

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica

Industriale

SVILUPPO DI UN CATALIZZATORE E DI UN  
PROCESSO PER LA PRODUZIONE DI IDROGENO  
DAL METANO A BASSA TEMPERATURA IN UN  
REATTORE A MEMBRANA

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Francesco Montorsi

RELATORE

Prof. Francesco Basile

CORRELATORE

Andrea Fasolini

---

Anno accademico 2018/2019

---



## ABSTRACT

Questo lavoro si focalizza sulla produzione di idrogeno da metano tramite la reazione di steam reforming. Questo processo è stato condotto all'interno di un reattore a membrana a bassa temperatura (400°C), consentendo di ottenere un'elevata conversione di metano che altrimenti sarebbe raggiunta con una temperatura di esercizio superiore ai 600°C. In particolare questo lavoro si è interessato di completare lo studio sulla scelta del catalizzatore da utilizzare nel reattore a membrana. Si sono testati catalizzatori a base di Rh supportati da  $ZrO_2$  e  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ . Oltre ad andare a confrontare la tipologia del supporto si sono testati gli stessi catalizzatori con due temperature di riduzione della fase metallica diverse, 500°C e 750°C. Il catalizzatore che ha mostrato attività e stabilità maggiore è il catalizzatore a base di Rh supportato su  $ZrO_2$  con temperatura di riduzione di 750°C. Dai test catalitici eseguiti nel reattore a membrana si sono evidenziate l'elevata conversione di metano (>70%) ottenuta a 400°C e l'elevato hydrogen recovery (>90%) utilizzando un flusso di inerte (sweep gas) per migliorare la separazione dell'idrogeno. Questo risultato unito alla possibilità di utilizzare come sweep gas vapore d'acqua porta un'interessante scelta di processo per la produzione di idrogeno puro. In questo modo dopo la condensazione del vapore si otterrebbe una corrente pura di idrogeno che potrà essere utilizzata per produrre corrente elettrica in una cella a combustibile.

This work focuses on the production of hydrogen from methane through the steam reforming reaction. This process was conducted inside a low temperature membrane reactor (400 ° C), allowing to obtain a high methane conversion that would otherwise be achieved with an operating temperature above 600°C. In particular this work was concerned with completing the study on the choice of catalyst to be used in the membrane reactor. Rh-based catalysts supported by  $ZrO_2$  and  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$  were tested. In addition to comparing the type of support, the same catalysts were tested with two different metallic phase reduction temperatures, 500°C and 750°C.

The catalyst that showed greater activity and stability is the Rh-supported catalyst on ZrO<sub>2</sub> with 750°C reduction temperature. The catalytic tests carried out in the membrane reactor showed the high conversion of methane (> 70%) obtained at 400°C and the high recovery of hydrogen (> 90%) to use an inert flow (sweeping gas) to improve hydrogen separation. This result combined with the possibility of using water vapor as sweep gas brings an interesting process choice for the production of pure hydrogen. In this way, after the condensation of the steam, a pure hydrogen stream will be obtained which can be used to produce electric current in a fuel cell.

# INDICE

|   |    |
|---|----|
| 1. INTRODUZIONE.....  | 5  |
| 1.1 L'idrogeno, il vettore energetico del futuro .....                                    | 5  |
| 1.2 Sistemi di produzione industriale dell'idrogeno .....                                 | 9  |
| 1.2.1 Idrogeno da fonti non rinnovabili.....  | 10 |
| 1.2.2 Idrogeno da fonte rinnovabile .....   | 11 |
| 1.3 Steam reforming del metano (SMR) .....  | 14 |
| 1.3.1 Termodinamica della reazione .....  | 14 |
| 1.3.2 Condizioni operative dello steam reforming industriale .....                        | 14 |
| 1.4 Water gas shift (WGS).....  | 17 |
| 1.5 Steam reforming del metano a bassa temperatura (LTSMR).....                           | 17 |
| 1.5.1 Meccanismo di reazione di SR e WGS .....  | 18 |
| 1.6 Catalizzatori .....   | 19 |
| 1.7 Fenomeni di disattivazione del catalizzatore .....                                    | 21 |
| 1.7.1 Sintering .....   | 21 |
| 1.7.2 Deposizione di coke .....   | 22 |
| 1.7.3 Avvelenamento .....   | 22 |
| 1.8 Reattore a membrana per la produzione di H <sub>2</sub> puro a bassa temperatura..... | 22 |
| 1.8.1 Trasporto di H <sub>2</sub> nelle membrane metalliche dense.....                    | 25 |
| 1.9 Scopo dell'elaborato.....   | 26 |
| 2. PARTE SPERIMENTALE .....   | 28 |
| 2.1 Sintesi dei catalizzatori .....   | 28 |
| 2.1.1 Sintesi dei supporti.....   | 28 |
| 2.1.2 Calcinazione del supporto .....   | 29 |
| 2.1.3 Incipient wetness impregnation (IWI).....   | 29 |
| 2.1.4 Formatura .....   | 30 |
| 2.1.5 Riduzione del catalizzatore .....   | 30 |
| 2.2 Preparazione della membrana al Pd .....   | 30 |

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 2.3   | Impianto con reattore tubolare .....  | 31 |
| 2.4   | Impianto con reattore a membrana.....   | 32 |
| 2.5   | Metodi di analisi utilizzati.....   | 34 |
| 2.6   | Caratterizzazione dei catalizzatori .....   | 35 |
| 2.6.1 | XRD: diffrazione a raggi X .....  | 35 |
| 2.6.2 | Caratterizzazione dell'area superficiale e porosità .....                                 | 36 |
| 2.6.3 | Spettroscopia Raman.....  | 36 |
| 2.6.4 | TEM: microscopia elettronica a trasmissione .....   | 37 |
| 2.6.5 | TPO/TPR.....  | 38 |
| 2.6.6 | TGA .....   | 38 |
| 3.    | RISULTATI E DISCUSSIONE.....  | 40 |
| 3.1   | Studi precedenti.....   | 40 |
| 3.2   | Caratterizzazione dei catalizzatori utilizzati per i test catalitici .....                | 40 |
| 3.2.1 | Caratterizzazione dei supporti .....  | 40 |
| 3.2.2 | Caratterizzazione del catalizzatore utilizzato per i test nel reattore a membrana.....    | 46 |
| 3.3   | Screening ed ottimizzazione dei catalizzatori .....                                       | 48 |
| 3.4   | Analisi degli effetti fluidodinamici e termici .....                                      | 54 |
| 3.5   | Test catalitici nel reattore a membrana e caratterizzazione del catalizzatore spent ..... | 59 |
| 3.5.1 | Scelta delle condizioni operative.....  | 59 |
| 3.5.2 | Montaggio e setup membrana e prove di tenuta.....   | 61 |
| 3.5.3 | Prove di permeabilità della membrana.....   | 62 |
| 3.5.4 | Test catalitici condotti nel reattore a membrana .....                                    | 64 |
| 3.5.5 | Caratterizzazione del catalizzatore scaricato dal reattore a membrana .....               | 71 |
| 4.    | CONCLUSIONI.....  | 79 |
| 5.    | BIBLIOGRAFIA .....  | 81 |

# 1. INTRODUZIONE

## 1.1 L'idrogeno, il vettore energetico del futuro

La costante crescita demografica e l'aspirazione degli stati emergenti di raggiungere una qualità della vita migliore e più alti livelli economici sono le principali cause dell'aumento della richiesta energetica mondiale.<sup>1</sup> Dai dati divulgati da "Market Report Series: Energy Efficiency 2018" dall'International Energy Agency (IEA)<sup>2</sup> si nota come dal 2016 la domanda energetica mondiale è tornata ad aumentare più velocemente rispetto agli anni precedenti. Questo fenomeno trova le sue principali cause nell'aumento del consumo di carbone in Cina e India come fonte primaria di energia e l'aumento della domanda di petrolio e di gas negli Stati Uniti.<sup>3</sup>

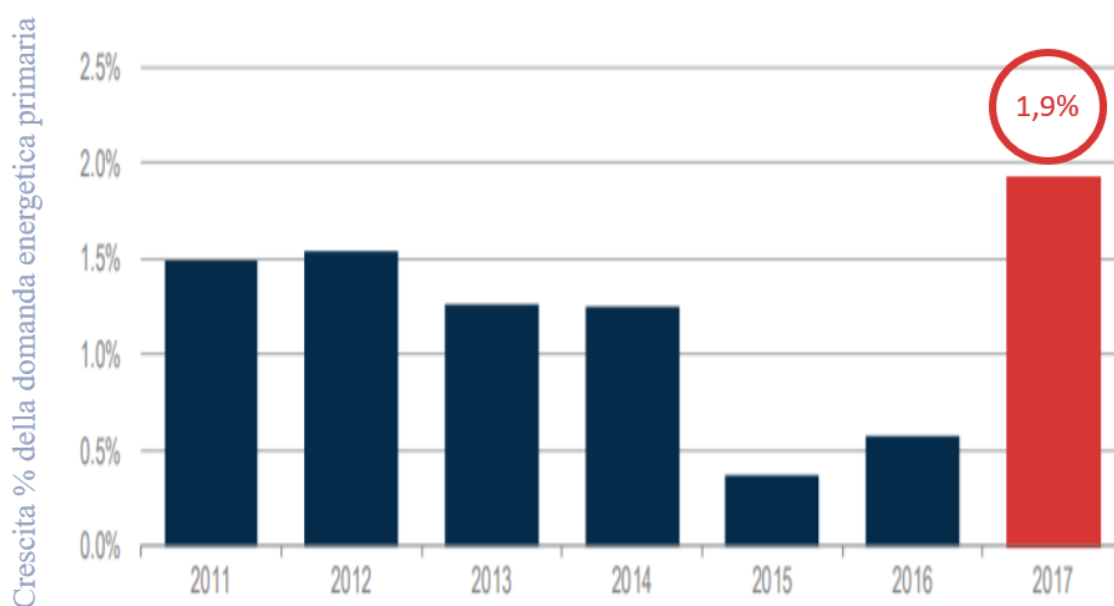


Figura 1 Crescita % della domanda energetica in funzione del tempo, adattata da Market report series Energy efficiency 2018.<sup>2</sup>

Nel 2018 l'aumento della domanda energetica si è innalzato rispetto all'anno precedente, passando dal 1.9% (figura 1) al 2.3%. Come viene mostrato nella figura 2, anche se le energie rinnovabili continuano a crescere, l'incremento registrato del consumo di petrolio, carbone e gas continua ad aumentare la concentrazione della CO<sub>2</sub> nell'aria peggiorando ulteriormente il problema del riscaldamento globale.

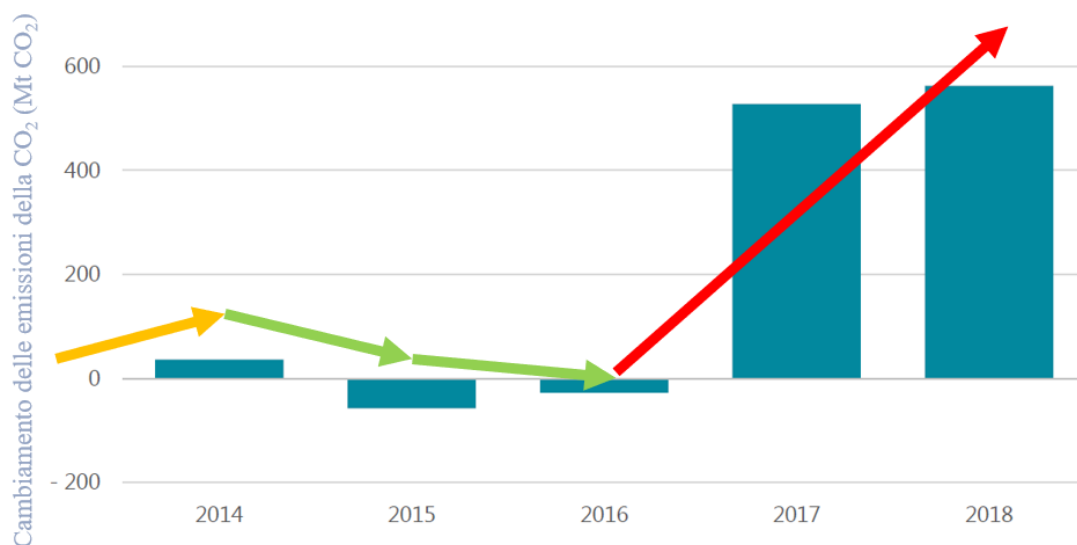


Figura 2 Cambiamento delle emissioni di CO<sub>2</sub> in atmosfera dal 2014 al 2018, adattato da *Global Energy and CO<sub>2</sub> Status Report 2018*.<sup>3</sup>

Questo porta a dover investire sempre di più in risorse energetiche a basso impatto ambientale sottolinea Fatih Birol, direttore della IEA, che parla di necessità di “uno sforzo politico-economico senza precedenti” per rinnovare il sistema di produzione d’energia mondiale per poter fronteggiare il problema energetico e dell’inquinamento atmosferico. In questo drammatico panorama mondiale la sfida che l’uomo ha da affrontare è il cambiamento del sistema di produzione dell’energia, per fare ciò bisognerà trovare un vettore energetico che possa sostituire i carburanti di origine fossile, abbia un più basso impatto ambientale e possa essere prodotto da fonti rinnovabili.

Negli ultimi anni questo ruolo viene attribuito all’idrogeno che viene considerato uno dei migliori vettori energetici per il futuro per le sue proprietà:

- La combustione produce energia e come prodotto solo acqua.
- La sua produzione può utilizzare sia risorse fossili che risorse rinnovabili.
- La distribuzione può avvenire abbastanza facilmente con lo sviluppo di nuove tecnologie di trasporto e di conservazione.
- Può essere utilizzato in diverse applicazioni sia di produzione di energia centralizzate che distribuite.<sup>4</sup>



Dato che l'idrogeno può essere prodotto sia da fonti rinnovabili che fossili ha un ulteriore vantaggio, durante una possibile trasformazione del sistema di produzione della energia passando dall'utilizzo di risorse fossili alle rinnovabili l'utilizzo dell'idrogeno come vettore energetico andrà a facilitare la modificazione del sistema produttivo, infatti il sistema di distribuzione dell'idrogeno potrà essere usato dall'idrogeno prodotto sia dalle fonti non rinnovabili che da quelle rinnovabili. Inoltre, come viene mostrato nella Tabella 1, l'idrogeno presenta un contenuto energetico per massa molto più elevato,  $143 \text{ KJ Kg}^{-1}$ , rispetto agli altri carburanti derivanti da risorse non rinnovabili. Bisogna però tenere conto che la densità dell'idrogeno gassoso è molto bassa ( $\text{H}_2$   $0.0899 \text{ Kg m}^{-3}$ ,  $\text{CH}_4$   $0.717 \text{ Kg m}^{-3}$ ) e la sua liquefazione è un processo molto energivoro.<sup>4</sup>

*Tabella 1 Densità energetica gravimetrica e volumetrica del  $\text{H}_2$  e altri combustibili.*

| Material                          | Energy per kilogram ( $\text{MJ kg}^{-1}$ ) | Energy per liter ( $\text{MJ l}^{-1}$ ) |
|-----------------------------------|---|---|
| Hydrogen (liquid)                 | 143   | 10.1                                    |
| Hydrogen (compressed, 700 bar)    | 143   | 5.6                                     |
| Hydrogen (ambient pressure)       | 143   | 0.0107                                  |
| Methane (ambient pressure)        | 55.6  | 0.0378                                  |
| Natural gas (liquid)              | 53.6  | 22.2                                    |
| Natural gas (compressed, 250 bar) | 53.6  | 9                                       |
| Natural gas                       | 53.6  | 0.0364                                  |
| LPG propane                       | 49.6  | 25.3                                    |
| LPG butane                        | 49.1  | 27.7                                    |
| Gasoline (petrol)                 | 46.4  | 34.2                                    |
| Biodiesel oil                     | 42.2  | 33                                      |
| Diesel                            | 45.4  | 34.6                                    |

Oltretutto i giacimenti delle risorse non rinnovabili come il petrolio e il gas non sono distribuiti in modo omogeneo sul nostro pianeta, questo ha portato a tensioni

e conflitti politici.<sup>5</sup> L'idrogeno, invece, può essere prodotto da risorse rinnovabili come biomasse e acqua che verranno spiegate nei prossimi capitoli. Attualmente il principale problema che si frappone dallo instaurarsi dell'idrogeno come vettore energetico è la mancanza di un sistema ottimizzato per la produzione, lo stoccaggio e il suo utilizzo, apparato che, invece, è già presente da molti decenni per il petrolio.<sup>6</sup> L'idrogeno può essere conservato in bombole (forma gassosa), in forma liquida o come idruri metallici o chimici (forma solida). L'idrogeno può essere trasportato in diversi modi:

- Gas compresso in serbatoio ad alta pressione trasportati mediante rimorchi.
- Liquido in autocisterne criogeniche
- Gas nelle condotte<sup>7</sup>

L'idrogeno può essere utilizzato per produrre elettricità, calore o forza motrice nei motori a combustione interna (H<sub>2</sub>ICEs), nelle celle a combustibile, chiamate anche fuel cells (FC), e nelle turbine. Al giorno d'oggi l'idrogeno viene utilizzato dalla NASA come combustibile per gli space shuttles, inoltre viene usato nelle FC per produrre elettricità, calore e acqua potabile per gli astronauti.<sup>6</sup> Nei motori a combustione interna l'utilizzo dell'idrogeno come carburante andrebbe a mitigare le emissioni in atmosfera, gli unici sottoprodotti che si potrebbero formare sono gli ossidi di azoto, mediante dissociazione termica dell'azoto molecolare presente nell'aria e successiva ossidazione da parte dell'ossigeno.<sup>8</sup> Ciononostante, l'idrogeno ha dei limiti di infiammabilità molto estesi in questo modo si possono usare miscele con rapporti idrogeno/aria molto ampi rendendo fattibile la possibilità di lavorare con miscele molto diluite evitando in questo modo la formazione degli ossidi di azoto.<sup>9</sup>

L'idrogeno può essere utilizzato nelle celle a combustibile per la produzione di energia elettrica e calore. Il grande vantaggio è di trasformare direttamente l'energia chimica in energia elettrica.

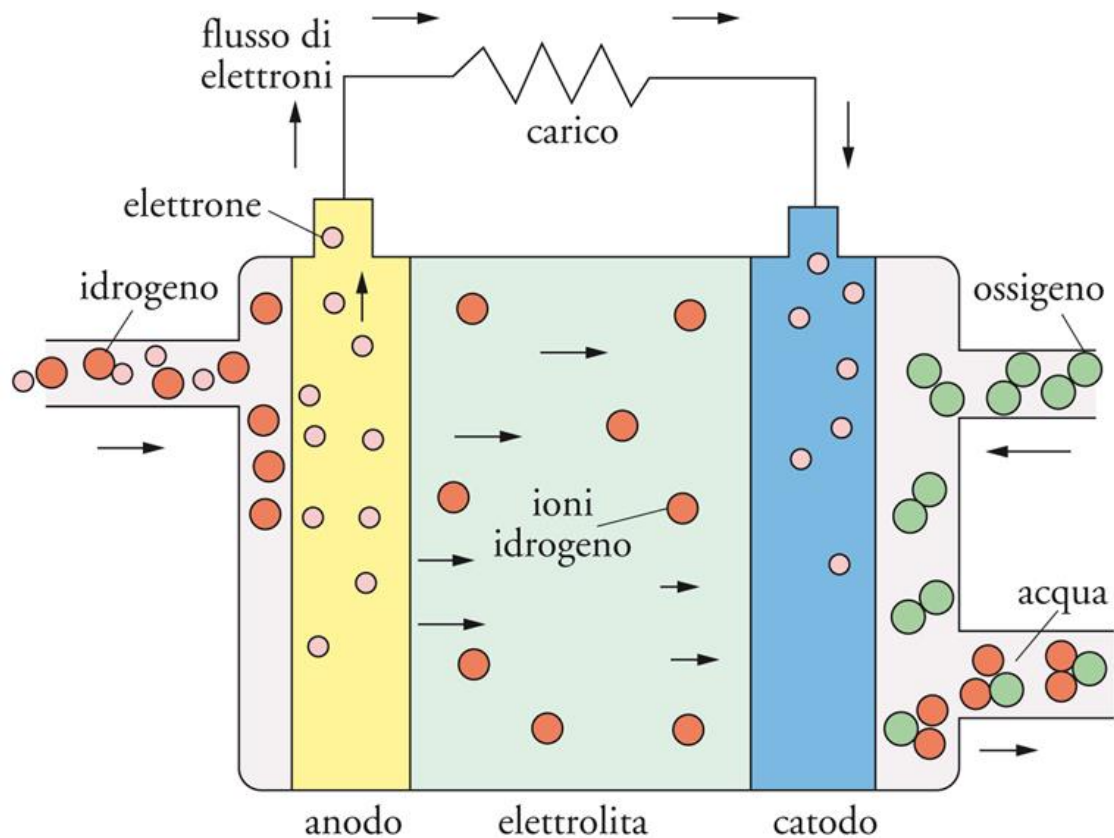


Figura 3 Rappresentazione di una cella a combustibile di idrogeno e ossigeno.

Le celle a combustibile polimeriche o a membrana a scambio protonico (PEMFC) lavorano a 80°C con la presenza di un catalizzatore di Pt, per questo motivo l'alimentazione di carburante, (H<sub>2</sub>), deve essere pura evitando in questo modo di avvelenare il catalizzatore presente.

## 1.2 Sistemi di produzione industriale dell'idrogeno

Molte sostanze in natura contengono idrogeno, tra queste la più presente sul pianeta è l'acqua. L'idrogeno può essere ottenuto sia da risorse fossili che da quelle rinnovabili; come viene mostrato nella figura 4 si può produrre industrialmente dal petrolio, dal carbone, dal gas naturale, dalle biomasse e dall'acqua.

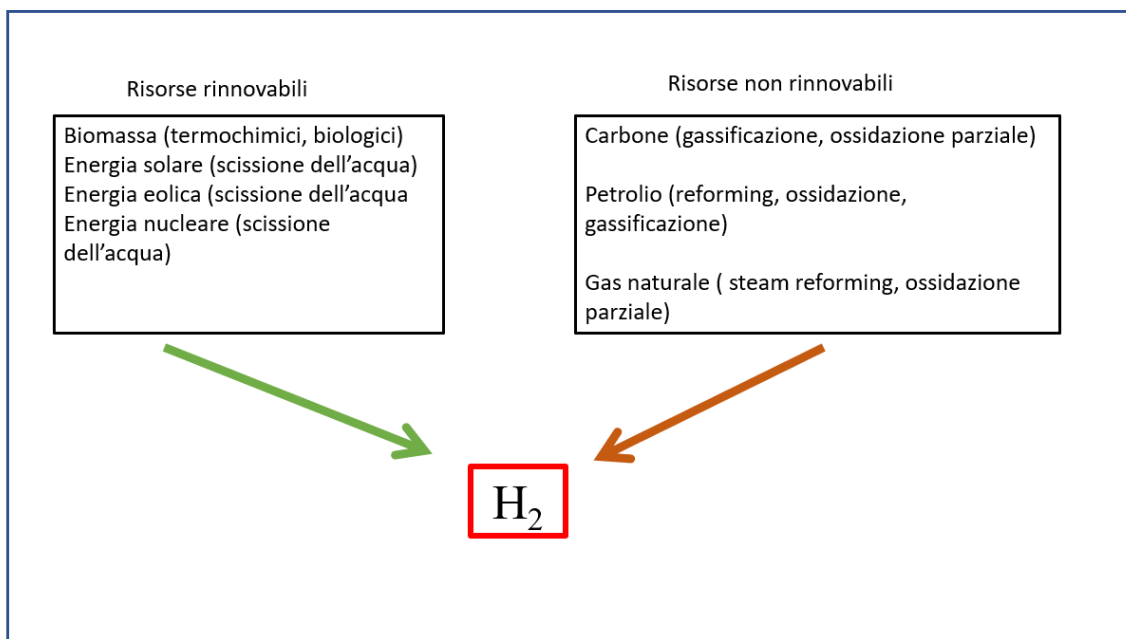
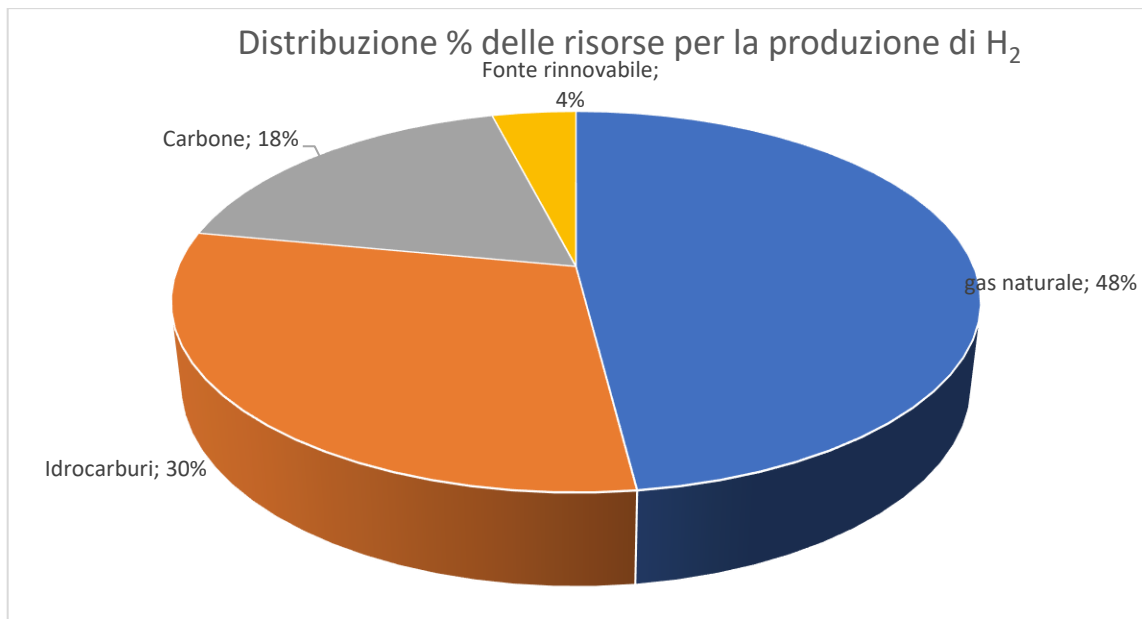


Figura 4 Risorse rinnovabili e non rinnovabili per la produzione di idrogeno.

### 1.2.1 Idrogeno da fonti non rinnovabili

Le tecnologie utilizzate per la produzione di idrogeno partendo da risorse non rinnovabili sono la gassificazione del carbone, il reforming di idrocarburi o gas naturale che utilizza tecnologie come lo steam reforming, l'ossidazione parziale e il reforming autotermico. Il reforming e la gassificazione sono le tecniche più utilizzate su scala industriale, riuscendo a soddisfare quasi completamente la richiesta mondiale di idrogeno. Nello specifico si può notare dalla figura 5 che il 48% è prodotto da gas naturale, il 30% da oli pesanti, il 18% dal carbone.<sup>10</sup>



*Figura 5 Distribuzione delle fonti utilizzate per produrre idrogeno, adattato da "A figure of merit assessment of the routes to hydrogen."*

I reagenti sono idrocarburi e acqua per la reazione di steam reforming mentre per la reazione di ossidazione parziale si utilizza ossigeno, qualora si combinino queste due reazioni si ha il processo di reforming autotermico. Le reazioni di reforming necessitano l'utilizzo di un catalizzatore. Si può anche effettuare pirolisi di idrocarburi, dove a seguito della degradazione termica i soli prodotti risultanti sono carbonio elementare e idrogeno. La reazione può essere anche essere condotta in presenza di un catalizzatore.

### 1.2.2 Idrogeno da fonte rinnovabile

Le risorse rinnovabili utilizzate per la produzione di idrogeno sono le biomasse e l'acqua. Le tecnologie utilizzate si possono suddividere principalmente in tre macrocategorie:

- Processi termochimici
- Processi biologici
- Scissione dell'acqua

Le biomasse derivano da piante o animali e possono essere di diversa origine: piante terrestri, rifiuti organici della industria, rifiuti organici urbani, piante acquatiche. I

processi per la trasformazione della biomassa possono essere termochimici o biologici. I processi termochimici vanno a produrre una corrente di idrogeno, altri gas con un rapporto H/C elevato, CO e CO<sub>2</sub>. I principali processi utilizzati sono la gassificazione e la pirolisi. Altri processi termochimici sono la liquefazione e la combustione che però producono una più bassa resa in idrogeno, inoltre la combustione produce gas inquinanti per questi motivi vengono preferiti le prime due tecnologie. Con la gassificazione e la pirolisi oltre a produrre idrogeno si ha come sottoprodotti CH<sub>4</sub> e CO che mediante i processi di steam reforming (SR) e di water-gas-shift (WGS) vengono convertiti in H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>. Con la pirolisi inoltre si ottengono oli e carbone lavorando a 650-800K e 0.1-0.5 Mpa. La gassificazione utilizza vapore e ossigeno come reagenti per produrre syngas. È un processo endotermico e per questo motivo una parte della biomassa viene bruciata (circa 20-30%) per produrre il calore necessario per la reazione. Il processo lavora a 800-1700 K e a 1-33 bar.<sup>11</sup> È interessante una recente applicazione in cui il calore necessario per la reazione chimica non viene fornito dalla combustione di una parte della biomassa ma da un impianto solare a concentrazione, in questo modo si potrà avere la totale conversione della biomassa nell'impianto di gassificazione.<sup>12</sup> Per aumentare la resa in idrogeno il syngas viene convertito a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> mediante la reazione di WGS. Per entrambi i processi termochimici la CO<sub>2</sub> dovrà essere separata mediante Pressure Swing Adsorption (PSA) per ottenere una corrente pura di idrogeno da poter poi essere usata nelle celle a combustibile.

