi già visti nei processi precedenti: Pd, Co, Pt, Rh, Ru, Ni. L'interesse principale nello sviluppo di nuovi catalizzatori è focalizzato però sul Ni come principale fase attiva; questo metallo di transizione risulta infatti il candidato più interessante per

applicazioni su scala industriale in relazione alla sua elevata attività unita ai bassi costi ed alla facile reperibilità.

Il problema principale è rappresentato dalla scarsa stabilità dei catalizzatori supportati a base Nichel alle drastiche condizioni di reazione dello SR/DR. Le criticità sono individuabili nella deposizione di coke, nella ri-ossidazione e nel sintering delle nanoparticelle di Ni⁰ ad elevata temperatura ed in presenza di vapore. E' stato riportato come questi fenomeni vengano in parte inibiti confinando le particelle di Ni all'interno di strutture porose di ossidi come silice ed allumina [27].

Nel precedente lavoro di tesi [23] è stato evidenziato come con il processo combinato SR/DR fosse possibile superare le criticità del DR, permettendo il vapore di abbassare la temperatura di reazione e di modulare la composizione del syngas in uscita dal reattore. In queste condizioni i catalizzatori Ni-Rh presentavano una buona attività catalitica, con una minore formazione di carbone e assenza della riossidazione della fase attiva. Anche la quantità di Mg nella formulazione catalitica influiva sulle prestazioni dei catalizzatori; da un lato l'aumento della quantità di Mg nel supporto favoriva l'adsorbimento de reagenti sulla superficie del catalizzatore e incrementava l'interazione metallo-supporto, dall'altro diminuiva l'attività delle particelle di Ni. Diminuendo la quantità di Mg le particelle metalliche erano più attive, ma maggiormente suscettibili a fenomeni di sintering.

2.7 Bibliografia

1. Shivali Sahota, Goldy Saha, Pooja Ghosh, Rimika Kapoor, Subhanjan Sengupta, Priyanka Singh, Vandit Vijay, arunaditya Sahay, Virendra Kumar Vijay, Indu Shekhar Thakur, *Bioresource Technology Reports* **1** (2018) 79-88
2. https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld_Statistics_2015.fdp
3. Nicolae Scarlat, Jean Francois Dallemand, Fernando Fahl, *Renewable Energy*, **129** (2018) 457-472.
4. Vienna University of Technology, *Biogas to Biomethane Technology Review* (2012)
5. Emma Lindkvist, Magnus Karlsson, *Journal of Cleaner Production*, **174** (2018) 1588-1597

6. Integration of Hydrogen Energy Technologies in Autonomous Power Systems, https://www.researchgate.net/Schematic-representation-of-natural-gas-steam-reforming_fig3_200664159
7. J. Moujin, M Makkee, A. Van Diepen, Chemical Process Technology – 2nd Ed., Wiley, N. Y. 2013
8. C. M. Kalamaras, A. M. Efstathiou, Hydrogen Production Technologies: Current State and Future Developments, *Hindawi Conference Paper in Energyi* (2013) 1-9
9. P. van Beurden, ECN (2004) 1-27P. van Beurden, ECN (2004) 1-27
10. S. Wang, G. Q. M. Lu, *Applied Catalysis B-Environ.* **16** (1998) 269-277
11. Y. Zhang, W. Wang, Z. Wang, X. Zhou, Z. Wang, C. J. Liu, *Catalysis Today* **256** (2015) 130-136
12. L. Neiva, L. Gama, <https://www.intechopen.com/books/natural-gas/the-importance-of-natural-gas-reforming>, 2010
13. O. Z. Sharaf, M. F. Orhan, *Renw. Sustain. Energy Rev.* **32** (2014) 810-853
14. <https://nptel.ac.in/courses/103102015/introduction%20and%20overview%20of%20fuel%20cell/basic%20electrochemistry%20for%20all%20the%20fuel%20cells.html>
15. M. E. Dry, *Catalysis Today* **71** (2002) 227-241
16. S. L Lögdberg, Development of Fischer-Tropsch Catalysts for Gasified Biomass, School of Chemical Science and Engineering, Stockholm, PhD. Thesis (2007)
17. J van de Loosdrecht, F. G. Botes, I. M. Ciobica, A. Ferreira, P. Gibson, D. J. Moodley, A. M. Saib, J. L. Visagie, C. J. Weststrate, J. W. Niemantsverdriet, *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, J Reedijk, K. Poepelmeier (Eds.), **7** (2013) 525-557
18. D. Pakhare, J. Spivey, *Chem. Soc. Rev.* **43** (2014) 7813-7837
19. G. C. de Arauj, S. M. de Lima, J. M Assaf, M. A. Pena, J. L. Garcia Fierro, M. d. C. Rangel, *Catalysis Today*, **133** (2008) 129-135
20. S. B. Wang, C. Q. M. Lu, G. J. Millar, *Energy Fuels* **10** (1996) 896-904
21. J. T. Richardson, S. A. Paripatyadar, *Applied Catalysis* **61** (1996) 145-149
22. U. Olsbye, T. Wurzel, L. Mleczko, *Ind. Eng. Chem. Res.* **36** (1997) 5180-5188
23. Giancosimo Sanghez de Luna, Università degli studi di Bologna, Tesi Magistrale in Chimica Industriale, *Valorizzazione del clean biogas mediante reazione di reforming* (2017)

24. G. A. Olah, A. Geoppert, M. Czaun, G. K. Surya Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 648-650
25. A. Brush, E. J. Evans Jr, G. M. Mullen, K. Jarvis, C. B. Mullins, *Fuel Process Technologies*, **153** (2016) 111-120
26. N. Kumar, A. Roy, Z. Wang, E. M. L'Abbate, D. Haynes, D. Shekhavat, J. J. Spivey, *Applied Catalysis*, **A517** (2015) 8720-8729
27. Maoshuai Li, André C. van Veen, *Applied Catalysis A, General*, **550** (2018) 176-183

3 - PARTE SPERIMENTALE

La maggior parte dei catalizzatori utilizzati per reazioni di bi-reforming si ottengono fondamentalmente da due tipi di precursori: precursori tipo perovskite riportati anche in alcuni recenti brevetti [1,2] e precursori tipo idrotalcite [3]. In questo lavoro di tesi sono stati studiati catalizzatori formati da ossidi misti ottenuti mediante co-precipitazione di precursori tipo idrotalcite (HT) oppure ottenuti per impregnazione di complessi carbonilici bimetallici su supporti Mg/Al ottenuti da precursori HT.

3.1 Struttura tipo idrotalcite

Le fasi tipo idrotalcite sono strutture anioniche lamellari, chiamate anche idrossidi doppi a strati (LDH). La loro struttura può essere compresa rifacendosi a quella della brucite $[Mg(OH)_2]$, nella quale i cationi Mg^{2+} hanno una coordinazione ottaedrica con gruppi ossidrili ai vertici. Gli ottaedri condividono gli spigoli formando strati bidimensionali infiniti impilati uno sull'altro e tenuti insieme tramite legami tipo ponti a idrogeno [3]. I cationi Mg^{2+} possono essere sostituiti da cationi trivalenti (come l' Al^{3+} nell'idrotalcite) aventi raggi simili; questo genera un eccesso di carica positiva nello strato brucitico e lo scompenso di carica viene bilanciato da anioni scambiabili (come ad esempio CO_3^{2-}) presenti negli interstrati assieme all'acqua di cristallizzazione (Fig 3.1) [3].

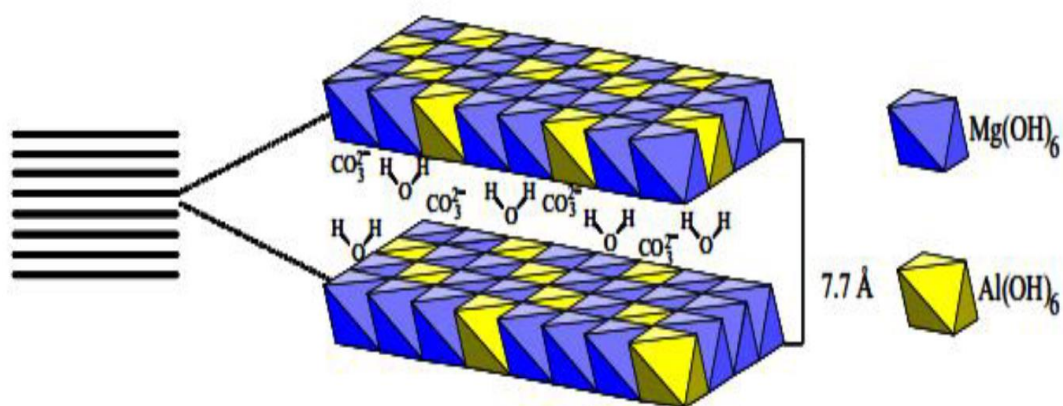


Figura 3.1 - Struttura lamellare dell'idrotalcite [3]

I composti tipo idrotalcite (HT) hanno formula generale:



nella quale M^{2+} è un catione bivalente (Mg^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} ...), M^{3+} è un catione trivalente (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} ...) e $A^{n-b/n}$ è un anione (CO_3^{2-} , NO_3^- ...). Le proprietà più interessanti delle fasi HT sono l'omogenea distribuzione dei cationi negli strati brucitici, la capacità di scambio degli anioni e l'effetto memoria. Composti HT sono spesso utilizzati come precursori di catalizzatori, visti la relativa semplicità ed i bassi costi di produzione anche a livello industriale. Dopo calcinazione si ottengono ossidi misti aventi le seguenti proprietà [3,4,5]:

- Elevata area superficiale;
- Proprietà basiche;
- Formazione di ossidi con cristalli di piccole dimensioni stabili termicamente.
- Effetto "memoria di forma" che permette la ricostruzione, in condizioni blande, della struttura originale, quando l'ossido misto ottenuto per trattamento termico controllato (550-600 °C) viene messo in contatto con una soluzione acquosa contenente diversi anioni.

I composti HT hanno un valore di x compreso fra 0,1 e 0,5, mentre l'idrotalcite pura si ottiene solo per $0,2 \leq x \leq 0,33$. Il catione trivalente deve avere raggio ionico simile a quello del Mg^{2+} perché si formi la fase HT (Tabella 3.1) [6].

M²⁺	Mg²⁺	Cu²⁺	Ni²⁺	Co²⁺	Zn²⁺	Fe²⁺	Mn²⁺	Cd²⁺
Raggio (Å)	0,65	0,69	0,72	0,74	0,74	0,76	0,80	0,97
M³⁺	Al³⁺	Ga³⁺	Ni³⁺	Co³⁺	Fe³⁺	Mn³⁺	Cr³⁺	In³⁺
Raggio (Å)	0,50	0,62	0,62	0,63	0,64	0,66	0,69	0,81

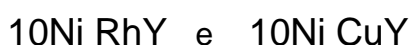
Tabella 3.1 - Raggi ionici di alcuni cationi [6]

Le specie attive sono distribuite sia sulla superficie che all'interno del catalizzatore, per cui non sono sempre accessibili ai reagenti. In questi catalizzatori il rapporto M^{2+}/M^{3+} determina il rapporto fra le quantità delle fasi tipo MgO e tipo spinello. La riducibilità e la stabilità del Ni nella soluzione solida NiO/MgO sono influenzate dal

rapporto Mg/Al/Ni [7,8]. In questo lavoro di tesi i precursori HT sono stati preparati mediante co-precipitazione, con la seguente procedura:

- 1) si preparava una soluzione 2 M dei nitrati di M^{2+} e M^{3+} in acqua deionizzata, secondo la composizione scelta;
- 2) si preparava una soluzione 1M di Na_2CO_3 in acqua deionizzata;
- 3) la soluzione contenente i nitrati era addizionata goccia a goccia alla soluzione dei carbonati mantenuta sotto agitazione a 60 °C. il pH era mantenuto costante ($10 \pm 0,1$) con alcune gocce di una soluzione di NaOH 3 M;
- 4) al termine dello sgocciolamento si lasciava invecchiare il precipitato sotto agitazione a 60 °C per 1 h;
- 5) si filtrava il precipitato sotto vuoto con un buchner, si lavava con abbondante acqua distillata (500 ml/g HT) e si lasciava seccare in stufa a 70 °C per tutta la notte;
- 6) il solido ottenuto era macinato con l'aiuto di un mortaio e calcinato a 900 °C in muffola per 6h con un rampa di temperatura di 10 °C/min.

La nomenclatura dei catalizzatori utilizzati in questo lavoro di tesi è riportata di seguito:



dove il rapporto molare Mg/Al era sempre uguale a 4, mentre:

10Ni = 10 % in peso di Ni;

RhY = % in di peso di Rh;

CuY = % in peso di Cu.

Con la medesima procedura è stato preparato anche un precursore del supporto, cioè contenente solo Mg ed Al in rapporto molare uguale a 4. Dopo calcinazione, in collaborazione con il gruppo di Chimica Generale ed Inorganica è stato impregnato con il cluster $[NEt_4]_3[Ni_{10}Rh(CO)_{19}]$ (cluster carbonilico di Ni-Rh con rapporto molare 10:1) secondo la procedura:

- 1) si pesava il supporto e si trasferiva il solido in uno schlenk;
- 2) sottovuoto si eliminava l'aria e si poneva in atmosfera di azoto;
- 3) si aggiungeva il cluster precedentemente disciolto in CH_3CN e lo si lasciava in agitazione per 12 h. La verifica del completo trasferimento del cluster sul supporto era effettuata mediante analisi IR della soluzione, dopodiché si evaporava tutto l'acetone.

- 4) il cluster era decomposto termicamente immergendo lo schlenk in un bagno d'olio a 160 °C per 8 h; verificando la completa decomposizione mediante analisi IR.

Dopo la decomposizione i campioni sono stati calcinati a 900 °C per 6h con un rampa di temperatura di 10 °C/min. La nomenclatura dei catalizzatori sintetizzati per impregnazione di cluster è riportata di seguito:

NiRh XT

dove:

X = percentuale in peso di Ni impregnato (8 o 4% p/p). La quantità di Rh era fissata dalla stechiometria del cluster di partenza (10:1 mol/mol o 5,7:1,0 p/p).

T = cluster decomposto termicamente

bis = preparazione ripetuta con le stesse modalità per valutare la riproducibilità del metodo

3.2 Metodi di caratterizzazione

3.2.1 Diffrazione a raggi X (XRD)

L'analisi diffrattometrica XRD è stata effettuata sulle polveri dei campioni mediante uno strumento Philips PW 1050/81, equipaggiato con un monocromatore in grafite per il raggio diffratto ed una sorgente PW 1710 (Cu, K_{α} , $\lambda = 0,15418$ nm). Le analisi sono state effettuate con una scansione 2θ da 10 ° a 80°, con intervalli di 0,1 ° e tempo di analisi di 2 s per ogni punto acquisito [9]. Le fasi presenti sono state identificate utilizzando la legge di Bragg (equazione 2.2) per calcolare il valore di d, confrontando i valori ottenuti con quelli presenti nel data-base ICSD del software X'Pert Highscore. In figura 3.2 è riportato lo schema di un diffrattometro a raggi X, mentre in figura 3.3 è riportata una rappresentazione schematica del fenomeno della diffrazione

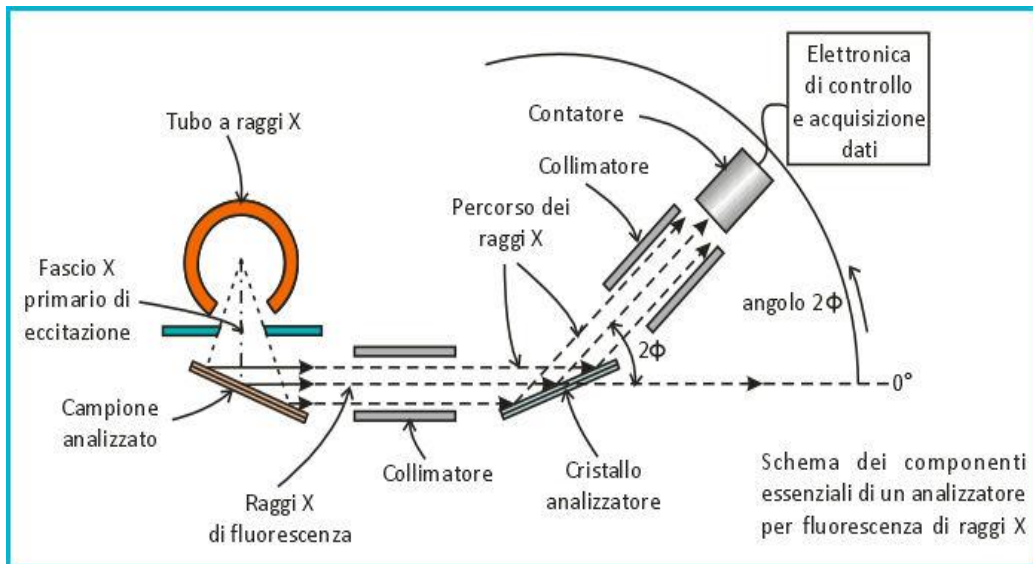


Figura 3.2 - Schema di un diffrattometro a raggi X [10]

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (2.3)$$

dove:

n = ordine di riflessione (numero intero);

λ = lunghezza d'onda della radiazione incidente;

d = distanza tra due piani cristallini;

θ = angolo di diffrazione;

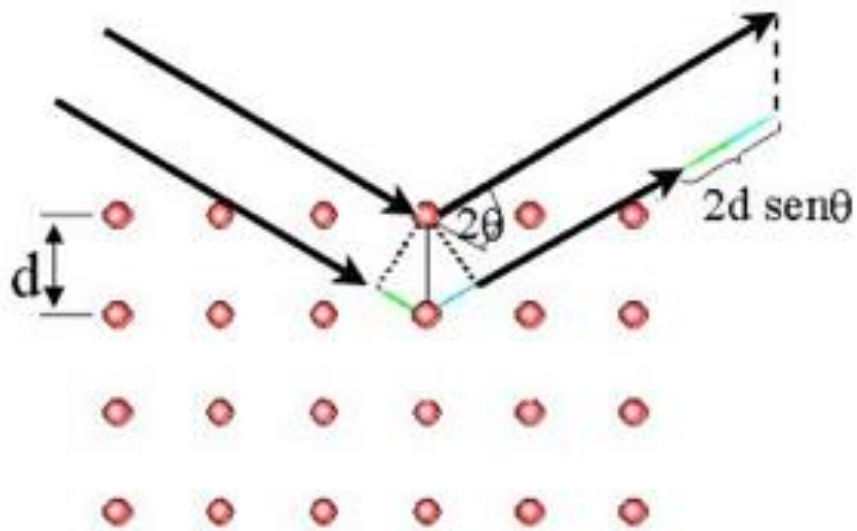


Figura 3.3 - Rappresentazione schematica del fenomeno di diffrazione [11]

3.2.2 Analisi in programmata di temperatura (TPR/O/R)

I profili di riduzione ed ossidazione in programmata di temperatura sono stati ottenuti utilizzando uno strumento Micrometrics AutoChem II Chemisorption Analyser, equipaggiato con un rivelatore TCD. Le analisi sono state effettuate su un campione di 0,1g secondo la seguente procedura:

- 1) Pre-trattamento: il campione era pretrattato sotto una corrente di He di 20 ml/min riscaldandolo da temperatura ambiente fino a 180 °C, mantenendo questa temperatura per 10 min;
- 2) Riduzione: dopo il raffreddamento a 50 °C, si effettuava la riduzione utilizzando una miscela H₂/Ar 5% v/v (20 ml/min), riscaldando fino a 900 °C (10 °C/min) e mantenendo l'isoterma per 30 min;
- 3) Ossidazione: dopo il raffreddamento a 50 °C, si effettuava l'ossidazione utilizzando una miscela O₂/He% v/v (20ml/min), riscaldando fino a 900 °C (10 °C/min) e mantenendo l'isoterma di 30 min;
- 4) Seconda riduzione: dopo il raffreddamento a 50 °C, si effettuava una seconda riduzione utilizzando una miscela H₂/Ar 5 % v/v (20 ml/min), riscaldando fino a 900 °C (10 °C/min) e mantenendo l'isoterma per 30 minuti.