Le biomasse possono essere anche trasformate mediante processi biologici: biofotolisi e fermentazione. I processi biologici sono generalmente meno energivori rispetto ai processi termochimici. Per la biofotolisi l'idrogeno viene prodotto dall'acqua mediante alghe. Il ruolo delle alghe è quello di produrre in un primo step H<sup>+</sup> e O<sub>2</sub> dall'acqua, successivamente mediante l'enzima idrogenasi vengono convertiti gli H<sup>+</sup> in H<sub>2</sub>. Il principale problema di questo processo è che l'enzima idrogenasi è molto sensibile alla concentrazione di O<sub>2</sub> per questo motivo bisogna rimuovere O<sub>2</sub> prodotto dalle alghe in continuo.<sup>13</sup> La fermentazione è un processo che può utilizzare scarti dell'agricoltura, rifiuti dell'industria alimentare e rifiuti

urbani. La Dark fermentation utilizza batteri anaerobi che producono acido acetico e acido butirrico (80%) e  $H_2$ . Al contrario la photo fermentation utilizza batteri che, usando l'energia solare, convertono acidi organici in condizioni povere di azoto in  $CO_2$  e  $H_2$ . La fermentazione sequenziale, sistema ibrido delle due precedenti fermentazioni, è un'applicazione che porta a rese maggiori in idrogeno.<sup>13</sup> Un altro processo biologico utilizzato industrialmente è la digestione anaerobica che porta alla produzione di biogas. La corrente gassosa prodotta è ricca in  $CH_4$ ,  $CO_2$  presentando però tracce di  $H_2O$ ,  $N_2$  e  $H_2S$ .<sup>14</sup> Il biometano può essere convertito mediante reforming e WGS per produrre  $H_2$ , ma bisogna purificare la corrente di biogas mediante impianti di upgrading. Recentemente si sta indagando su una nuova tecnologia di separazione del biometano che utilizza membrane polimeriche per la purificazione, in questo modo si può ottenere una corrente molto pura in metano, caratteristica necessaria per poi poter produrre idrogeno mediante reforming e WGS.<sup>15</sup>

Infine ci sono processi che utilizzano la scissione dell'acqua per produrre l'idrogeno: elettrolisi, termolisi. L'elettrolisi è il processo di scissione dell'acqua più conosciuto. Gli unici prodotti che si hanno sono  $H_2$  e  $O_2$ , l'idrogeno si forma al catodo e l'ossigeno all'anodo nella cella elettrolitica. È un processo non spontaneo che lavora a temperatura e pressione atmosferica in cui l'energia necessaria viene fornita dall'elettricità. Il costo per la produzione di idrogeno con questa tecnologia è molto elevato per questo motivo questa tecnologia non è ampiamente usata per la produzione di idrogeno. Qualora l'energia richiesta venga fornita da risorse rinnovabili (energia solare, energia eolica, energia nucleare) il processo diventa uno dei più virtuosi e con dei costi più contenuti per la produzione di idrogeno a basso impatto ambientale.<sup>16</sup> La termolisi invece è un processo termico in cui l'acqua viene portata alla temperatura di degradazione,  $2500^\circ C$ , in cui si scinde producendo idrogeno e ossigeno. L'energia richiesta può essere in parte fornita da energia nucleare, inoltre dato il grande sviluppo delle energie solari a concentrazione la termolisi sta diventando un processo sempre più interessante.<sup>17</sup> Infine la foto elettrolisi è un processo che utilizza fotocatalizzatori su uno dei due elettrodi per

scindere l'acqua come nell'elettrolisi, in questo caso una parte dell'energia non deve essere prodotta in un'altra apparecchiatura ma viene direttamente assorbita dall'elettrodo.<sup>16</sup>

### 1.3 Steam reforming del metano (SMR)

#### 1.3.1 Termodinamica della reazione

La reazione di steam reforming (1) è una reazione endotermica che prevede un aumento dell'entropia ossia un incremento del numero delle moli in fase gas. L'equilibrio della reazione è spostato verso i prodotti per temperature elevate e pressione di esercizio basse. Durante la reazione di SR del metano bisogna anche tenere conto della reazione di water gas shift (2) dato che presenta come reagenti un prodotto e un reagente dello SR. La reazione di WGS verrà trattata nel prossimo capitolo.



#### 1.3.2 Condizioni operative dello steam reforming industriale

Data la grande endotermicità dello SR, gli impianti industriali lavorano a temperatura superiori ai 900K. Lo steam reforming del metano (SMR) è una reazione che avviene in fase gas catalizzata da fasi metalliche di metalli di transizione spesso supportate. I principali metalli attivi per la reazione di SMR sono i seguenti: Ru, Rh > Ni > Ir > Pd, Pt > Co, Fe.<sup>19</sup> Su scala industriale si utilizza principalmente il Ni che, anche se non è uno dei più attivi e più incline alla disattivazione degli altri metalli, costa molto meno rispetto ai metalli nobili.<sup>20</sup>



Tabella 2 Attività relativa per la reazione di steam reforming del metano,  $T=550^{\circ}\text{C}$ ,  $S/C=4$ ,  $P=1$  bar tratto da Rostrup-Nielsen "Production of synthesis gas".<sup>20</sup>

| Catalyst metal content (wt%) | Relative rate |
|------------------------------|---------------|
| Ni (16)                      | 1.0           |
| Ru (1.4)                     | 2.1           |
| Rh (1.1)                     | 1.9           |
| Pd (1.2)                     | 0.4           |
| Ir (0.9)                     | 1.1           |
| Pt (0.9)                     | 0.5           |

Le fasi metalliche degli elementi precedentemente elencati hanno il problema di essere avvelenate da alcune sostanze come i composti di zolfo,<sup>21</sup> per questo motivo prima del reattore di reforming si esegue un pretrattamento di desolforazione per evitare una possibile disattivazione del catalizzatore. Un'altra causa che porta il catalizzatore a disattivarsi è la deposizione del coke. Il coke si può formare mediante reazioni parassite che possono concorrere sulla superficie catalitica: cracking del metano (3) e reazione di Boudouard.



Per evitare questo fenomeno si utilizza una quantità di vapore in eccesso rispetto alla quantità stechiometrica che viene indicata come steam to carbon (S/C). Aumentando la quantità di vapore si andranno a cambiare gli equilibri, diminuendo in questo modo le reazioni parassite che portano alla formazione del coke. Nella figura 6 sono state raccolte le composizioni all'equilibrio al variare S/C che sono state calcolate con il software CEA NASA. Inserendo i parametri della reazione come temperatura, pressione, la composizione dell'alimentazione e tutte le molecole possibili nei prodotti il software calcola la composizione all'equilibrio della miscela di partenza, tenendo conto delle reazioni che possono avvenire.

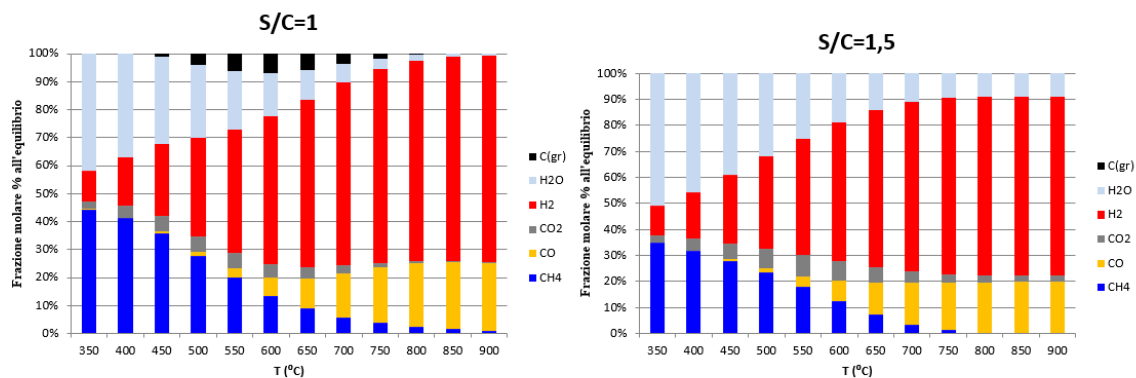


Figura 6 Frazioni molari % all'equilibrio al variare del S/C e della temperatura,  $P=1$  atm.

Come viene riportato da Barelli et al.<sup>23</sup> l'impianto industriale di SR del metano è molto complesso.

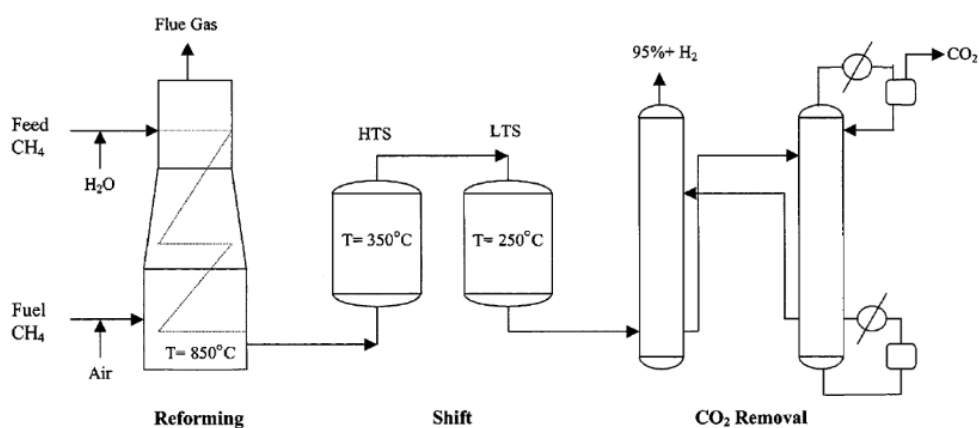


Figura 7 Impianto di steam reforming del metano tratto da "Hydrogen production through sorption-enhanced steam methane reforming and membrane technology: A review".<sup>23</sup>

L'impianto mostrato nella figura 7 si può dividere in tre parti principali:

- Reattore di reforming.
- Reattori per water gas shift.
- Blocco di separazione della  $\text{CO}_2$ .

La reazione è endotermica e bisogna fornire calore per aumentare la conversione di equilibrio del metano, per questo motivo si utilizza un comburente, in questo caso  $\text{CH}_4$ , che verrà bruciato per fornire il calore necessario per il reattore. Sono presenti due reattori per la WGS: Il primo reattore lavora a temperatura maggiore favorendo la cinetica della reazione andando però a sfavorire la conversione di equilibrio, nel

secondo reattore, andando ad abbassare la temperatura la conversione di equilibrio della CO aumenta, questa scelta operativa porta ad un risparmio economico e verrà spiegato nel prossimo capitolo. Per rimuovere la CO<sub>2</sub> ci sono diverse tecnologie, le più usate sono la PSA e il lavaggio con soluzione contenenti ammine.<sup>23</sup>

#### 1.4 Water gas shift (WGS)

La reazione di WGS è una reazione moderatamente esotermica che è favorita a basse temperature. L'interesse di questa reazione ha un continuo aumento in quanto per problemi ambientali bisogna ridurre la CO e aumentare H<sub>2</sub> prodotto nell'ottica in cui l'idrogeno possa diventare il vettore energetico del futuro.



Come è stato mostrato nella figura 7 a livello industriale si utilizzano più reattori a temperature diverse per raggiungere la conversione completa della CO. Il primo reattore lavora ad alte temperature favorendo una rapida conversione della CO minimizzando il volume del reattore, nel secondo reattore la temperatura è inferiore avvicinandosi in questo modo a conversioni più elevate di CO, che è controllata dalla termodinamica della reazione di WGS.<sup>24</sup> I catalizzatori utilizzati per le alte temperature sono a base di Fe ossido e Cr ossido e non possono essere utilizzati a basse temperature in quanto la loro attività e selettività diminuisce significativamente, il loro range di attività ottimale è 320-360°C. Per questo motivo nei reattori di WGS a bassa temperatura vengono utilizzati catalizzatori a base di ossido di Cu, ossido di Zn e ossido di Al che sono attivi nel range di temperatura utilizzato in questi reattori (190-250°C).;

#### 1.5 Steam reforming del metano a bassa temperatura (LTSMR)

Un nuovo processo per la produzione di H<sub>2</sub> puro è stato proposto da Giaconia et al.,<sup>25</sup> prevede l'utilizzo di una torre a concentrazione solare per la produzione di energia necessaria per l'impianto di reforming di nuova generazione, utilizzando sali fusi per trasferire il calore. Questi Sali hanno come temperatura massima di

fusione 550°C, è quindi necessario trovare una nuova tecnologia che vada a sostituire lo steam reforming classico ad alta temperatura.<sup>25</sup> Questo nuovo processo di steam reforming a bassa temperatura (LTSR) lavorando a temperature più basse, 400-500 °C, porta significativi vantaggi economici: riduzione del costo dell'energia, utilizzo di energia rinnovabile, riduzione del costo dei materiali del reattore. A queste più basse temperature la conversione della CO nella reazione di WGS è favorita, in questo modo si può utilizzare un unico reattore per far avvenire sia la reazione di SR che la WGS. Un inconveniente è che a queste temperature la conversione del CH<sub>4</sub> non è favorita.

Bisognerà utilizzare un nuovo sistema catalitico attivo sia per lo SR che la WGS a queste più basse temperature. Per aumentare la conversione del CH<sub>4</sub> si può utilizzare un reattore a membrana, in cui H<sub>2</sub> viene separato in situ in modo tale di togliere un prodotto dall'ambiente in reazione. Per il principio di Le Chatelier la conversione del CH<sub>4</sub> aumenta per ripristinare l'equilibrio chimico delle reazioni.<sup>26</sup>

#### 1.5.1 Meccanismo di reazione di SR e WGS

Nella figura 8 sono mostrati i principali passaggi nel meccanismo di reazione dello SR e della WGS proposte da Wei e Iglesia.<sup>27</sup>

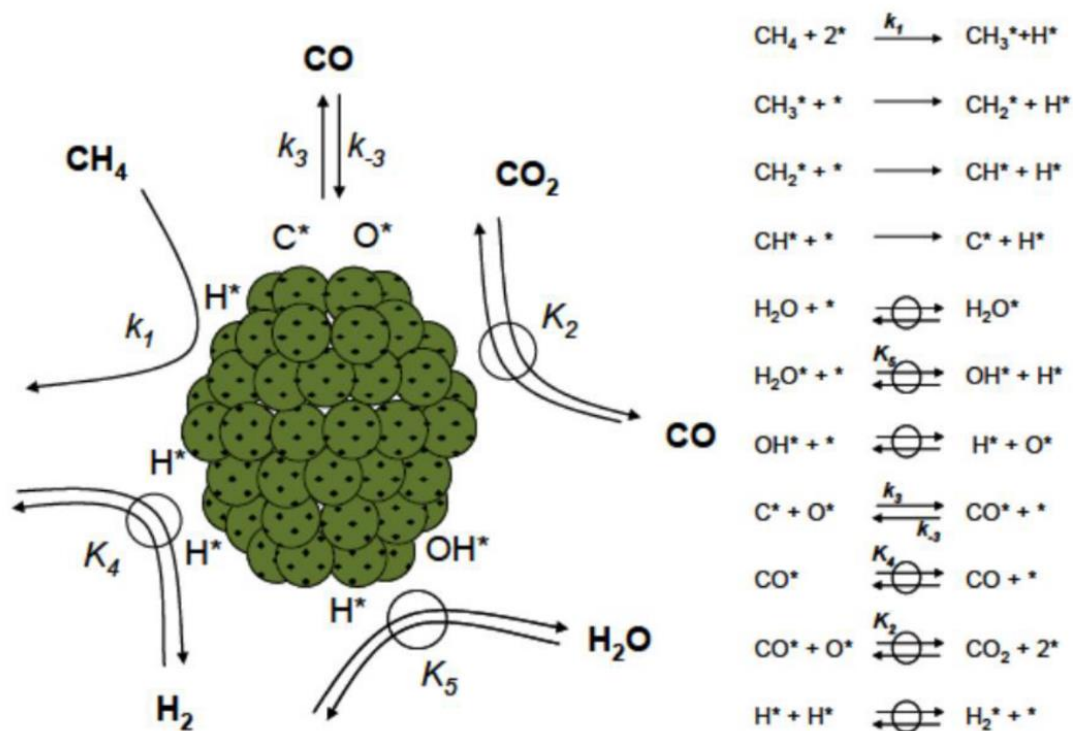


Figura 8 Principali passaggi nel meccanismo di reazione di SR e WGS con un catalizzatore a base di Ni.<sup>27</sup>

Il Metano si adsorbe sulla superficie metallica del catalizzatore in modo dissociativo,  $K_1$ , continuando poi la sua decomposizione fino ad arrivare a  $C^*$  chemiadsorbito. Questo processo presenta una crescente velocità man mano il numero di atomi di H estratti aumenta. Questo processo a cascata con un aumento della velocità porta ad una bassa copertura dalle specie  $CH_3^*$ ,  $CH_2^*$  e  $CH^*$ , per cui  $C^*$  rimane l'intermedio reattivo più presente adsorbito.  $C^*$  viene poi rimosso dal  $O^*$  derivante dall' $H_2O$  o dalla  $CO_2$ . Questi passaggi elementari sono coerenti anche con la misura cinetica e isotopica sui catalizzatori Ru, Pt, Ir e Rh.

Qualora vi siano abbondanti atomi metallici attivati sulla superficie del catalizzatore solo la velocità di  $K_1$  entra nell'equazione cinetica. In questo caso la velocità di reazione aumenta linearmente all'aumentare della pressione parziale di  $CH_4$  a contatto con il catalizzatore.

## 1.6 Catalizzatori

I catalizzatori sono composti chimici che intervengono durante la reazione chimica, andando a modificare il complesso attivato, permettendo in questo modo di seguire

un percorso reattivo diverso, abbassando l'energia di attivazione e quindi aumentando la velocità di reazione. I catalizzatori possono essere suddivisi in due categorie: catalizzatori omogenei qualora siano presenti nella medesima fase dei reagenti o eterogenei quando il catalizzatore è in una fase differente rispetto ai reagenti. In questo studio vengono utilizzati catalizzatori eterogenei supportati. La fase attiva viene depositata su un supporto che conferisce proprietà migliori al catalizzatore finale come un'elevata area superficiale, elevata resistenza meccaniche o termica. Se il supporto è reattivo, sia fase attiva che supporto presentano un'attività sinergica in base alle loro caratteristiche per la catalisi della reazione. I supporti più usati per la reazione di steam reforming sono  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  e  $\text{MgO}$ . Sia per la loro resistenza termica sia per eventuali proprietà acido/base e redox. Le proprietà della zirconia e della ceria sono molto interessanti per la reazione di SMR a bassa temperatura:

- La  $\text{CeO}_2$  promuove la dispersione del metallo e possiede un'ottima capacità di immagazzinamento e mobilità dell'ossigeno.<sup>28</sup> La ceria è un ottimo supporto per la reazione di WGS grazie alla sua proprietà redox ( $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{+4}$ ) che presenta un'attività nella ossidazione della CO a  $\text{CO}_2$ .<sup>29</sup>
- La  $\text{ZrO}_2$  presenta un'alta resistenza termica.<sup>30</sup> L'interazione tra metallo e supporto ha un ruolo importante nell'attività catalitica. Forti interazioni tra metallo e supporto sono state osservate su  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ .<sup>30</sup> Il loro utilizzo come supporto porta ad un miglioramento dell'attività catalitici rispetto ai classici supporti come  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $\text{SiO}_2$ .<sup>30</sup> E' stato fatto un confronto tra diversi catalizzatori di Rh con diversi supporti, la zirconia e la ceria hanno presentato un lungo tempo di attività del catalizzatore.<sup>31</sup>

Quando lo zirconio viene inserito nel reticolo della ceria per formare un ossido misto si ha un effetto sinergico positivo sulla mobilità dell'ossigeno già presente nella ceria.<sup>28</sup> Questo meccanismo è molto interessante per la reazione di steam reforming a bassa temperatura. Questo fenomeno promuove la reazione di WGS e la rimozione di eventuali composti carboniosi depositati sul catalizzatore.<sup>29</sup> La riossidazione del supporto avviene mediante spillover, l'ossigeno adsorbito migra

dalla fase metallica sulla superficie del supporto per poi diffondere nel bulk del supporto.<sup>32</sup> Le fasi attive per la reazione di steam reforming in ordine di attività sono le seguenti: Ru, Rh > Ni > Ir > Pd, Pt > Co, Fe.<sup>19</sup> In questo elaborato come fase metallica si è scelto di usare il Rodio che, seppur molto costoso, risulta essere uno dei metalli più attivi e stabili nello SMR.<sup>19</sup> Inoltre come mostra Katsuki Kusakabe et al<sup>33</sup> tra i metalli nobili, il più reattivo supportato con l'ossido misto di ceria e zirconia è il Rh. Per questi motivi si è scelto di testare catalizzatori di Rh supportati da  $Ce_x-Zr_{(1-x)}O_2$  e  $ZrO_2$ .

## 1.7 Fenomeni di disattivazione del catalizzatore

La disattivazione del catalizzatore porta ad un abbassamento nel tempo dell'attività catalitica o della selettività nei prodotti desiderati. Il costo di sostituzione e smaltimento del catalizzatore a livello industriale sono molto elevati, per questo motivo un buon catalizzatore per un processo in continuo deve avere un lungo tempo di vita prima di disattivarsi significativamente. Per i catalizzatori usati per lo SR e WGS possiamo elencare i seguenti fenomeni di disattivazione:

- Sintering
- Deposizione di coke
- Avvelenamento

### 1.7.1 Sintering

Un buon catalizzatore supportato presenta una alta dispersione della fase metallica sul supporto, questo fenomeno di disattivazione porta nel tempo l'agglomerarsi e poi la crescita cristallina della fase metallica portando ad un abbassamento dell'attività catalitica. Il sintering è promosso dalle alte temperature, verificandosi spesso a temperature superiori a 500°C, è un processo irreversibile per cui è importante evitarlo. Può avvenire anche il sintering del supporto che porta alla aggregazione di particelle del supporto cambiandone la struttura. Questo fenomeno può provocare una riduzione dell'area superficiale e la modificazione della morfologia della particella del catalizzatore. Inoltre tale disattivazione viene accelerata dalla presenza di vapore e ad eventuali impurezze presenti.

### 1.7.2 Deposizione di coke

Si è già in parte trattata questa tipologia di disattivazione nel capitolo “1.3.2 Condizioni operative dello steam reforming industriale”. Nelle reazioni catalitiche dove è presente un reagente contenente il carbonio la formazione di coke è un fenomeno di disattivazione che va sempre tenuto in considerazione. Il carbonio adsorbito sul catalizzatore,  $C^*$ , può reagire con altri  $C^*$  e agglomerarsi andando in questo modo ad occupare i pori del catalizzatore, impedendo l'interazione tra reagenti e fase attiva. Le principali reazioni che portano alla formazione di coke sono il cracking del metano (3) e reazione di Boudouard (4).

### 1.7.3 Avvelenamento

Questo fenomeno di disattivazione può essere reversibile quando l'impurezza che si lega al sito attivo non si lega permanentemente al sito oppure irreversibile quando ciò accade. L'avvelenamento può portare alla riduzione del numero di siti attivi presenti e quindi ad un abbassamento dell'attività catalitica, oppure, legando al sito, lo può cambiare morfologicamente ed energeticamente, andando, in questo modo, a cambiare la selettività della reazione. Un esempio già discusso sono i composti contenenti lo zolfo per i catalizzatori dello SR.

## 1.8 Reattore a membrana per la produzione di $H_2$ puro a bassa temperatura

I primi utilizzi delle membrane per la separazione di  $H_2$  per la produzione di una corrente pura venivano impiegati in sistemi di separazione dedicati. Al giorno d'oggi la principale sfida nell'impiegare le membrane è rivolta in sistemi complessi dove avviene sia la trasformazione chimica che la separazione come i reattori a membrana per la produzione di  $H_2$  a bassa temperatura.

I vantaggi di utilizzare questa nuova tecnologia sono diversi:



- L'utilizzo della membrana in situ nel reattore porta la separazione di un prodotto di reazione,  $H_2$ , andando ad aumentare la conversione di equilibrio del  $CH_4$  per il principio di Le Chatelier.
- Utilizzare un unico stadio al posto del classico multistadio che prevede almeno un reattore per lo SMR, un reattore per la HTWGS, un reattore per la LTWGS e il sistema di purificazione dell'idrogeno.
- Lavorando a temperature più basse comporta dei vantaggi economici: riduzione del costo dell'energia richiesta, riduzione del costo dei materiali per il reattore.
- Possibilità di integrare un sistema di produzione di energia derivante dal rinnovabile come una torre solare a concentrazione per fornire l'energia richiesta dal reattore a membrana.

Sono presenti diverse membrane da poter utilizzare per la separazione dell'idrogeno, principalmente possono essere suddivise in tre categorie mostrate nella figura 9.

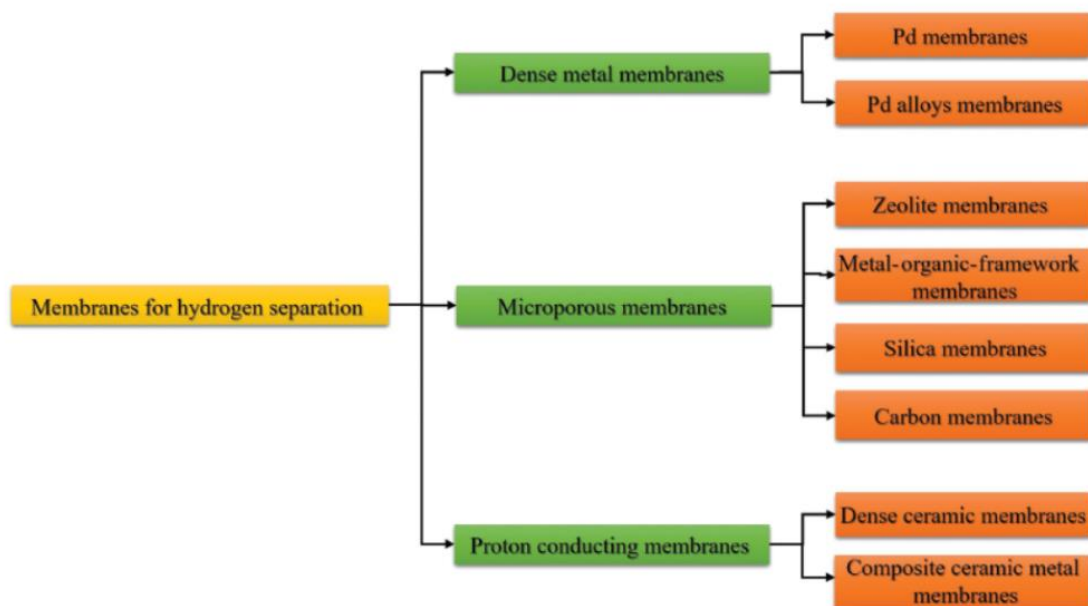


Figura 9 Tipologie di membrana per la separazione dell'idrogeno

Le membrane dense metalliche sono quelle più usate e presentano ottimi vantaggi per l'utilizzo in un reattore a membrana a bassa temperatura, infatti hanno una

selettività molto elevata, tendente al 100% e sono attive nel range di temperatura usato per lo steam reforming a bassa temperatura. Il meccanismo di diffusione, figura 10, prevede un chemiadsorbimento dissociativo sulla superficie della membrana, successivamente avviene dissoluzione all'interno della membrana degli atomi chemiadsorbiti e la loro diffusione dal lato opposto della membrana. Avviene per ultimo la ricombinazione del  $H_2$  molecolare sulla superficie della membrana e il suo desorbimento.<sup>34</sup> La forza spingente della separazione è il gradiente di pressione parziale di  $H_2$  presente ai lati della membrana.