3.2.3 Analisi dell'area superficiale (BET)

L'area superficiale dei catalizzatori è stata determinata per fisiadsorbimento di azoto a -196°C utilizzando uno strumento Carlo Erba Sopty 1750 con il metodo Brunauer-Emmet-Teller (BET) [12]. Il campione era sottoposto ad un trattamento preliminare mirato ad eliminare le eventuali impurezze e l'acqua adsorbita sulla superficie. In seguito era analizzato mantenendolo in un bagno di azoto. L'equazione di BET è lineare in un intervallo di pressione relativa compreso fra 0,05-0,35, V_m e C vengono calcolati dalla pendenza (C-1/V_mC) e dall'intercetta della retta (1/V_mC) espressa dall'equazione 2.3. Infine la superficie specifica (S_{BET} [m²/gJ] è stata calcolata con l'equazione 2.4.

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} * \frac{P}{P_0} \quad (2.3)$$

$$S_{BET} = \frac{V_m}{V_0} N_A \frac{k}{g_{cat}} \quad (2.4)$$

dove:

- $C = E_1 - E_L/RT$) è la costante BET. E_1 è il calore di adsorbimento per il primo stato e E_L quello per gli altri stati, assunto pari al calore di liquefazione;
- P = pressione di equilibrio;
- P_0 = pressione di saturazione dell'adsorbato alla temperatura di adsorbimento;
- V = quantità di gas adsorbito;
- V_m = quantità di gas adsorbito dal monostrato;
- V_0 = volume molare del gas;
- N_A = numero di Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$);
- k = fattore di conversione che tiene conto della densità e del peso molecolare del gas adsorbito;
- g_{cat} = peso del campione.

I campioni (0,1 – 0,2g) sono stati pretrattati sotto vuoto ($< 4\text{Pa}$) a 150°C e poi spostati nella sezione di analisi dove aveva luogo l'adsorbimento/desorbimento di azoto a -196°C . Lo strumento forniva l'area superficiale del campione in m^2 attraverso le equazioni 2.3 e 2.4. L'area era poi rapportata alla massa del campione per ottenere l'area superficiale specifica in m^2/g .

3.2.4 Microscopia elettronica a trasmissione (TEM)

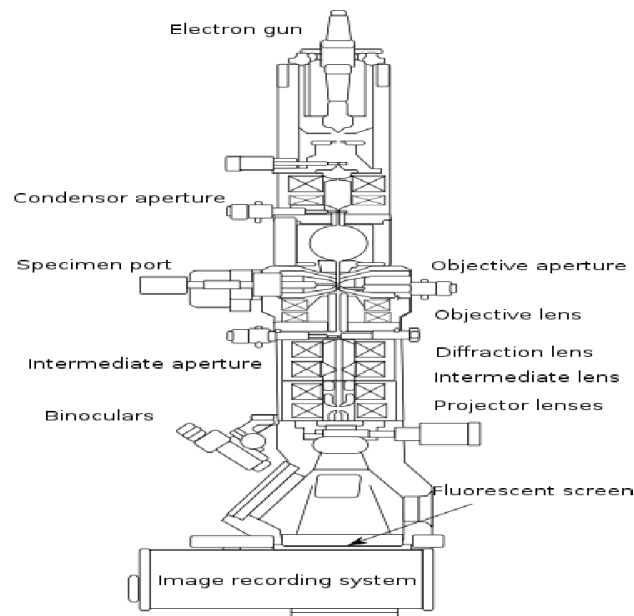


Figura. 3.4 - Rappresentazione schematica di un TEM [13]

L'analisi al microscopio elettronico in trasmissione con sonda EDX era basata sull'interazione elettrone-materia e permetteva di ottenere informazioni relative a composizione, tipologia di fasi, grado di cristallinità, dimensioni delle particelle, morfologia del solido con una risoluzione di circa 0,2 nm (con strumenti ad alta definizione).

Durante l'analisi un fascio di elettroni, accelerato da un potenziale elettrico in alto vuoto, veniva focalizzato mediante l'utilizzo di lenti magnetiche sul campione. Il fascio di elettroni attraversava un sottile strato di campione ed era in parte diffratto, mentre una parte non subiva alcuna deviazione. Successivamente entrambi i fasci giungevano ad uno strato fluorescente, che permetteva di vedere una proiezione bidimensionale del campione fortemente ingrandita.

Le analisi sono state effettuate con uno strumento TEM/STEM FEI TECNAI F20 operante ad un potenziale di 200KeV.

3.2.5 Analisi termogravimetrica (TGA)

L'analisi termogravimetrica permetteva di registrare la variazione in peso di un campione in funzione della temperatura in atmosfera inerte (azoto) o ossidante (aria). I prodotti liberati durante la decomposizione/combustione del campione erano analizzati tramite spettrofotometro IR posto a valle dell'unità riscaldante.

Lo strumento utilizzato era il TA Instrument Q600 con TGA dotato di FT-IR, utilizzando una quantità di campione compresa fra 8 e 10 mg. Per verificare la presenza di carbone sul catalizzatore è stata utilizzata una rampa di riscaldamento di 10 °C/min fino a 900 °C con 10 min di isoterma in flusso d'aria (100 ml/min).

3.2.6 Analisi composizionali mediante ICP

L'analisi composizionale dei catalizzatori è stata effettuata tramite spettroscopia di massa con sorgente al plasma (ICP-MS, Thermofischer iCAPQ), utilizzando per la quantificazione il metodo della retta di calibrazione esterna e soluzioni a concentrazione nota ottenute per diluizione dello standard multielemento Merck ICP VI. I campioni (circa 1 mg) erano sciolti a caldo in contenitori di PFA utilizzando una miscela di 1 mL di acido fosforico, 1 mL di acido cloridrico e 0,3 mL di acido nitrico. Dopo dissoluzione (2 h) il campione è stato trasferito in un barattolo di LDPE e portato a 10 mL con acqua UPP; prima dell'analisi il campione era successivamente diluito 1 : 1000.

3.3 Prove catalitiche

3.3.1 Formatura e preparazione catalizzatore

Le polveri degli ossidi misti ottenute dopo calcinazione dei precursori erano pressate in un pasticcatore in acciaio ad una pressione di 10 bar per 30 min. Poi si rimuoveva la pressione e si setacciava la pasticca per ottenere granuli di dimensioni comprese fra 30 e 40 mesh (maglie per pollice quadrato). Con queste dimensioni si ottimizzavano i gradienti di temperatura e concentrazione, riducendo i fenomeni diffusivi durante la reazione. Infatti, occorre rispettare la regola euristica per cui il rapporto fra il diametro del reattore e quello della particella doveva essere ≥ 10 .

Terminata la fase di formatura il catalizzatore era caricato nel reattore, dove era attivato per riduzione con una miscela composta dal 10 % di H₂ in N₂ seguendo la seguente programmata di temperatura: si partiva da 300 °C e 5 bar d'azoto, inviando successivamente la miscela riducente con una rampa di 5 °C/min fino a 900 °C con un'isoterma di 1 h.

3.3.2 Impianto e reattore da laboratorio

I test sono stati effettuati nell'impianto rappresentato in figura 3.5, schematizzabile in tre sezioni principali: alimentazione, reazione e separazione/analisi. L'alimentazione era composta da quattro linee di gas (H₂, N₂, CH₄, CO₂), ognuna

regolata da un controllore di portata, ed una linea per l'acqua UPP. Le linee di N₂ ed H₂ erano utilizzate nella fase di attivazione del catalizzatore; le linee di CO₂ CH₄ ed acqua durante i test catalitici. Tutti i controllori di flusso erano prioritariamente calibrati utilizzando un flussimetro a bolle, mentre il flusso di acqua era regolato dalla pompa HPLC. In uscita dalla pompa l'acqua era vaporizzata tramite una fascia riscaldante, così da alimentare al reattore una miscela gassosa contenente vapore. Sulle linee di alimentazione dei gas era presente una linea di by-pass munita di valvola a tre vie che permetteva di misurare e/o analizzare il flusso in ingresso al reattore, per conoscere con esattezza la composizione della miscela entrante.

La sezione di reazione era composta da un reattore tubolare a letto fisso con diametro interno di 0,8 cm posizionato verticalmente all'interno di un forno a camicia in ceramica. All'interno del reattore era alloggiata una termocoppia, per misurare la temperatura del letto catalitico. Il letto era collocato nella zona isoterma del reattore, precedentemente determinata tramite un bianco in azoto nelle condizioni di reazione. La misura della temperatura veniva effettuata ad intervalli di 0,5 cm.

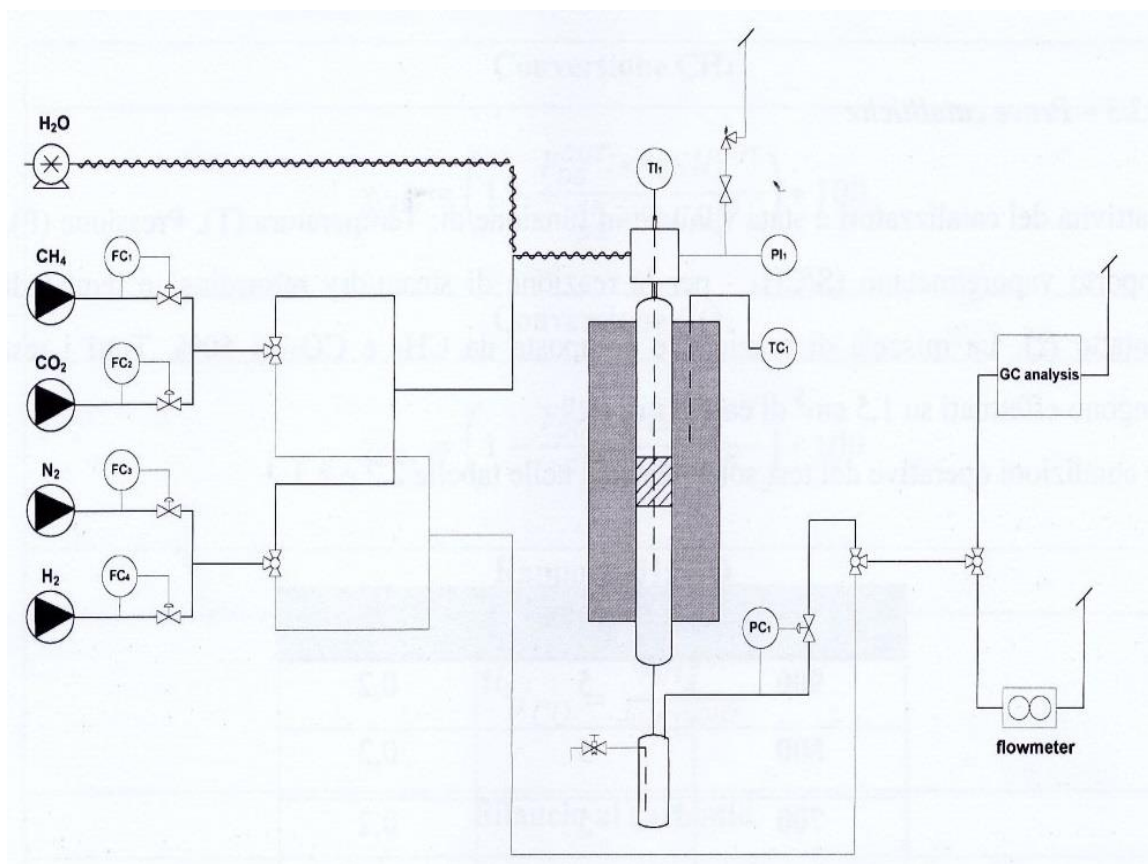


Figura 3.5 - Flow sheet dell'impianto di laboratorio

Il reattore era in INCOLOY 800 HT, una lega composta da cromo (19-23%), nichel (30-35%) e ferro (>39,5%) con tenore di carbonio pari a 0,06-0,10%, inerte nei confronti del CO presente nella miscela di reazione. Il volume del reattore non occupato dal catalizzatore era riempito con graniglia di quarzo (inerte) per evitare l'insorgere di reazioni incontrollate. La pressione di esercizio era regolata tramite un controllore di pressione posto in uscita al reattore, a valle del separatore gas/liquido.

Il separatore G/L consisteva di un bagno refrigerante impostato ad 1°C per condensare il vapore non reagito. Successivamente il flusso arrivava ad una valvola a tre vie che lo indirizzava verso un flussimetro a bolle, per misurare la portata uscente dal reattore, o verso il gas cromatografo (GC) per l'analisi. La portata entrante al GC era regolata mediante valvola a spillo.

3.3.3 Condizioni operative

L'attività dei catalizzatori è stata valutata in funzione di: temperatura (T), pressione (P), rapporto vapore/metano (S/CH₄) e tempo di contatto (τ). La miscela di reazione era composta da CH₄ e CO₂ in rapporto equimolare. Tutte le prove sono effettuate su 1,5 cm³ di catalizzatore nelle condizioni operative elencate in Tabella 3.2. Al termine di ogni serie di prove, era eseguita una prova a 900°C con S/CH₄ = 2 (condizioni della prova iniziale) per valutare il grado di disattivazione del catalizzatore

T (°C)	P (bar)	S/CH ₄	(s)
900	5	2	0,1
900	5	1	0,1
900	5	0,5	0,1
800	5	2	0,1
800	5	1	0,1
800	5	0,5	0,1
700	5	2	0,1

Tabella 3.2 - condizioni operative

3.3.4 Elaborazione dati

I dati ottenuti dall'analisi gas-cromatografica della miscela gassosa in uscita dal reattore permettevano di calcolare la conversione dei reagenti (χ), rapporto H₂/CO, bilancio al carbonio (C_{out}/C_{inc}) utilizzando le seguenti formule:

Conversione CH ₄
$\chi_{CH_4} = \left(1 - \frac{F_{DG}^{OUT} * \%CH_4^{OUT}}{F_{DG}^{IN} * \%CH_4^{IN}} \right) * 100$
Conversione CO ₂
$\chi_{CO_2} = \left(1 - \frac{F_{DG}^{OUT} * \%CO_2^{OUT}}{F_{DG}^{IN} * \%CO_2^{IN}} \right) * 100$
Rapporto H ₂ /CO
$H_2/CO = \frac{\%H_2^{OUT}}{\%CO^{OUT}}$
Bilancio al carbonio
$\%C_{OUT}/C_{in} = \frac{F_{DG}^{OUT}}{F_{DG}^{IN}} * \frac{\%CH_4^{OUT} + \%CO_2^{OUT} + \%CO^{OUT}}{100}$

Legenda	
$\%CH_4^{IN}$ = Percentuale CH ₄ in ingresso	F_{DG}^{IN} = Flusso Dry Gas in ingresso
$\%CH_4^{OUT}$ = Percentuale CH ₄ in uscita	F_{DG}^{OUT} = Flusso Dry Gas in uscita
$\%CO_2^{OUT}$ = Percentuale CO ₂ in ingresso	$\%H_2^{OUT}$ = Percentuale H ₂ in uscita
$\%CO_2^{IN}$ = Percentuale CO ₂ in ingresso	$\%CO^{OUT}$ = Percentuale CO in uscita

3.4 Bibliografia

1. Bae Jong Wook, Kim A Rong, Univ. Sungkyunkwan Res & Bus [KR], *KR101570943 (B1)* (2015)
2. Moon Dong, Kim A Rong, Korea Inst. Sci. & Tech. [KR], *KR101541129 (B1)* (2015)
3. F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, *Catal. Today*, **11** (1991) 173-301
4. M.J. Clement, A. Corma, S. Iborra, J. Primo, *J. Catal.* **151** (1995) 60-66.
5. J.I. Di Cosimo, V.K. Diez, M. Xu, E. Iglesia, C.R. Apesteguia, *J. Catal.* **178** (1998) 499-510.
6. R.D. Shannon, C.T. Prewitt, *Acta Crystallogr.* **B36** (1970) 1076-
7. F. Basile, L. Basini, M. D'Amore, G. Fornasari, A. Guarinoni, D. Matteuzzi, G. Del Piero, F. Trifirò, A. Vaccari, *J. Catal.* **173** (1998) 247-256.
8. F. Basile, G. Fornasari, E. Poluzzi, A. Vaccari, *App. Clay Sci.* **13** (1998) 329-345.
9. H.P. Klug, L.E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures*, Wiley, New York (USA), 1974.

10. V. Muratori, *Test di Autenticità di una Ceramica*,
<http://www.inforestauro.org/la-ceramica/1795-test-di-autenticita-della-ceramica.html>
11. http://www.ing.unitn.it/~colombo/Leghe_NiTiNOL/5.2.html
12. J.S. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, New York (USA) 1982.
13. *Synthesis and Analysis of ZnO Nanowires*,
https://www.researchgate.net/Schematic-Diagram-of-TEM-Transmission-electron-microscopy_fig13_263849645

4 – RISULTATI E DISCUSSIONE

I risultati di questo lavoro di tesi sulla reazione di Steam/Dry Reforming (S/DR) o bi-reforming possono essere suddivisi in tre linee tematiche:

- Ottimizzazione del contenuto di Rh nei catalizzatori Rh/Ni/Mg/Al ottenuti da precursori idrotalcitici (HT).
- Sviluppo di un metodo alternativo di sintesi dei catalizzatori, utilizzando un cluster bimetallico Ni-Rh impregnato su un supporto ottenuto da un precursore HT con rapporto Mg/Al = 4.
- Sostituzione del Rh con il Cu, in considerazione della sua tendenza a formare leghe con il Ni. Il Cu è molto meno costoso del Rh e perciò di elevato interesse applicativo per analoghi valori di attività catalitica.

4.1 Ottimizzazione del contenuto di Rh nei catalizzatori Rh/Ni/Mg/Al

Fra i catalizzatori per la reazione di S/DR o bi-reforming quelli a base di Ni, illustrati nel capitolo 2, risultavano i più interessanti per il loro costo, abbinato ad una buona attività. In questo lavoro di tesi si è preso come riferimento un catalizzatore Ni/Mg/Al con il 10 % (p/p) di Ni ed un rapporto molare Mg/Al pari a 4, ottenuto da un precursore HT e che aveva evidenziato interessanti proprietà nel precedente lavoro di tesi [1].

Sono stati studiati 4 catalizzatori preparati da precursori HT con un contenuto in Ni del 10% (p/p), un rapporto molare Mg/Al pari a 4 e quantità crescenti di Rh; i catalizzatori sono indicati secondo la nomenclatura descritta nel capitolo 3 e la loro composizione è riportata in Tabella 4.1.

	Ni (% p/p)	Mg (% p/p)	Al (% p/p)	Rh (% p/p)
10Ni	10	39	12	/
10Ni Rh003	10	39	12	0,03
10Ni Rh05	10	39	12	0,5
10Ni Rh14	10	38	12	1,4

Tabella 4.1 - Composizione dei catalizzatori studiati nella reazione di S/DR o bi-reforming

4.1.1 Caratterizzazione chimico-fisica dei catalizzatori

Ai fini dell'attività catalitica è importante valutare l'area superficiale specifica e l'evoluzione strutturale che subiscono questi materiali a seguito della reazione. L'analisi BET (Tabella 4.2) rivela come l'area superficiale dei catalizzatori diminuisca drasticamente dopo reazione, con decrementi superiori al 50 %. L'aggiunta del Rh nella formulazione non porta a sostanziali variazioni dell'area superficiale.