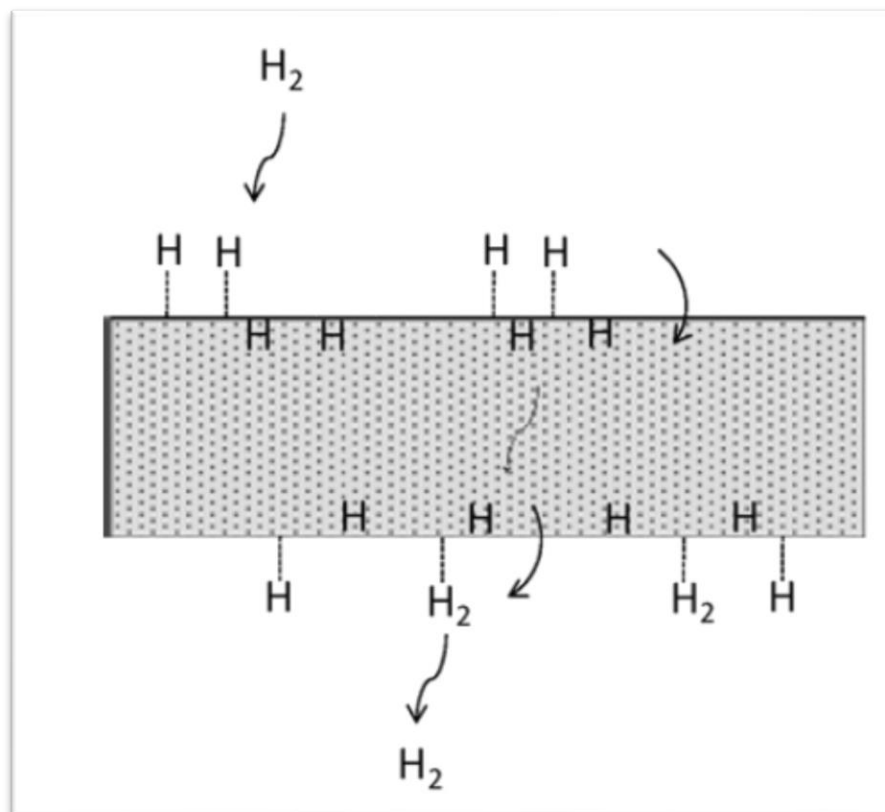


Figura 10 Meccanismo di diffusione dell' $H_2$  in una membrana densa di Pd.

Un meccanismo simile avviene per le membrane ceramiche dense in cui la separazione avviene mediante diffusione dei protoni e degli elettroni dopo la solubilizzazione dell'idrogeno sulla membrana. Dopo l'adsorbimento l'idrogeno molecolare viene dissociato in protoni ed elettroni, diffondono dall'altro lato della membrana e si ricombinano. La separazione in questo caso dipende dalla capacità della membrana ceramica di diffondere i protoni ed elettroni, proprietà

raggiungibile ad alte temperature. Per questo motivo non vengono utilizzate membrane ceramiche per la produzione di H<sub>2</sub> a basse temperature.

Le membrane porose costano molto meno rispetto a quelle metalliche ma dato che il principio su cui si basa la separazione dell'idrogeno è l'esclusione dimensionale non hanno una selettività alta come quelle metalliche dense.<sup>35</sup>

La tecnologia di separazione più promettente è l'utilizzo di membrane metalliche dense. Le membrane al palladio o di una sua lega presentano una altissima selettività, tendente al 100%, anche membrane di nickel o platino hanno mostrato la capacità di dissociare e dissolvere l'idrogeno, ma non con una selettività così elevata e in un range di temperature come quelle al Pd.<sup>34</sup>

Anche le membrane al Pd presentano dei limiti:

- L'adsorbimento di H<sub>2</sub> a temperature inferiori ai 298°C provoca la formazione di due fasi (alfa e beta) del palladio che hanno differenti distanze atomiche nella cella cristallina, provocando una differenza nel volume occupato dalle due celle di fase diversa. Questo fenomeno porta alla formazione di difetti nella membrana portandola fino alla rottura. Per evitare questo problema si utilizzano leghe di Pd-Ag o Pd-Au.<sup>36</sup>
- I composti col carbonio tendono a legarsi alla superficie della membrana di Pd o Pd-M, andando a occupare i siti destinati all'adsorbimento del H<sub>2</sub>. Questo fenomeno è favorito a temperature superiori a 450°C<sup>37</sup>
- Lavorando a temperature elevate (superiori a 450°C) la presenza di difetti aumenta provocando un abbassamento della selettività nella separazione dell'idrogeno.<sup>37</sup>
- Lavorando a temperature inferiori ai 350°C oltre all'idrogeno si possono adsorbire sulla superficie della membrana CO e H<sub>2</sub>O andando in questo modo a ridurre i siti disponibili per l'adsorbimento dell'idrogeno.<sup>38</sup>

### 1.8.1 Trasporto di H<sub>2</sub> nelle membrane metalliche dense

Il flusso di idrogeno che attraversa la membrana lo si può calcolare mediante l'equazione 5.

$$J_{H_2} = Pe_{H_2} \left( P_{H_2\text{-retentate}}^n - P_{H_2\text{-permeate}}^n \right) / \delta \quad (5)$$

J è il flusso di idrogeno, Pe è la permeabilità della membrana, P<sub>ret</sub> e P<sub>per</sub> sono rispettivamente la pressione parziale di H<sub>2</sub> nel retentato e la pressione parziale di H<sub>2</sub> nel permeato, δ è lo spessore della membrana e n può assumere i valori da 0.5 a 1. Il flusso di idrogeno oltre a essere proporzionale alla forza motrice della separazione (differenza tra pressione parziale dell'idrogeno nel retentato e permeato elevati entrambi per un fattore numerico, n) dipende dal materiale della membrana e dal suo spessore.

Qualora lo stadio limitante nel trasporto di materia sia la diffusione atomica dell'idrogeno all'interno della membrana, l'equazione 5 può essere riscritta e diventa la legge di Sieverts-Fick', in cui n assume come valore 0.5.<sup>37</sup>

$$J_{H_2, \text{Sieverts-Fick}} = Pe_{H_2} \left( p_{H_2\text{-retentate}}^{0.5} - p_{H_2\text{-permeate}}^{0.5} \right) / \delta \quad (6)$$

Attualmente le membrane di Pd vengono supportate per ridurre lo spessore della membrana stessa dato che il flusso di idrogeno che attraversa la membrana è inversamente proporzionale allo spessore che deve attraversare. Si usano supporti ceramici, come l'allumina che presenta un'ottima resistenza meccanica e termica, l'unico inconveniente è legato alla differente dilatazione termica che ha la membrana metallica e il supporto ceramico, per questo motivo il riscaldamento del sistema deve prevedere rampe di temperatura molto lente.

## 1.9 Scopo dell'elaborato

L'obiettivo di questo elaborato comprende il completamento dello studio di un catalizzatore e il suo utilizzo in un sistema di produzione di idrogeno puro a bassa temperatura. Il sistema di produzione e separazione dell'idrogeno utilizzato per questo lavoro è un reattore a membrana in cui avvengono le reazioni di steam

reforming e water gas shift. Data l'elevata purezza dell'idrogeno prodotto mediante questo sistema si potrà utilizzare l'idrogeno direttamente nelle celle a combustibile senza dover sfruttare un sistema di purificazione della corrente uscente. Eventualmente il metano potrà essere prodotto mediante fonti rinnovabili come le biomasse in questo modo l'energia prodotta nelle celle a combustibile deriva da fonte rinnovabile.

## 2. PARTE SPERIMENTALE

In questo elaborato si è continuato lo studio sul catalizzatore precedentemente iniziato. I catalizzatori utilizzati per i test catalitici sono stati sintetizzati mediante microemulsione e successiva calcinazione per ottenere i supporti, l'inserzione della fase attiva è stata fatta mediante IWI e successiva calcinazione e riduzione. I test catalitici effettuati si possono dividere in due categorie.

- I test catalitici preliminari sono stati eseguiti in un reattore tubolare per andare a identificare il catalizzatore migliore ed effettuare i test preliminare prima di condurre i test catalitici in membrana.
- I test catalitici nel reattore a membrana sono stati eseguiti in un altro reattore che verrà mostrato nei capitoli seguenti. Con questi test si vuole identificare quanto idrogeno si riesce a separare con questo nuovo setup, inoltre si vuole indagare se sono presenti eventuali disattivazioni del catalizzatore dato che l'ambiente di reazione è completamente diverso rispetto al classico reattore tubolare.

I catalizzatori sono stati caratterizzati con diverse tecniche per andare a identificare eventuali disattivazioni presenti che verranno mostrate nei capitoli seguenti.

### 2.1 Sintesi dei catalizzatori

Nella parte sperimentale di questo lavoro verranno mostrati test eseguiti con catalizzatori a base di Rh impregnato tramite Incipient Wetness Impregnation (IWI), supportato da  $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  e  $\text{ZrO}_2$ .

#### 2.1.1 Sintesi dei supporti

La sintesi del supporto a base di ceria-zirconia (CZO) avviene preparando due diverse microemulsioni: una contenente la miscela dei cationi metallici - derivanti dai sali  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  - in rapporto 1:1, e l'altra contenente la base utilizzata per la loro precipitazione sotto forma di idrossidi. La base utilizzata per questa sintesi è il tetrametilammonio idrossido (TMAH) avente elevata basicità. Per entrambe le microemulsioni la fase organica è composta da eptano come solvente,

Triton X-100 e 1-esanolo, rispettivamente come surfactante e co-surfactante. Le fasi acquose vengono aggiunte lentamente alle due miscele organiche, ottenendo la microemulsione cationica e quella anionica. La prima viene quindi aggiunta lentamente alla seconda mantenuta sotto vigorosa agitazione magnetica, in modo da ottenere la formazione dell'idrossido misto di Ce e Zr all'interno delle micelle. La sospensione viene lasciata decantare per alcune ore e, in seguito, viene filtrata con lavaggi di metanolo per assicurare la rimozione di surfactante nel precipitato ottenuto. Per la sintesi del supporto di  $ZrO_2$  si esegue lo stesso procedimento utilizzando solamente  $ZrO(NO_3)_2$  come fonte di Zr e dopo la fase di decantazione si scalda la soluzione a  $80^\circ C$  per circa 30 minuti in modo da rompere le micelle e consentire la precipitazione dell'ossido di zirconio.

### 2.1.2 Calcinazione del supporto

Il precipitato viene essiccato a  $110^\circ C$  per una notte e poi calcinato a  $750^\circ C$  per ottenere l'ossido finale. La temperatura massima in quest'ultimo step viene raggiunta attraverso una velocità di riscaldamento di  $2^\circ C/min$  e viene mantenuta per 5 ore.

### 2.1.3 Incipient wetness impregnation (IWI)

La tecnica di impregnazione IWI utilizza un volume di soluzione di un precursore della fase attiva, in questo caso  $Rh(NO_3)_3$ , il cui volume corrisponde al volume totale dei pori del supporto. Questo volume necessario a riempire tutti i pori, chiamato Water Uptake (WU), è differente per ogni materiale ed è necessario conoscerlo per poter preparare correttamente la soluzione di partenza attraverso la misurazione del punto di fango. Questa misura viene effettuata sgocciolando lentamente acqua (o un altro solvente) su una quantità nota di supporto, mescolando spesso per assicurarne l'omogeneità. Nel momento in cui la goccia aggiunta forma una sorta di "fanghiglia", il liquido non sarà più assorbito dalla polvere: questo significa che i pori sono stati riempiti e il volume utilizzato sarà uguale al WU.

Il procedimento per la produzione del catalizzatore impregnato è quello che segue:

- Pesare il supporto.

- Preparare un volume di soluzione contenente la corretta quantità di precursore della fase attiva.
- Sgocciolare lentamente la soluzione mescolando continuamente la polvere per impregnare omogeneamente tutti i pori.
- Essiccare il solido a 110°C per una notte.
- Calcinare il solido per 12 ore a 500°C, con una rampa di 2°C/min.

#### 2.1.4 Formatura

Per poter caricare il catalizzatore nel reattore (letto fisso impaccato) è necessaria la preparazione di pellet di dimensione ottimale, non si usano semplici polveri in quanto c'è il rischio che il reattore si tappi, utilizzando i pellet si evita questo inconveniente. Per eseguire la pellettizzazione si utilizza la polvere del catalizzatore, e la si inserisce in un pasticcatore. Questo viene posto sotto una pressa ad olio ad una pressione di circa 10 tonn/cm<sup>2</sup> per 10 minuti. La pasticca viene quindi rimossa dal pasticcatore e rotta su un setaccio posto sopra ad un altro setaccio con maglie più fini. In questo modo i pellet di grandezza desiderata rimangono intrappolati tra i due setacci.

#### 2.1.5 Riduzione del catalizzatore

L'attivazione del catalizzatore, ossia la formazione della fase metallica di Rh viene effettuata nell'impianto dove successivamente verranno poi condotti i test catalitici. La riduzione viene condotta con H<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> (10% v/v) a 500 o 750 °C.

## 2.2 Preparazione della membrana al Pd

La preparazione delle membrane viene eseguita dall'Università di Messina, seguendo la tecnica Electroless Plating Deposition (EPD), che si basa sulla riduzione autocatalitica controllata di un sale metallico mediante l'uso di un agente riducente. Questa tecnica consente la formazione di film metallici densi e sottili, anche su supporti non conduttivi, come i materiali ceramici. Le superfici utilizzate per la deposizione di film sottili di Pd sono tubi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> porosi asimmetrici



caratterizzati dalla presenza di uno strato macroporoso, spessore  $\approx 1,5$  mm e diametro medio dei pori  $\approx 3$   $\mu\text{m}$ , e uno strato microporoso interno di spessore a circa 20  $\mu\text{m}$  con una porosità media di 70 nm. Il diametro interno del tubo è 0,7 cm, il diametro esterno è uguale a 1 cm e la lunghezza del tubo è 13 cm. Le estremità esterne sono costituite da un rivestimento non poroso lungo circa 1,5 cm, che garantisce la tenuta con anelli di grafite, quando il tubo viene inserito nel reattore. I supporti  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , prima della deposizione di Pd, sono testati per verificare l'omogeneità della superficie. A questo punto il supporto ceramico è pronto per la deposizione Pd attraverso la tecnica EPD. Prima della vera deposizione Pd, la procedura di placcatura richiede una prima attivazione della superficie di supporto. In pratica, la tecnica EPD è caratterizzata da due fasi consecutive.

La procedura di attivazione consiste nella deposizione di nanoparticelle di Pd sulla superficie di supporto. È possibile eseguire questo passaggio seguendo metodologie diverse, ma in questo caso specifico viene condotto attraverso la riduzione di Pd mediante l'uso di idrazina in un bagno ad ultrasuoni. La procedura di placcatura completa, cioè la deposizione del film Pd viene effettuata attraverso la riduzione degli ioni Pd in una soluzione acquosa, messa a contatto con la parete interna del supporto tubolare  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

### 2.3 Impianto con reattore tubolare

L'impianto da laboratorio utilizzato per effettuare i test è costituito da tre diverse zone:

**Zona di alimentazione** - Oltre ai reagenti, è necessario alimentare anche  $\text{H}_2$  e  $\text{N}_2$  da utilizzare durante la fase di attivazione del catalizzatore. Per ottenere sempre una miscela con la stessa composizione ( $\text{H}_2$  al 10% v/v) i due flussi sono regolati da due valvole a spillo, poste dopo le valvole di intercettazione. E' possibile anche inviare un flusso di solo  $\text{N}_2$  per mantenere l'impianto sotto atmosfera inerte quando non è in funzione, e quindi prevenire la disattivazione del catalizzatore dovuta alla presenza di aria. Il metano è invece inviato al reattore tramite un Mass Flow Controller e l'acqua deionizzata viene inviata tramite una pompa ad un

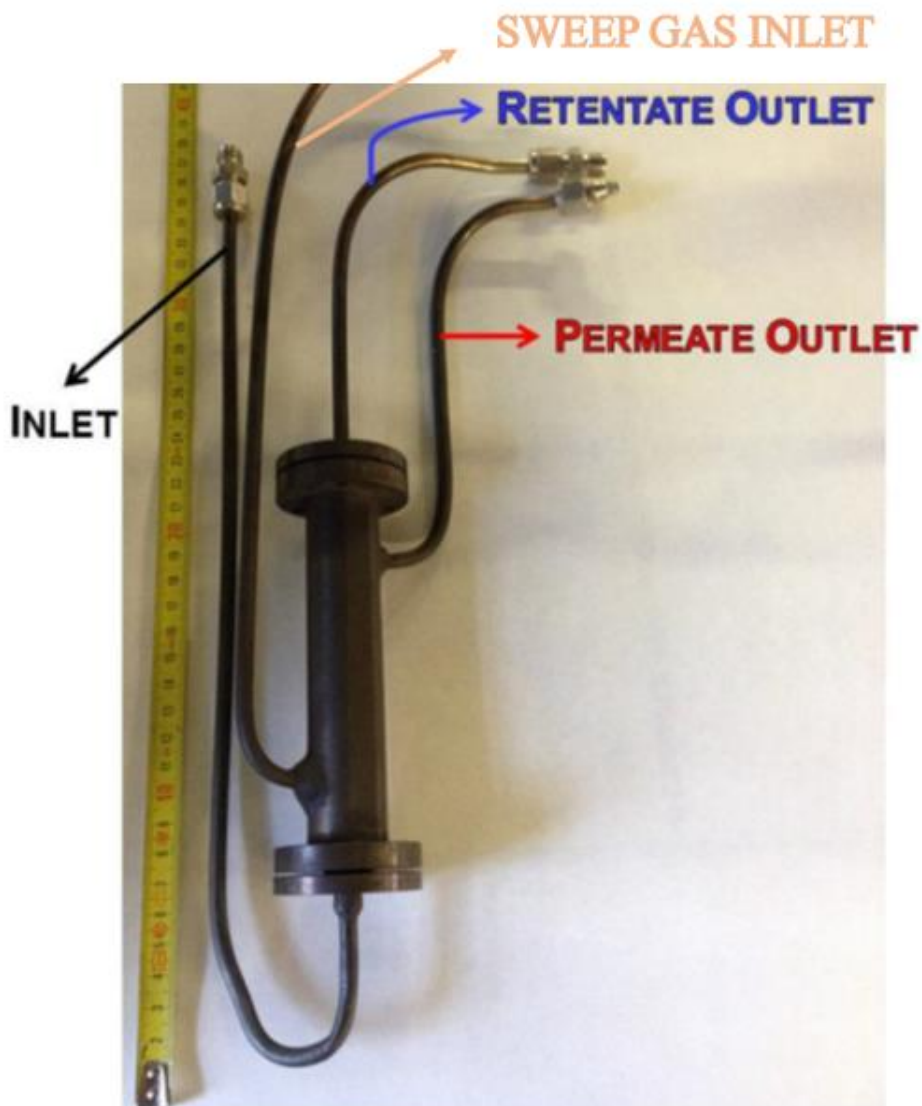
vaporizzatore. Tutti i flussi vengono misurati e monitorati grazie ad un flussimetro a bolla.

**Zona di reazione** - Un reattore tubolare in INCOLOY 800HT (lunghezza 500 mm, diametro interno 10 mm) che può lavorare fino a 1000°C e 20 bar ed è posto verticalmente all'interno di un forno programmabile; la temperatura interna viene controllata tramite una termocoppia scorrevole posizionata all'interno di un tubo di acciaio a sua volta situato all'interno del reattore. Il catalizzatore viene caricato tra due riempimenti di inerte (particelle di quarzo con granulometria 20 mesh) all'altezza della zona isoterma del forno. Il riempimento inerte è fondamentale per omogeneizzare la temperatura dei gas e migliorarne la miscelazione.

**Zona di analisi** – I flussi di gas in uscita passano attraverso un condensatore per l'acqua, vengono inviati ad una trappola contenente  $\text{CaSO}_4$ , per le eventuali tracce di umidità rimaste, e successivamente ad un flussimetro a bolle, per la misurazione del flusso dei gas secchi (dry gas – DG), cioè al netto del vapore acqueo. Tale flusso viene infine inviato al sistema di analisi. L'analisi delle miscele gassose viene effettuata tramite un micro GC Agilent 490, composto da due colonne differenti che permettono di analizzare una  $\text{H}_2$  e l'altra  $\text{CH}_4$ , CO e  $\text{CO}_2$ .

## 2.4 Impianto con reattore a membrana

L'impianto con il reattore a membrana presenta le stesse zone di alimentazione e di analisi dell'impianto del reattore tubolare. Il reattore a membrana è collocato dopo il reattore tubolare INCOLOY 800HT e mediante una valvola di intercettazione a due vie i flussi in uscita dal primo reattore possono essere inviati al reattore a membrana oppure al sistema di analisi.



*Figura 11 Reattore a membrana utilizzato per condurre i test catalitici.*

Nella figura 11 viene mostrato il reattore a membrana, all'interno viene posta la membrana densa di Pd con all'interno il catalizzatore. I reagenti raggiungono il reattore dal tubo di metallo "INLET", passando all'interno della membrana avviene la reazione catalizzata dal catalizzatore a base di Rh. L'idrogeno viene separato ed esce dalla linea "PERMEATE OUTLET", la corrente in uscita dall'altro capo della membrana viene chiamata retentato ed esce dalla linea "RETENTATE OUTLET". E' presente una linea "SWEEP GAS INLET" che entra nel reattore a membrana dal lato permeato. In questo modo si può usare un gas inerte come  $N_2$  per trascinare e migliorare la separazione dell'idrogeno, infatti l'uso di un flusso di inerte nel lato

permeato provoca una riduzione della pressione parziale dell'idrogeno permeato, andando in questo modo ad aumentare la forza motrice della separazione. Sia retentato che permeato possono essere inviati al sistema di analisi mediante valvole. Qualora una delle due correnti viene mandata al sistema di analisi, l'altra invece viene inviata al vent. Quando vengono condotti i test catalitici nel reattore a membrana, il reattore tubolare viene riempito con dei pellet di inerte, quarzo.

## 2.5 Metodi di analisi utilizzati

Per analizzare i test catalitici si sono calcolati tre parametri caratteristici della reazione e delle condizioni operative utilizzate.

La conversione del metano è stata calcolata dalle concentrazioni rilevate dal micro GC.

$$X_{CH_4} = (y_{CO} + y_{CO_2}) / (y_{CO} + y_{CO_2} + y_{CH_4})$$

Dove  $y_i$  è la frazione molare del composto  $i$ .

La conversione di equilibrio di metano viene calcolata mediante il software CEA NASA. Inserendo le condizioni di reazione e le molecole che potrebbero entrare a far parte dei prodotti il software calcola la composizione all'equilibrio.

$H_2$  recovery viene calcolato conoscendo le composizioni del retentato e del permeato fornite dal cromatogramma del micro GC e i flussi di permeato e retentato misurati con il flussimetro.

$$H_2 \text{ recovery} = \frac{p/R/T * V^{\circ}_{perm} * y_{H_2 perm}}{(p/R/T) * V^{\circ}_{perm} * y_{H_2 perm} + V^{\circ}_{ret} * y_{H_2 ret}}$$

$p$  = pressione

$R$  = costante dei gas

$T$  = temperatura assoluta

$V^{\circ}$  è la portata volumetrica del permeato o del retentato

$y_i$  è la frazione molare del composto  $i$

l'equazione del hydrogen recovery si può semplificare:

$$H_2 \text{ recovery} = \frac{V^{\circ}_{perm} * y_{H_2 perm}}{(V^{\circ}_{perm} * y_{H_2 perm} + V^{\circ}_{ret} * y_{H_2 ret})}$$

## 2.6 Caratterizzazione dei catalizzatori

I catalizzatori sintetizzati per i test catalitici sono stati caratterizzati le seguenti analisi:

- Analisi XRD
- Caratterizzazione dell'area superficiale e porosimetria
- Spettroscopia Raman
- TEM
- TPR/TPO
- TGA

### 2.6.1 XRD: diffrazione a raggi X

Questa tecnica viene utilizzata per poter determinare la struttura cristallina dei catalizzatori in modo tale da verificare che con ogni sintesi del supporto si ottenga il medesimo composto chimico. Questa tecnica non è una tecnica distruttiva, infatti il campione viene irraggiato con i raggi X, una parte dei quali subisce diffrazione quando colpisce il campione, infine vengono poi catturati dal rivelatore. Dopo l'analisi il campione può essere utilizzato per i test catalitici. L'analisi viene effettuata sulle polveri del catalizzatore fornendo come informazioni:

- Struttura cristallina
- Granulometrica (dimensione dei cristalli)

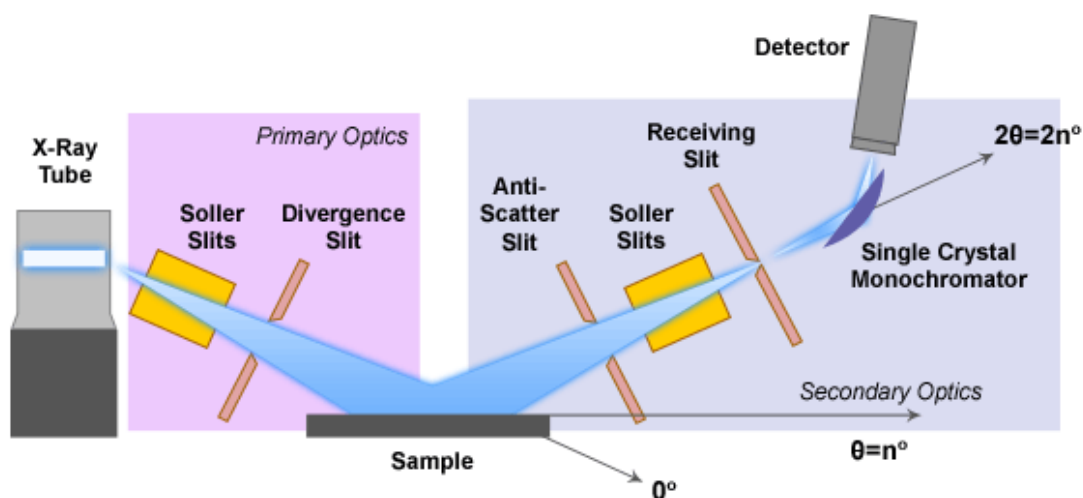


Figura 12 Esempio di un diffrattometro ai raggi X

La diffrazione dei raggi X segue la legge di Bragg:

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

$n$  = intero positivo

$\lambda$  = lunghezza d'onda della radiazione incidente

$d$  = distanza dei piani adiacenti

$\theta$  = angolo tra la radiazione incidente e il piano cristallino.

Nello specifico si utilizza un diffrattometro Philips PW1050/81 equipaggiato con monocromatore a grafite e controllato da una unità PW1710(Cu  $K\alpha$ ,  $\lambda = 0.15418$  nm). Viene investigato un intervallo di  $2\theta$  da  $20^\circ$  a  $80^\circ$  alla velocità di scansione pari a  $40^\circ/\text{h}$ .

### 2.6.2 Caratterizzazione dell'area superficiale e porosimetria

La caratterizzazione delle superfici dei catalizzatori è molto importante, in quanto potrebbero essere determinanti ai fini catalitici l'area superficiale del supporto, la densità e la dimensione dei pori. Prima dell'analisi vera e propria si effettua un pretrattamento per togliere eventuali impurezze depositate e l'acqua presente sul solido. Il pretrattamento consiste in un trattamento termico del campione dopo aver subito un degas. Successivamente il campione viene inserito in dewar contenente  $N_2$  liquido che mantiene la temperatura del campione costante a  $77^\circ\text{K}$  (temperatura di liquefazione del  $N_2$ ). Viene utilizzato  $N_2$  come gas per effettuare le analisi che consistono in un adsorbimento e ad un deadsorbimento con  $N_2$  sul campione a diverse pressioni parziali di  $N_2$ . Lo strumento utilizzato è Micromeritics ASAP2020 (Accelerated Surface Area and Porosimetry System).

### 2.6.3 Spettroscopia Raman

Questa tecnica permette di andare a identificare le sostanze presenti, la loro composizione chimica e la loro struttura. Le analisi Raman si basano sullo scattering della radiazione elettromagnetica, in questo caso al rivelatore vengono inviate le radiazioni che hanno subito scattering anelastica. Viene utilizzata una radiazione monocromatica che interagisce con il campione provocando lo scattering. Le componenti Stokes e anti-Stokes della radiazione diffratta vengono poi indirizzate

al rivelatore. Per far avvenire questo fenomeno ci deve essere un passaggio di energia tra la radiazione e la molecola colpita inducendo un cambiamento del momento di dipolo. Al rivelatore si misura di quanto si sposta la frequenza delle radiazioni diffratte rispetto a quella della sorgente (laser) e la loro intensità.

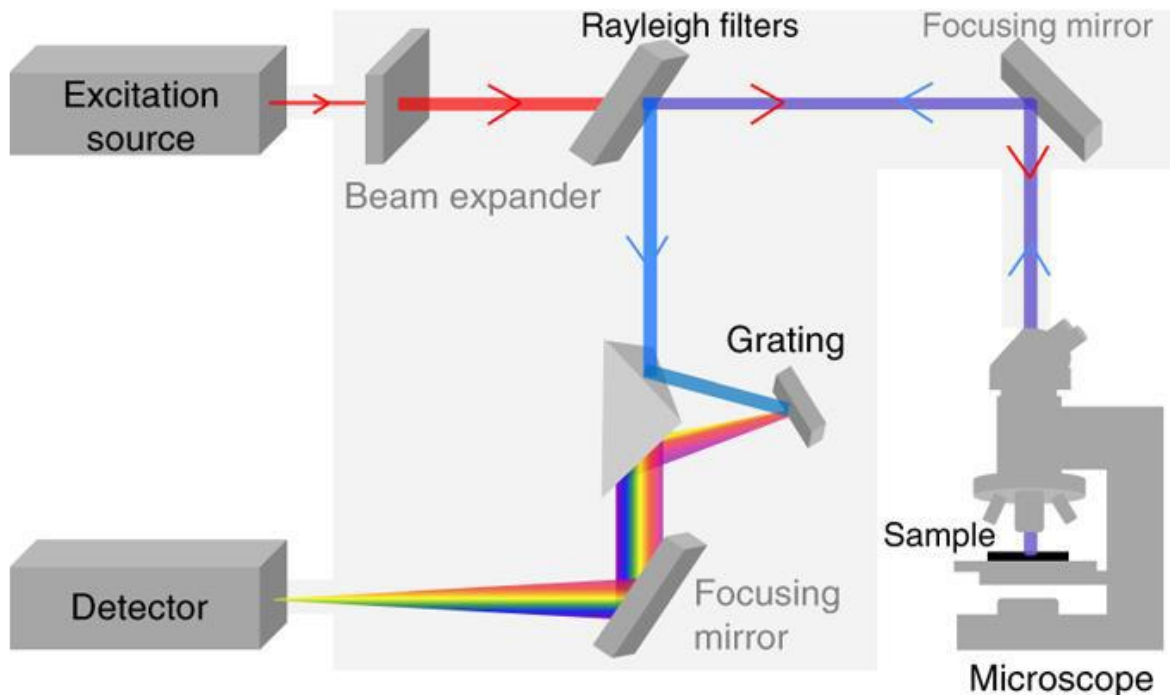


Figura 13 Esempio di spettrometro Raman.

Lo strumento utilizzato per effettuare le analisi dei catalizzatori è un microspettrometro Renishaw Raman Rm1000 interfacciato ad un microscopio Leica DMLM. Le sorgenti luminose sono un laser ad  $\text{Ar}^+$  ( $\lambda = 514.5 \text{ nm}$ ;  $P_{\text{out}} = 25 \text{ mW}$ ) e un diodo laser ( $\lambda = 780.0 \text{ nm}$ ;  $P_{\text{out}} = 30 \text{ mW}$ ).

Al fine di separare la radiazione Rayleigh, il sistema è equipaggiato con un filtro per la radiazione del laser ad  $\text{Ar}^+$  e di uno per la radiazione emessa dal diodo. Il filtro è un monocromatore. Il detector è un dispositivo ad accoppiamento di carica (CCD) a raffreddamento termoelettrico ( $203^\circ\text{K}$ ).

#### 2.6.4 TEM: microscopia elettronica a trasmissione

L'analisi TEM permette di caratterizzare la morfologia e la distribuzione dimensionale delle particelle di metallo attivo sul supporto. La microscopia elettronica a trasmissione presenta una risoluzione più elevata rispetto alla

microscopia ottica in quanto non è limitata dalla lunghezza d'onda della radiazione visibile. L'analisi TEM è una tecnica di microscopia in cui viene utilizzato un fascio di elettroni per andare a caratterizzare il campione. Il fascio di elettroni viene prodotto per emissione termoionica, successivamente viene accelerato dal potenziale elettrico e infine viene indirizzato sul campione. L'immagine si forma dagli elettroni trasmessi dal campione, tale immagine viene ingrandita facendo incidere il fascio di elettroni trasmesso con uno schermo fluorescente. Le analisi TEM sono state effettuate utilizzando un microscopio TEM/STEM FEI TECNAI F20 combinato con uno spettrometro EDS (Energy Dispersive X-Ray) a 200keV.

#### 2.6.5 TPO/TPR

Le proprietà redox del catalizzatore possono essere caratterizzate mediante analisi di riduzione con programmata di temperatura (TPR) e ossidazione con programmata di temperatura (TPO). Il campione viene inserito in un reattore, riceve un pretrattamento in N<sub>2</sub> per togliere eventuali impurezze depositate sulla superficie del catalizzatore, successivamente avviene la riduzione in programmata di temperatura con 5% v/v di H<sub>2</sub> in Ar, successivamente viene effettuato il trattamento di ossidazione con lo stesso procedimento usando 5% O<sub>2</sub> in Ar. Il grafico che si ottiene mostra una serie di picchi a determinate temperature, ognuno corrispondente di un particolare processi di riduzione o ossidazione. Inoltre è possibile analizzare i prodotti gassosi generati con l'utilizzo di un rivelatore come un spettrometro di massa.

#### 2.6.6 TGA

L'analisi termogravimetrica viene utilizzata per quantificare l'eventuale presenza di composti depositati sui catalizzatori, è stata utilizzata per determinare quanto coke si è depositato sui catalizzatori spenti. La TGA misura la massa del campione in funzione della variazione della temperatura in un ambiente controllato che può essere inerte quando si utilizza N<sub>2</sub> o in ambiente ossidante quando si utilizza l'aria. La tecnica prevede l'utilizzo di una termobilancia su cui viene posto il campione è



che contenuto in un piattello, all'interno del forno viene flussato il gas di trasporto.  
E' stata usata una rampa di temperatura di 10 °C/min (R10) in aria fino a 800°C.

## 3. RISULTATI E DISCUSSIONE

### 3.1 Studi precedenti

I lavori precedenti a questo studio si sono concentrati sul ruolo del supporto nella reazione di steam reforming del metano. È stata ottimizzata la sintesi in microemulsione del supporto andando a variare diversi parametri: pH della soluzione acquosa, concentrazione del TMAH (tetrametilammonio idrossido) nella soluzione acquosa, effetto dell'agente precipitante, effetto della quantità dei composti organici e  $R_w$ , rapporto molare tra acqua e surfattante. Come fase metallica si è scelto di utilizzare il Rh, in quanto è uno degli elementi più attivi per la catalisi per lo SR e presenta un'ottima stabilità. Si è poi ottimizzata la temperatura di calcinazione dei supporti, infine si sono testati supporti con diversi rapporti tra Ce e Zr e si è notato che il migliore è  $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ . Successivamente si è confrontato il supporto ottenuto mediante la sintesi in microemulsione con il medesimo supporto sintetizzato mediante coprecipitazione. Caratterizzando i due supporti sintetizzati si è notato che mediante coprecipitazione si è ottenuto  $Ce_{0.6}Zr_{0.4}O_2$ . Questo supporto non presenta delle proprietà redox omogenee come quello sintetizzato mediante microemulsione, inoltre ha mostrato una disattivazione maggiore nei test catalitici effettuati. Per questi motivi è stato scelto di continuare lo screening catalitico utilizzando il supporto ottenuto mediante microemulsione.<sup>39</sup>

### 3.2 Caratterizzazione dei catalizzatori utilizzati per i test catalitici

I catalizzatori utilizzati per i test catalitici sono stati caratterizzati mediante XRD, analisi dell'area superficiale e porosimetrica, analisi Raman, analisi TPR e TPO e analisi TEM.

#### 3.2.1 Caratterizzazione dei supporti

Le analisi XRD sono state condotte per identificare le fasi cristalline presenti nei due supporti sintetizzati mediante microemulsione. Nelle figure 14 e 15 sono stati raccolti i diffratogrammi dei due supporti. Nella figura 14 si può notare il

diffratogramma della zirconia ( $ZrO_2$ ) nella forma tetragonale, t. La zirconia può avere una cella cristallina diversa, la monoclina, che presenta un'area superficiale specifica inferiore rispetto a quella tetragonale. La figura 15 mostra invece i riflessi caratteristici della ceria-zirconia (CZO) tetragonale, t.

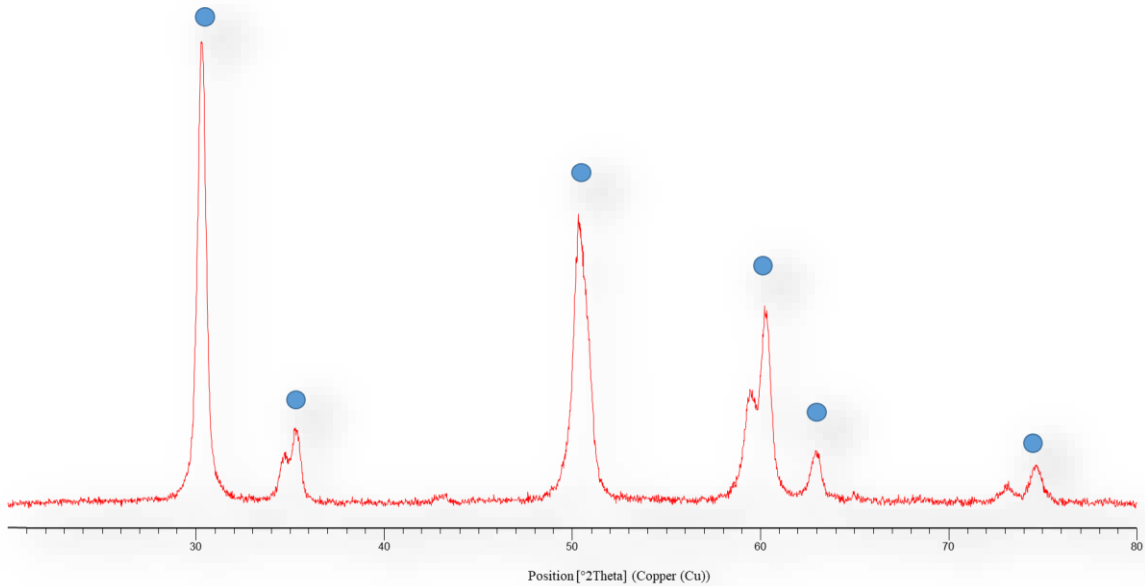


Figura 14 Diffratogramma del supporto  $ZrO_2$ .

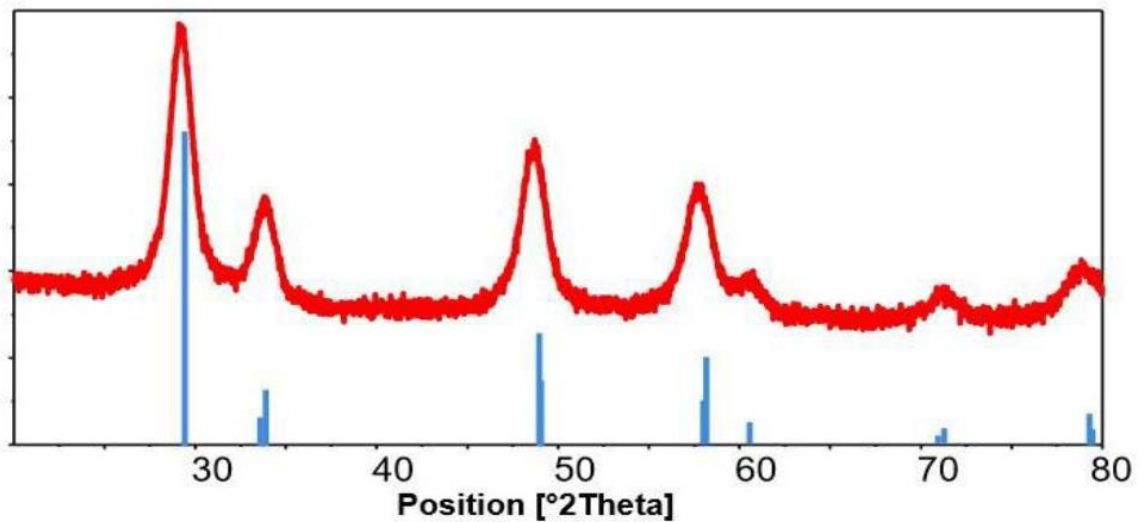


Figura 15 Diffratogramma del supporto  $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ .

I due supporti sono stati caratterizzati anche mediante l'analisi porosimetrica per quantificare l'area superficiale specifica e la dimensione dei pori. Nella figura 16 sono stati raccolti i diagrammi della quantità assorbita in funzione della pressione relativa. Dall'andamento dei due profili si evidenzia che entrambi i supporti presentano una superficie mesoporosa, ossia con pori con una dimensione compresa tra 2-50 nm. In più è presente per entrambi i profili una isteresi di tipo H2 associata alla presenza di mesopori interconnessi di diversa forma e dimensione.

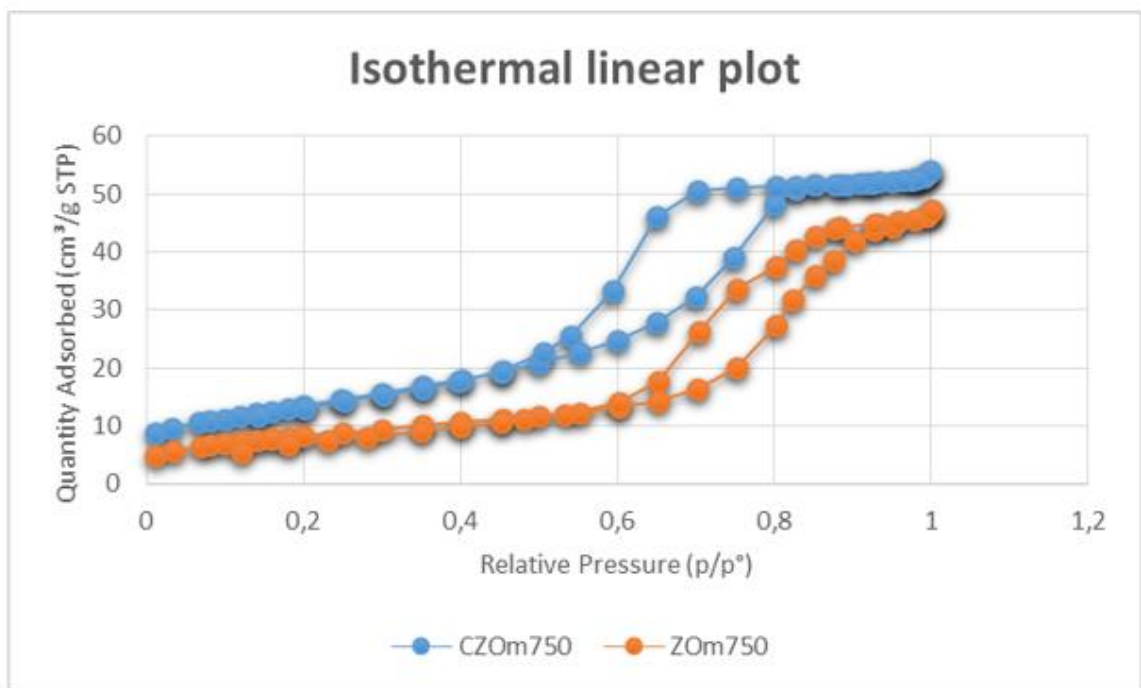


Figura 16 Diagramma lineare isoterma dei due supporti.

Nella tabella 3 sono stati raccolti i valori di area superficiale specifica calcolata mediante l'equazione BET, il volume medio dei pori e il diametro dei pori. Il catalizzatore che presenta l'area superficiale specifica maggiore è l'ossido misto di cerio e zirconio, invece il volume dei pori è simile dei due supporti sintetizzati mediante microemulsione.

Tabella 3 Tabella con i dati di area superficiale specifica, volume dei pori e diametro dei pori dei due supporti.

| campione   | BET A (m <sup>2</sup> /g) | Volume dei pori (cm <sup>3</sup> /g) | Diametro dei pori (nm) |
|--|---------------------------|--------------------------------------|------------------------|
| ZrO <sub>2</sub>                                   | 29                        | 0.071                                | 10.8                   |
| Ce <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> | 54                        | 0.088                                | 5.8                    |

I supporti sono stati caratterizzati mediante spettroscopia Raman per studiare ulteriormente la struttura cristallina in quanto la presenza di distorsioni del reticolo cristallino dovuta agli atomi di ossigeno non viene rilevata dall'analisi XRD qualora siano presenti atomi più pesanti. La figura 17 mostra lo spettro Raman della zirconia, mentre la figura 18 mostra lo spettro Raman della ceria-zirconia.

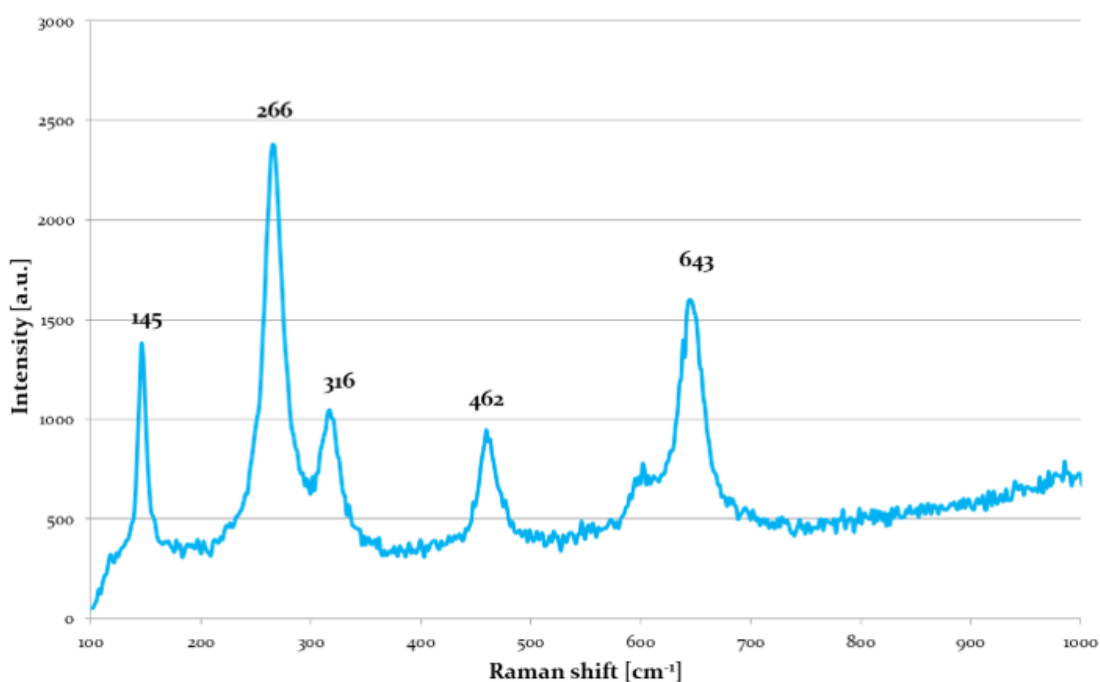
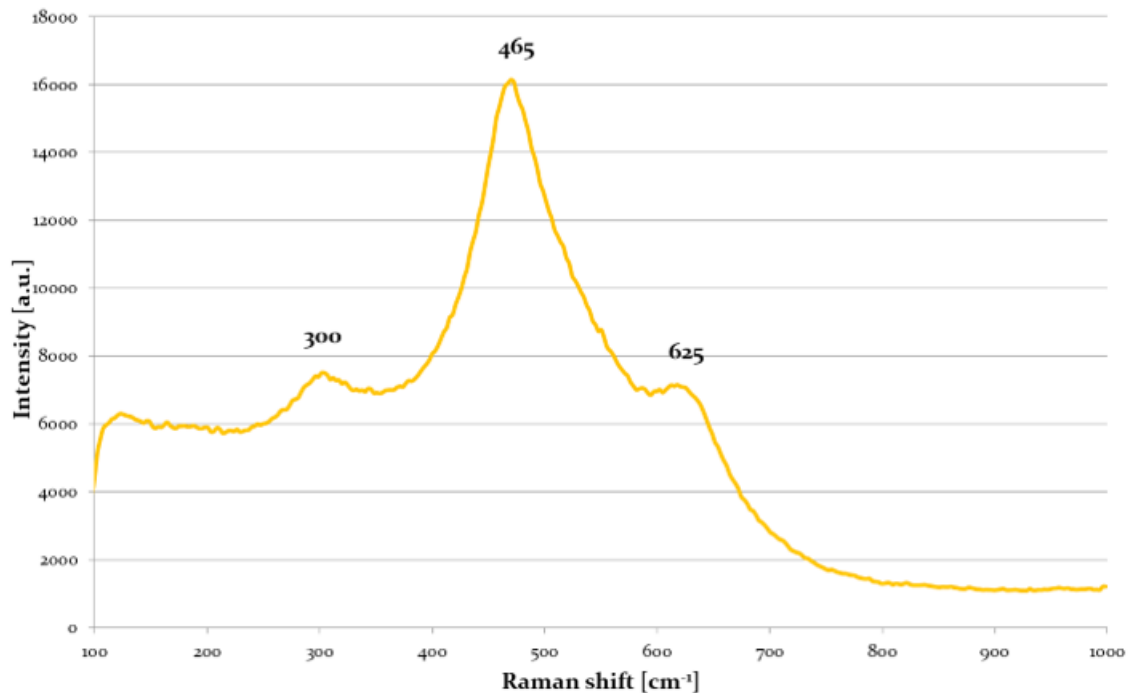


Figura 17 Spettro Raman della zirconia.

La zirconia oltre a formare la fase tetragonale può essere presente anche nella fase cubica. Nella figura 17 sono mostrate le bande registrate nello spettro raman: 145, 266, 316, 462 e 643 cm<sup>-1</sup>. Questo pattern corrisponde alla fase tetragonale. Non è presente la banda corrispondente alla fase cubica, 625 cm<sup>-1</sup>.<sup>40</sup> Questo è un altro

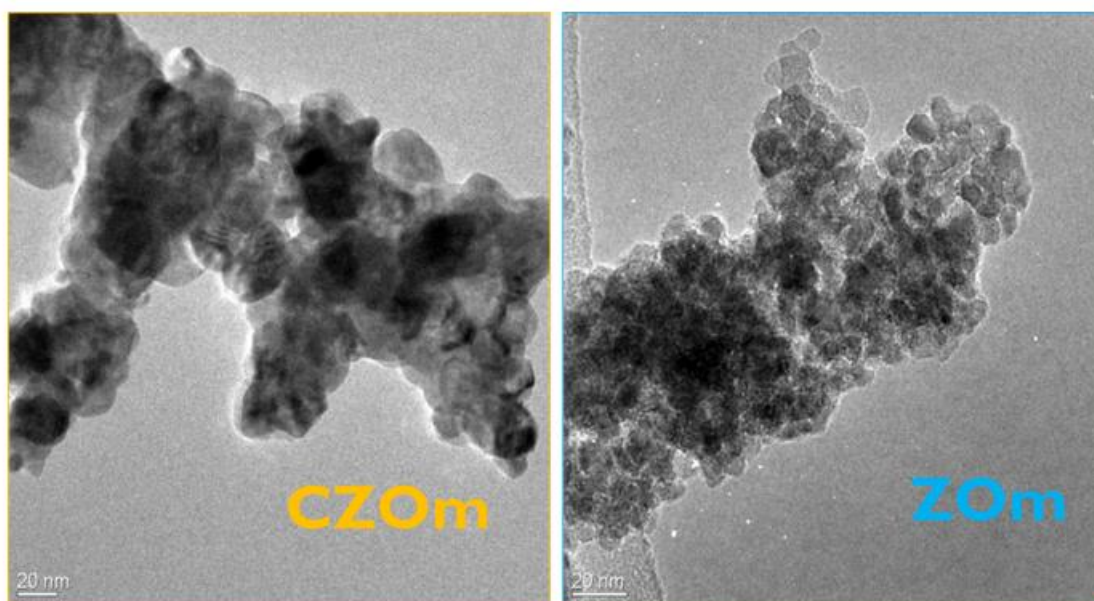
vantaggio della sintesi in microemulsione che è in grado di fornire un pH omogeneo all'interno delle micelle, dando una fase che non è semplice da ottenere con i metodi sintetici classici.



*Figura 18 Spettro Raman della ceria-zirconia.*

Il principale picco identificato nello spettro Raman della ceria-zirconia mostrato nella figura 18 è a  $465\text{cm}^{-1}$  e corrisponde alla fase cubica. Le due bande a  $300$  e  $625\text{cm}^{-1}$  potrebbero corrispondere alla fase tetragonale. La fase tetragonale non viene distinta dalla fase cubica dall'analisi XRD.<sup>41</sup>

I supporti sono stati caratterizzati anche con l'analisi TEM al fine di analizzare la morfologia, l'omogeneità degli ossidi sintetizzati. Come si può vedere nella figura 19 il campione di CZOm presenta cristalli omogenei e sferici con dimensioni ridotte tra i 10-40 nm. Anche il campione di ZOm presenta cristalli omogenei e sferici con dimensioni ancora più piccole tra 10-20 nm. La dimensione sferica e la grandezza dei cristalli viene ottenuta grazie alla sintesi in microemulsione ottimizzata precedentemente.



*Figura 19 Immagine TEM dei due supporti ceria-zirconia (CZOm) e zirconia (ZOm).*

Le proprietà redox dei due supporti sono state caratterizzate mediante analisi TPR e TPO. Si sono riportati in figura 20 solo i grafici della CZOm in quanto la zirconia non presenta picchi di riduzione e ossidazione. L'analisi prevede un ciclo di TPR (TPR1 nel grafico), TPO e infine un altro TPR (TPR2 nel grafico). Nella figura 20 si possono notare due picchi di riduzione uno a 665°C e uno a 780°C, il secondo picco fa riferimento al secondo TPR eseguito dopo il TPO. Dopo il ciclo TPROR, ossia riduzione ossidazione e di nuovo riduzione in programmata di temperatura, la temperatura registrata del picco di riduzione del TPR si sposta a temperatura più elevate. Questo fenomeno indica l'abbassamento della riducibilità della ceria dopo un ciclo di riduzione ed ossidazione. Questo fenomeno può essere causato dalla presenza di un parziale sintering del supporto provocato dalla differente temperatura di calcinazione, 750°C, e temperatura raggiunta durante la rampa di temperatura, 900°C, del TPR e del TPO.

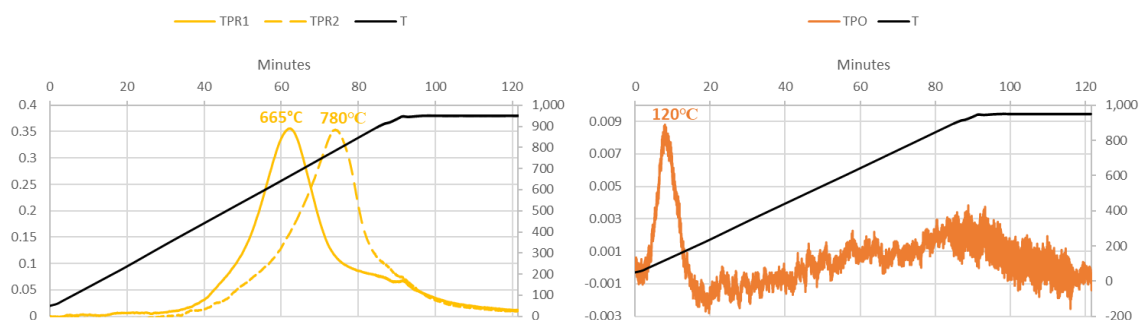


Figura 20 Grafico del TPR e TPO della CZOm.

### 3.2.2 Caratterizzazione del catalizzatore utilizzato per i test nel reattore a membrana

Prima di effettuare i test catalitici nel reattore a membrana il catalizzatore è stato caratterizzato mediante analisi XRD e TEM. Nella figura 21 si può notare il diffrattogramma del catalizzatore di Rh supportato da  $ZrO_2$  dopo il trattamento di riduzione per ottenere la fase metallica di  $Rh^0$ . Nel diffrattogramma compaiono i riflessi della  $ZrO_2$  monoclina (triangoli rossi), struttura cristallina termodinamicamente più favorita della fase tetragonale dalla temperatura ambiente ai  $1200^\circ C$ .<sup>42</sup> Questo può essere dovuto al trattamento termico ( $750^\circ C$  per una notte intera) subito dal catalizzatore per formare la fase metallica di rodio.