	Area superficiale BET (m ² /g) – C900	Area superficiale BET (m ² /g) – Spent
10Ni	86	38
10Ni Rh003	77	28
10Ni Rh05	107	29
10Ni Rh14	/	/

Tabella 4.2 - Area superficiale specifica dei catalizzatori dopo calcinazione a 900°C (C900) e dopo reazione (Spent)

I diffrattogrammi di tutti i precursori (Fig. 4.1) mostrano la presenza di una fase HT (Ref. Code: 98-000-6185), mentre dopo la calcinazione (Fig. 4.2) si osserva il riarrangiamento strutturale della fase HT con formazione di una fase spinello di Mg e Al (MgAl₂O₄; Ref. Code: 98-007-6443) e di periclase (MgO; Ref. Code 98-002-2008)

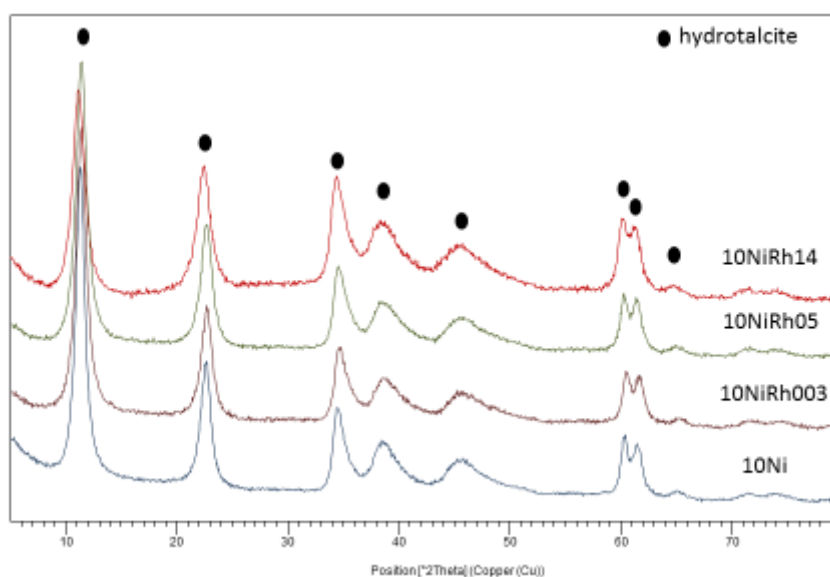


Figura 4.1 Diffrattogrammi XRD dei precursori HT essiccati a 70°C

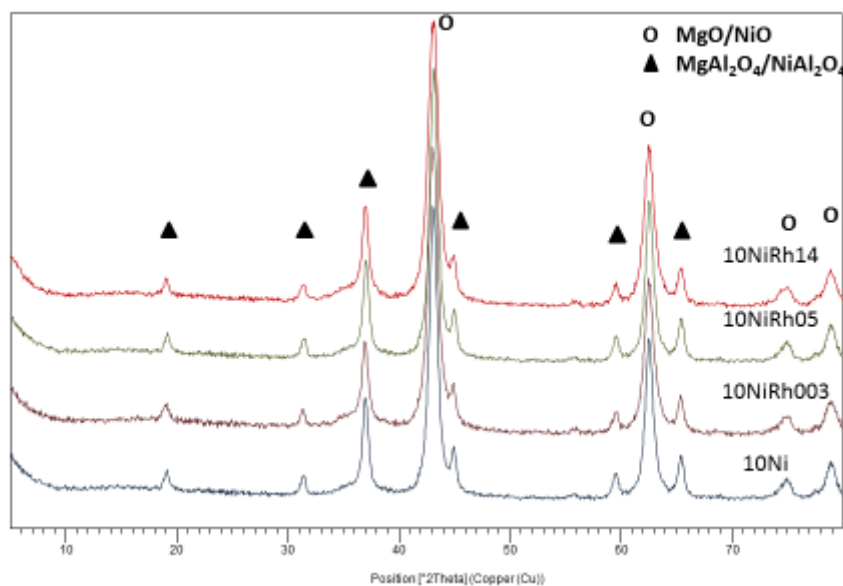


Figura 4.2 - Diffratogrammi XRD dei catalizzatori calcinati a 900°C per 6h

I picchi relativi al NiO non sono distinguibili da quelli della periclase poiché sovrapposti. Sulla base del lavoro precedente [1] si può affermare che all'interno della periclase è avvenuta la parziale sostituzione del Mg con il Ni, con formazione di una soluzione solida, mentre considerate le sue modeste concentrazioni non è stata osservata alcuna fase contenente Rh sia prima che dopo reazione.

4.1.2 Attività catalitica

Di seguito vengono riportati i dati relativi alla conversione del Clean Biogas (CB) nelle prove effettuate secondo le modalità descritte nel capitolo 3. Le prove sono state condotte per temperature decrescenti, partendo da 900 °C e variando il rapporto volumetrico vapore/metano (S/CH_4), proseguendo successivamente con le prove a 800 °C e 700 °C. Diminuendo la quantità di vapore immessa nel reattore ci si avvicina alle condizioni del Dry Reforming (DR), per questo motivo la prova a 700 °C è stata condotta solo con un rapporto $S/CH_4 = 2$ v/v, per evitare una produzione elevata di coke con possibile blocco del reattore.

Poiché il catalizzatore attivo è quello nella forma ridotta, una volta caricato nel reattore il campione calcinato a 900 °C è stato ridotto secondo le modalità descritte nel capitolo 3. Al termine del ciclo di prove catalitiche, è stata ripetuta la prova a 900 °C con un rapporto $S/CH_4 = 2$ v/v per valutare l'eventuale disattivazione del catalizzatore.

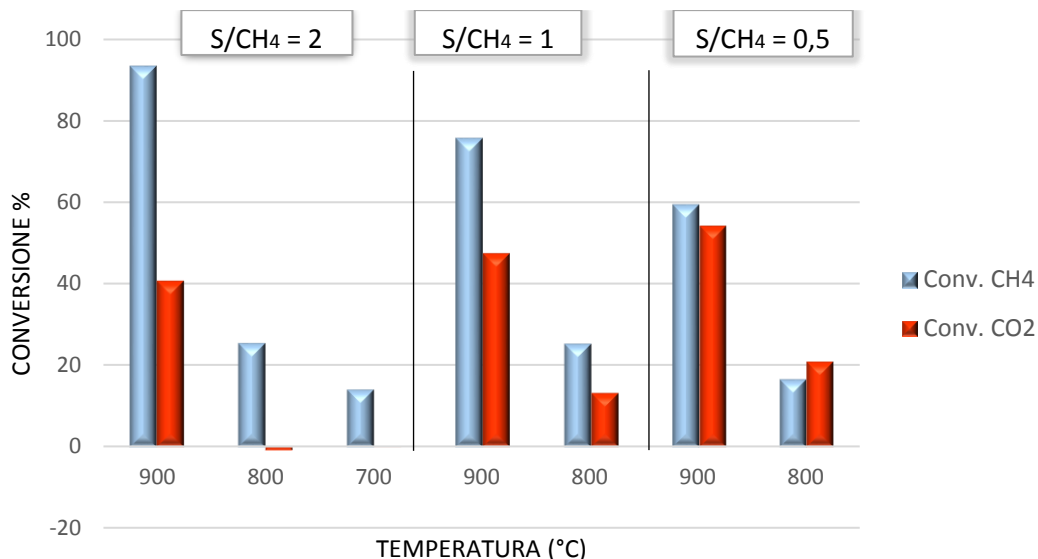


Figura 4.3 - Conversione del Clean Biogas in funzione della temperatura e del rapporto S/CH₄ per il catalizzatore 10Ni

Le prove effettuate sul catalizzatore di riferimento 10Ni (Fig. 4.3) mostrano una conversione crescente del metano all'aumentare della temperatura e del rapporto S/CH₄. La temperatura elevata favorisce la cinetica e la conversione di equilibrio; inoltre un elevato rapporto S/CH₄ avvicina le condizioni di reazione a quelle dello Steam Reforming (SR), favorendo la conversione del CH₄. Diminuendo la quantità di vapore ci si sposta invece verso condizioni più simili a quelle del DR, favorendo la conversione della CO₂.

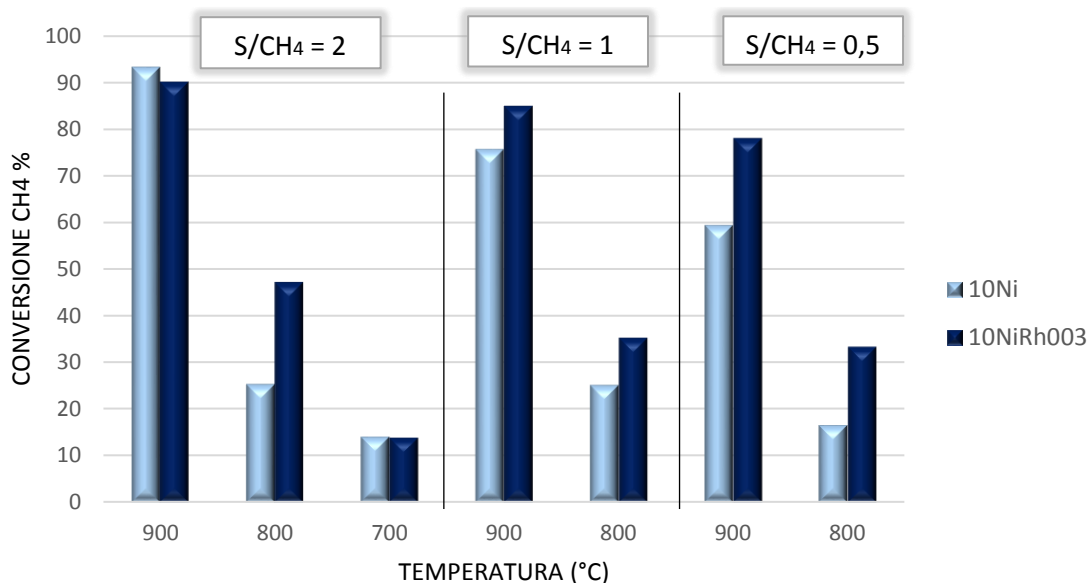


Figura 4.4 - Conversione del CH₄ in funzione della temperatura e del rapporto S/CH₄ per i catalizzatori 10Ni e 10Ni Rh003

Le prove catalitiche effettuate sul campione contenente una quantità minima di Rh (0,03 % p/p) (Fig.4.4) evidenziano un incremento nella conversione di CH₄, più evidente a bassa temperatura e per un minore rapporto S/CH₄. Questo andamento è meno pronunciato per la CO₂ (Fig. 4.5), anche se diminuendo la quantità di vapore l'incremento di conversione risulta evidente. A 700 °C si osserva una conversione di CO₂ negativa, attribuibile alla reazione di Water Gas Shift (WGS) che consuma CO e H₂O per dare CO₂ e H₂.

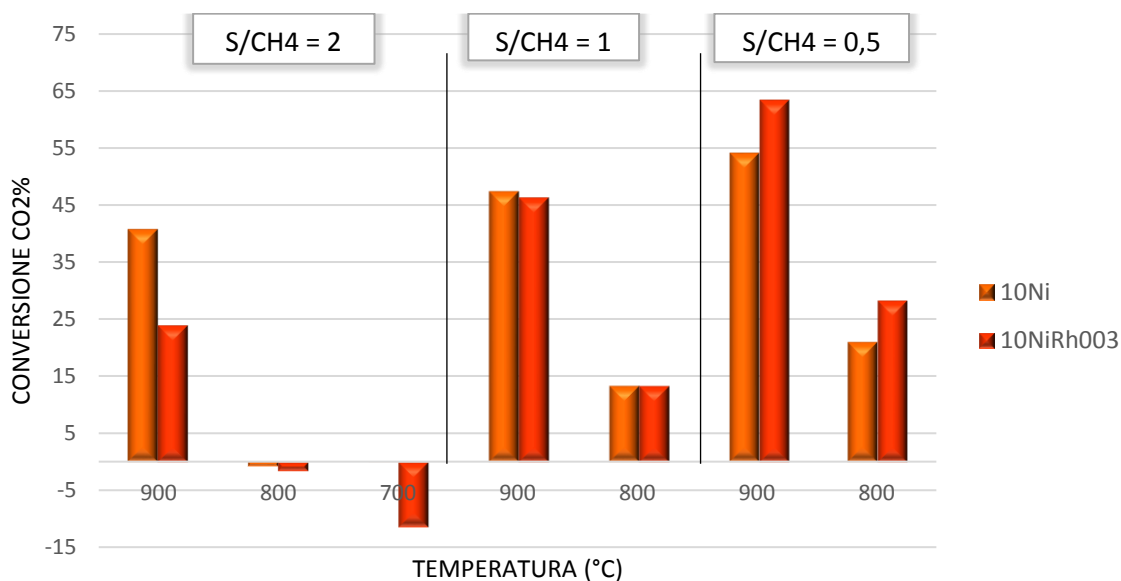


Figura 4.5 - Conversione della CO₂ in funzione della temperatura e del rapporto S/CH₄ per i catalizzatori 10Ni e 10Ni Rh003

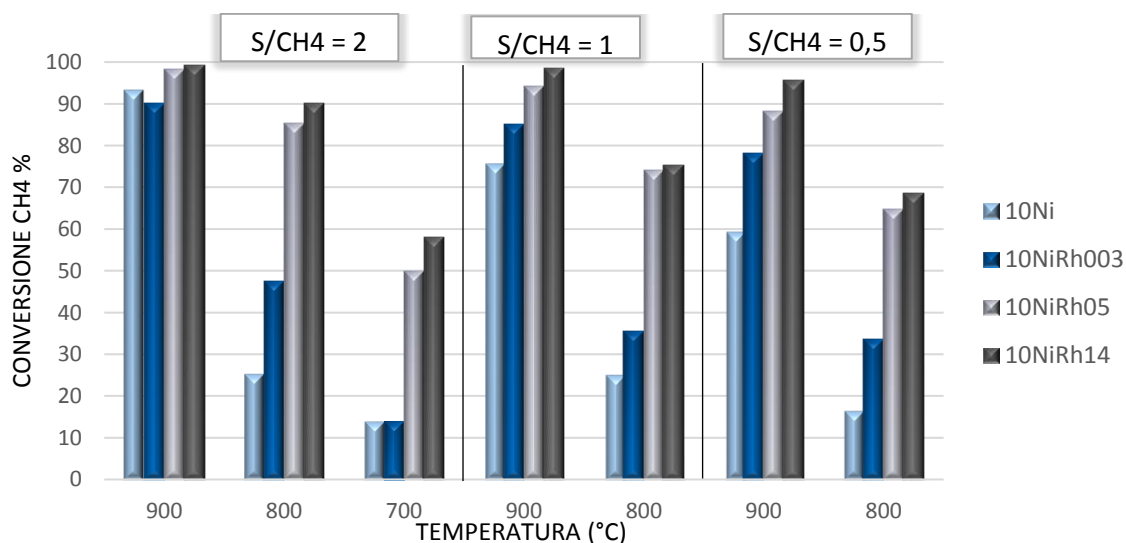


Figura 4.6 - Conversione del CH₄ in funzione della temperatura e del rapporto S/CH₄ per i catalizzatori 10Ni, 10Ni Rh003, 10Ni Rh05 e 10Ni Rh14

Aumentando la quantità di Rh nel catalizzatore (Fig. 4.6) la conversione del CH₄ aumenta nettamente, soprattutto a bassa temperatura, per il catalizzatore contenente lo 0,5 % in peso di Rh, mentre un suo ulteriore incremento (1,4 % p/p) non migliora significativamente le prestazioni. Lo stesso andamento è riscontrabile per la CO₂, anche se l'incremento della quantità relativa di Rh fino all'1,4 % in peso produce un miglioramento delle prestazioni più marcato rispetto a quello della conversione del CH₄, arrivando all'80 % a 900 °C e con un rapporto S/CH₄ = 0,5 v/v (Fig. 4.7).

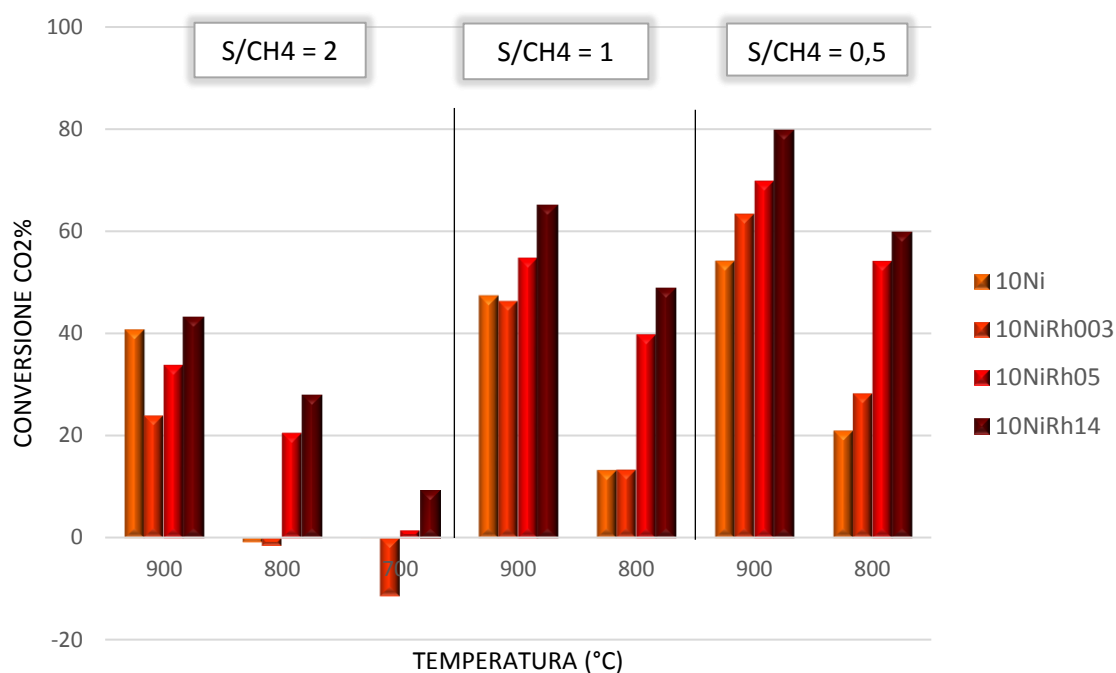


Figura 4.7 - Conversione della CO₂ in funzione della temperatura e del rapporto S/CH₄ per i catalizzatori 10Ni, 10Ni Rh003, 10Ni Rh05 e 10Ni Rh14

La tendenza dei catalizzatori alla disattivazione (Fig. 4.8) è stata determinata al termine del ciclo di prove, ripetendo per tutti i campioni il test nelle condizioni della prima prova catalitica (900 °C, S/CH₄ = 2 v/v). E' possibile evidenziare come l'aumento della quantità di Rh, non solo incrementi la conversione del CB, ma comporti anche un notevole aumento della stabilità del catalizzatore. Il valore di disattivazione diminuisce all'aumentare della quantità di Rh che anche in piccole quantità (10Ni Rh003), sfavorisce nettamente la perdita di attività, con valori prossimi allo zero per i catalizzatori 10Ni Rh05 e 10Ni Rh14.