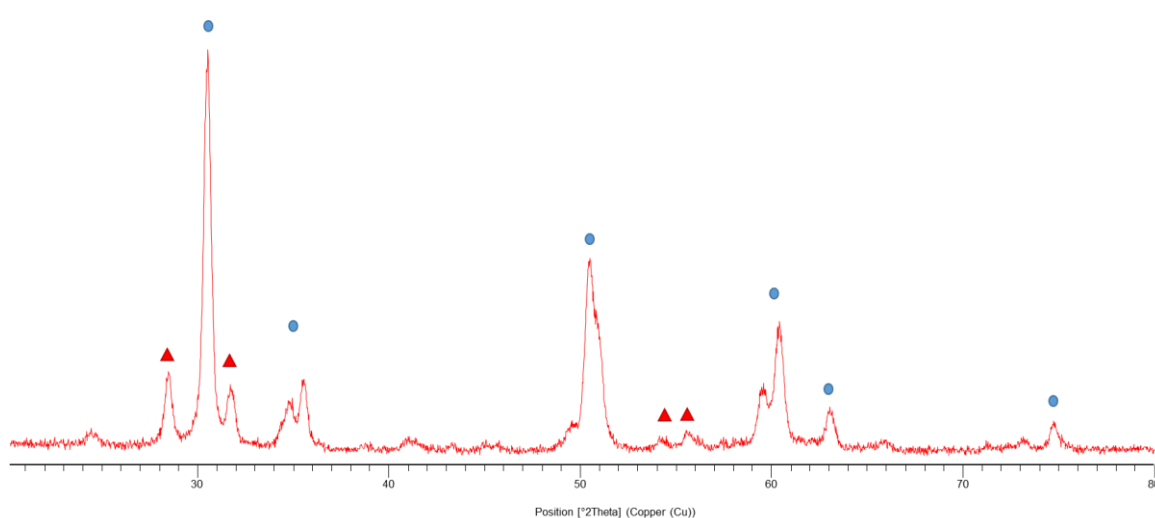
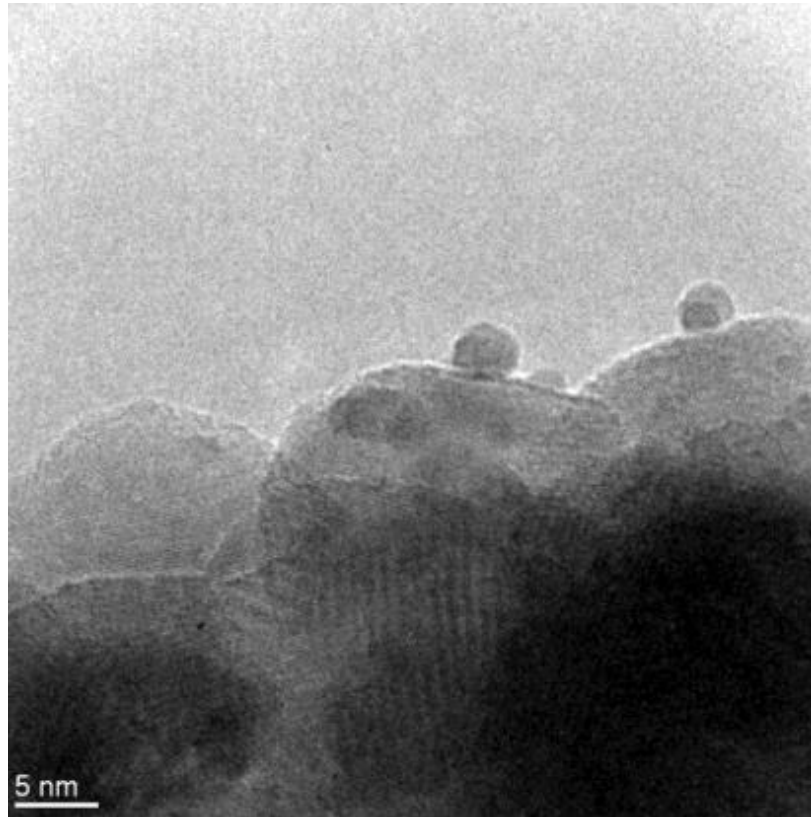


Figura 21 Diffrattogramma del catalizzatore ridotto di Rh supportato dalla  $ZO_2$  (cerchi azzurri zirconia tetragonale e triangoli rossi zirconia monoclina).



Il catalizzatore di Rh supportato da  $ZrO_2$  è stato caratterizzato anche mediante analisi al TEM per individuare la dimensione delle particelle di Rh.



*Figura 22 Immagine TEM del catalizzatore di Rh supportato da  $ZrO_2$ .*

Nella figura 22 è stata rappresentata un'immagine ottenuta mediante l'analisi al TEM del catalizzatore di Rh supportato da  $ZrO_2$ . Come viene mostrato dalla figura 23 le particelle di Rh presenti nel catalizzatore presentano una dimensione media molto piccola, 2 nm.

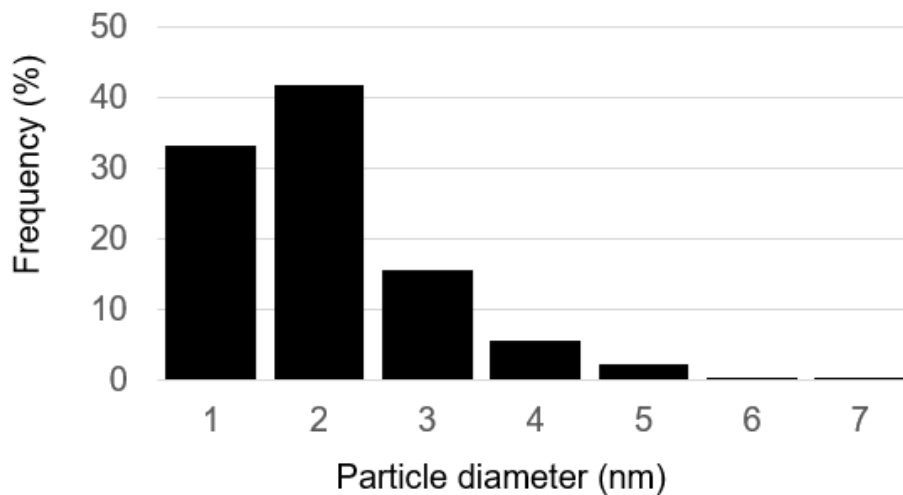


Figura 23 Dimensione delle particelle di Rh nel catalizzatore di Rh supportato da  $ZrO_2$ .

### 3.3 Screening ed ottimizzazione dei catalizzatori

Continuando lo screening iniziato negli studi precedenti si è scelto di testare 4 catalizzatori per identificare il catalizzatore con maggior attività e stabilità. Difatti, l'obiettivo di questo studio è l'ottenimento di un catalizzatore che porta ad un'elevata pressione parziale di  $H_2$  e che non presenti disattivazione, in quanto per un possibile utilizzo industriale del catalizzatore non sarà facile ed economico sostituirlo nel reattore a membrana. Una elevata pressione parziale di  $H_2$  è necessaria per avere un'ottimale separazione dell'idrogeno nel reattore a membrana dato che per aumentare la forza motrice della separazione bisogna aumentare la differenza tra  $P_{ret, H_2}$  e  $P_{perm, H_2}$  come viene mostrato nella equazione (5) nel capitolo 1.8 "Reattore a membrana per la produzione di  $H_2$  puro a bassa temperatura". Per aumentare la  $P_{ret, H_2}$  si può aumentare la pressione di esercizio nel reattore a membrana e aumentare la conversione di metano. Per ridurre la  $P_{perm, H_2}$  si può utilizzare un flusso di un gas inerte nel lato del permeato (sweep gas).

I catalizzatori sono stati preparati sintetizzando il supporto di zirconia ( $ZrO_2$ ) e ceria-zirconia ( $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ ) mediante microemulsione e successiva calcinazione per ottenere l'ossido. Il Rh è stato inserito mediante impregnazione sul supporto,

dopo successiva calcinazione del catalizzatore per ottenere l'ossido di rodio lo si è ridotto per ottenere la fase metallica Rh<sup>0</sup>.

I 4 catalizzatori testati sono i seguenti:

- Rh0.05%IWI CZOm750 R500
- Rh0.05%IWI CZOm750 R750
- Rh0.05%IWI ZOm750 R500
- Rh0.05%IWI ZOm750 R750

Si è scelto di confrontare questi 4 catalizzatori per andare a identificare la temperatura migliore di riduzione della fase metallica e valutare il catalizzatore che presenta una maggiore conversione del metano e una migliore stabilità. Per questi motivi si è confrontato il catalizzatore migliore di ceria-zirconia con uno di sola zirconia per andare a valutare l'effetto dell'ossido misto rispetto all'ossido singolo di zirconio.

I nomi dei catalizzatori indicano la sintesi utilizzata e i trattamenti termici e di riduzione utilizzati. La percentuale indicata nei nomi dei catalizzatori rappresenta la percentuale massiva di Rh presente nel catalizzatore, IWI è la tecnica di impregnazione, CZOm e ZOm sono le sigle utilizzate per identificare il supporto sintetizzato mediante microemulsione (m) rispettivamente Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub>, 750 è la temperatura di calcinazione in gradi celsius infine R500 o R750 indicano la temperatura di riduzione utilizzata. I test catalitici sono stati condotti nelle seguenti condizioni operative:

- T= 500°C.
- p= 1 atm
- S/C= 1.5
- GHSV= 30000 h<sup>-1</sup>

Le condizioni utilizzate sono state scelte in quanto per fare un confronto dei catalizzatori bisogna condurre la reazione in regime cinetico, in modo tale che sia solo l'attività catalitica del catalizzatore ad influire i risultati ottenuti e non i limiti termodinamici. La temperatura usata si avvicina alla condizione dei test nel reattore

a membrana (400°C e 450°C), si è scelto però di lavorare a 500°C per avere una attività catalitica maggiore per avere un confronto migliore tra i catalizzatori.

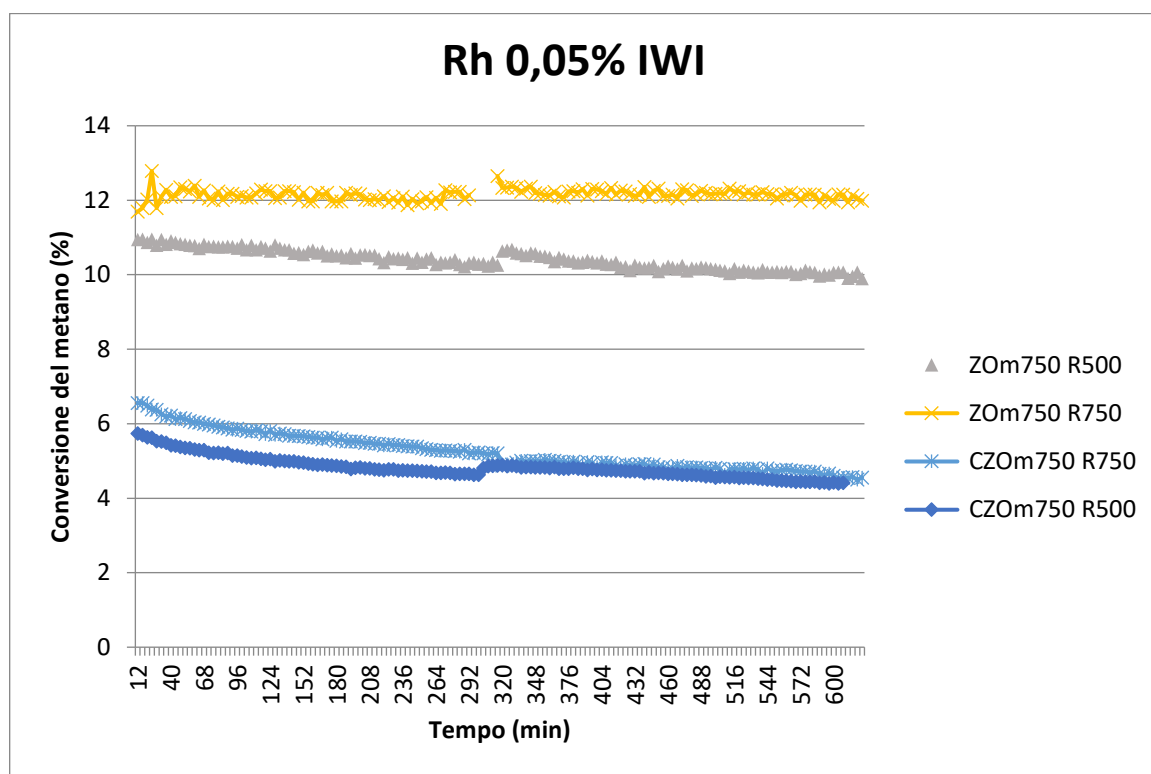


Figura 24 Andamento della conversione del metano in funzione del tempo.

La figura 24 mostra le conversioni di metano in funzione del tempo per i 4 catalizzatori. I due catalizzatori di Rh su ZOm mostrano una conversione media di metano maggiore (12,2% e 10,4%) rispetto a quella rilevata dai due catalizzatori supportati dalla ceria-zirconia (5,2% e 4,8%). Guardando gli andamenti della conversione di metano in funzione del tempo si nota come dopo 300 minuti di reazione è presente per tutti i catalizzatori uno “scalino” nell’andamento della conversione. I test catalitici vengono effettuati in due giorni di lavoro lasciando il catalizzatore durante la notte in ambiente inerte flussando N<sub>2</sub>. Lo “scalino” presente nelle quattro curve corrisponde al tempo di inizio analisi della seconda parte del test catalitico durante il secondo giorno d’analisi e non ad un aumento dell’attività catalitica. Il catalizzatore che presenta la conversione più elevata di CH<sub>4</sub> è composto dal Rh supportato dalla ZrO<sub>2</sub> (curve di colore grigio e giallo della figura 24). Confrontando invece le temperature di riduzione dei catalizzatori si nota come il

catalizzatore ZOm ridotto a 750°C presenta una più alta attività del rispettivo ridotto a 500°C, inoltre non presenta una significativa disattivazione.

I test contenuti nella figura 24 sono stati replicati per confermare l'andamento della conversione del metano. Inoltre sono stati eseguiti delle analisi per caratterizzare i catalizzatori per identificare le cause della disattivazione della CZO. La presenza di coke come fonte di disattivazione per il catalizzatore supportato dalla CZO è stata scartata dato che questo supporto ha la capacità di rimuovere il coke che si potrebbe formare dato che ha una ottima mobilità dell'ossigeno contenuto nella struttura cristallina,<sup>39</sup> inoltre calcolando la composizione all'equilibrio nelle condizioni di reazione mediante il software CEA NASA, figura 25, si è notato che la formazione di coke non è presente in queste condizioni. Per questo motivo si sono eseguite delle analisi di cicli di TPR e TPO per andare a identificare se sono presenti dei cambiamenti sulla riducibilità dei catalizzatori.

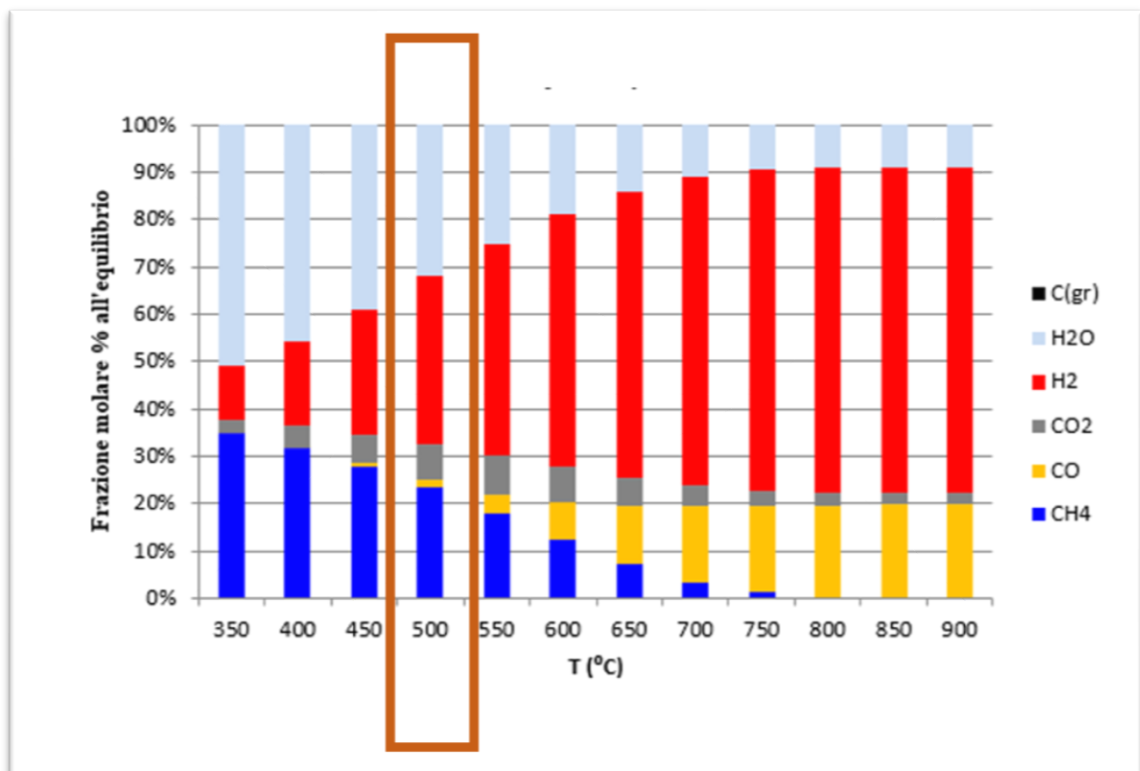


Figura 25 Composizione all'equilibrio calcolato mediante il software CEA NASA in funzione della temperatura a S/C=1.5 e P=1 atm.

Dalla figura 26 analizzando la curva del primo TPR (curva continua) si nota come il primo picco di riduzione del catalizzatore di CZOm a 150°C è a temperatura leggermente più bassa del corrispettivo del catalizzatore Rh-ZOm (159°C). Analizzando invece le curve tratteggiate, ossia del TPR effettuato dopo una ossidazione (TPO), si nota che la capacità di riduzione dei due catalizzatore si modifica. Infatti il catalizzatore Rh-ZOm presenta due picchi ravvicinati a 159°C e 203 °C mentre il Rh-CZOm presenta un unico picco a 255°C, temperatura più elevata. I picchi del catalizzatore supportato dalla zirconia sono associati solo alla riduzione del Rh, in quanto il supporto è completamente inerte nell'intervallo di temperatura di analisi. I due picchi indicano che il rodio è presente in due forme diverse che presentano diverse affinità alla riduzione. Per il catalizzatore supportato dalla ceria-zirconia invece insieme al Rh si riduce anche la Ce, infatti il picco a 150°C presenta una spalla più bassa. La grande intensità del picco è data dalla presenza della ceria che si riduce insieme al Rh, la presenza della spalla viene interpretata come la presenza del Rh che si riduce, una parte della ceria che si riduce a temperatura leggermente minore di 150°C oppure la presenza di entrambi i fenomeni.

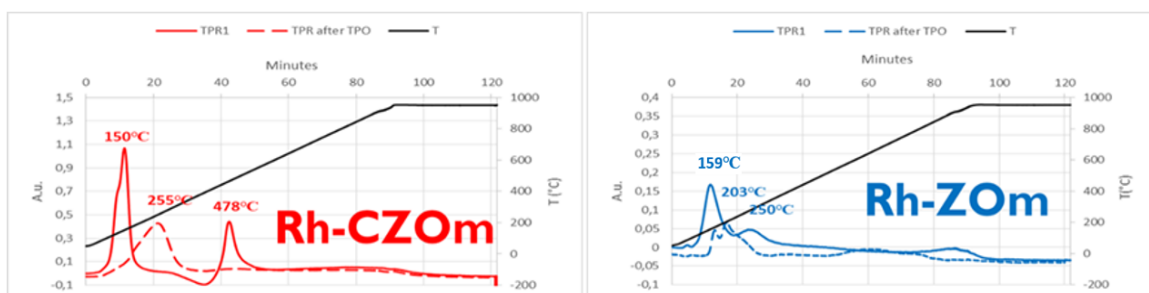


Figura 26 Analisi TPR di Rh1%ZOm750 e Rh1%CZOm750.

La disattivazione della CZOm può essere causata dalla forte interazione tra supporto e metallo (SMSI), per questo motivo sono stati eseguiti dei test TPROROROROR dei due catalizzatori non ridotti. Dalla figura 27 si nota come il catalizzatore supportato dalla CZO presenta un aumento della temperatura di riduzione in funzione dei cicli TPR-TPO. Questo fenomeno porta alla riduzione della riducibilità del catalizzatore dopo un ciclo di riduzione ed ossidazione in programmata di

temperatura. Questo è probabilmente dovuto ad una forte interazione tra supporto e metallo (SMSI), portando il supporto ad inglobare parte delle particelle di Rh, riducendone la riducibilità.

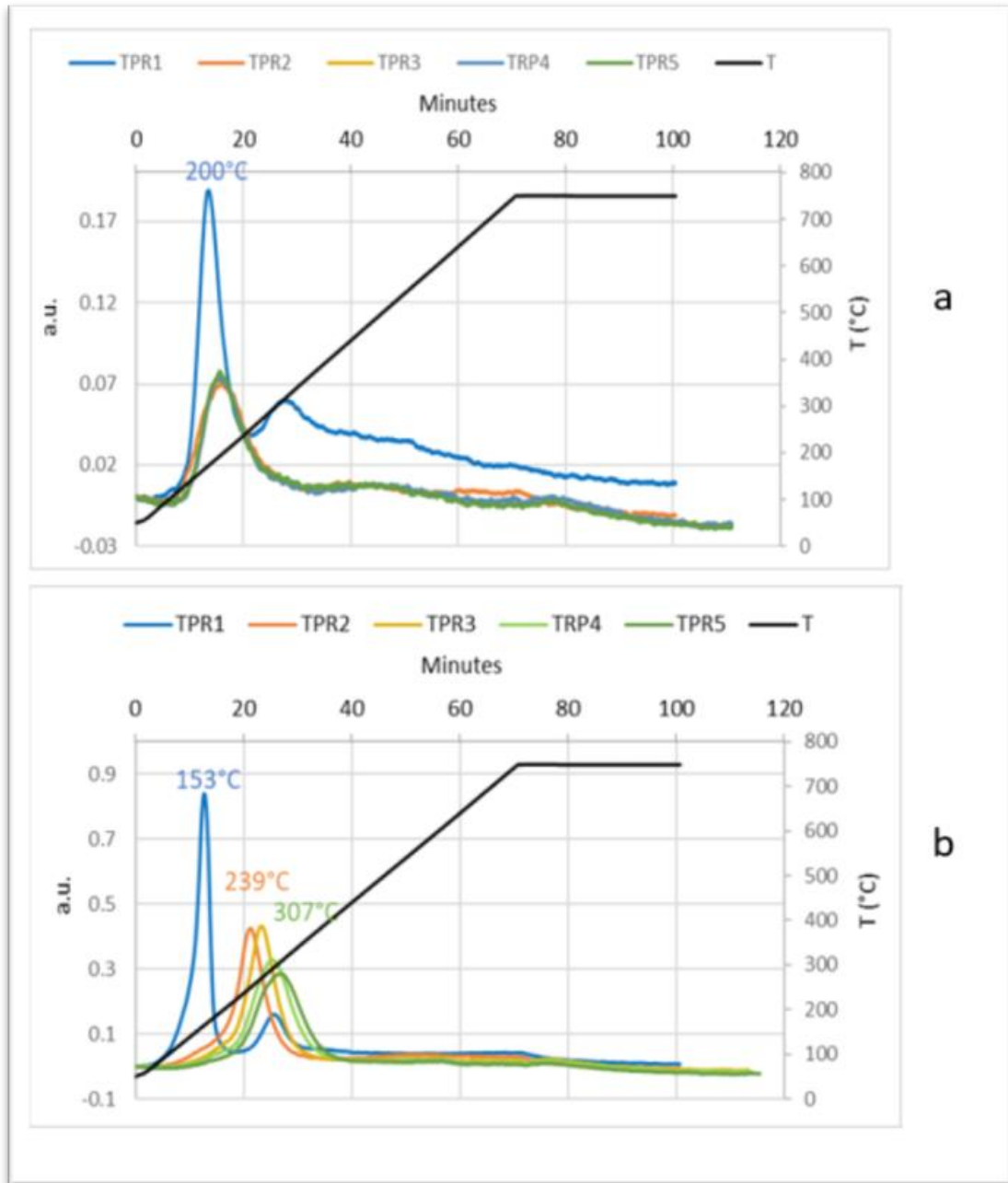


Figura 27 Analisi TPR di Rh1%ZOm750 (a) e Rh1%CZOm750 (b).

Per confermare la presenza del SMSI il catalizzatore scaricato dal ciclo di analisi TPR di Rh1%CZOm750 è stato analizzato al TEM. Dalla figura 28 si nota una particella di Rh “decorata” dal supporto di CZO. La decorazione è

provocata dalla forte interazione tra Rh e ceria-zirconia, durante i cicli redox il supporto tende a inglobare le particelle metalliche di Rh. Questo fenomeno provoca una riduzione dell'attività catalitica dato che il parziale incapsulamento della particella metallica di Rh provoca una riduzione dell'area superficiale di Rh che è la fase attiva della reazione.

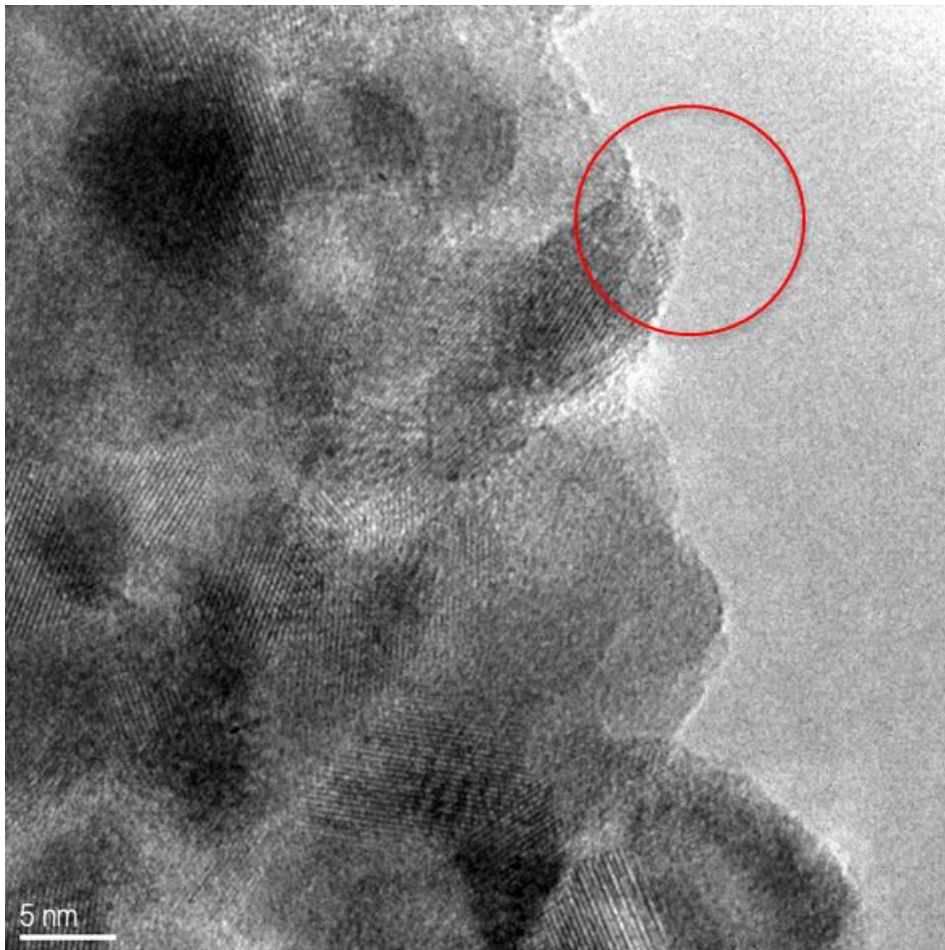


Figura 28 Analisi TEM effettuato sul catalizzatore di CZO dopo il trattamento TPROROROROR.

### 3.4 Analisi degli effetti fluidodinamici e termici

Il catalizzatore di Rh0.05% ridotto a 750°C impregnato sul supporto di zirconia è stato scelto per condurre i test catalitici nel reattore a membrana data la sua migliore conversione di metano e la bassissima disattivazione. La quantità di Rh impregnata non permette di raggiungere l'equilibrio alle temperature, 400°C e 450°C, che verranno utilizzate per i test nel reattore a membrana, per questo motivo bisognerà calcolare un valore ottimale della quantità di Rh da impregnare per massimizzare la



conversione di metano nel reattore a membrana con il minor quantitativo di rodio utilizzato per abbatterne i costi. Per fare ciò nei test catalitici nel reattore a letto fisso bisogna assicurarsi l'assenza di limiti legati al trasporto di materia e ai gradienti di temperatura. Sono stati condotti dei test in condizioni cinetiche per verificare la presenza di questi limiti fluidodinamici e termici, inoltre lavorando in condizioni cinetiche successivamente è stato possibile calcolare il TOF, turnover frequency. Il TOF indica le moli di metano convertite nell'unità di tempo per mole di Rh utilizzato, è un parametro cinetico che indica la velocità di reazione in condizioni cinetiche.

In particolare sono stati eseguiti i seguenti test:

- Riducendo la dimensione dei pellet del catalizzatore da 30-60 mesh a 60-80 mesh.
- Diluendo il catalizzatore da 0.05% a 0.025% di Rh impregnato tenendo costante il rapporto tra il flusso di metano e la quantità di Rh.
- Dimezzando il letto catalitico utilizzando 1 e 0.5 g di catalizzatore tenendo costante il GHSV.

Qualora le conversioni di metano di questi test siano simili tra loro, i parametri indagati non presentano effetti significativi sulla conversione di metano e la reazione non subisce un rallentamento dovuto agli effetti fluidodinamici e termici. Come primo test si è indagato se è presente un effetto limitante legato al trasporto di materia, per questo motivo si sono condotti due confronti differenti con  $S/C=1,5$  e con  $S/C=2,0$ . Ogni confronto è stato condotto nelle medesime condizioni di reazione cambiando solo la dimensione dei pellet, passando dall'intervallo di 30-60 mesh a 60-80 mesh. Le condizioni operative utilizzate sono le seguenti: temperatura di  $450^{\circ}\text{C}$ , pressione 1 atm, GHSV  $30000\text{ h}^{-1}$ , 1g di catalizzatore Rh0,05%IWIZOm750 R750. Nella figura 29 sono stati raccolti i risultati ottenuti di conversione di metano e la conversione di metano all'equilibrio nelle condizioni di reazione calcolata mediante il software CEA NASA, nel grafico "a" si sono raccolti i dati del confronto eseguito con  $S/C=1,5$  mentre nel grafico "b" i dati del confronto con  $S/C=2,0$ . Si può notare dalla figura 29 che non è presente un effetto limitante

sulla conversione di metano associato alla dimensione dei pellet in quanto le conversioni misurate sono molto simili.

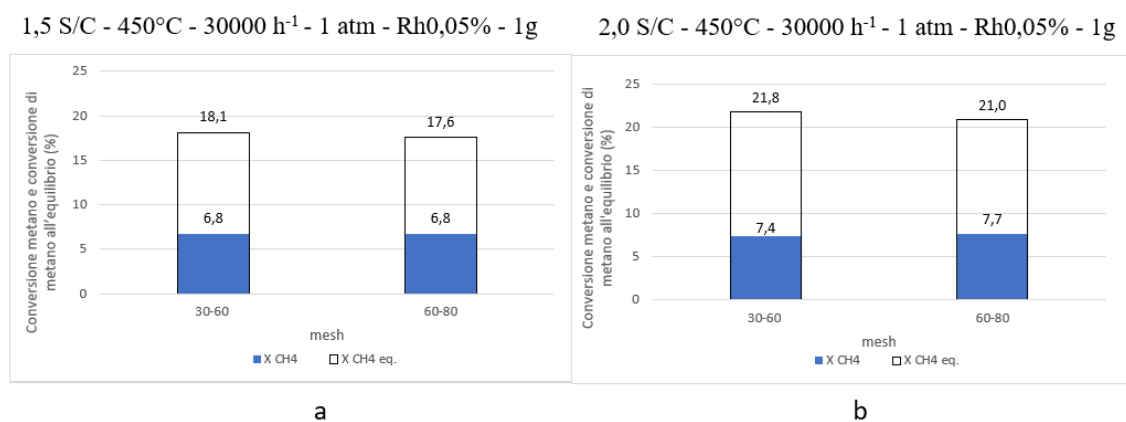


Figura 29 Andamento della conversione di metano e conversione di metano in condizioni cinetica con dimensione dei pellet di 30-60 mesh e 60-80 mesh.

Dopo aver scaricato il catalizzatore con la dimensione dei pellet di 60-80 mesh, una sua parte è stata diluita con zirconia per effettuare i successivi test catalitici. Come nel caso precedente sono stati eseguiti due confronti differenti a  $S/C=1,5$  e  $S/C=2,0$ . Le condizioni operative sono state mantenute costanti: temperatura di 450°C, pressione 1 atm, flusso di metano su quantità di Rh uguale al test precedente. L'unico parametro che cambia è il flusso di metano. Infatti per avere lo stesso tempo di contatto il flusso di metano è stato dimezzato per la prova catalitica condotta con il catalizzatore diluito. Questi test vanno a verificare la presenza di un effetto termico dovuto alla grande endotermicità della reazione di steam reforming. Infatti procedendo con l'aumento della conversione di metano la reazione chimica ha bisogno di energia andandola a sottrarre al sistema catalitico rischiando di provocare dei cold spot in cui l'attività catalitica del catalizzatore diminuisce in funzione dell'abbassamento della temperatura effettiva su una porzione della superficie del pellet di catalizzatore. In questo modo la conversione di metano risultante sarebbe più bassa nel caso in cui il flusso di metano è maggiore. Questo fenomeno è possibile individuarlo qualora la conversione di metano sia significativamente più bassa nel test catalitico in cui è presente il catalizzatore con una percentuale di Rh più elevata in quanto è più facile che avvengano dei cold spot

dato che il numero di molecole di metano convertite è maggiore. Nella figura 30 sono stati raccolti i risultati ottenuti di conversione di metano e la conversione di metano all'equilibrio nelle condizioni di reazione calcolata mediante il software CEA NASA, nel grafico "a" si sono raccolti i dati del confronto eseguito con  $S/C=1,5$  mentre nel grafico "b" i dati del confronto con  $S/C=2,0$ . Si può notare sempre dalla figura 30 che è presente una diminuzione della conversione di metano nei test catalitici effettuati con il catalizzatore più diluito sia a  $S/C=1,5$  che a  $S/C=2,0$  (rispettivamente 6,8% contro 5,9% e 7,7 contro 6,2%). Questo effetto non può essere causato dagli effetti termici legati alla endotermicità della reazione. Infatti l'effetto termico dovrebbe presentare una più bassa conversione per il catalizzatore con la percentuale di Rh più elevata. Si ipotizza che ci sia stato un errore durante la diluizione del catalizzatore dato che la quantità di partenza era molto piccola oppure che in queste condizioni la sensibilità del controllore dei flussi entranti non permette di avere una misura particolarmente precisa. Infatti si lavora in condizioni cinetiche, quindi lontano dall'equilibrio, e alla temperatura operativa di  $450^{\circ}\text{C}$ , il valore della conversione di metano sia numericamente basso.

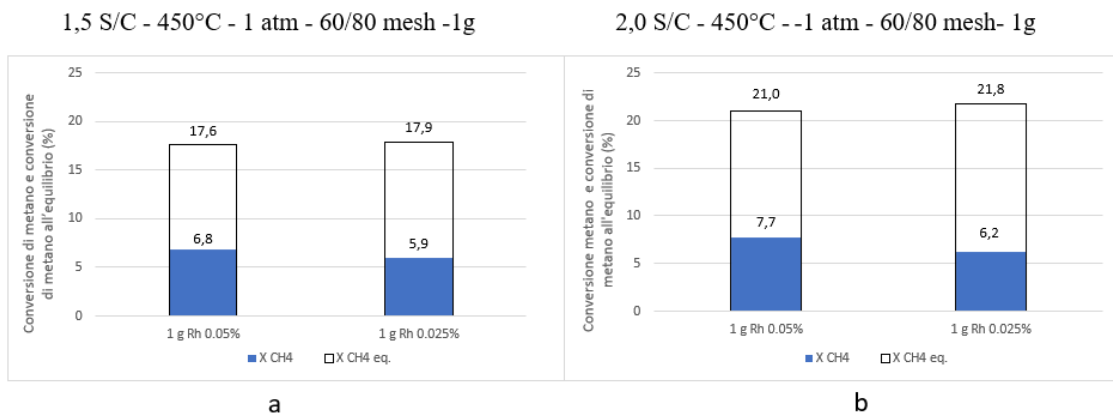


Figura 30 Andamento della conversione di metano e della conversione di metano all'equilibrio in funzione della carica di Rh sul catalizzatore.

Infine sono stati eseguiti gli ultimi due confronti in cui si è cambiata la lunghezza del letto catalitico per verificare se sono presenti effetti limitanti sul trasporto di materia connessi alla fluidodinamica presente nel letto catalitico. Nella figura 31 sono stati raccolti i risultati ottenuti di conversione di metano e la conversione di

metano all'equilibrio nelle condizioni di reazione calcolata mediante il software CEA NASA, nel grafico "a" si sono raccolti i dati del confronto eseguito con  $S/C=1,5$  mentre nel grafico "b" i dati del confronto con  $S/C=2,0$ . Dalla figura 31 si nota che è presente una piccola differenza di conversione di metano per il confronto a  $S/C=1,5$  (6,8% e 7,4%), fenomeno non verificato per il confronto con  $S/C=2$  (7,7% e 7,7%). Dai risultati ottenuti si può affermare che anche il trasporto interfase non influisce sulla conversione di metano. Inoltre questo confronto conferma l'assenza di limiti legati all'effetto termico. Infatti nel test condotto con metà carica del catalizzatore si è alimentato metà del flusso di metano per mantenere lo stesso tempo di contatto del primo test.

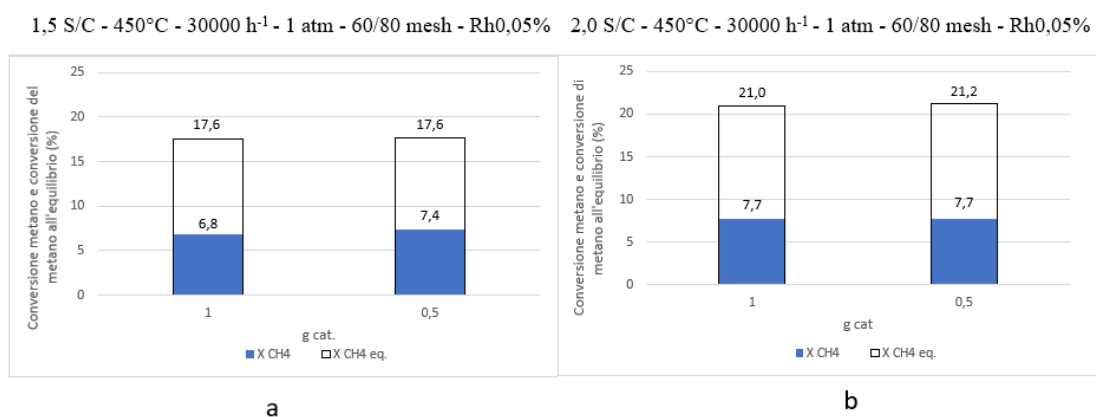


Figura 31 Andamento della conversione di metano e della conversione di metano all'equilibrio in funzione della quantità di catalizzatore.

In generale si può affermare che i parametri fluidodinamici e termici non hanno influito significativamente sulla conversione di metano, per questo motivo si è scelto di calcolare il TOF per queste due condizioni utilizzando i dati di conversione di metano e flussi di queste prove cinetiche.

Tabella 4 Valori del TOF per le due condizioni testate a  $S/C=1,5$  e  $S/C=2,0$

| CONDIZIONI                      | TOF (mol CH <sub>4</sub> /(mol Rh*s)) |
|---------------------------------|---------------------------------------|
| $S/C=1,5 - 450^{\circ}\text{C}$ | 0.99                                  |
| $S/C=2,0 - 450^{\circ}\text{C}$ | 1.11                                  |

## 3.5 Test catalitici nel reattore a membrana e caratterizzazione del catalizzatore spent

### 3.5.1 Scelta delle condizioni operative

Dopo aver trovato il catalizzatore migliore da mettere in membrana, si sono scelte le condizioni operative per i test catalitici nel reattore a membrana. La quantità di rodio da inserire nel catalizzatore è stata calcolata utilizzando i dati del TOF calcolati precedentemente. Sono stati preparati 6,8 g di Rh0.75%IWIZOm750 R750 30-60 mesh da inserire nel reattore a membrana. I parametri operativi utilizzati sono i seguenti:

- Temperatura: 400°C e 450°C
- Pressione operativa: 3 bar, 5 bar e 10 bar
- S/C = 2
- Sweep gas (137,5; 275; 550; 750 e 1000 mL/min)
- GHSV (2450 h<sup>-1</sup>)

All'aumentare della temperatura il tempo di vita della membrana si riduce, per questo motivo si è scelto di eseguire diversi test a 400°C e alcuni a 450°C. Aumentando la temperatura teoricamente l'efficienza del reattore a membrana dovrebbe aumentare in quanto la permeabilità può essere associata all'energia di attivazione del processo di separazione mediante un'equazione di tipo Arrhenius.<sup>37</sup>

$$Pe_{H_2} = Pe^0_{H_2} \exp(-E_a/RT)$$

Pe= permeabilità

Pe<sup>0</sup>= fattore presproporzionale

Ea= energia di attivazione

R= costante dei gas ideali

T= temperatura assoluta

Come viene mostrato nella figura 32 aumentando la pressione nel reattore a membrana la separazione della membrana migliora in quanto la pressione parziale d'idrogeno nel retentato aumenta. In questo modo aumenta la forza motrice della

separazione. La forza motrice della separazione è la differenza tra le pressioni parziali di idrogeno nel retentato e nel permeato elevate entrambe per un valore  $n$ .

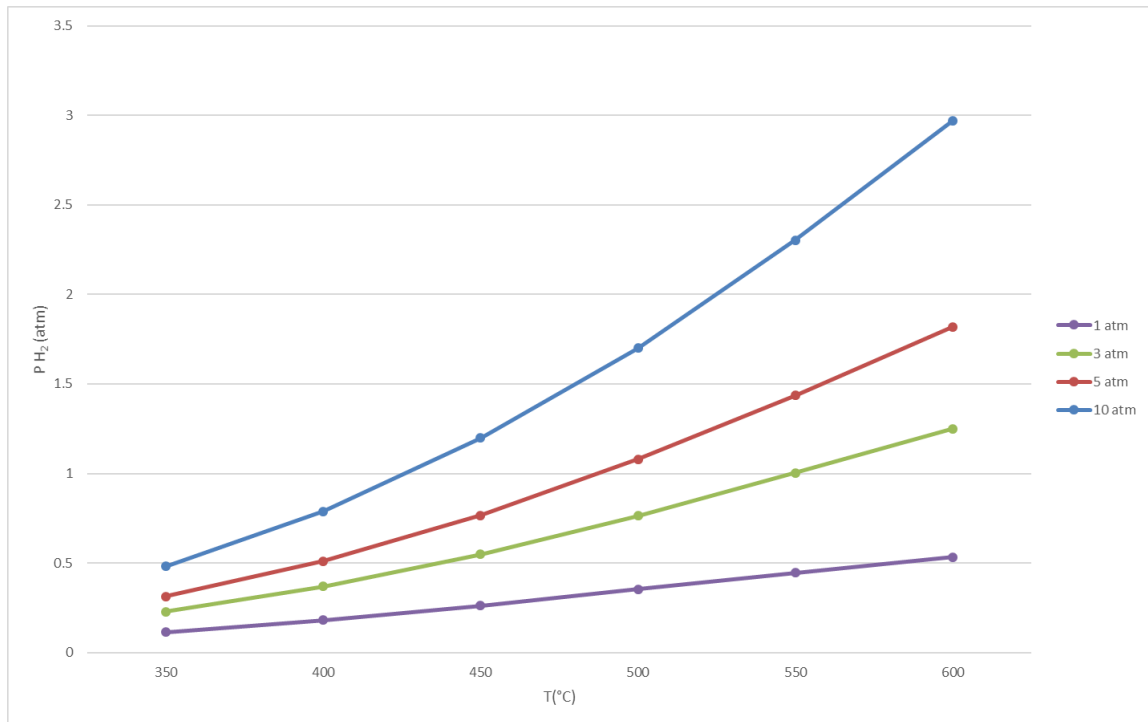


Figura 32 Andamento della pressione parziale d'idrogeno all'equilibrio in funzione della pressione operativa e della temperatura.

Si è scelto di lavorare principalmente a 5 bar, andando a testare alcune condizioni anche a 3 e 10 bar per riuscire a determinare l'andamento della conversione di metano variando la pressione. Il rapporto S/C (steam to carbon) è stato scelto cercando di massimizzare la pressione parziale d'idrogeno all'equilibrio, in questo modo si andrebbe a migliorare la separazione della membrana in quanto si andrebbe ad agire sulla forza motrice della separazione stessa. Per questo motivo si è calcolata la pressione parziale dell'idrogeno all'equilibrio in diverse condizioni mediante il software CEA NASA.

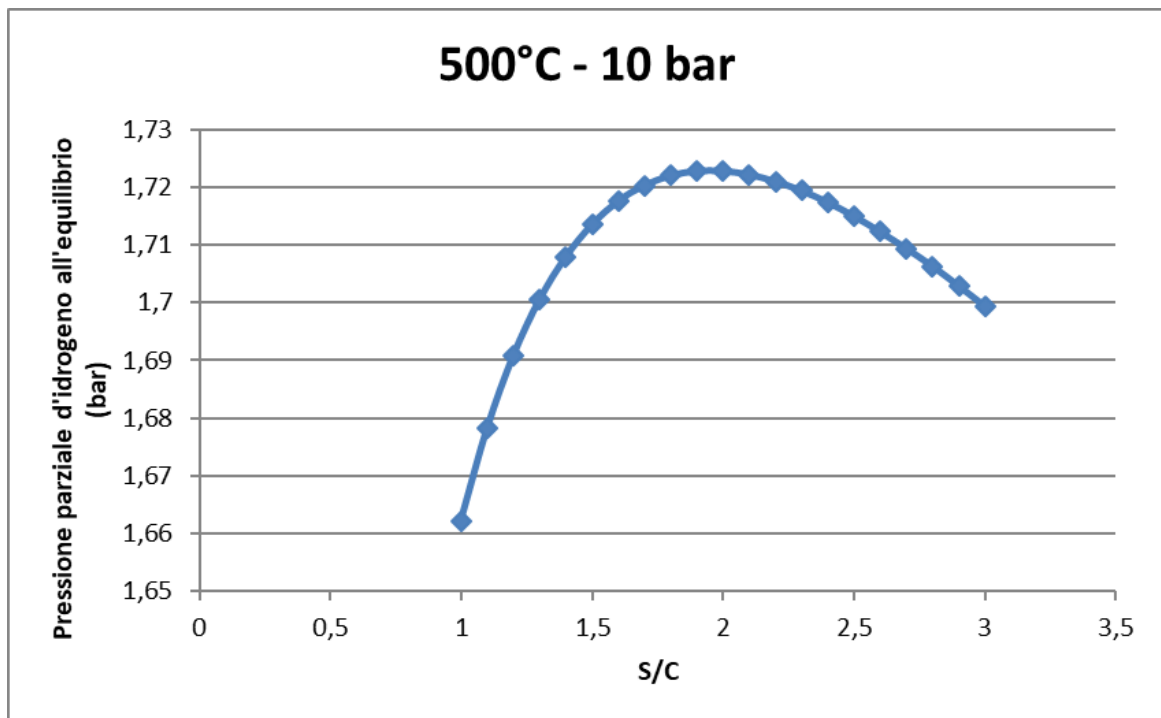


Figura 33 Andamento della pressione parziale d'idrogeno all'equilibrio in funzione del rapporto S/C calcolato mediante CEA NASA.

Dalla figura 33 si nota come è presente un massimo nell'andamento della pressione d'idrogeno vicino al valore  $S/C=2$ : Questo è causato da due effetti provocati dall'aumento del vapore utilizzato: aumento della conversione di equilibrio e diluizione dovuta ad un maggior contenuto di vapore. Per valori di  $S/C$  minori di 2 l'effetto predominante è l'aumento della conversione di equilibrio, invece per valori di  $S/C$  maggiori di 2 l'effetto predominante è la diluizione dell'idrogeno. Per questo motivo si è scelto di lavorare in questa condizione. Si è scelto inoltre di lavorare con uno sweep gas, ossia un flusso di gas inerte che attraversa solo il lato permeato, in questo modo si abbassa la pressione parziale d'idrogeno nel permeato aumentando la forza motrice della separazione.

### 3.5.2 Montaggio e setup membrana e prove di tenuta

Il catalizzatore è stato caricato all'interno della membrana bloccandolo con del materiale inerte ai lati, lana di vetro. La membrana è stata inserita all'interno del portamembrana e mediante due flange è stata chiusa. La tenuta del sistema è garantita dalle flange che premono su due guarnizioni di grafite deformabili. Sono stati eseguiti diversi test di tenuta a diverse pressioni 1, 2, 4, 6, 9, e 10 atm del

sistema in condizioni statiche. Successivamente si sono eseguiti dei test di tenuta in condizioni dinamiche con un flusso di azoto per verificare anche la condizione con la presenza di un flusso. Si è raggiunto un ottimo grado di tenuta del sistema: lavorando a 10 atm il 98,45% del flusso entrante usciva dal lato del retentato e solo 1.55% si perdeva nel lato del permeato.

### 3.5.3 Prove di permeabilità della membrana

Dopo aver caricato e montato il reattore a membrana si è scelto di condurre dei test di permeabilità all'idrogeno per valutare l'efficienza della separazione e per determinare il valore di  $n$  nell'equazione 5 e dei test di permeabilità all'azoto invece per vedere la selettività della membrana.

Per condurre i test di permeabilità all'idrogeno si è scelto di lavorare con le seguenti condizioni operative:

- $T = 400^{\circ}\text{C}, 425^{\circ}\text{C}, 450^{\circ}\text{C}.$
- $\text{flusso}_{\text{H}_2 \text{ in entrata}} = 2227 \text{ mL/min}.$
- $P_{\text{retentato}} = 1.5, 1.75, 2.0, 2.25, 2.50, 2.75, 3.00 \text{ bar}.$
- $P_{\text{permeato}} = 1 \text{ bar}.$

I test sono stati condotti variando la pressione del retentato. In questo modo si è andati a cambiare la pressione dell'idrogeno all'interno della membrana, mentre la pressione del permeato è stata mantenuta costante per tutti i test catalitici a 1 bar. I flussi in uscita del permeato e retentato sono stati misurati mediante un flussimetro a bolle. Nella figura 34 sono stati raccolti i flussi dell'idrogeno ( $J$ ) passante attraverso la membrana in funzione della forza motrice della separazione. Le diverse rette raccolte nella figura 34 sono state calcolate usando i dati di  $J$ , forza motrice e diversi valori di  $n$ . La forza motrice della separazione è la differenza tra le pressioni parziali di idrogeno nel retentato e nel permeato elevate entrambe per un valore  $n$ .



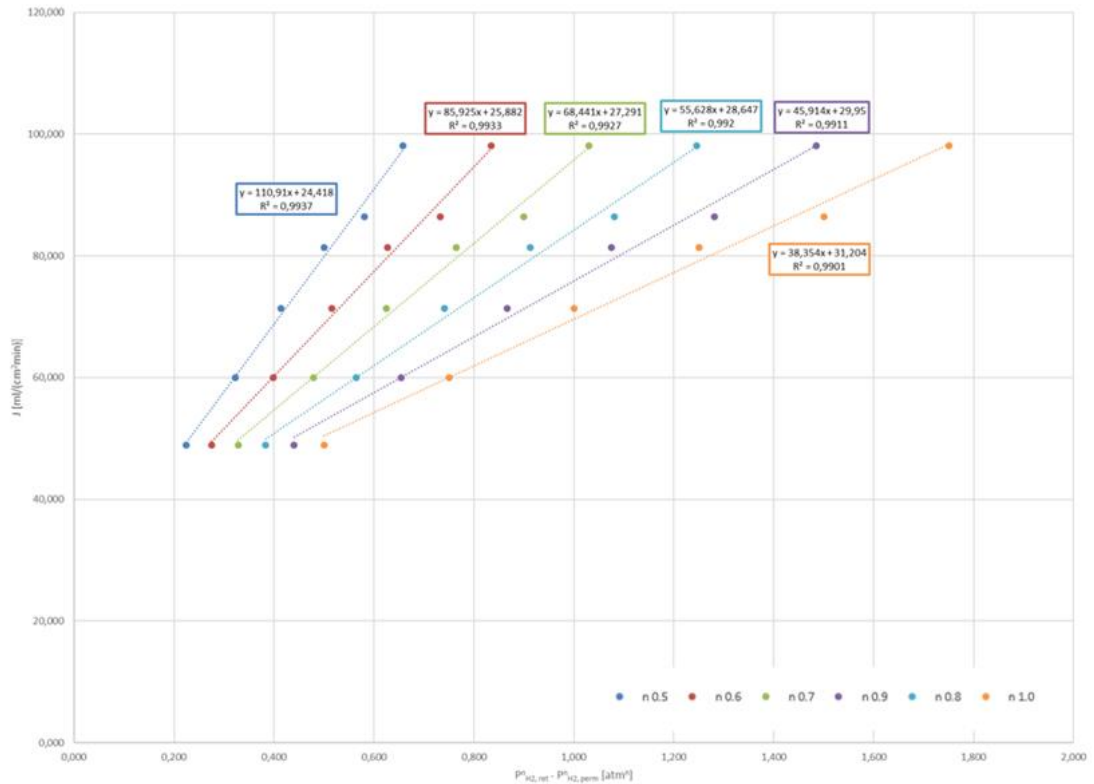


Figura 34 Andamenti del flusso di idrogeno  $J$  in funzione della forza motrice della separazione paramtrate in funzione di  $n$ .

Nella figura 34 sono stati raccolti i dati di flusso di idrogeno passante per la membrana J e la forza motrice della separazione. Si nota che l'equazione della retta che presenta  $R^2$  maggiore sia per l'equazione parametrata con  $n=0.5$ . In questo modo si è determinato il valore di  $n$ , essenziale per caratterizzare la membrana. Successivamente è stata calcolata la permeanza ( $Pe/\delta$ ) alle tre temperature  $400^\circ\text{C}$ ,  $425^\circ\text{C}$  e  $450^\circ\text{C}$ .

Tabella 5 Permeanza in funzione della temperatura.

| $Pe/\delta$ [mL $\text{H}_2/(\text{cm}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{atm}^{0.5})$ ] | T [ $^\circ\text{C}$ ] |
|--|------------------------|
| 110,9  | 400                    |
| 114,1  | 425                    |
| 120,1  | 450                    |

### 3.5.4 Test catalitici condotti nel reattore a membrana

Dopo aver effettuato i test di permeabilità della membrana si sono condotti i test catalitici. Si è scelto di lavorare a due temperature, 400°C e 450°C. I test a 450°C verranno eseguiti per ultimi per evitare la formazione di difetti come i pori nella membrana. L'obiettivo di questo studio è di quantificare le conversioni di metano alle diverse condizioni operative: temperatura, pressione e flusso dello sweep gas.

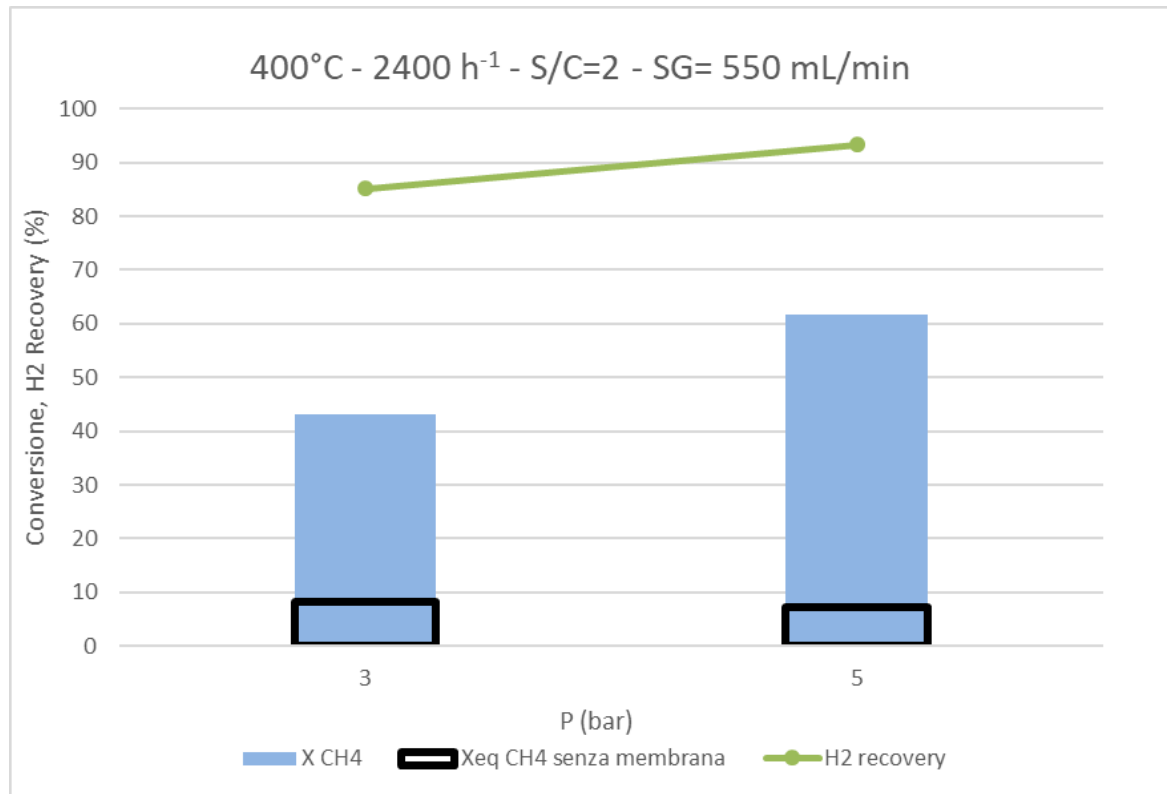


Figura 35 Andamento della conversione del metano e dell'idrogeno recovery in funzione della pressione d'esercizio nel reattore a membrana.