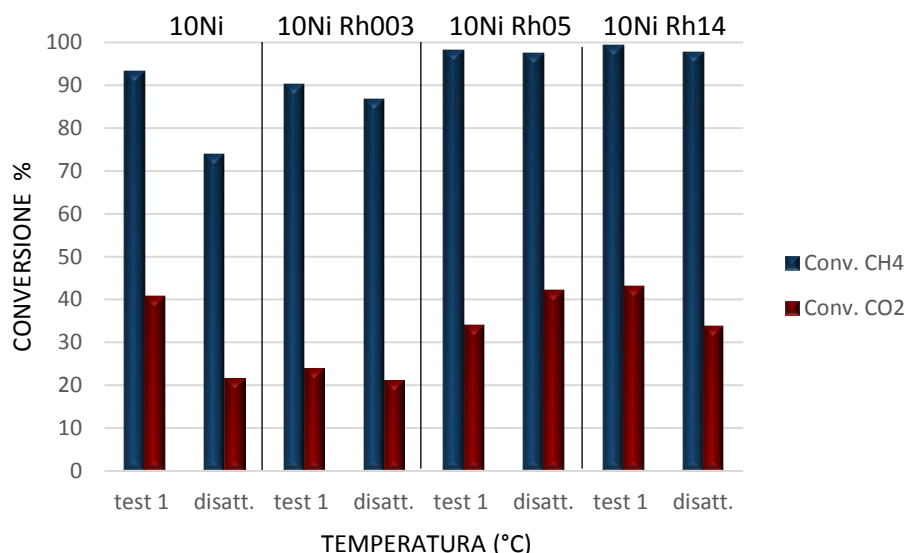


Figura 4.8 - Risultati delle prove di disattivazione per i catalizzatori 10Ni, 10Ni Rh003 e 10Ni Rh05 e 10Ni Rh14 (900°C, S/CH₄ = 2 v/v).

Il rapporto H₂/CO in uscita dal reattore (Fig. 4.9) aumenta al diminuire della temperatura per elevati valori del rapporto S/CH₄; la reazione di SR è infatti meno endotermica rispetto a quella di DR ed è perciò predominante a temperature inferiori, dove il rapporto H₂/CO si avvicina a 3 (superandolo in alcuni casi a causa della reazione di WGS). A temperature più elevate e per rapporti S/CH₄ inferiori le condizioni di reazione tendono a quelle del DR, diminuendo il rapporto H₂/CO fino ad avvicinarlo ad 1. Pertanto in funzione delle esigenze applicative, risulta possibile modulare il rapporto H₂/CO variando la temperatura e la quantità di vapore alimentata.

Introducendo il Rh si osserva un incremento del rapporto H₂/CO per il catalizzatore con lo 0,03 % di Rh, più evidente a bassa temperatura. Aumentando la concentrazione di Rh fino allo 0,5 % in peso, il rapporto diminuisce fortemente in quanto questo catalizzatore è molto più attivo nella conversione della CO₂ ovvero nella reazione di DR. Industrialmente il rapporto H₂/CO ottimale per la reazione di Fischer—Tropsch (F-T) è circa 2.0 [2,3], ma può essere modificato per renderlo più o meno ricco in idrogeno in funzione della reazione prevista.

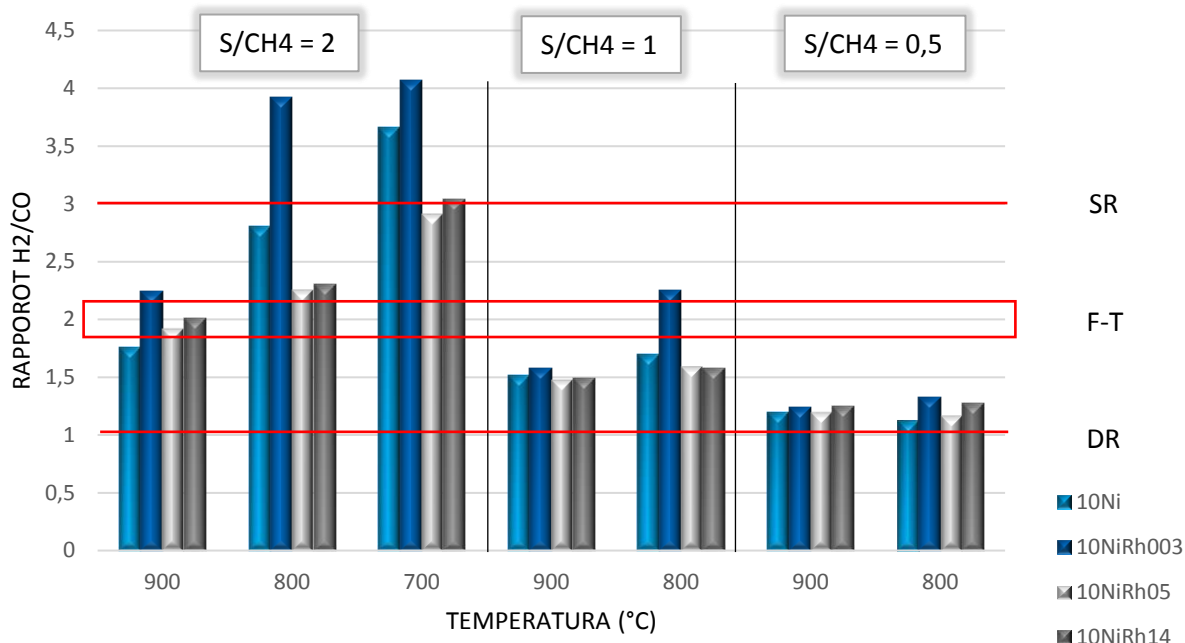


Figura 4.9 - Rapporto H₂/CO nel syngas ottenuto nelle prove con i catalizzatori 10NiMgAl₄, 10Ni Rh003, 10Ni Rh05 e 10Ni Rh14. È evidenziato in rosso il rapporto H₂/CO ottimale per la reazione di Fischer-Tropsch (FT) ed il rapporto teorico delle reazioni di SR e DR

Studiando la riduzione con H₂ (5 % v/v) in programmata di temperatura dei catalizzatori è possibile ottenere informazioni sull'interazione fra Ni e Rh (Fig. 4.10). Il picco a temperatura più elevata è attribuibile alla riduzione degli ioni Ni²⁺, mentre quello a temperatura più bassa alla riduzione degli ioni Rh³⁺.

Aumentando la quantità di Rh la temperatura di riduzione del Ni²⁺ a Ni⁰ si sposta a temperature più basse, indicando come il Rh interagisca con il Ni formando presumibilmente una lega Ni-Rh e facilitando così la sua riduzione. Il Rh infatti favorisce la riduzione del Ni per "spillover", che consiste nella migrazione degli atomi di idrogeno, favorita da un supporto ad elevata area superficiale, da un metallo attivo nell'adsorbimento dissociativo dell'H₂ (come il Rh) verso un ossido che non presenta attività catalitica nella reazione come l'NiO [4].

Il picco di riduzione del Rh è evidente solo nel catalizzatore a più elevato contenuto di metallo nobile, indice del fatto che parte del Rh non interagisce con il Ni, rimanendo come Rh₂O₃.

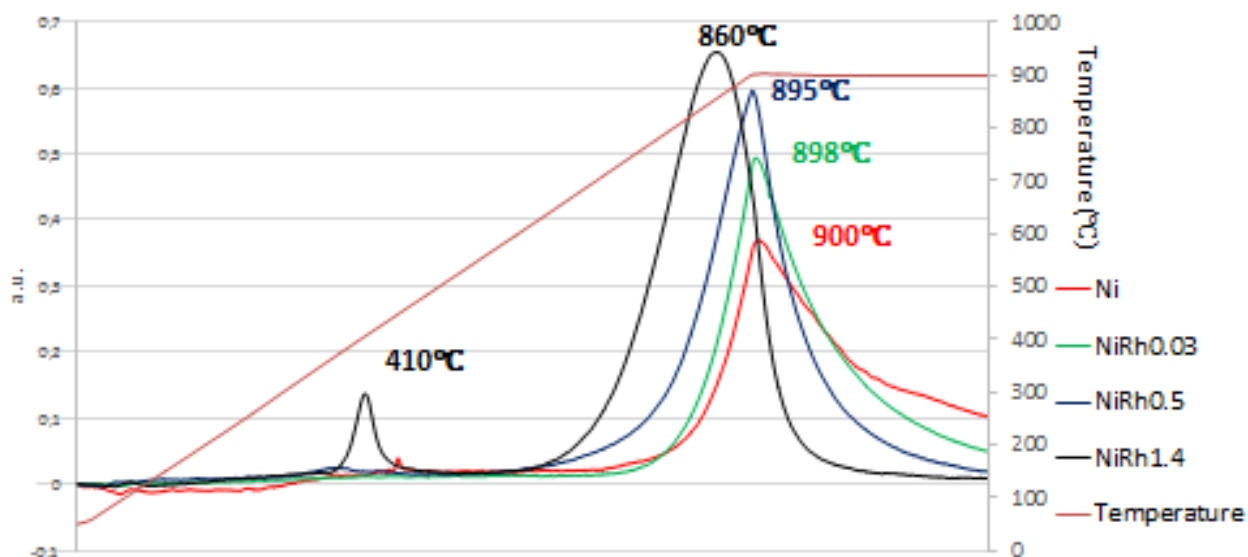


Figura 4.10 - Analisi TPR-H₂ sui catalizzatori calcinati a 900 °C

Ulteriori informazioni sul ruolo del Rh sono ottenibili dalle immagini TEM dei catalizzatori prima e dopo reazione. In figura 4.11 sono riportate le distribuzioni dimensionali delle particelle di fase attiva del catalizzatore 10Ni prima e dopo reazione. Dopo riduzione, le particelle del catalizzatore 10Ni mostrano una dispersione dimensionale particolarmente ampia, centrata nell'intervallo 8-20 nm. Dopo reazione sono visibili alcune particelle di grosse dimensioni (>100 nm) dovute al sintering del Ni⁰, con diminuzione dell'area superficiale metallica e conseguente disattivazione del catalizzatore. In figura 4.12 è possibile osservare la mappatura EDX di una zona contenente una particella isolata di Ni⁰ di grandi dimensioni formatasi durante reazione.

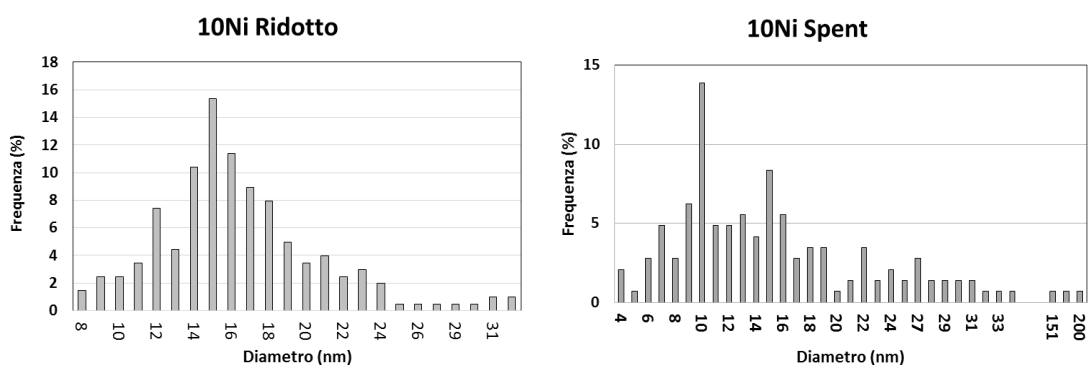


Figura 4.11 - Analisi dimensionale per il catalizzatore 10Ni dopo riduzione mediante H₂-TPR (Ridotto) o dopo reazione (Spent)

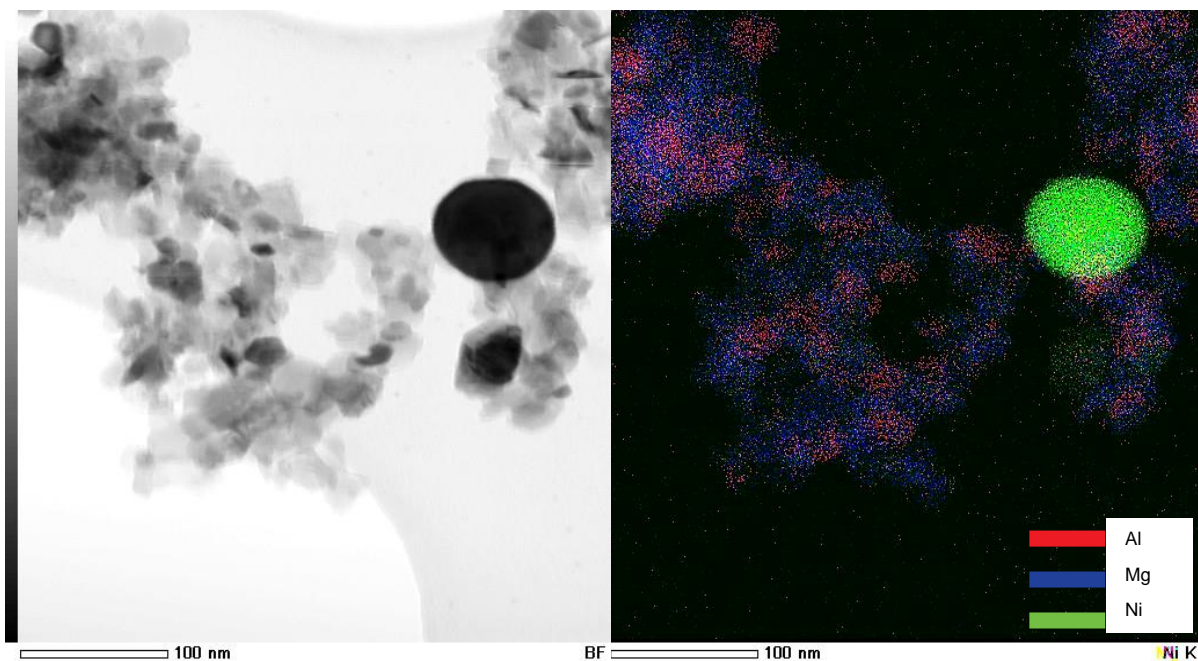
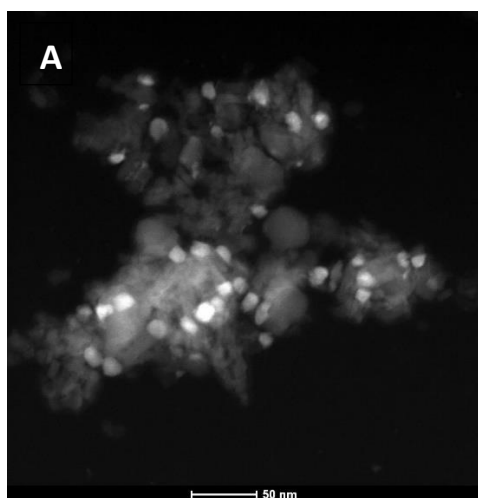
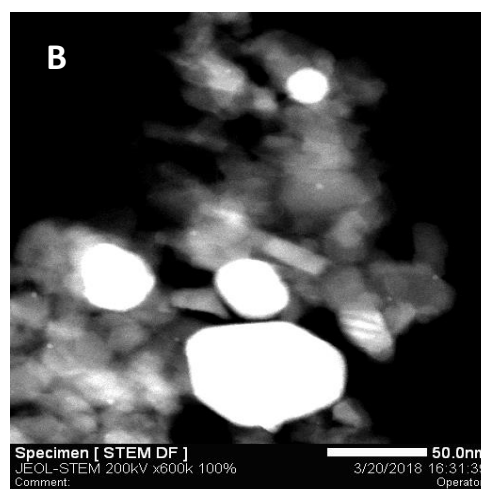
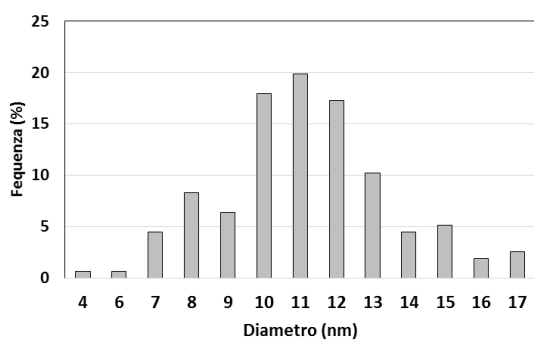


Figura 4.12 - Immagini TEM (a sinistra) e mappatura EDX (a destra) di una zona del catalizzatore 10Ni dopo reazione.



10Ni Rh003 Ridotto



10Ni Rh003 Spent

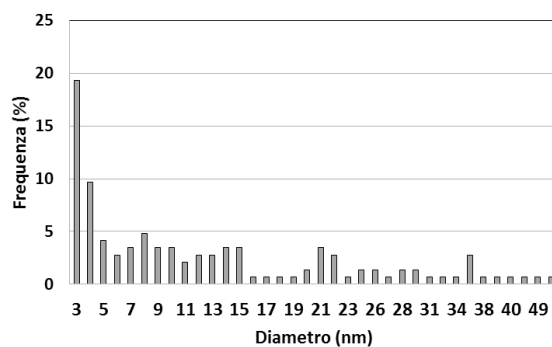


Figura 4.13 - Distribuzione dimensionale del catalizzatore 10Ni Rh003 dopo riduzione mediante H₂-TPR (A, Ridotto) e dopo reazione (B, Spent) con relative immagini HAADF-STEM

Aggiungendo una piccola percentuale di Rh (0.03 % p/p, catalizzatore 10Ni Rh003) la distribuzione dimensionale delle particelle metalliche prima di reazione viene sensibilmente migliorata (Fig. 4.13) ed il diametro medio diminuisce da 15 nm (per il catalizzatore 10Ni) a 11 nm. Anche in questo caso, la dispersione peggiora nettamente dopo reazione, con formazione di particelle di dimensione fino a 50 nm, mostrando comunque un miglioramento rispetto ai risultati ottenuti per il catalizzatore privo di Rh (Fig. 4.14).

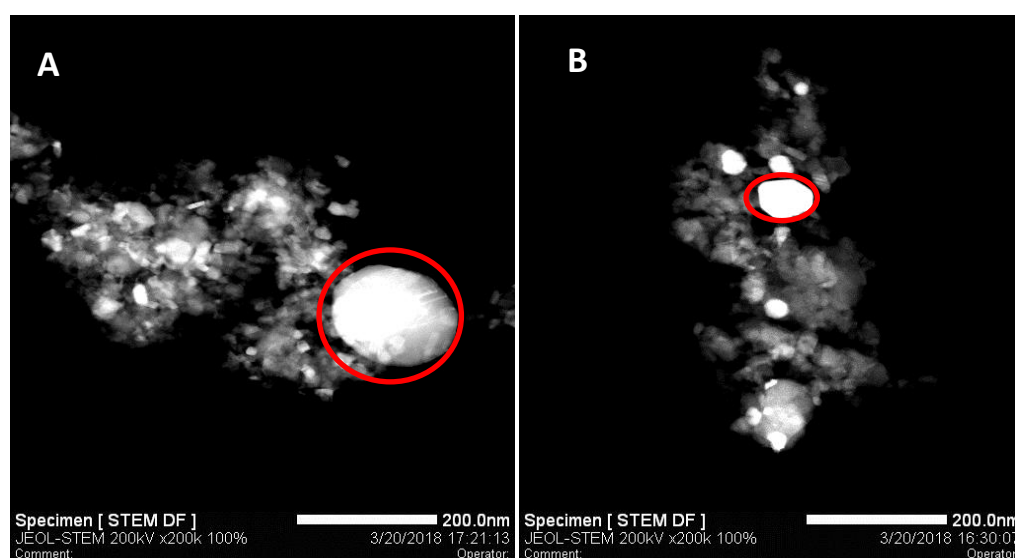


Figura 4.14 - Immagini HAADF-STEM dei catalizzatori 10Ni (A) e 10Ni Rh003 (B) dopo reazione. Nei cerchi rossi è evidenziata la presenza di particelle di grandi dimensioni.

La distribuzione di fase attiva riscontrata per il catalizzatore contenente lo 0.5 % p/p di Rh (10Ni Rh05) prima e dopo reazione (Fig. 4.15 e 4.16) mostra particelle più piccole e maggiormente disperse rispetto a quelle osservate nei precedenti catalizzatori. La dimensione delle particelle non varia sensibilmente durante la reazione, rimanendo centrata attorno a 4-5 nm.

Le analisi composizionali EDX condotte sul catalizzatore dopo riduzione, hanno riscontrato la contemporanea presenza di Ni e Rh nelle particelle di fase attiva (Fig. 4.17), confermando la formazione di una lega metallica tra i due elementi. L'analisi EDX del supporto (Fig. 4.18) non ha invece mostrato concentrazioni significative dei due metalli, che risultano quindi essere principalmente presenti in superficie come nanoparticelle attive nella reazione. Questo risultato supporta quelli ottenuti nell'analisi TPR-H₂ (Fig. 4.10) che indicava la formazione di particelle più piccole e perciò più facilmente riducibili all'aumentare del contenuto di Rh.

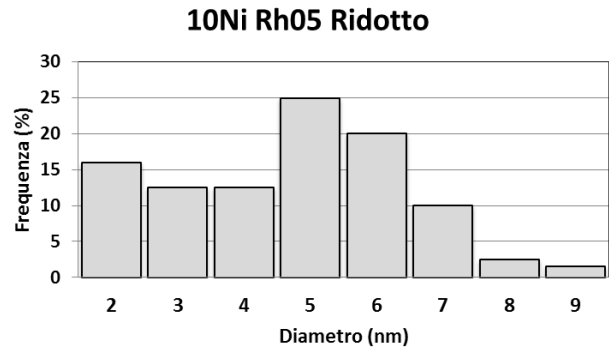
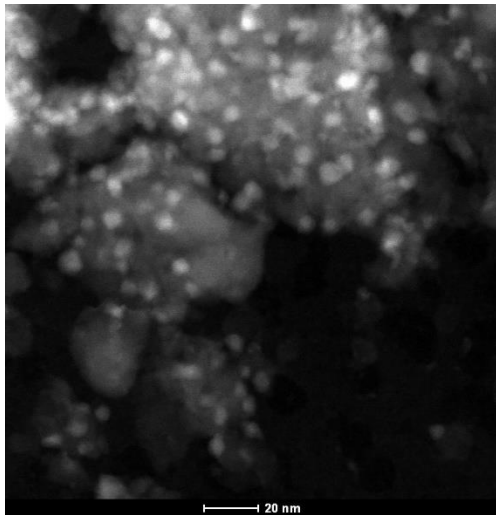


Figura 4.15 - Immagine HAADF-STEM ed analisi dimensionale del catalizzatore 10Ni Rh05 dopo riduzione mediante H₂-TPR

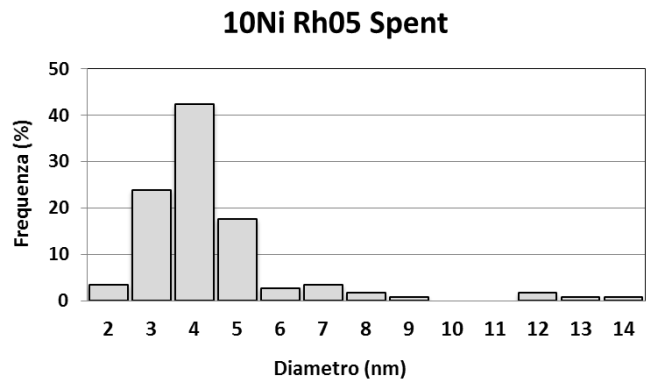
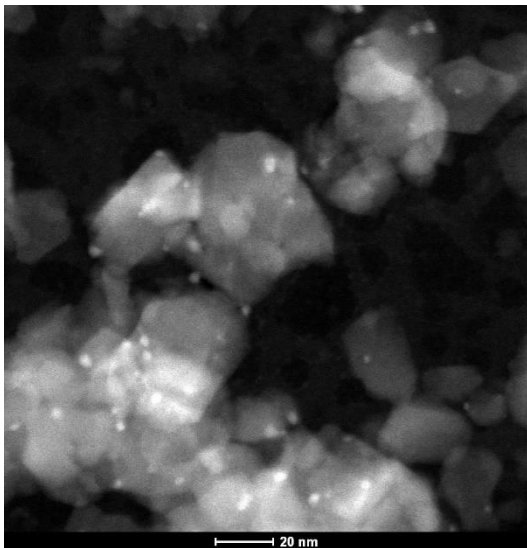
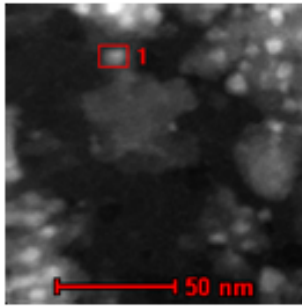


Figura 4.16 - Immagine HAADF-STEM e distribuzione dimensionale delle particelle metalliche del catalizzatore 10Ni Rh05 dopo reazione.



Elemento	Massa %	% Atomica	Incertezza %
Ni -K	44.31	25.83	1.43
Rh -K	3.05	1.01	1.31
Mg -K	45.64	64.28	1.32
Al -K	6.98	8.86	0.54

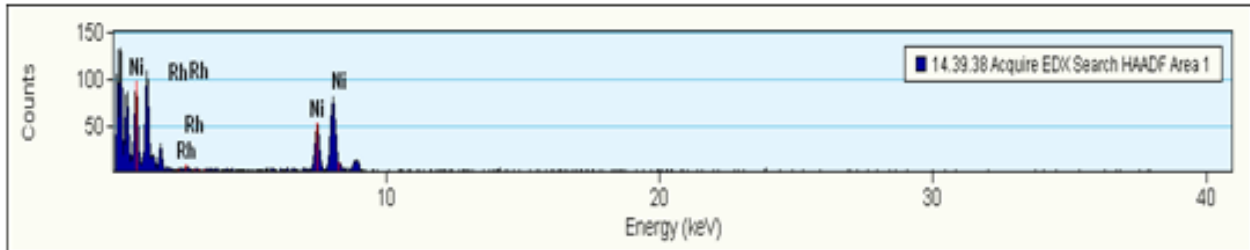
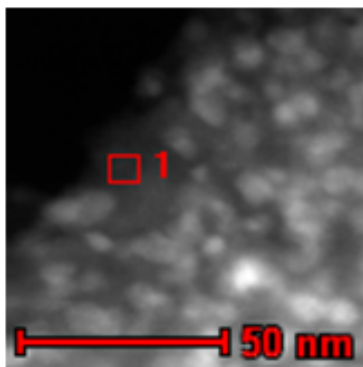


Figura 4.17 - Analisi EDX di una particella metallica del catalizzatore 10Ni Rh05 dopo riduzione mediante H₂-TPR



Elemento	Massa %	% Atomica	Incertezza %
Ni -K	0.64	0.27	0.34
Rh -K	///	///	///
Mg -K	70.86	73.20	1.77
Al -K	28.49	26.51	1.15

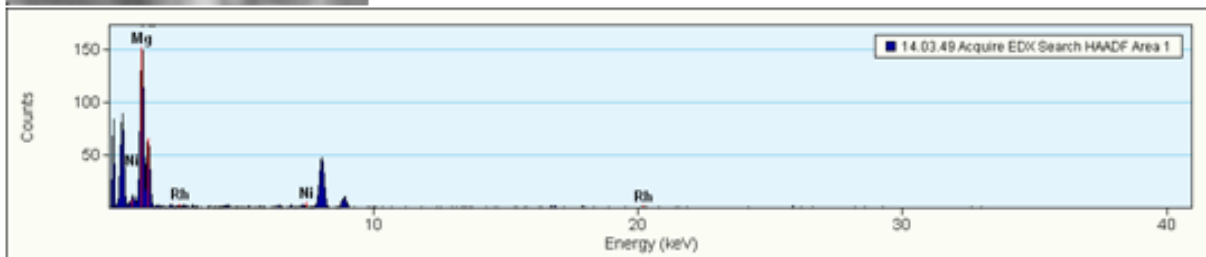


Figura 4.18 - Analisi EDX del supporto del catalizzatore 10Ni Rh05 dopo riduzione mediante H₂-TPR.

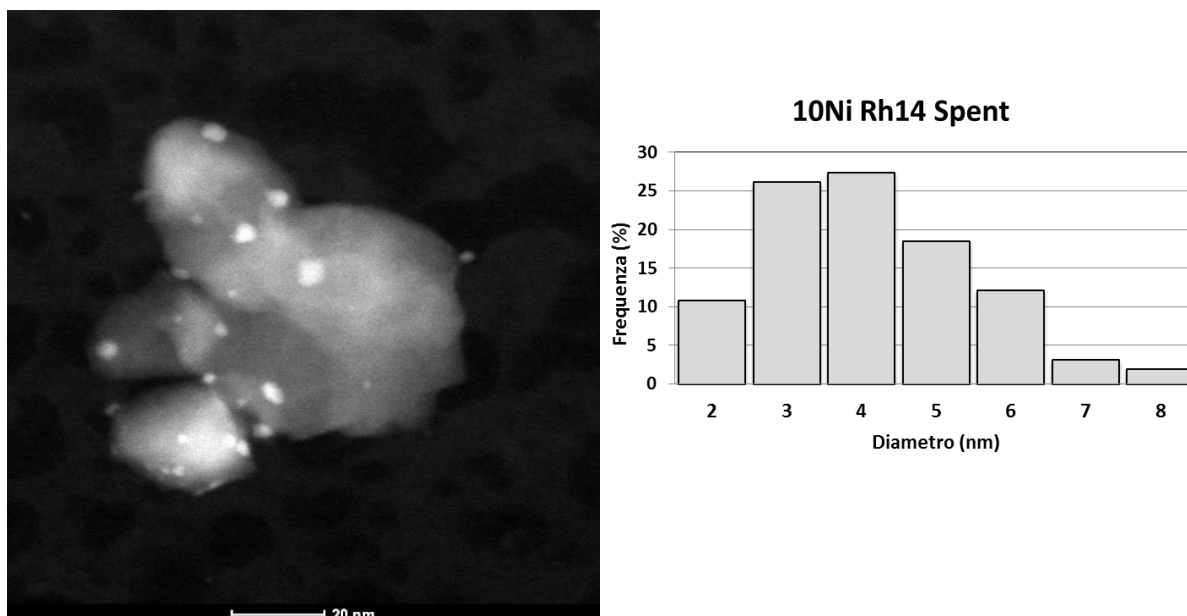


Figura 4.19 - Immagine HAADF-STEM e distribuzione dimensionale delle particelle metalliche del catalizzatore 10Ni Rh14 dopo reazione

Le osservazioni TEM condotte sul catalizzatore con il maggior contenuto di Rh (10Ni Rh14) (Fig. 4.19) non mostrano significative differenze nella dimensione delle particelle dopo reazione rispetto al catalizzatore 10Ni Rh05, confermando come al crescere della quantità di Rh le particelle di fase attiva siano più resistenti a fenomeni di sintering, non mostrando però alcun sensibile miglioramento di attività catalitica sopra un valore soglia di metallo nobile.

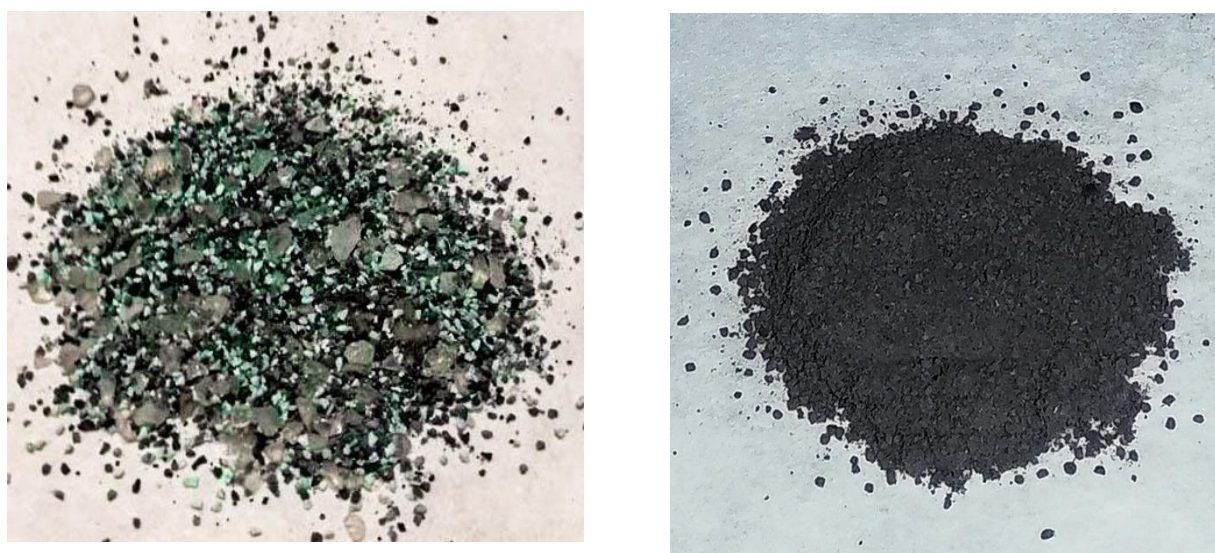


Figura 4.20 - Immagini del catalizzatore 10Ni (a sinistra) e 10Ni Rh05 (a destra) dopo reazione

Infine, confrontando l'aspetto dei catalizzatori senza Rh (10Ni) e con lo 0,5 % p/p di Rh (10Ni Rh05) dopo reazione (Fig. 4.20), è possibile osservare il colore verde del

catalizzatore 10Ni, indice di un'elevata riossidazione del Ni⁰ a NiO (non attivo nella reazione). La presenza del Rh conferisce al catalizzatore 10Ni Rh05 un colore grigio metallico, suggerendo una scarsa o nulla presenza di NiO, evidenziando come la presenza di Rh porti alla soppressione dei fenomeni di ossidazione, legati alla presenza di vapore ad alta temperatura durante la reazione.

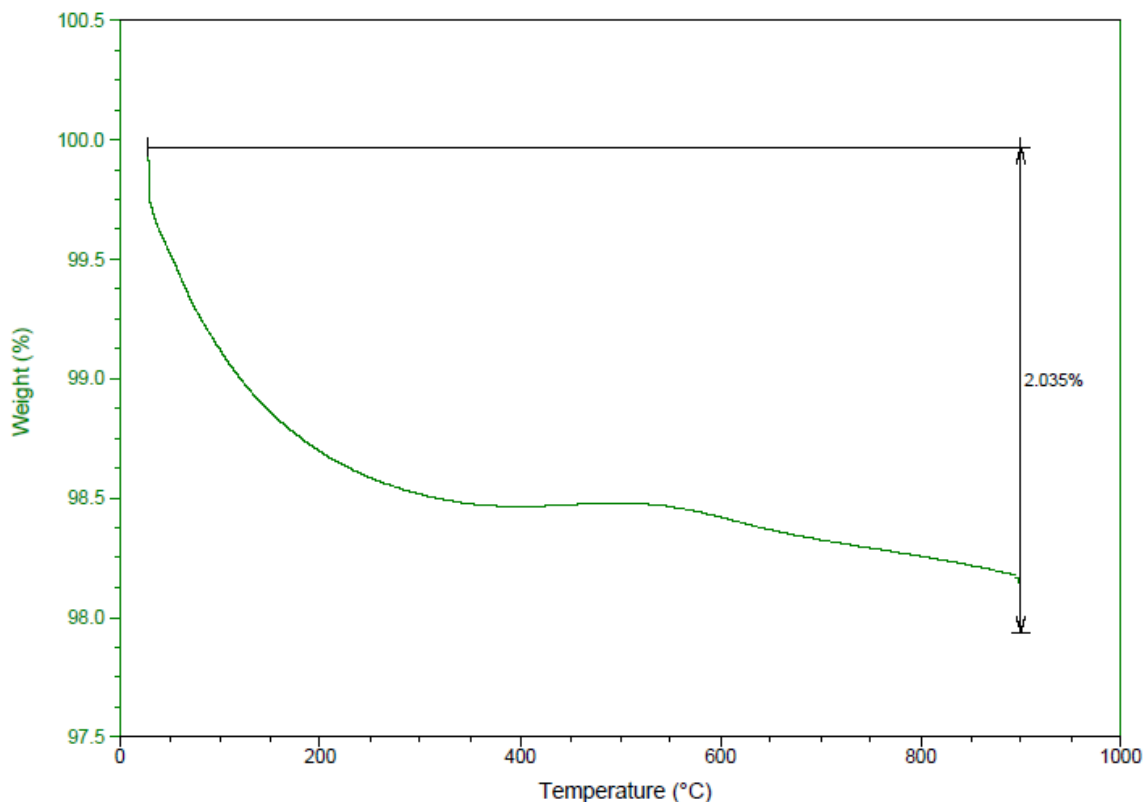


Figura 4.21 - TGA del catalizzatore 10Ni Rh05 dopo reazione SR/DR

Le immagini TEM dei catalizzatori dopo reazione non mostrano la presenza di coke, come confermato dalle analisi TGA in aria (Fig. 4.21), che evidenziano perdite in peso comprese fra 1 e 3 %, prevalentemente a temperature inferiori a 300 °C. Queste perdite non sono attribuibili all'ossidazione del coke, ma possono essere imputate a piccole quantità di acqua presenti sul catalizzatore.

4.1.3 Conclusioni preliminari sul ruolo del Rh

Nella prima parte di questo studio è stato riscontrato come il drogaggio con Rh di catalizzatori a base di Ni supportato su ossidi misti di Mg ed Al favorisca attraverso la formazione di una lega Rh-Ni la riduzione delle dimensioni delle particelle di fase attiva presenti sulla superficie del catalizzatore, dando luogo a particelle di fase attiva ben disperse, che si mantengono tali anche dopo reazione. Inoltre, la formazione di

una lega Ni-Rh sfavorisce la riossidazione del Ni nelle condizioni di reazione, inibendo la disattivazione del catalizzatore.

L'aggiunta di Rh influenza l'attività catalitica già in piccole quantità, con un significativo miglioramento delle prestazioni. Tuttavia, aumentando la quantità l'attività si raggiunge un valore di soglia, oltre al quale non si ha alcun miglioramento.

I parametri operativi come la temperatura e la quantità di vapore permettono di modulare la composizione del syngas uscente dall'impianto. Infine, nelle condizioni di S/DR la produzione di coke risulta trascurabile, senza effetti sull'attività catalitica che rimane elevata

4.2 Preparazione dei catalizzatori da un cluster bimetallico

Nella reazione di bi reforming le principali criticità mostrate dai catalizzatori a base di Ni supportato su ossidi misti Mg-Al/O risiedevano nel sintering della fase attiva a seguito dell'elevata temperatura alla quale era condotta la reazione e nella disattivazione associata alla riossidazione del Ni⁰ a NiO. Nel capitolo precedente è stato riportato come il drogaggio con Rh portasse a notevoli vantaggi, sia dal punto di vista dell'attività catalitica che della stabilità del catalizzatore, legati alla formazione di una lega Rh-Ni.