Nella figura 35 sono raccolti i risultati ottenuti in termini di conversione del metano e H<sub>2</sub> recovery e la conversione di equilibrio del metano calcolata senza il contributo della separazione della membrana mediante il software CEA NASA. Si nota come nel reattore a membrana nelle due condizioni testate (3 bar e 5 bar) la conversione del CH<sub>4</sub> supera quella raggiungibile in un reattore normale tubolare (rispettivamente 43,2% contro 8,2% e 61,7% contro 7,1%). Inoltre si nota come ad aumentare la pressione interna alla membrana, ossia dove avviene la reazione, sia la conversione di CH<sub>4</sub> che H<sub>2</sub> recovery aumentano rispetto al primo caso. H<sub>2</sub> recovery è il rapporto

tra il flusso di idrogeno uscente dal permeato e il flusso di idrogeno totale prodotto dalla reazione, rappresenta la percentuale di idrogeno che si riesce a separare utilizzando il reattore a membrana. Un valore maggiore di 90% è un risultato molto interessante, infatti indica che più del 90% dell'idrogeno prodotto viene separato formando una corrente di H<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> (sweep gas) nel permeato. In un impianto industriale si potrebbe sostituire l'azoto con vapore d'acqua, in questo modo mediante un condensatore si potrà ottenere una corrente pura di H<sub>2</sub> gassoso che potrà essere utilizzata in un secondo momento nelle celle a combustibile. L'effetto dell'aumento della pressione provoca un aumento della conversione di metano e hydrogen recovery. L'aumento della pressione provoca un aumento della pressione parziale d'idrogeno rendendo la separazione dell'idrogeno mediante la membrana più rapida. In questo modo vengono sottratte più moli d'idrogeno dall'ambiente di reazione, per il principio di Le Châtelier per ritornare nelle condizioni di equilibrio una parte di metano si converte nei prodotti.

Dopo aver valutato l'effetto della pressione si è andati ad indagare l'effetto della variazione del flusso dello sweep gas. Nella figura 36 sono stati raccolti i risultati ottenuti della conversione del metano e H<sub>2</sub> recovery e la conversione di equilibrio del metano calcolata senza il contributo della separazione della membrana mediante il software CEA NASA. Si nota come raddoppiando il flusso dello sweep gas da 550 mL/min a 1100 mL/min aumenta sia la conversione del CH<sub>4</sub> che H<sub>2</sub> recovery (rispettivamente da 61,7% a 72,9% per la conversione di metano e da 93,5% a 95,6% per H<sub>2</sub> recovery). Una conversione di metano maggiore del 70% ottenuta a 400°C è un risultato positivo tenendo presente che per ottenere la medesima conversione lavorando in un classico reattore tubolare bisogna superare i 600°C. Aumentando il flusso di sweep gas la pressione parziale di idrogeno nel permeato diminuisce provocando un aumento della velocità di separazione. Come per l'aumento della pressione d'esercizio della membrana appena discusso vengono sottratti più moli dall'ambiente di reazione e per il principio di Le Châtelier per riformare l'equilibrio di reazione una parte di metano si converte nei prodotti.

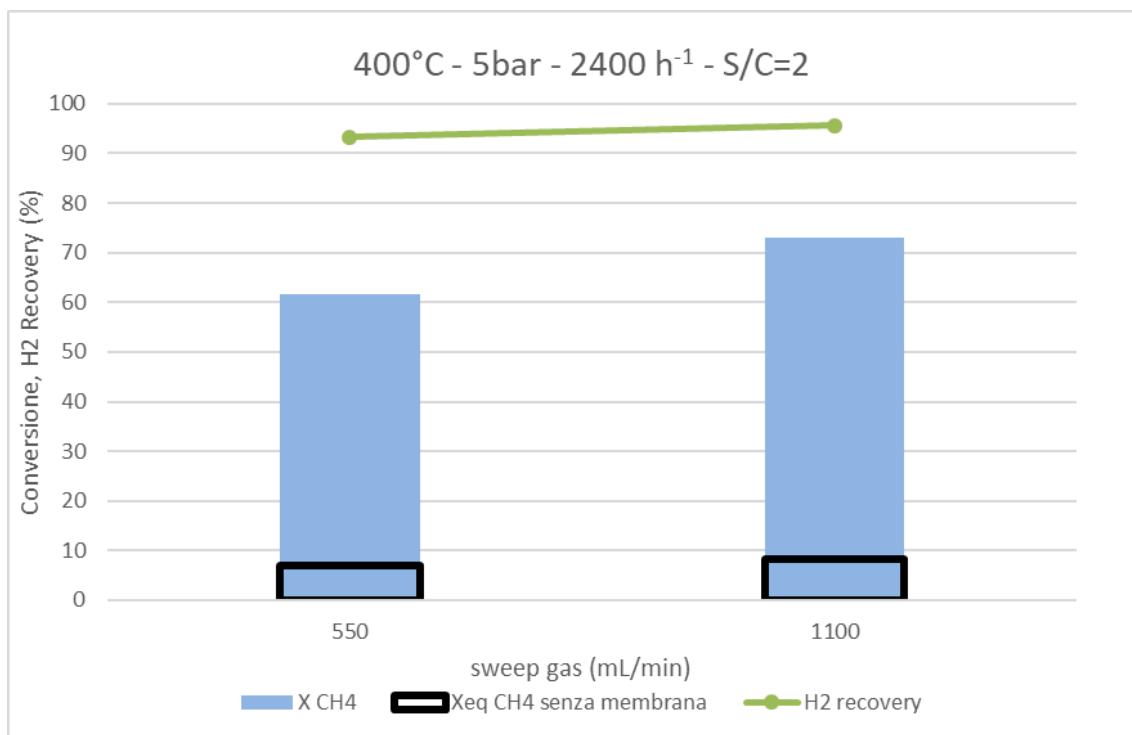


Figura 36 Andamento della conversione del metano e dell'idrogeno recovery in funzione del flusso dello sweep gas nel reattore a membrana.

Successivamente si sono spinte le condizioni andando a testare la membrana ad una pressione d'esercizio di 10 bar. Nella figura 37 sono stati raccolti i risultati ottenuti della conversione del metano e H<sub>2</sub> recovery e la conversione di equilibrio del metano calcolata senza il contributo della separazione della membrana mediante il software CEA NASA. Si sono confrontati i risultati ottenuti dal test a 10 bar con quelli ottenuti precedentemente con una pressione di esercizio di 5 bar (le altre condizioni di reazioni sono state mantenute costante per avere dei dati confrontabili tra loro).

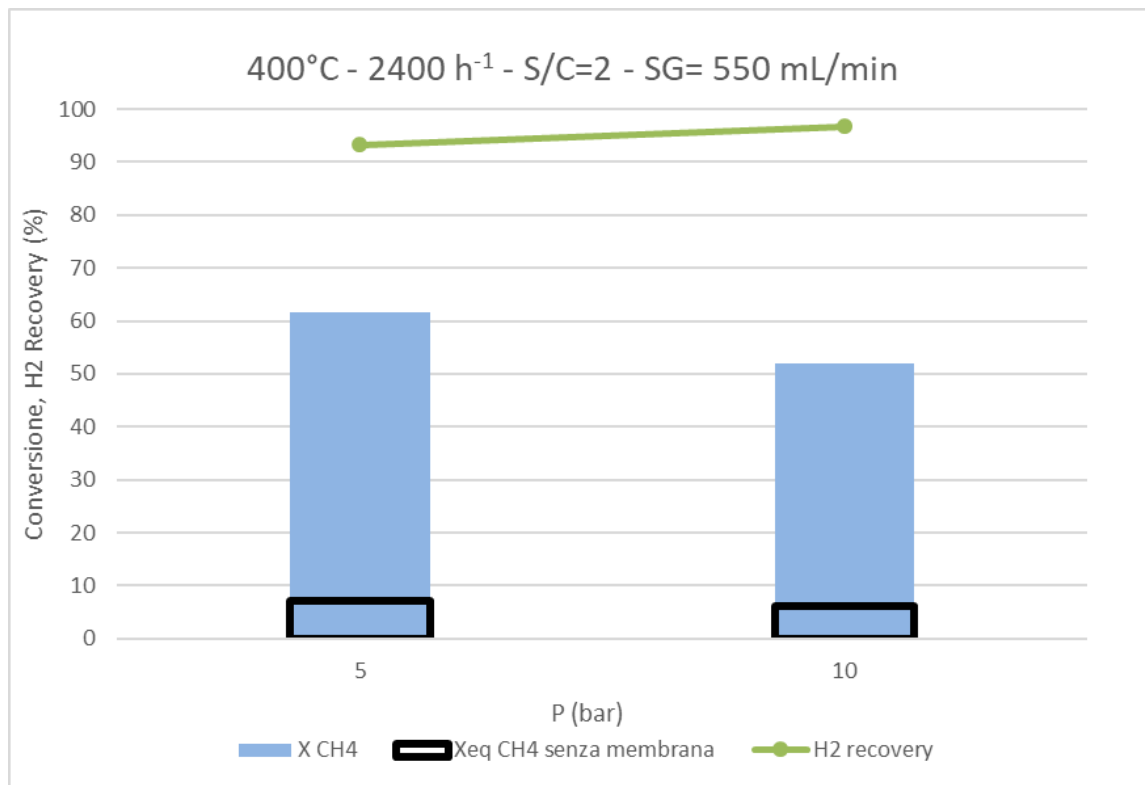


Figura 37 Andamento della conversione del metano e dell'idrogeno recovery in funzione della pressione d'esercizio nel reattore a membrana.

Aumentando la pressione d'esercizio da 5 bar a 10 bar la conversione del metano è diminuita significativamente. I due fenomeni provocati dall'aumento della pressione sono i seguenti:

- Riduzione della conversione di equilibrio senza la presenza della membrana dato che il sistema di reazioni di steam reforming del metano e WGS comporta un aumento del numero di moli gassose. Aumentando la pressione l'equilibrio della reazione di steam reforming si sposta verso i reagenti per questo motivo si riduce la conversione di equilibrio del metano.
- Aumento della pressione parziale di idrogeno nelle condizioni di equilibrio. Questo aumento provoca un miglioramento nella separazione del H<sub>2</sub> da parte della membrana, in quanto aumenta la forza motrice della separazione come è stato spiegato precedentemente.

Ci si aspettava che tra questi due effetti prevalesse l'aumento della velocità della separazione del H<sub>2</sub> provocando un aumento della conversione del CH<sub>4</sub> come nel confronto tra 3 e 5 bar della figura 35. Lo step limitante dell'abbassamento della

conversione di metano lavorando con una pressione di esercizio di 10 bar è la catalisi. Infatti si può notare che ad un abbassamento della conversione di metano non corrisponde una riduzione dell'hydrogen recovery, anzi continua ad aumentare secondo le previsioni fatte sulla forza motrice della separazione della membrana. Per questo motivo si è scelto di eseguire dei test di ritorno per verificare la presenza di una possibile disattivazione del catalizzatore dato che il risultato ottenuto dal precedente test eseguito a 10 bar non è concorde con quanto teorizzato.

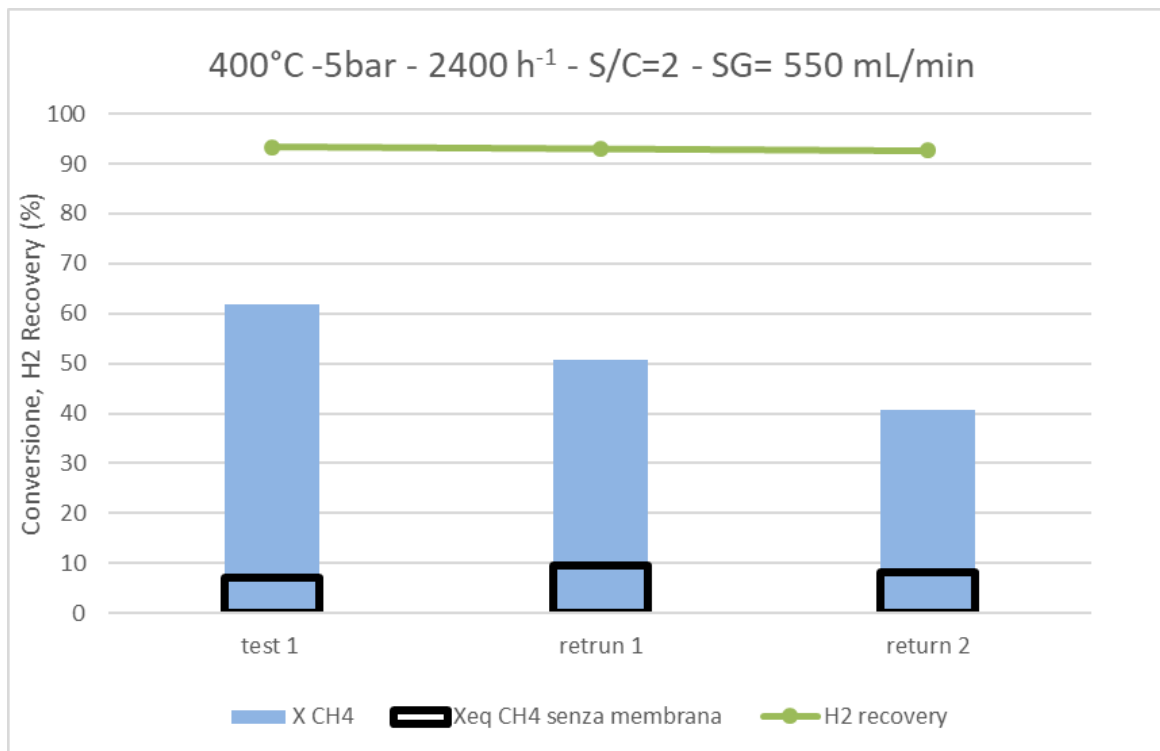


Figura 38 Andamento della conversione di metano e dell'idrogeno recovery confrontando i test di ritorno.

Nella figura 38 sono stati raccolti i risultati ottenuti della conversione del metano e H<sub>2</sub> recovery e la conversione di equilibrio del metano calcolata senza il contributo della separazione della membrana mediante il software CEA NASA. Si nota come durante i test effettuati la conversione di metano è diminuita test dopo test (61,7%, 50,7% e 40,6%), mentre l'H<sub>2</sub> recovery è rimasto costante con valori superiori al 92%. Questo fa supporre che la membrana stia continuando a funzionare correttamente e che non abbia subito danni o modifiche che implicassero perdite nella separazione. La riduzione della conversione ha portato a teorizzare che ci sia stata una disattivazione del catalizzatore durante i test catalitici. Per poter analizzare

il catalizzatore scaricato dalla membrana (spent) ed indagare sulle possibili cause è necessario smontare completamente il reattore a membrana, dato che il montaggio e lo smontaggio della membrana richiedono molto tempo si è scelto di completare i test e solo successivamente scaricare la membrana.

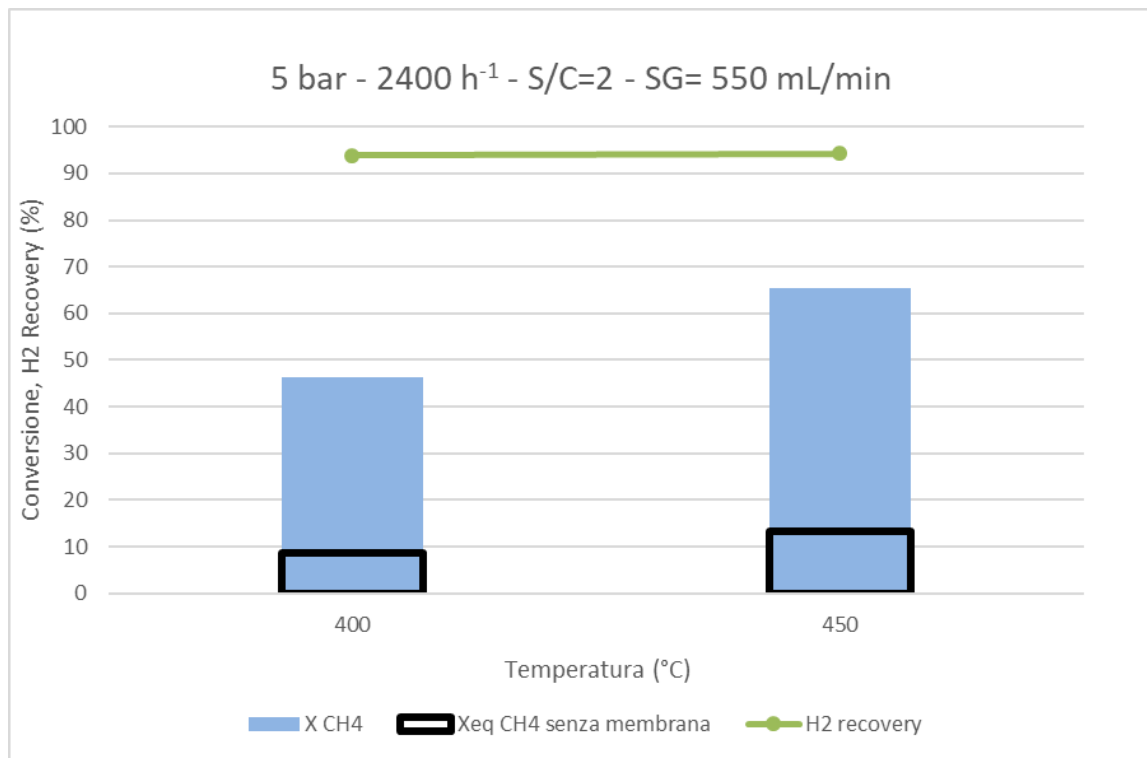


Figura 39 Andamento della conversione di metano e dell'idrogeno recovery all'aumentare della temperatura.

Nella figura 39 sono stati raccolti i risultati ottenuti della conversione del metano e H<sub>2</sub> recovery e la conversione di equilibrio del metano calcolata senza il contributo della separazione della membrana mediante il software CEA NASA. Si nota come aumentando la temperatura da 400°C a 450°C aumenta la conversione di metano da 46,3% a 65,4%, aumenta leggermente anche l'idrogeno recovery passando da 93,9% a 94,4%. Questi miglioramenti vengono spiegati da un effetto sinergico dei seguenti fenomeni:

- L'aumento di temperatura provoca un aumento della velocità cinetica delle reazioni catalizzate dal catalizzatore.
- L'aumento di temperatura conferisce una permeanza più elevata alla membrana come è stato misurato nel precedente capitolo, portando ad un miglioramento della

separazione dell'idrogeno che si nota anche dall'aumento del valore dell'idrogeno recovery dalla figura 38 (rispettivamente  $100,9 \text{ mLH}_2/(\text{cm}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{atm}^{0.5})$  a  $400^\circ\text{C}$  e  $120,1 \text{ mLH}_2/(\text{cm}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{atm}^{0.5})$  a  $450^\circ\text{C}$ ).

- L'aumento di temperatura provoca uno spostamento della conversione di equilibrio del metano verso i prodotti. Questo spostamento è di natura termodinamica, infatti sarebbe presente anche in un reattore tubolare in cui si fa avvenire la reazione di steam reforming del metano. Lo si può notare prendendo i valori della conversione di metano senza l'effetto della membrana nella figura 38 (rispettivamente 8,50% a  $400^\circ\text{C}$  e 13,40% a  $450^\circ\text{C}$ ).

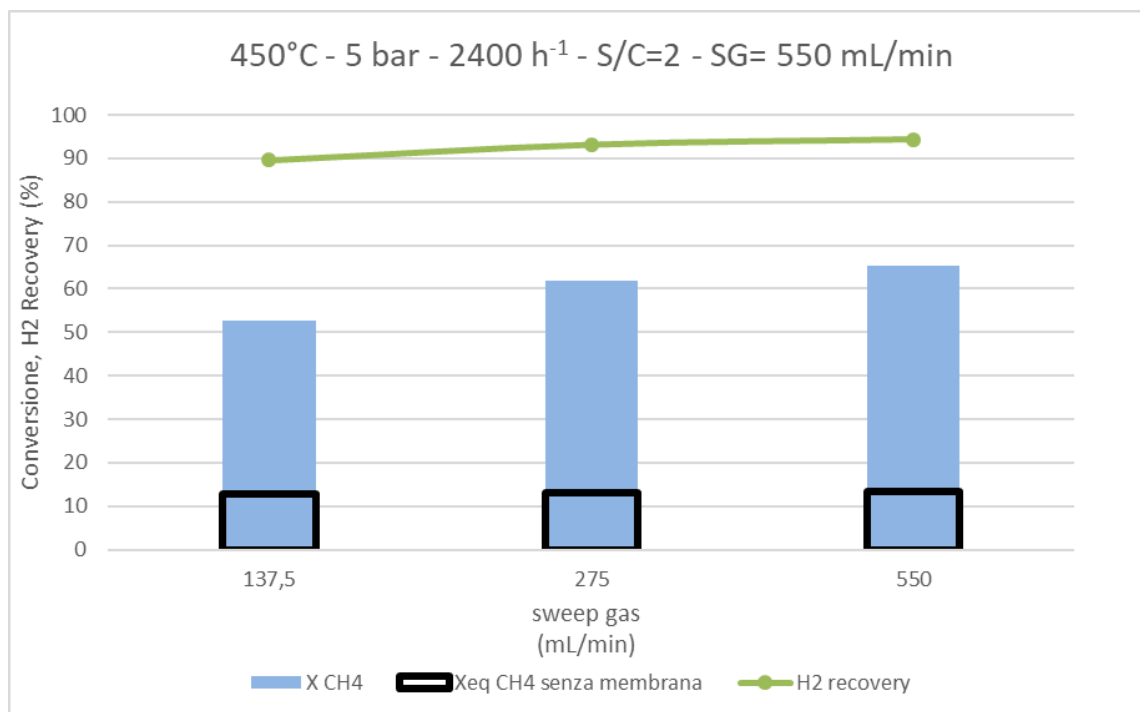


Figura 40 Andamento della conversione di metano e dell'idrogeno recovery al variare del flusso di sweep gas a  $450^\circ\text{C}$ .

Come ultime prove prima di scaricare la membrana sono stati condotti dei test catalitici variando il flusso dello sweep gas a  $450^\circ\text{C}$  per verificare che nelle nuove condizioni di temperatura il funzionamento della membrana fosse lo stesso di quello riscontrato a  $400^\circ\text{C}$ . Nella figura 40 sono stati raccolti i risultati ottenuti della conversione del metano e H<sub>2</sub> recovery e la conversione di equilibrio del metano calcolata senza il contributo della separazione della membrana mediante il software CEA NASA. Come per il caso studiato a  $400^\circ\text{C}$  l'hydrogen recovery aumenta



(rispettivamente da 89,7% - 93,2% - 94,3%) all'aumentare del flusso dello sweep gas. Anche la conversione di metano aumenta da 52,7%, 61,9% fino ad arrivare a 65,4%. Le cause di questi fenomeni sono state precedentemente spiegate analizzando il grafico a 400°C variando il flusso di sweep gas.

Prima di scaricare il reattore a membrana sono stati rifatti i test di permeabilità per verificare il corretto funzionamento della membrana.

*Tabella 6 Permeanza misurata a 450°C prima e dopo i test catalitici.*

| Permeanza prima dei test misurata a 450°C [mLH <sub>2</sub> /(cm <sup>2</sup> *min*atm <sup>0.5</sup> )] | Permeanza dopo i test misurata a 450°C [mLH <sub>2</sub> /(cm <sup>2</sup> *min*atm <sup>0.5</sup> )] |
|--|---|
| 120,1  | 129,1   |

Confrontando i risultati di permeanza raccolti nella tabella 6, la membrana non sembra aver perso la sua efficienza nella separazione dell'idrogeno, inoltre tenendo conto della composizione del permeato in uscita non c'è la presenza di pori o buchi nella membrana che permetterebbero il passaggio di altre molecole oltre all'idrogeno (10,5 % H<sub>2</sub> e 89,5 % N<sub>2</sub>).

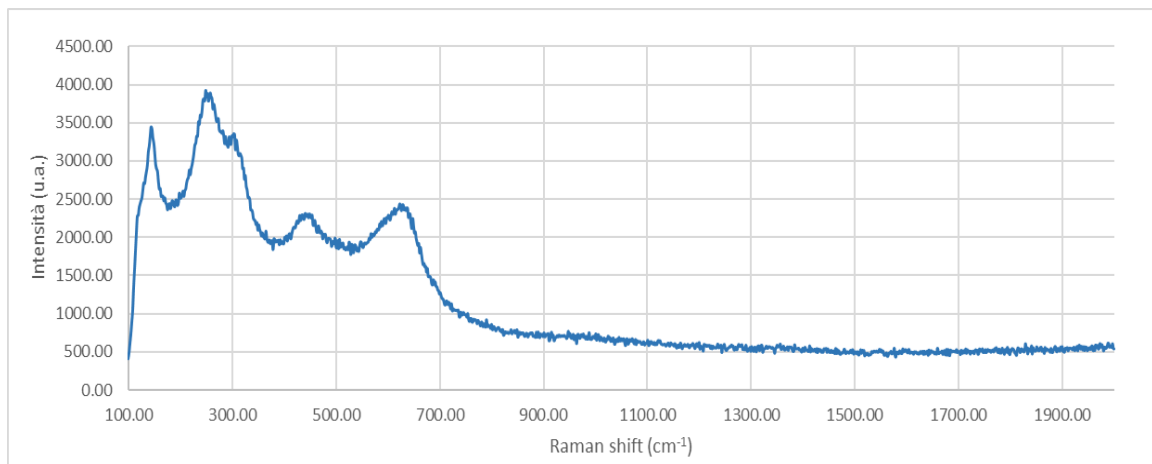
### 3.5.5 Caratterizzazione del catalizzatore scaricato dal reattore a membrana

Successivamente il reattore a membrana è stato smontato e il catalizzatore scaricato. Durante questa fase si è notato che una parte del catalizzatore è stato trovato nelle due zone ai lati del reattore a membrana (all'interno dei tubi di metalli nelle due flange del reattore). Il catalizzatore è stato recuperato per poi essere caratterizzato. Le ipotesi maturate per spiegare la riduzione della conversione del metano notata nei test catalitici della figura 38 sono due:

- Disattivazione del catalizzatore.
- Spostamento del catalizzatore dalla zona del reattore a membrana.

Per verificare la presenza di coke sulla superficie del catalizzatore sono stati eseguiti 3 test diversi: analisi Raman, XRD, e TGA. Il catalizzatore scaricato dalla membrana è stato in parte diviso in 4 campioni diversi in funzione del proprio posizionamento all'interno della membrana. Questo perché lungo la lunghezza del

letto catalitico, circa 10 cm, le condizioni della reazione cambiano arrivando ad ottenere una miscela in uscita molto ricca in CO<sub>2</sub>. I 4 campioni sono stati etichettati con un numero progressivo in funzione della loro posizione nel letto catalitico. Nessuna delle analisi Raman ha evidenziato la presenza del coke sulla superficie del catalizzatore, per questo motivo si è scelto di riportare in figura solo uno spettro.



*Figura 41 Spettro Raman del catalizzatore spent della membrana.*

Nella figura 41 è stato riportato il grafico Raman del catalizzatore spent del reattore a membrana. Dal grafico non è presente nessun segnale associabile alla presenza del coke sulla superficie del catalizzatore, si sarebbero dovuti vedere due segnali a  $1360\text{ cm}^{-1}$  e a  $1600\text{ cm}^{-1}$ .<sup>43</sup> I campioni sono stati caratterizzati mediante l'analisi XRD.