In questo capitolo sono illustrati i risultati ottenuti con l'utilizzo nella sintesi del cluster carbonilico [NEt₄]₃[Ni₁₀Rh(CO)₁₉], per avere Ni e Rh chimicamente interagenti già nel precursore. Il cluster è stato impregnato sul supporto con rapporto molare Mg/Al = 4 ottenuto per co-precipitazione di un precursore HT secondo la procedura descritta nel capitolo 3 [46 % (p/p) di Mg ed il 13% (p/p) di Al].

I campioni studiati sono riportati in Tabella 4.3, dove T indica che il cluster impregnato è stato decomposto a 160 °C; 8 o 4 indica la quantità in peso di cluster impregnato e bis che la preparazione è stata ripetuta per verificarne la riproducibilità.

	Ni (% p/p)	Rh (% p/p)
NiRh 8T	8	1,45
NiRh 8Tbis	8	1,45
NiRh 4T	4	0,73

Tabella 4.3 - Composizione teorica dei catalizzatori sintetizzati per impregnazione di un cluster carbonilico

4.2.1 Attività catalitica

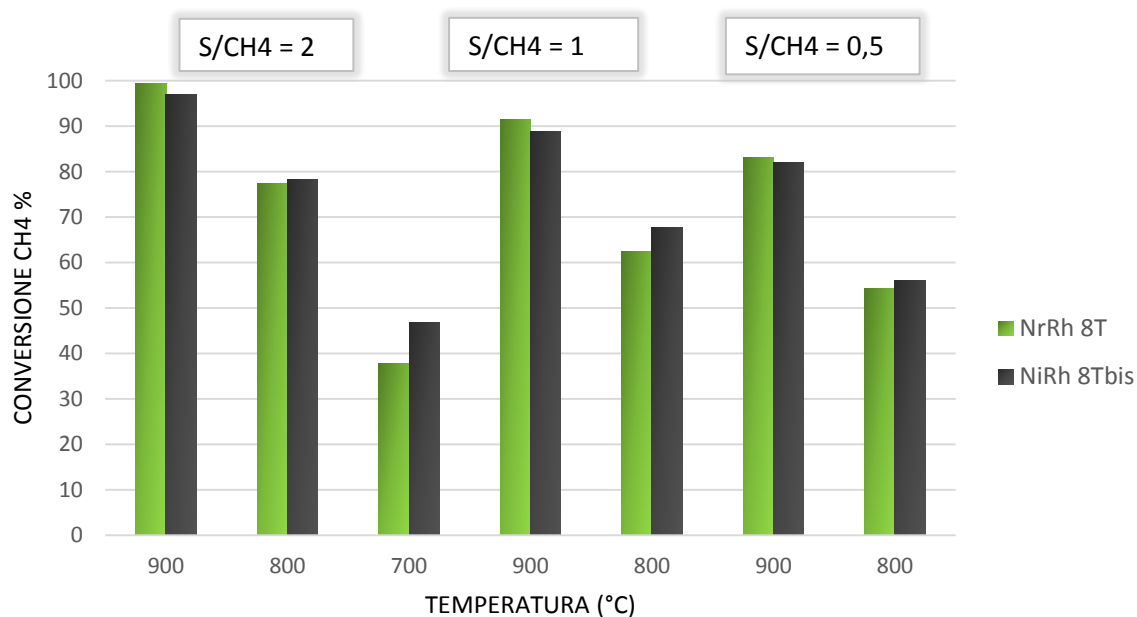


Figura 4.22 Conversione del CH₄ in funzione della temperatura al variare del rapporto S/CH₄ per i catalizzatori NiRh 8T e NiRh 8Tbis

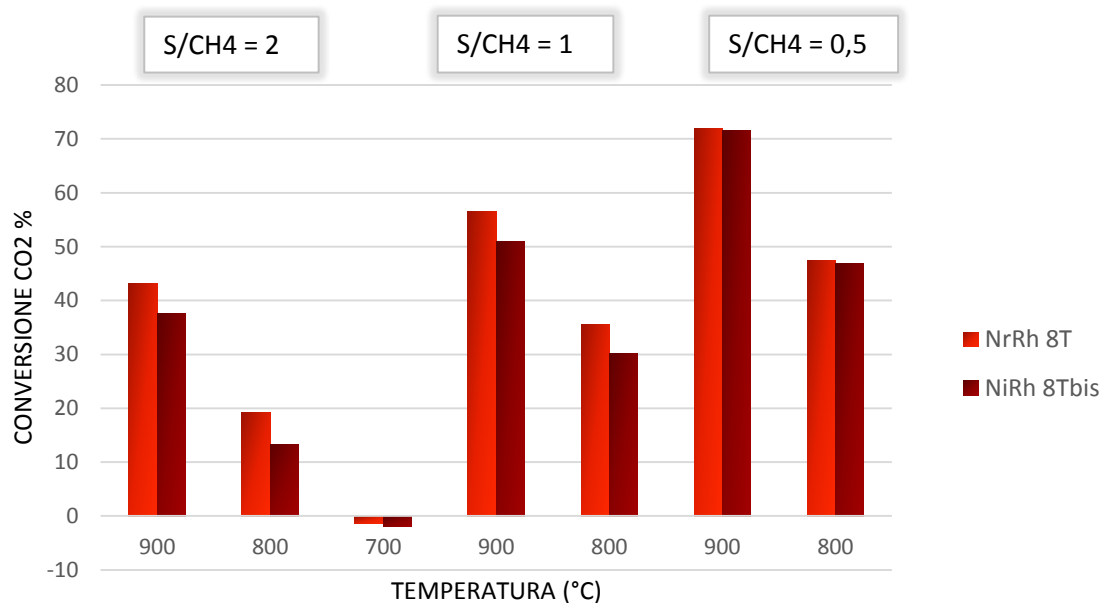


Figura 4.23 - Conversione della CO₂ in funzione della temperatura al variare del rapporto S/CH₄ per i catalizzatori NiRh 8T e NiRh 8Tbis

La modalità delle prove è stata la stessa utilizzata per i campioni ottenuti per co-precipitazione (paragrafo 4.1.2), per ottenere risultati comparabili fra loro. Per valutare la riproducibilità del metodo di sintesi sono stati innanzitutto studiati i due

catalizzatori con la stessa quantità nominale di fase attiva: NiRh 8T e NiRh 8Tbis (Fig. 4.22), che mostrano conversioni del metano molto simili, soprattutto ad elevata temperatura, e che non si differenziavano significativamente nemmeno variando il rapporto S/CH₄. I due catalizzatori mostrano valori della conversione dell’anidride carbonica paragonabili (Fig. 4.23) o praticamente identici nelle prove condotte con bassi contenuti di vapore nell’alimentazione.

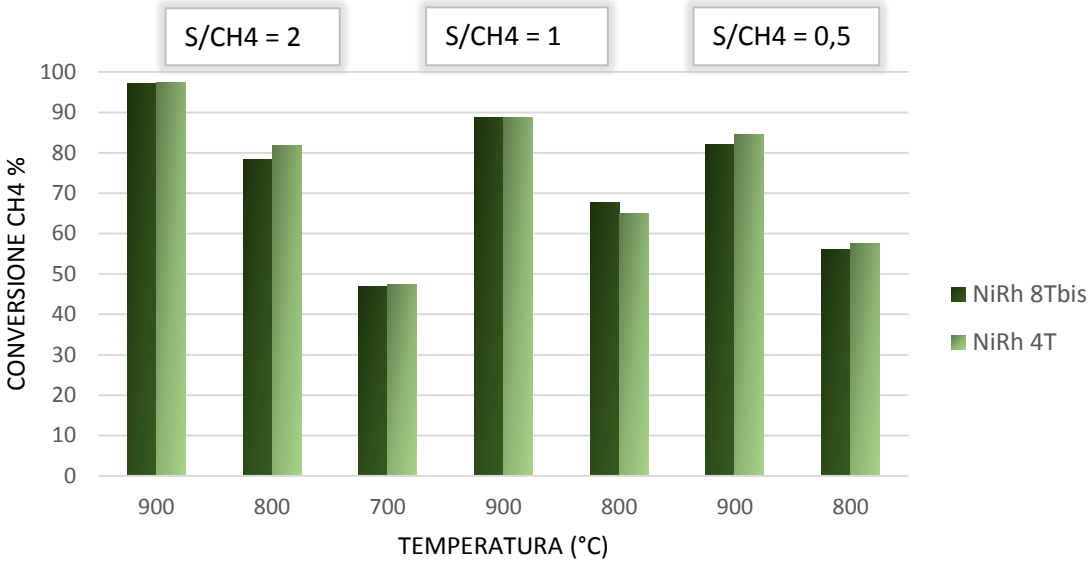


Figura 4.24 - Conversione del CH₄ in funzione della temperatura al variare del rapporto S/CH₄ per i catalizzatori NiRh 8Tbis e NiRh 4T

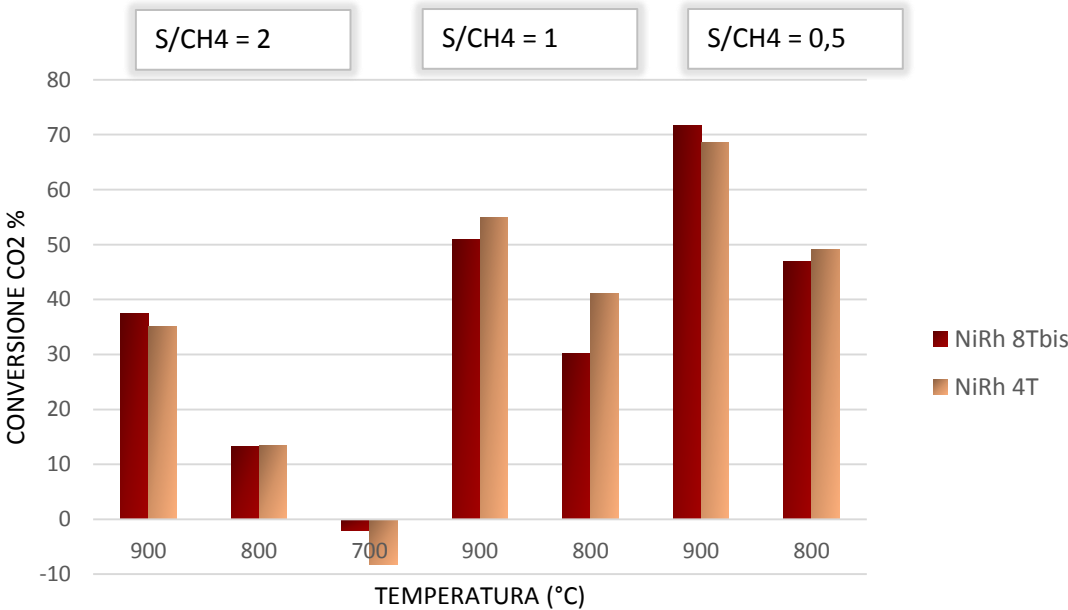


Figura 4.25 - Conversione della CO₂ in funzione della temperatura al variare del rapporto S/CH₄ per i catalizzatori NiRh 8Tbis e NiRh 4T

Accertata la buona riproducibilità del metodo preparativo, è stata valutata la possibilità di utilizzare un catalizzatore ottenuto impregnando la metà di fase attiva (NiRh 4T) per ridurre la quantità di Rh impiegata. Le prove catalitiche (Fig. 4.24 e 4.25) non evidenziavano rispetto al catalizzatore con una maggiore quantità di fase attiva (NiRh 8Tbis) diminuzioni della conversione del metano al variare sia della temperatura che del rapporto S/CH₄. Anche per quanto riguardava la conversione della CO₂, le prestazioni dei due catalizzatori erano paragonabili per rapporti S/CH₄ pari a 2.0 e 0,5; mentre per S/CH₄: 1, il catalizzatore NiRh 4T presentava addirittura valori di conversione superiori.

I catalizzatori investigati mostravano dopo l'intero ciclo di prove disattivazioni inferiori al 2-3 % della conversione del metano, mentre quella della CO₂ diminuiva dell'8-9 % per tutti i catalizzatori, con l'eccezione del catalizzatore NiRh 4T che evidenziava un'attività stabile (Fig. 4.26).

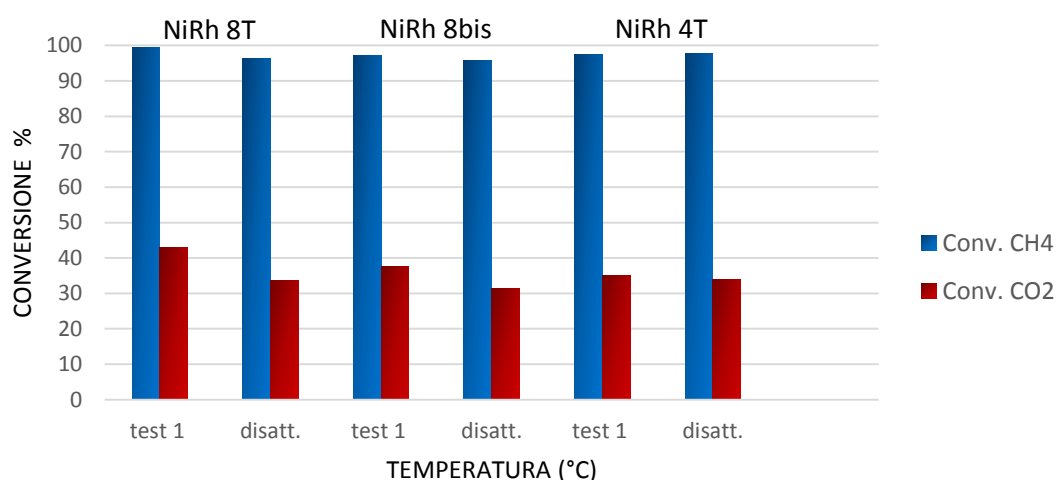


Figura 4.26 - Risultati delle prove di disattivazione per i catalizzatori preparati per impregnazione di un cluster bimetallico Ni-Rh (NiRh 8T, NiRh 8Tbis e NiRh 4T)

4.2.2 Caratterizzazione chimico-fisica dei catalizzatori

L'analisi BET (Tabella 4.4) mostra come l'area superficiale dei catalizzatori calcinati preparati per impregnazione di un cluster bimetallico sia inferiore rispetto a quella dei catalizzatori preparati per co-precipitazione (Tabella 4.2), anche se dopo reazione i valori tendono ad uniformarsi.

	Area superficiale BET (m ² /g) – C900	Area superficiale BET (m ² /g) – Spent
NiRh 8T	58	37
NiRh 8Tbis	43	39
NiRh 4T	64	24

Tabella 4.4 - Area superficiale specifica dei catalizzatori dopo calcinazione (C900) o reazione (Spent).

Per analizzare la dispersione della fase attiva sono state condotte osservazioni TEM prima e dopo reazione. In figura 4.27 è riportata la distribuzione dimensionale delle particelle nel catalizzatore NiRh 8T dopo riduzione, che sono di piccole dimensioni, con una dispersione stretta e centrata intorno ad un valore del diametro di 2nm. La mappatura EDX mostra come Ni e Rh si concentrino nelle stesse zone del catalizzatore, formando particelle metalliche di differenti dimensioni.

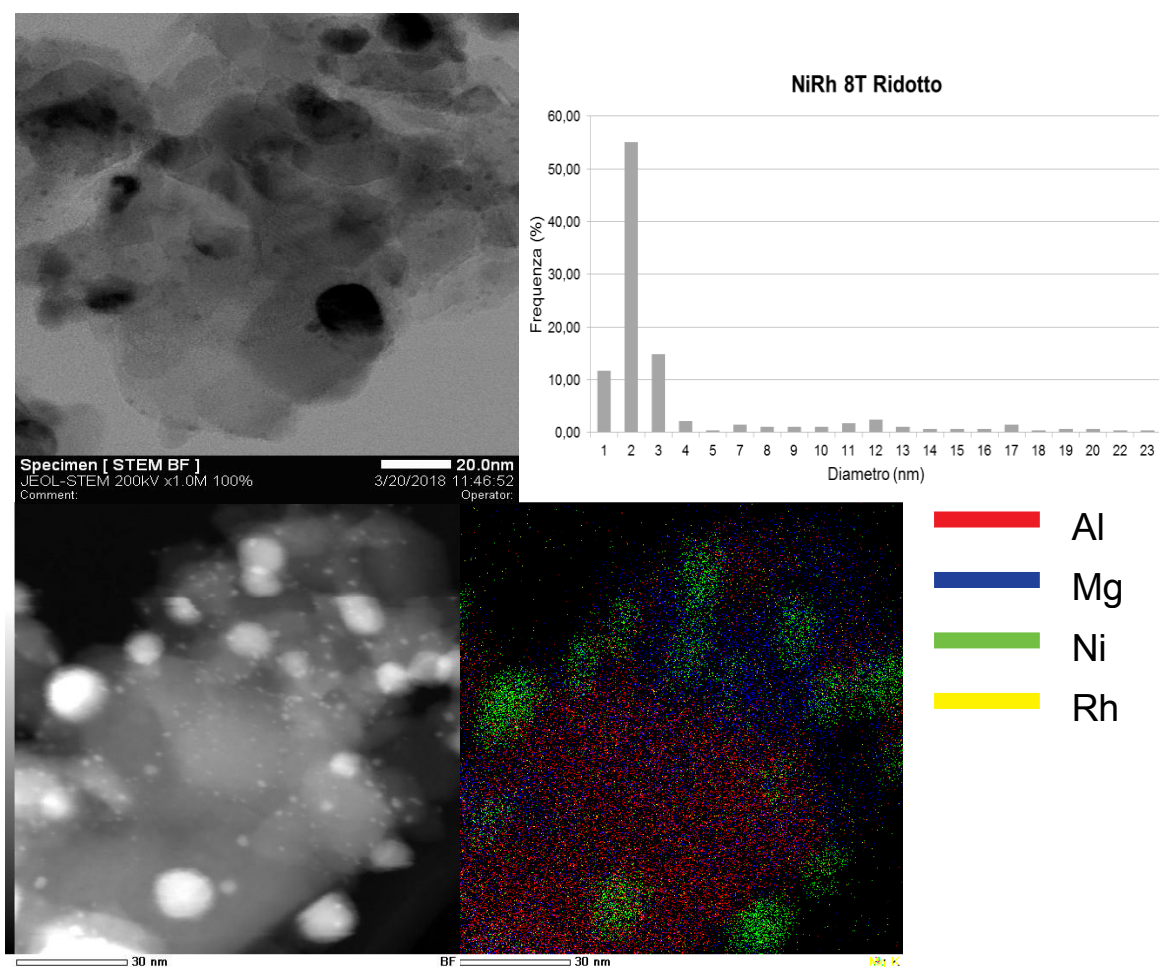


Figura 4.27 - Immagini TEM e STEM-HAADF con mappa EDX e distribuzione statistica delle particelle del catalizzatore NiRh 8T dopo riduzione mediante H₂-TPR.

In figura 4.28 sono riportati i profili di composizione di due particelle metalliche (con diametro paragonabile) di NiRh8T dopo calcinazione, che mostrano come in entrambe Ni e Rh siano legati fra di loro con un rapporto atomico molto simile. Questa osservazione supporta l'ipotesi iniziale che l'impregnazione da cluster potesse favorire l'interazione fra i due metalli rispetto alla co-precipitazione, portando alla formazione di nanoparticelle bimetalliche omogenee.

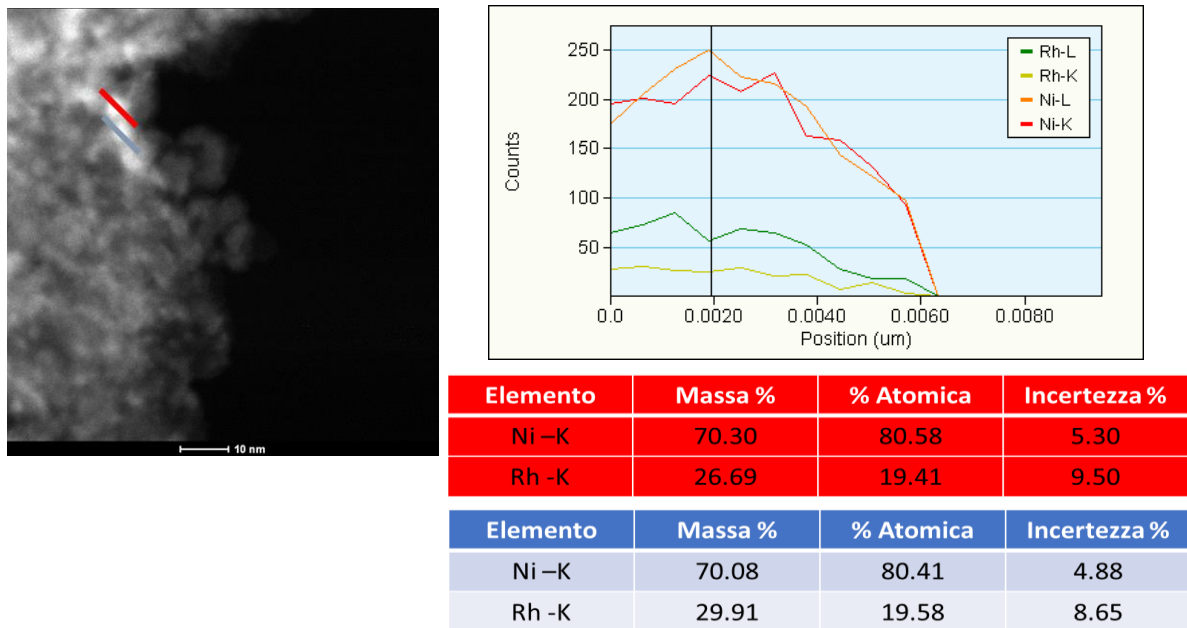


Figura 4.28 - Composizione di due particelle del catalizzatore NiRh 8T dopo calcinazione

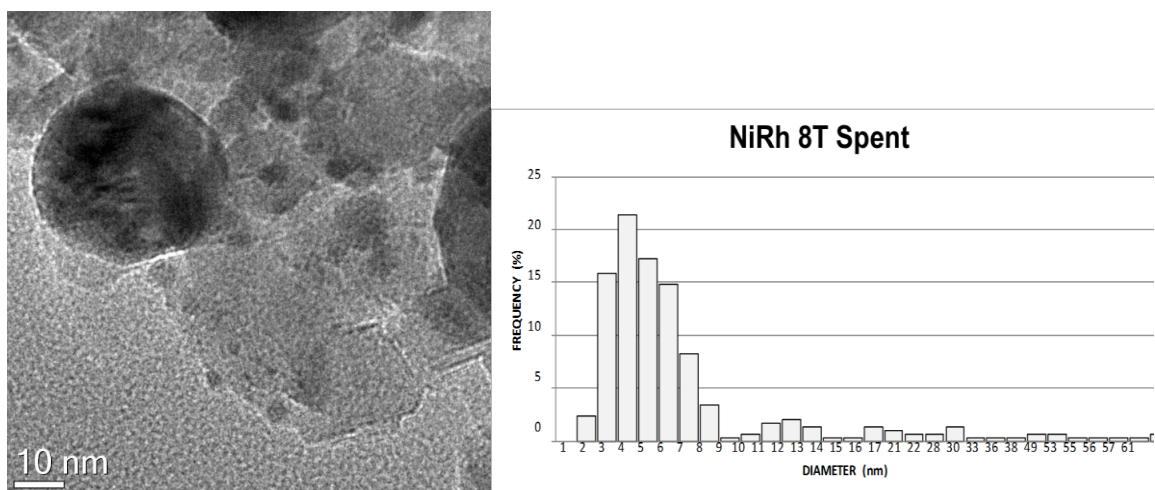
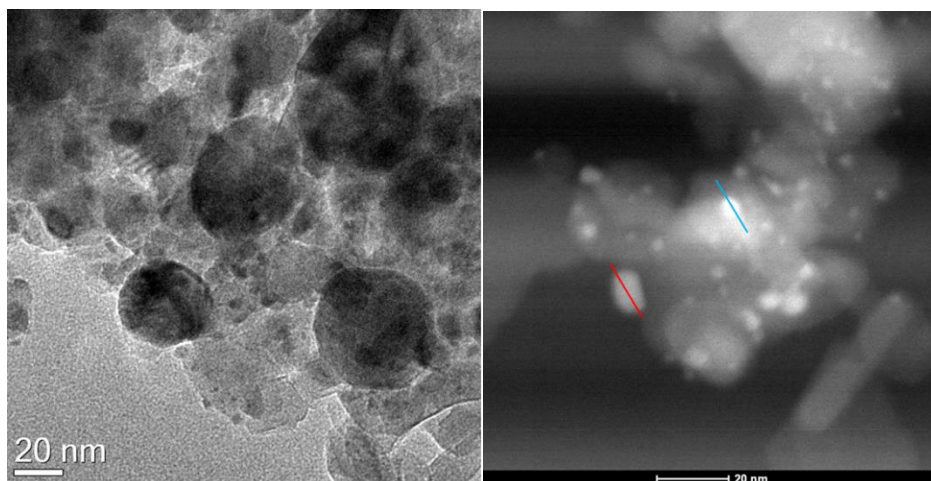


Figura 4.29 - Immagine TEM e distribuzione dimensionale delle particelle di NiRh 8T dopo reazione

La distribuzione della fase attiva si modifica dopo reazione con formazione di particelle più grosse (8-9 nm) e conseguente allargamento della distribuzione dimensionale (Fig. 4.29). La parziale aggregazione (sintering) delle particelle di fase

attiva può giustificare la diminuzione della conversione della CO₂ osservata nelle prove di disattivazione. L'analisi composizionale di due particelle di diverso diametro (Fig. 4.30) mostra come le particelle più grandi originate dal sintering contengano una maggiore quantità di Ni rispetto a quelle più piccole, più ricche in Rh.



Elemento	Massa %	% Atomica	Incertezza %
Ni -K	65.09	76.57	12.25
Rh -K	34.90	23.42	44.28

Elemento	Massa %	% Atomica	Incertezza %
Ni -K	47.64	61.47	10.33
Rh -K	52.35	38.52	36.33

Figura 4.30 - Composizione di due particelle del catalizzatore NiRh 8T dopo reazione

Sui catalizzatori NiRh 8Tbis e NiRh 4T è stata determinata la composizione mediante ICP presso i laboratori dell'Università di Como, per verificare la quantità effettiva di Ni e Rh impregnati sul supporto. I risultati (Tabella 4.5) riportano una quantità di Ni decisamente inferiore rispetto a quanto atteso, che potrebbe derivare da una perdita di fase attiva nel processo di impregnazione/decomposizione termica del cluster bimetallico. Uno dei possibili prodotti di decomposizione del cluster è il NiCO₄, molto volatile anche a bassa temperatura, che durante la preparazione del catalizzatore potrebbe essersi allontanato dall'ambiente di reazione.

Le concentrazioni dei vari elementi risultano molto simili in entrambi i campioni ed è presumibilmente per questo limite della sintesi che i due catalizzatori mostravano analoghe attività catalitiche indipendentemente dal contenuto nominale di Ni.

	Ni (% m/m)	Mg (% m/m)	Al (% m/m)	Rh (% m/m)
NiRh 8Tbis	2,28	19,60	5,93	0,63
NiRh 4T	1,50	20,60	4,55	0,42

Tabella 4.5 - risultati dell'analisi ICP sui catalizzatori NiRh 8Tbis e NiRh 4T

4.2.3 Conclusioni preliminari

E' stato riscontrato come la preparazione di catalizzatori per la reazione di bi-reforming mediante impregnazione di cluster carbonilici di Ni e Rh possa rappresentare un metodo alternativo di sintesi, con formazione di particelle di Ni e Rh sulla superficie ben disperse e con la medesima composizione a parità di diametro.

È possibile ipotizzare che la maggiore concentrazione di Rh nelle particelle più piccole, sia il fattore che ne determina l'aumento di dispersione. I catalizzatori mostrano una elevata stabilità ed attività catalitica che, ad elevata temperatura, è paragonabile a quella osservata per i campioni ottenuti per co-precipitazione.

Tuttavia, trattandosi di una sintesi completamente nuova per questo tipo di catalizzatori, rimangono dubbi relativi alla riproducibilità della stessa. La analisi ICP hanno mostrato come vi sia stata una perdita di fase attiva durante l'impregnazione e/o la successiva decomposizione termica, con la necessita di un'ottimizzazione finalizzata all'utilizzo di quantità inferiori di fase attiva.

4.3 Sostituzione del Rh con il Cu nei catalizzatori preparati per coprecipitazione

Nella reazione di Steam/Dry reforming i catalizzatori a base di Ni drogati con Rh trattati nei capitoli precedenti hanno mostrato caratteristiche promettenti, anche se permane il problema del costo elevato del Rh. Una potenziale alternativa è il Cu, più economico e per il quale è nota la capacità di formare leghe con il Ni [5].

	Ni (% p/p)	Mg (% p/p)	Al (% p/p)	Cu (% p/p)
10Ni Cu05	10	39	12	0,5
10Ni Cu2	10	38	12	2

Tabella 4.6 - Composizione dei catalizzatori studiati nella reazione di S/DR o bi-reforming

Sono stati studiati 2 catalizzatori preparati da precursori HT con un contenuto in Ni del 10% (p/p), un rapporto molare Mg/Al pari a 4 e quantità crescenti di Cu,

confrontandone le prestazioni con quelle del catalizzatore 10Ni discusso nel capitolo 4.1 (Tabella 4.6). I diffrattogrammi dei catalizzatori calcinati (Fig. 4.31) non permettono di distinguere i picchi del CuO e/o NiO, in quanto sovrapposti a quelli della periclase. Si possono osservare i picchi caratteristici della fase spinello, senza alcuna significativa differenza attribuibile alle modeste quantità di Cu presenti.

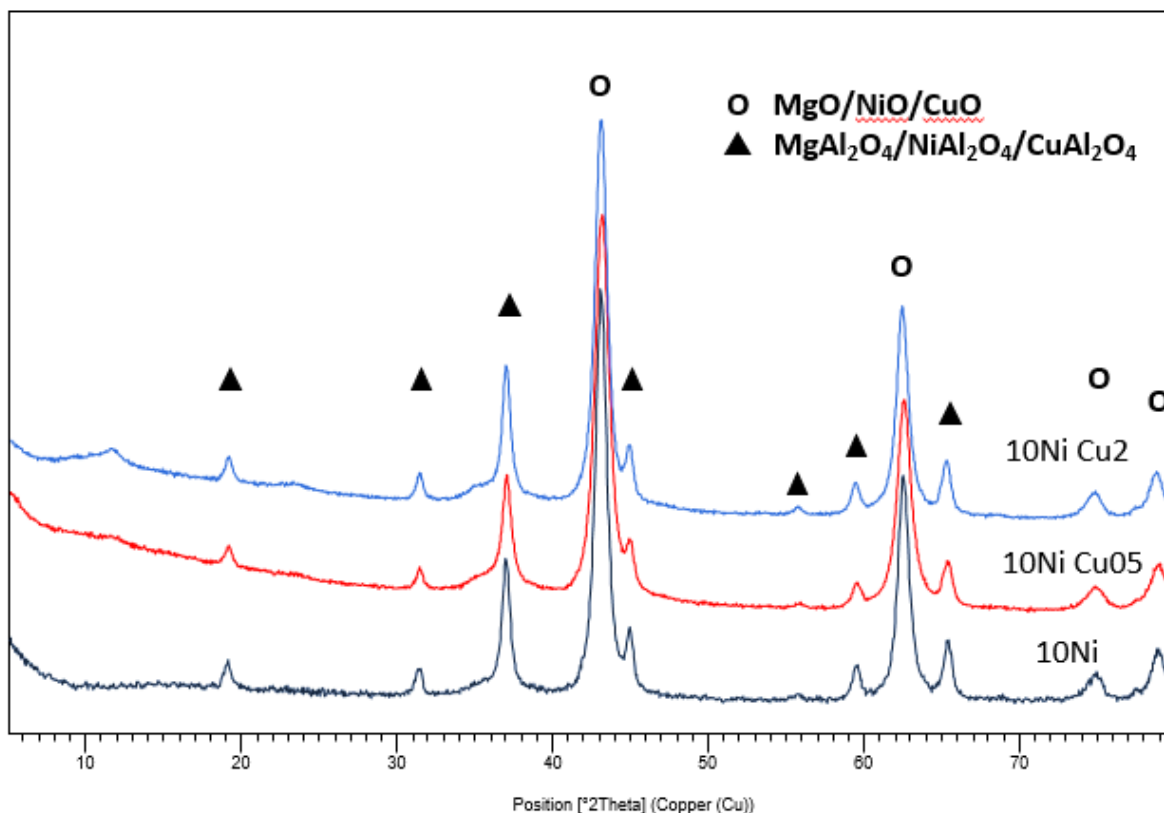


Figura 4.31 - Diffrattogrammi XRD dei catalizzatori calcinati a 900 °C per 6 h

L'area superficiale BET (Tabella 4.7) mostra valori sensibilmente inferiori a quelli dei catalizzatori contenenti Rh (Tabella 4.2), anche con diminuzioni più contenute dopo reazione.

	Area superficiale BET (m²/g) - 900	Area superficiale BET (m²/g) – Spent
10NiMgAl4 Cu05	74	65
10NiMgAl4 Cu2	56	40

Tab.4.7 - Area superficiale specifica dei catalizzatori dopo calcinazione e dopo reazione

4.3.1 Attività catalitica

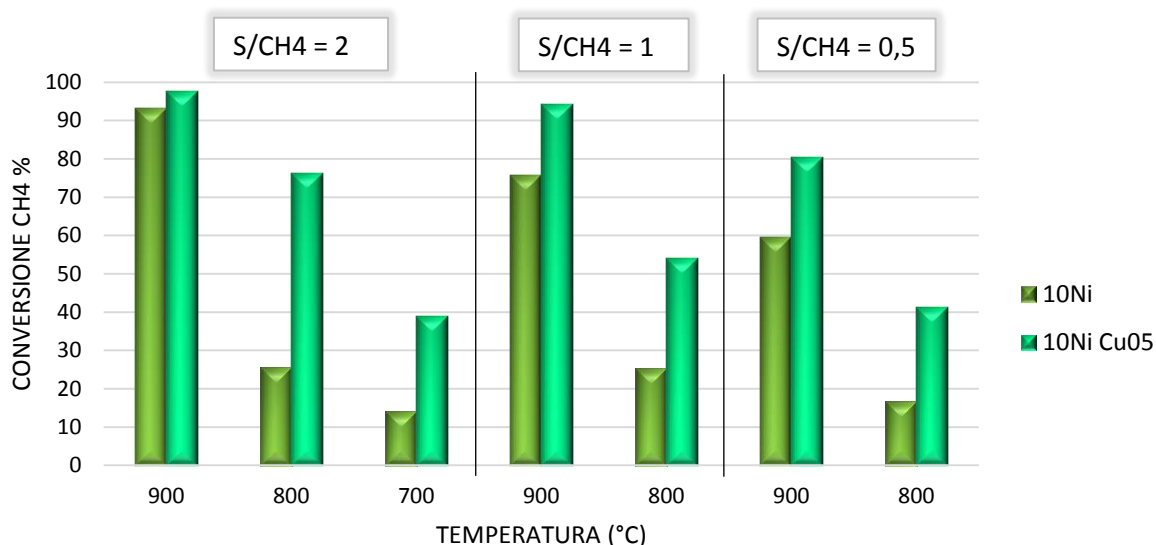


Figura 4.32 - Conversione del CH₄ per i catalizzatori 10Ni e 10Ni Cu05 in funzione della temperatura e del rapporto S/CH₄

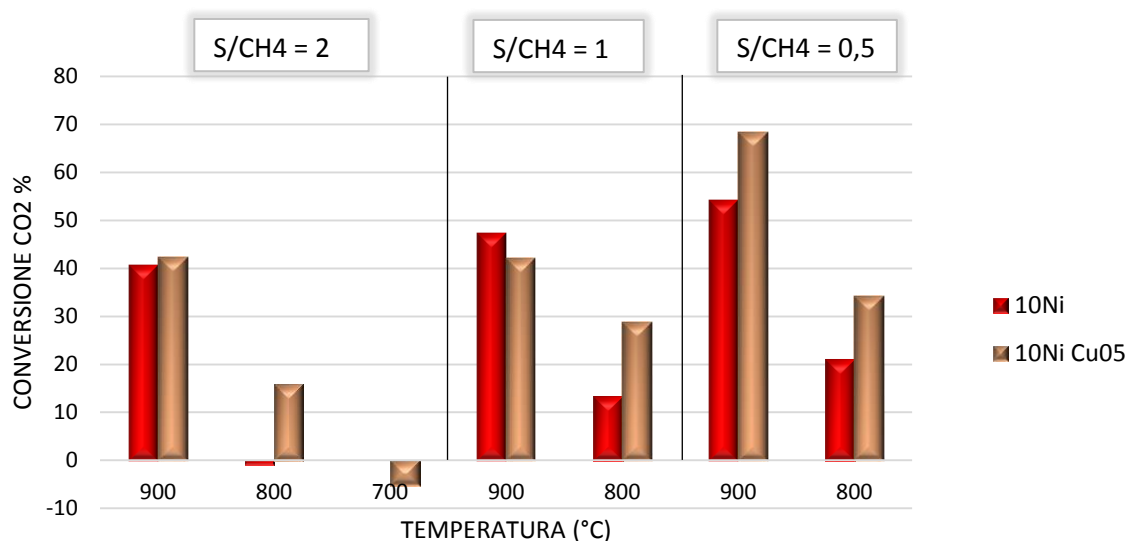


Figura 4.33 - Conversione della CO₂ per i catalizzatori 10Ni e 10Ni Cu05 in funzione della temperatura e del rapporto S/CH₄

In figura 4.32 è confrontata la conversione del metano ottenuta con il catalizzatore 10Ni Cu05 (0,5 % p/p di Cu) con quella del campione privo di Cu, evidenziando come l'aggiunta di una piccola quantità di quest'ultimo migliori nettamente l'attività catalitica, con un effetto particolarmente evidente diminuendo la temperatura e la quantità di vapore alimentata. Anche per quanto riguarda la conversione della CO₂ (Fig. 4.33) si riscontra il medesimo andamento, con un

miglioramento più pronunciato per il valore inferiore del rapporto S/CH₄. In generale, l'effetto osservato può essere considerato comparabile a quello legato all'aggiunta dello 0.03 % p/p di Rh.

Incrementando al 2% (p/p) la quantità di Cu (catalizzatore 10Ni Cu₂) si osserva un peggioramento delle prestazioni, con diminuzione sia della conversione del metano che di quella della CO₂ (Fig. 4.34 e 4.35), indipendentemente dalla temperatura di reazione e dal rapporto S/CH₄, arrivando in alcune prove ad una diminuzione della conversione del 30% circa.

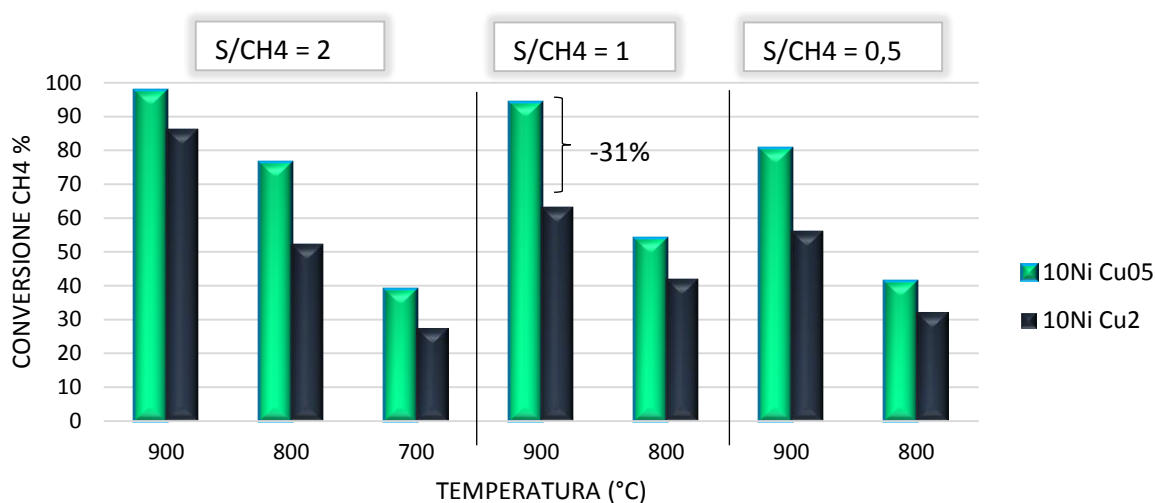


Figura 4.34 - Conversione del CH₄ per i catalizzatori 10Ni Cu05 e 10Ni Cu2 in funzione della temperatura e del rapporto S/CH₄

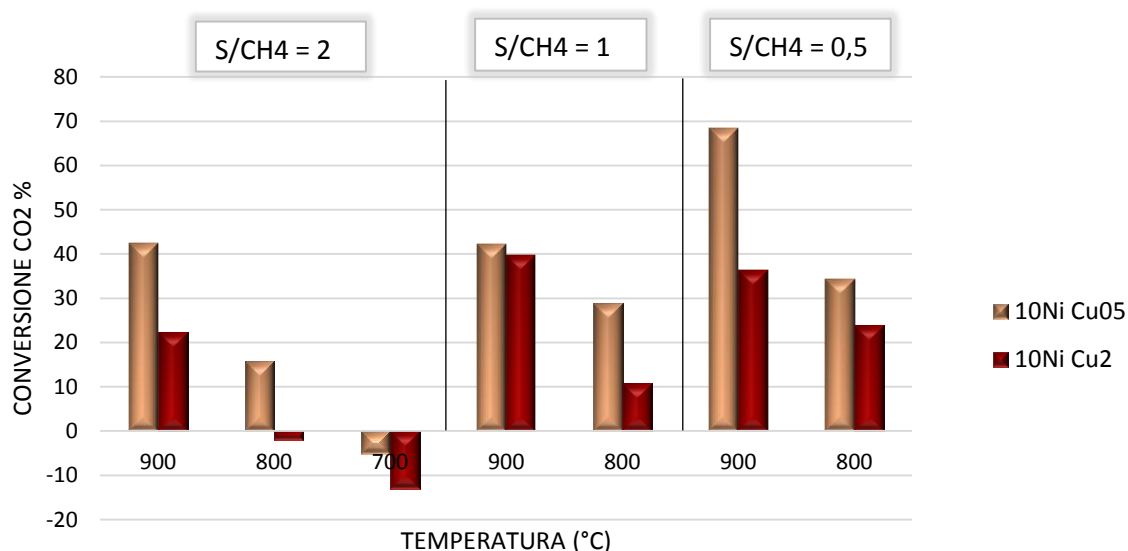


Figura 4.35 - Conversione della CO₂ per i catalizzatori 10Ni Cu05 e 10Ni Cu2 in funzione della temperatura e del rapporto S/CH₄

Le prove di disattivazione evidenziano come il Cu aumenti la stabilità del catalizzatore (Fig. 4.36) già per un'aggiunta dello 0,5 % in peso, aumentando con il contenuto di Cu. Nonostante l'attività del catalizzatore con la maggiore quantità di Cu sia complessivamente inferiore, la sua stabilità nelle condizioni di reazione è decisamente superiore a quella del catalizzatore contenente solo Ni.

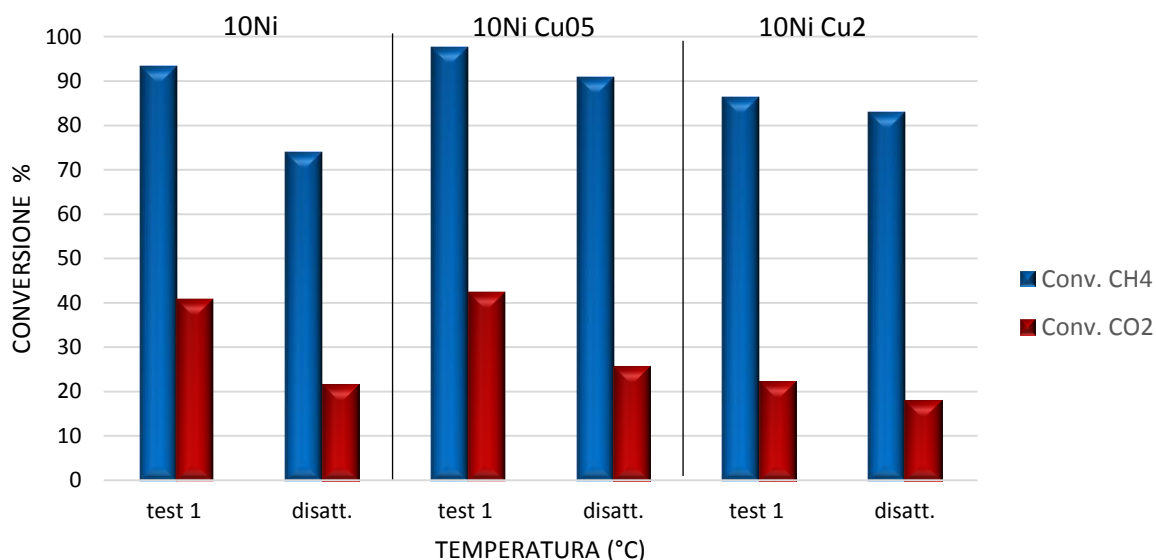


Figura 4.36 - Disattivazione nei catalizzatori 10Ni, 10Ni Cu05 e 10Ni Cu2 (900 °C, S/CH₄ = 2 v/v)

La riduzione con H₂ (5% v/v) in programmata di temperatura fornisce informazioni sull'interazione fra Ni e Cu (Fig. 4.37). Il picco a temperatura più elevata è attribuibile alla riduzione degli ioni Ni²⁺, mentre quello a temperatura più bassa alla riduzione degli ioni Cu²⁺. Una piccola quantità di Cu diminuisce la temperatura di riduzione del Ni²⁺ a Ni⁰, probabilmente attraverso la formazione di una lega Ni-Cu. Per il catalizzatore con il 2% in peso di Cu si può distinguere il picco di riduzione degli ioni Cu²⁺ a 375 °C, mentre la riduzione degli ioni Ni²⁺ si sposta a temperature superiori. Inoltre, la forma allargata del picco suggerisce che la riduzione sia più difficile ed avvenga per tempi più lunghi.

Una possibile spiegazione potrebbe risiedere nella formazione di particelle bimetalliche con struttura "core and shell"; mentre alla concentrazione inferiore di Cu è ipotizzabile la formazione della lega Ni-Cu, aumentando la sua quantità il Cu potrebbe tendere ad accumularsi sulla superficie delle particelle formando un guscio

che scherma gli ioni Ni^{2+} dall'ambiente di reazione, giustificando anche la diminuzione di attività osservata per il campione con il 2% di Cu.

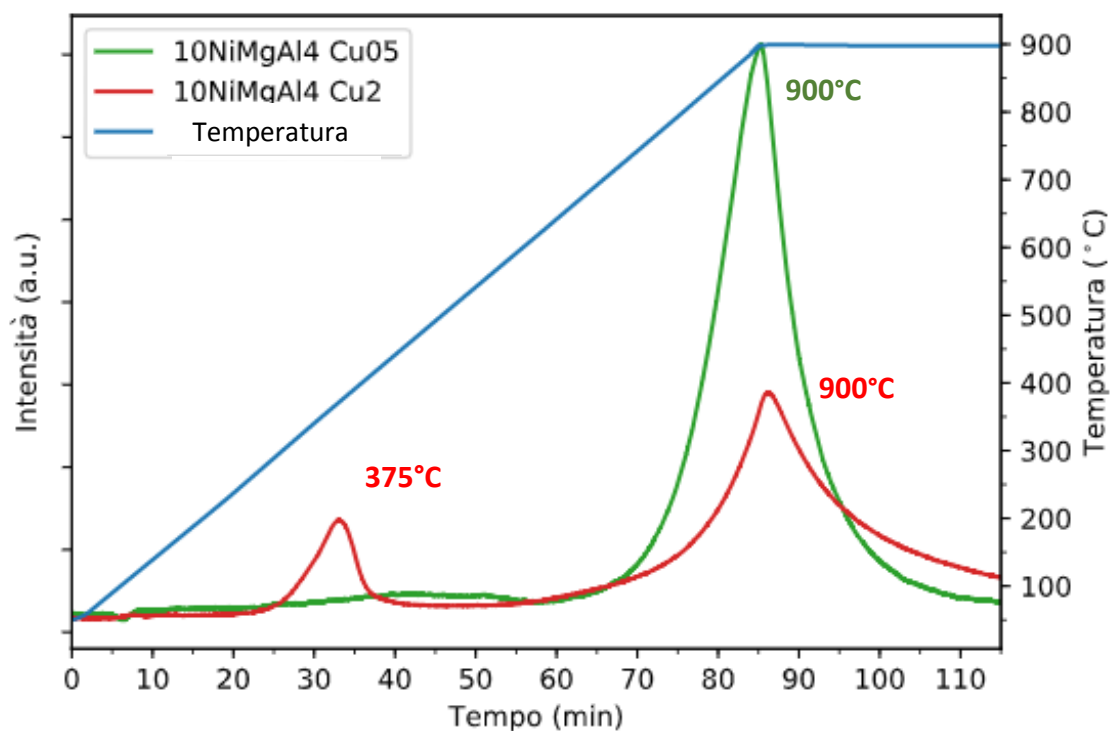
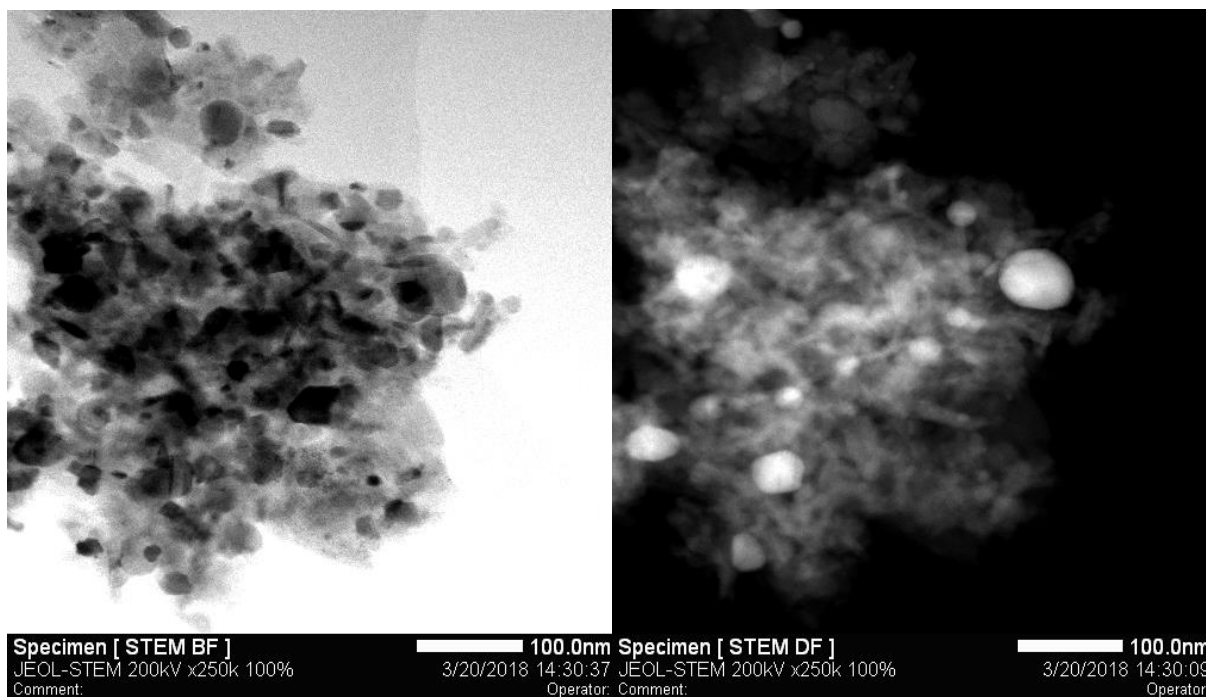


Figura 4.37 - Analisi TPR-H₂ sui catalizzatori calcinati a 900 °C

La distribuzione dimensionale statistica delle particelle per il catalizzatore 10Ni Cu05 dopo reazione è centrata fra 9 e 11 nm, con una media di 18 nm (Fig. 4.38), con alcune particelle di grandi dimensioni (> 50 nm). Si può notare come il Cu (a parità di peso) promuova in modo minore rispetto al Rh la dispersione del Ni, con un miglioramento nell'attività catalitica prevalentemente attribuibile dovuto alla miglior riducibilità degli ioni Ni^{2+} in lega con piccole quantità di Cu.



10Ni Cu05 spent

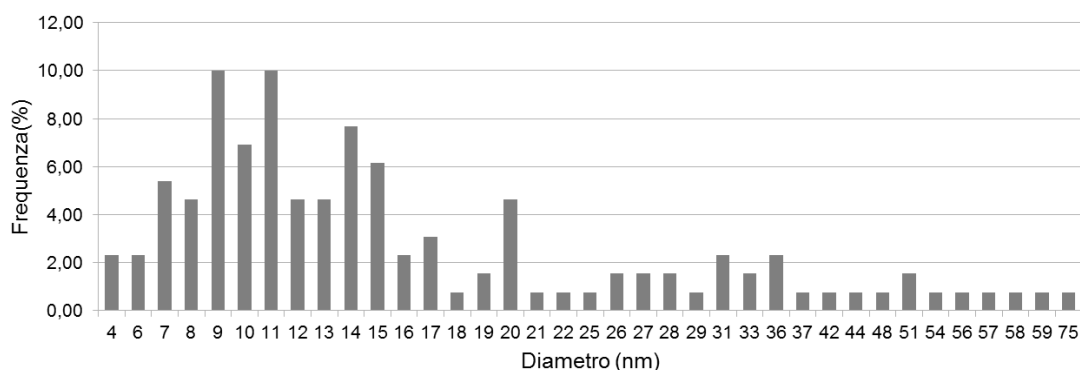


Figura 4.38 - Distribuzione dimensionale della fase attiva per il catalizzatore 10Ni Cu05 dopo reazione con relative immagini TEM e HAADF-STEM

4.3.2 Conclusioni preliminari

L'aggiunta di una modesta quantità di Cu (0,5% in peso) nei catalizzatori a base di Ni supportati su ossidi misti Mg/Al promuove l'attività catalitica nella reazione di bi-reforming stabilizzando le particelle attraverso la formazione di una lega bimetallica che ostacola la riossidazione del Ni⁰ nelle condizioni di reazione.

Aumentando la quantità di Cu si osserva una diminuzione dell'attività catalitica probabilmente legata alla migrazione di parte del Cu sulla superficie delle particelle, rendendo il Ni meno riducibile e meno attivo nella reazione. Infine, l'aggiunta di Cu inibisce la disattivazione del catalizzatore nelle condizioni di reazione con un effetto proporzionale alla quantità presente.

4.4 Bibliografia

1. Giancosimo Sanghez de Luna, Università degli Studi di Bologna, Tesi di Laurea Magistrale in Chimica Industriale, *Valorizzazione del clean biogas mediante reazione di reforming* (2017)
2. B. A. V. Santos, J. M. Loureiro, A. M. Ribeiro, A. E. Rodrigues, A. F. Cunha, *Can. J. Chem. Eng.* **93** (2014) 3-19
3. M. E. Dry, *Catal. Today* **71** (2002) 227-241
4. F. Benseradj, F. Sadi, M. Chater, *Appl. Catal. A: General* **228** (2002) 135-144

5 - CONCLUSIONI

Il processo combinato di Steam e Dry Reforming (S/DR) del clean biogas rappresenta una promettente soluzione per la produzione di gas syngas ($\text{CO} + \text{H}_2$), con l'utilizzo di una fonte rinnovabile e la riduzione delle emissioni di CO_2 , gas con notevole effetto serra. Tuttavia la sua endotermicità e la produzione di coke rappresentano rilevanti problematiche alla sua applicazione industriale utilizzando gli attuali catalizzatori a base di Ni. D'altra parte, modulando la temperatura e la quantità di vapore alimentata, il processo di S/DR permette di ottenere composizioni del syngas specifiche per le successive applicazioni.

Relativamente ad un catalizzatore di riferimento Ni/Mg/Al con il 10 % p/p di Ni ed un rapporto molare Mg/Al = 4, ottenuto da un precursore tipo idrotalcite (HT), l'aggiunta nella sintesi di piccole quantità di Rh favorisce la formazione di una fase attiva bimetallica con particelle ben disperse, che si mantengono tali anche dopo reazione, inibendo la disattivazione del catalizzatore legata alla riossidazione del Ni e la produzione di coke. Il Rh influenza l'attività catalitica già in piccole quantità, con incrementi di attività fino ad una concentrazione di Rh dello 0,5% p/p circa, oltre la quale non si osserva più alcun miglioramento.

La preparazione di catalizzatori per impregnazione dell'ossido misto Mg/Al (rapporto molare 4 ed ottenuto da un precursore HT) con cluster carbonilici di Ni e Rh rappresenta un metodo alternativo di sintesi della fase attiva con particelle ben disperse e stabili. I catalizzatori ottenuti impregnando il complesso $[\text{NEt}_4]_3[\text{Ni}_{10}\text{Rh}(\text{CO})_{19}]$ mostrano alle temperature più elevate un'attività catalitica paragonabile a quella dei campioni ottenuti per coprecipitazione, nonostante la perdita di fase attiva osservata durante la preparazione, con la necessità di una sua ottimizzazione finalizzata a ridurre le quantità utilizzate.

In considerazione dell'elevato costo del Rh, è stata studiata la possibilità di sostituirlo con il Cu, metallo meno costoso ed in grado di dare leghe con il Ni. L'aggiunta dello 0,5% in peso di Cu promuove l'attività catalitica stabilizzando le particelle attraverso la formazione di una lega bimetallica che ostacola la riossidazione del Ni^0 nelle condizioni di reazione. Ulteriori incrementi della quantità di Cu peggiorano l'attività, probabilmente in conseguenza della migrazione del Cu sulla superficie delle particelle, che rende il Ni meno attivo nella reazione. Il Cu inibisce la disattivazione del catalizzatore con un effetto proporzionale alla quantità presente.