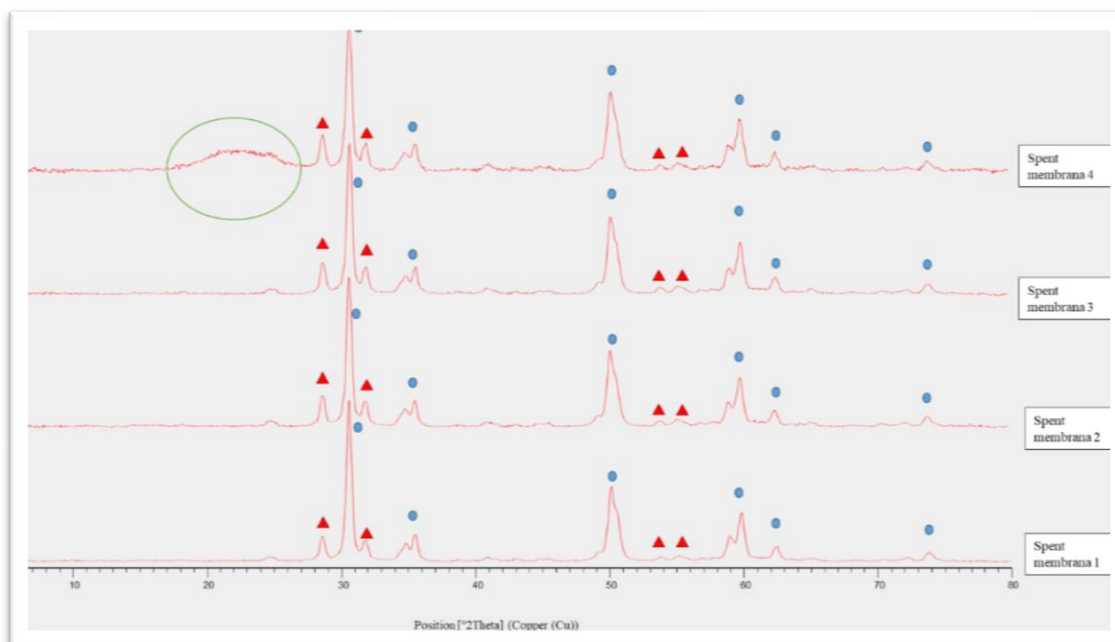


Figura 42 Diffratogrammi dei 4 campioni del catalizzatore scaricato dalla membrana (cerchio azzurro zirconia tetragonale e triangoli rossi zirconia monoclina).

Nella figura 42 sono stati raccolti i diffratogrammi dei 4 campioni, si può notare che tutti i 4 campioni presentano i riflessi della zirconia con fase tetragonale e una piccola parte in fase monoclina. Nel campione Spent membrana 4 si nota la presenza di un riflesso molto allargato che è stato cerchiato di verde. Questo viene associato a dei riflessi di silice che è stata correlata alla presenza di impurezze di lana di quarzo che ha contaminato il campione mentre è stato scaricato il catalizzatore.

Il campione 1 e il campione 4 sono stati anche caratterizzati mediante un'analisi TGA per confermare l'assenza del coke. Nella figura 43 e figura 44 sono stati raccolti i risultati delle due TGA effettuate sui campioni spent membrana 1 e spent membrana 4. Si nota in entrambe le analisi che l'unica perdita di peso (1,925% sul campione 1 e 1,660% sul campione 4) è presente ad una temperatura minore di 300°C che è associata alla acqua adsorbita sulla superficie dei campioni. Una eventuale presenza di coke avrebbe provocato una perdita di massa ad una temperatura maggiore di 600°C. Con l'analisi termogravimetrica si è confermata l'assenza del coke sulla superficie del catalizzatore.

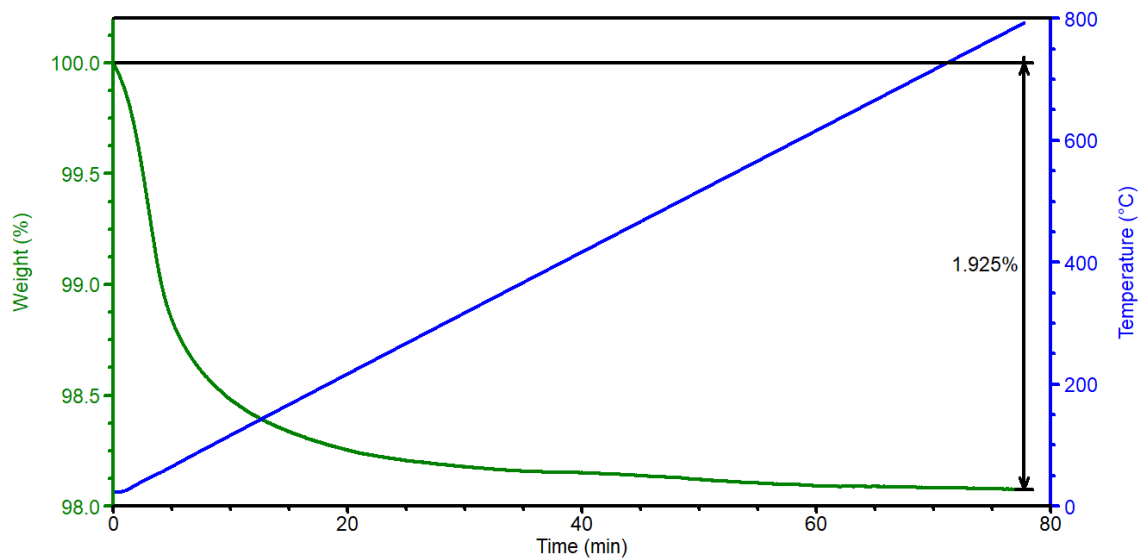


Figura 43 TGA del campione spent membrana 1.

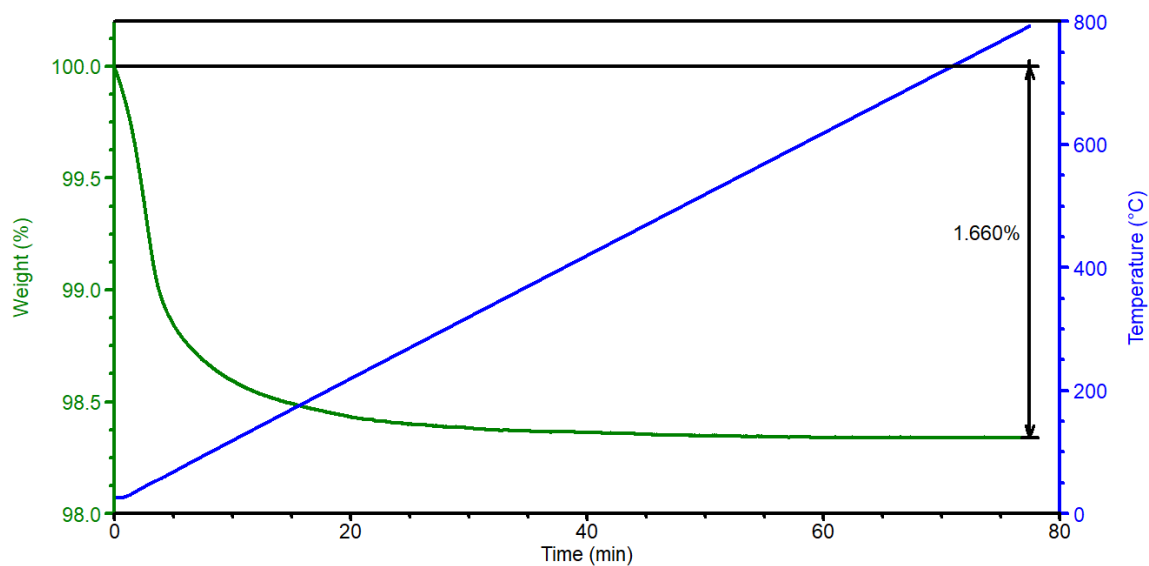


Figura 44 TGA del campione spent membrana 4.

Per verificare la presenza di una disattivazione provocata dal sintering si sono eseguite delle analisi mediante il porosimetro per verificare se è presente un cambiamento dell'area superficiale. Per questo motivo si è deciso di confrontare i risultati ottenuti dal catalizzatore fresco e dal catalizzatore spent.

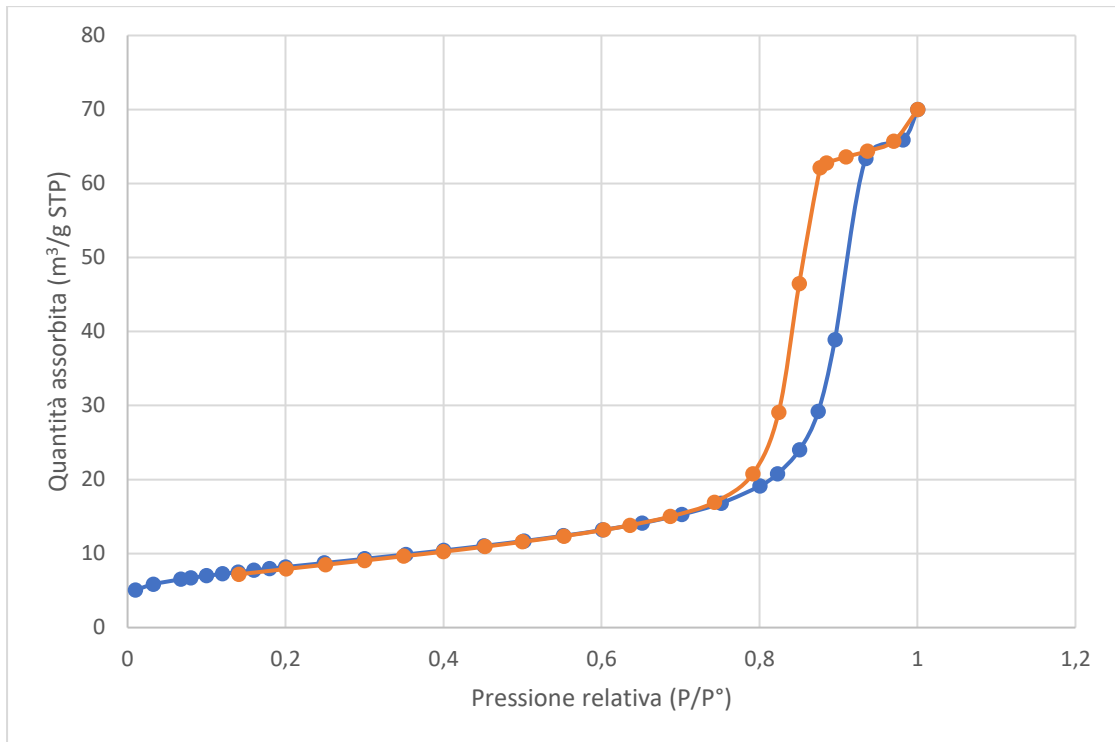


Figura 45 Diagramma lineare isoterma del campione fresco (curva blu adsorbimento, curva arancione deadsorbimento).

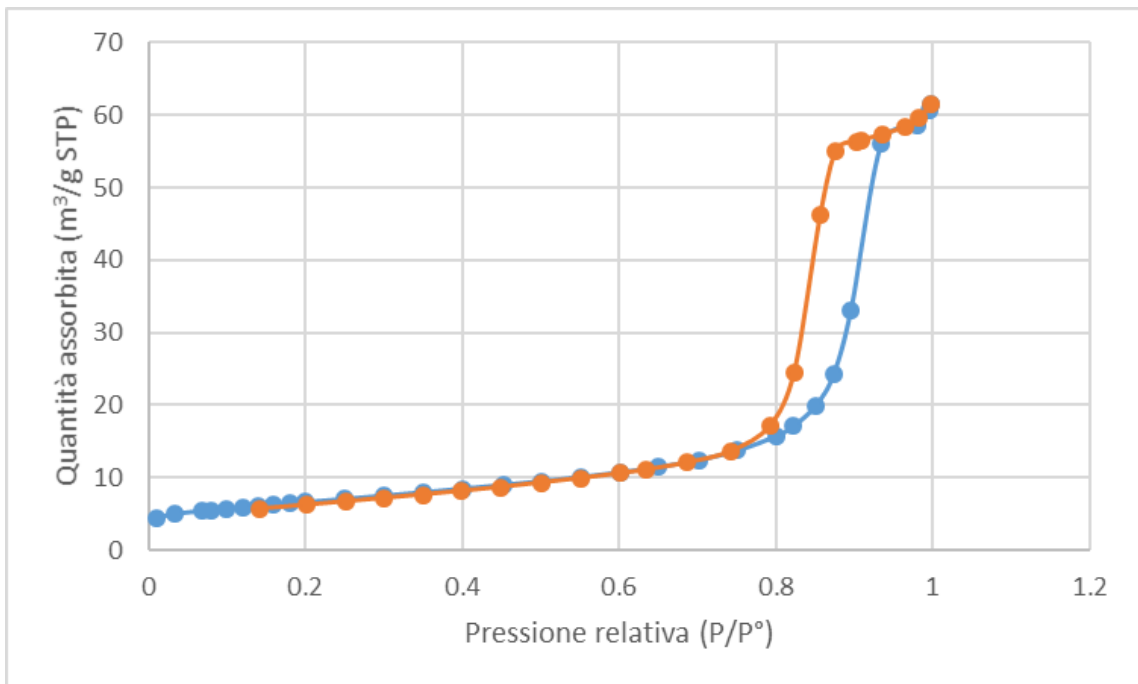


Figura 46 Diagramma lineare isoterma del campione spent (curva blu adsorbimento, curva arancione deadsorbimento).

Nelle figure 45 e 46 sono stati raccolti i risultati ottenuti mediante il porosimetro. Dall'andamento dei due profili si evidenzia che entrambi i supporti presentano una superficie mesoporosa, ossia con pori con una dimensione compresa tra 2-50 nm.

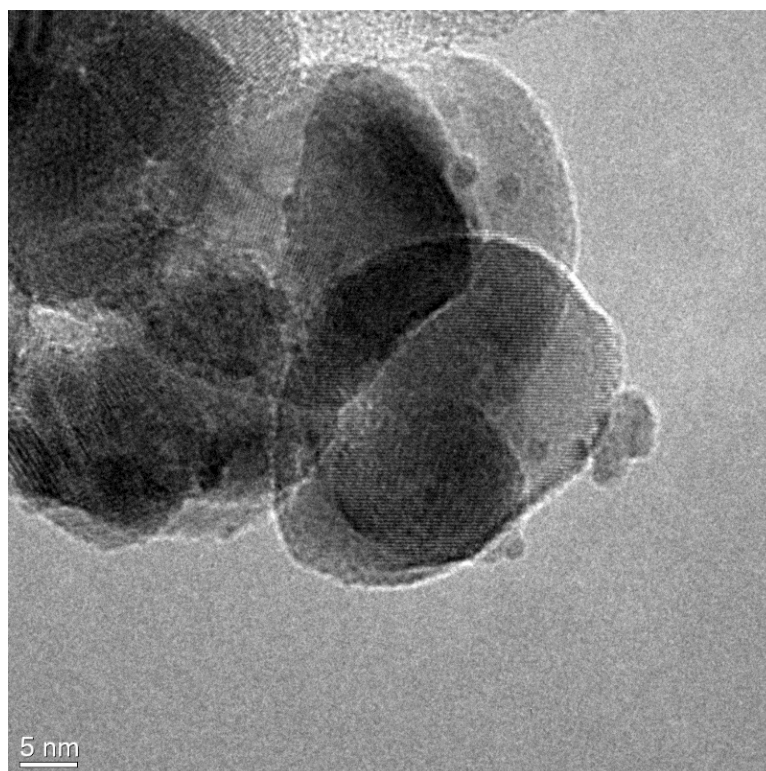
Inoltre è stata calcolata mediante il modello BET l'area superficiale specifica dei due catalizzatori.

*Tabella 7 Confronto dell'area superficiale specifica.*

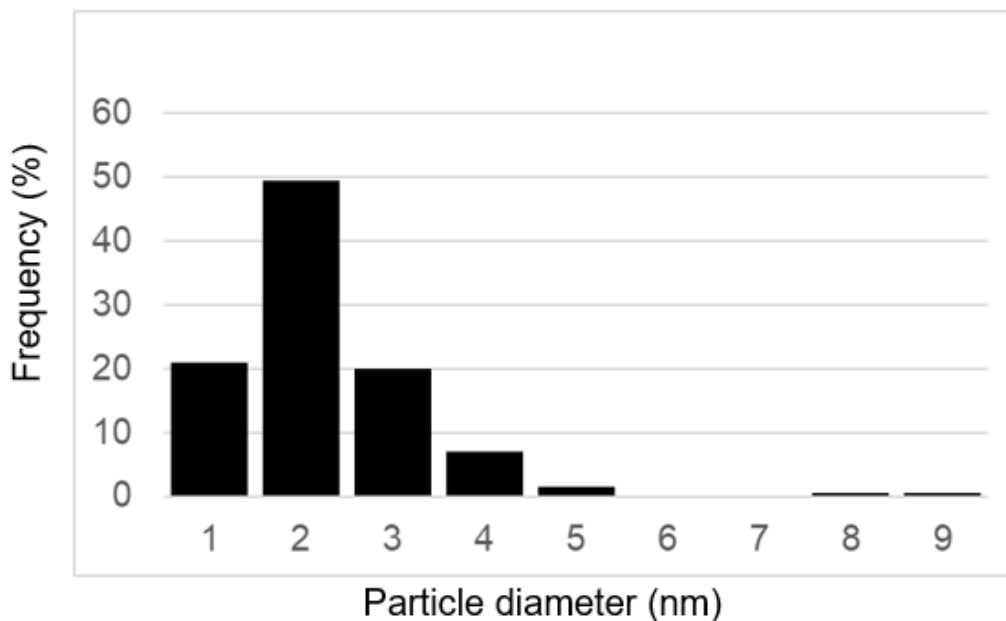
| Campione | A (m <sup>2</sup> /g) |
|----------|-----------------------|
| fresco   | 28                    |
| spent    | 23                    |

Dalla tabella si nota come l'area superficiale specifica passa da 28 a 23 m<sup>2</sup>/g indicando la presenza di un parziale sintering del supporto provocato dal lungo tempo di esercizio a quelle temperature. Infatti tutto il sistema del reattore a membrana è stato tenuto per tutto il tempo a 400°C (240 ore) per evitare che durante il riscaldamento e il raffreddamento la membrana subisse danneggiamenti.

Inoltre il catalizzatore è stato anche caratterizzato mediante analisi TEM per verificare se c'è stato sintering della fase metallica.



*Figura 47 Immagine TEM del catalizzatore scaricato dal reattore a membrana di Rh su ZrO<sub>2</sub>.*



*Figura 48 Dimensione delle particelle di Rh metallico nel catalizzatore scaricato dalla membrana.*

Nella figura 47 è stata rappresentata un'immagine ricavata dall'analisi TEM del catalizzatore di Rh supportato da  $ZrO_2$  scaricato dalla membrana. Come viene confermato dalla figura 48 le particelle di Rh presenti nel catalizzatore presentano una dimensione media molto piccola, 2 nm. Tale dimensione era stata trovata anche nel catalizzatore fresco prima dei test catalitici, per questo motivo si può confermare l'assenza di sintering della fase metallica.

Dati i risultati delle diverse caratterizzazioni fatte sul catalizzatore si è deciso di eseguire un test catalitico nel reattore tubolare per poterlo confrontare con i valori di conversione ottenuti nei test eseguiti nel reattore tubolare per indagare gli effetti fluidodinamici per valutare se c'è stata una parziale disattivazione. Per poter condurre questo confronto si è dovuto diluire il catalizzatore scaricato del reattore a membrana con della zirconia. Inoltre si sono utilizzate le stesse condizioni operative dei test precedentemente fatti per lo studio degli effetti fluidodinamici.

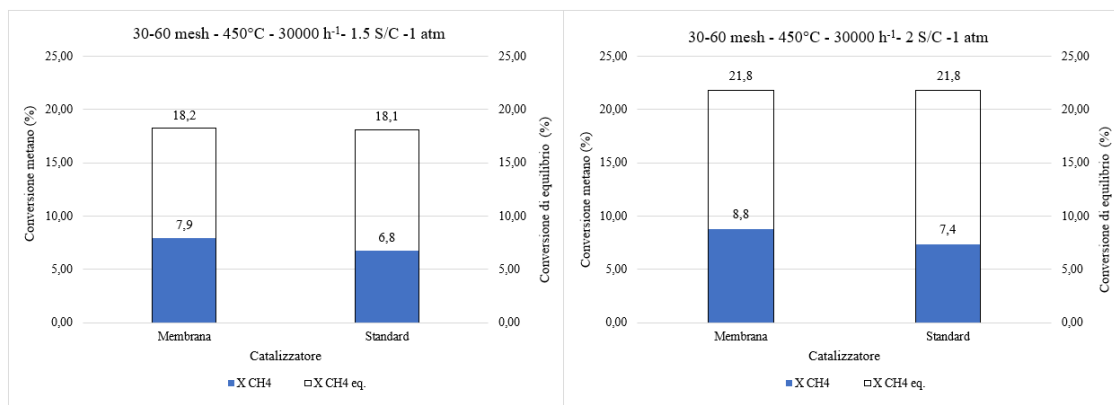


Figura 49 Confronto tra la conversione ottenuta dal catalizzatore diluito scaricato dalla membrana e il catalizzatore utilizzato per i test fluidodinamici.

Nella figura 49 sono stati raccolti i dati risultanti della conversione di metano e della conversione di metano all'equilibrio calcolata mediante il software CEA NASA. Prendendo in considerazione i test di ritorno eseguiti nel reattore a membrana della figura 38 ci si aspettava una conversione di metano del catalizzatore scaricato inferiore rispetto a quella registrata durante i test fluidodinamici. Il valore di conversione di metano del catalizzatore diluito scaricato è risultato leggermente maggiore rispetto a quello del catalizzatore fresco utilizzato per i test fluidodinamici, rispettivamente 7,9% contro 6,8% per  $S/C=1,5$  e 8,8% contro 7,4% per  $S/C=2$ . Il catalizzatore usato nella membrana è stato diverse ore sotto flusso di idrogeno per effettuare diversi test di permeabilità. Questi test potrebbero aver attivato ulteriormente la fase attiva metallica del Rh. Un'altra causa possibile è la diversa percentuale di rodio impregnato sul catalizzatore, infatti la distribuzione del rodio sulla superficie del supporto potrebbe essere leggermente diversa. La causa della riduzione della conversione di metano nei test di ritorno nel reattore a membrana viene riscontrata principalmente nello spostamento del catalizzatore dalla zona della membrana al Pd durante i test ad alte pressioni. Dato che non si riscontra una riduzione della conversione di metano nei test di confronto tra il catalizzatore scaricato dalla membrana e diluito e la conversione registrata nei test cinetici la disattivazione del catalizzatore non sembra sia avvenuta.



## 4. CONCLUSIONI

L'ottimizzazione del catalizzatore per la produzione di idrogeno puro in un reattore a membrana a bassa temperatura ha evidenziato che il sistema catalitico migliore sia Rh impregnato sul supporto di  $ZrO_2$ . E' stata individuata la temperatura di riduzione migliore ( $750^\circ C$ ) per avere una maggiore attività. Questo catalizzatore ha presentato un'elevata stabilità. Inoltre il catalizzatore di Rh supportato dalla ceria-zirconia ha mostrato un fenomeno di disattivazione. Questa riduzione della conversione di metano è associata al fenomeno della "decorazione" della fase metallica durante i cicli redox che subisce il supporto. Questo è stato identificato mediante analisi al TEM supportato da analisi di TPR e TPO.

Il catalizzatore selezionato è stato testato in un reattore a membrana, precedentemente caratterizzato in termini di permeabilità all'idrogeno. Il reattore a membrana ha mostrato un'alta permeabilità a temperature comprese tra  $400$  e  $450^\circ C$ . I test catalitici condotti nel reattore a membrana hanno mostrato una conversione di metano molto elevata. A  $400^\circ C$  si è ottenuta una conversione di metano pari a  $72,9\%$  utilizzando un flusso di  $N_2$  come sweep gas pari a  $1100$  mL/min. Questa conversione è ottenibile in un classico reattore industriale a temperature superiori ai  $700^\circ C$ . Inoltre l'hydrogen recovery misurato per tutti i test è superiore a  $80\%$  in tutti i casi. Per il test che ha mostrato il massimo di conversione di metano l'hydrogen recovery è pari a  $95,6\%$ . Questo è un dato molto interessante per un possibile scale up industriale, infatti indica che il  $95,6\%$  dell'idrogeno prodotto con questo sistema viene separato dalla membrana. In questo modo si può ottenere una corrente pura di idrogeno, qualora si usasse vapore d'acqua come sweep gas e lo si condensasse. Ciò nonostante una diminuzione delle prestazioni in termini di conversione è stata osservata nel tempo. Dalle caratterizzazioni eseguite sul catalizzatore scaricato dal reattore a membrana per valutare le cause di una possibile disattivazione si nota solo la presenza di un parziale sintering del supporto. La causa di questo fenomeno viene associata al tempo in cui il catalizzatore è stato mantenuto a  $400^\circ C$ ,  $240$  ore. Si è poi testato il catalizzatore scaricato dal reattore a membrana per ottenere il valore di conversione di metano confrontabile con il

valore di conversione di metano ottenuto da un catalizzatore fresco. Da questa analisi si è constatato che il catalizzatore utilizzato nel reattore a membrana per i test catalitici non si è disattivato. Un'altra possibile causa della diminuzione della conversione del metano è lo spostamento di una parte del catalizzatore dalla zona della membrana avvenuta durante i test catalitici a causa della variazione della pressione operativa. Per questo nei lavori futuri verranno effettuati nuovi test nel reattore a membrana cercando di avere una particolare attenzione e cura nel bloccare il catalizzatore all'interno della membrana al Pd.

## 5. BIBLIOGRAFIA

- (1) Ball, M.; Wietschel, M. The Future of Hydrogen – Opportunities and Challenges. *Int. J. Hydrog. Energy* **2009**, *34* (2), 615–627. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.11.014>.
- (2) Market Report Series: Energy Efficiency 2018. **2018**, 174.
- (3) Global Energy and CO2 Status Report 2018. *Energy Demand* **2018**, 29.
- (4) Cipriani, G.; Di Dio, V.; Genduso, F.; La Cascia, D.; Liga, R.; Miceli, R.; Ricco Galluzzo, G. Perspective on Hydrogen Energy Carrier and Its Automotive Applications. *Int. J. Hydrog. Energy* **2014**, *39* (16), 8482–8494. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.03.174>.
- (5) Mazloomi, K.; Gomes, C. Hydrogen as an Energy Carrier: Prospects and Challenges. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2012**, *16* (5), 3024–3033. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.02.028>.
- (6) Momirlan, M.; Veziroglu, T. N. The Properties of Hydrogen as Fuel Tomorrow in Sustainable Energy System for a Cleaner Planet. *Int. J. Hydrog. Energy* **2005**, *30* (7), 795–802. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2004.10.011>.
- (7) Dincer, I.; Rosen, M. A. Sustainability Aspects of Hydrogen and Fuel Cell Systems. *Energy Sustain. Dev.* **2011**, *15* (2), 137–146. <https://doi.org/10.1016/j.esd.2011.03.006>.
- (8) Verhelst, S.; Wallner, T. Hydrogen-Fueled Internal Combustion Engines. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2009**, *35* (6), 490–527. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.08.001>.
- (9) White, C. M.; Steeper, R. R.; Lutz, A. E. The Hydrogen-Fueled Internal Combustion Engine: A Technical Review. *Int. J. Hydrog. Energy* **2006**, *31* (10), 1292–1305. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.12.001>.
- (10) Ewan, B. C. R.; Allen, R. W. K. A Figure of Merit Assessment of the Routes to Hydrogen. *Int. J. Hydrog. Energy* **2005**, *30* (8), 809–819. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.02.003>.
- (11) Ni, M.; Leung, D. Y. C.; Leung, M. K. H.; Sumathy, K. An Overview of Hydrogen Production from Biomass. *Fuel Process. Technol.* **2006**, *87* (5), 461–472. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2005.11.003>.
- (12) Hertwich, E. G.; Zhang, X. Concentrating-Solar Biomass Gasification Process for a 3rd Generation Biofuel. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43* (11), 4207–4212. <https://doi.org/10.1021/es802853g>.
- (13) Nikolaidis, P.; Poullikkas, A. A Comparative Overview of Hydrogen Production Processes. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *67*, 597–611. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.044>.
- (14) Holm-Nielsen, J. B.; Al Seadi, T.; Oleskowicz-Popiel, P. The Future of Anaerobic Digestion and Biogas Utilization. *Bioresour. Technol.* **2009**, *100* (22), 5478–5484. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.12.046>.

- (15) Molino, A.; Nanna, F.; Migliori, M.; Iovane, P.; Ding, Y.; Bikson, B. Experimental and Simulation Results for Biomethane Production Using Peek Hollow Fiber Membrane. *Fuel* **2013**, *112*, 489–493. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.04.046>.
- (16) Dincer, I. Green Methods for Hydrogen Production. *Int. J. Hydrog. Energy* **2012**, *37* (2), 1954–1971. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.03.173>.
- (17) Hosseini, S. E.; Wahid, M. A. Hydrogen Production from Renewable and Sustainable Energy Resources: Promising Green Energy Carrier for Clean Development. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, *57*, 850–866. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.112>.
- (18) Trimm, D. L. Coke Formation and Minimisation during Steam Reforming Reactions. *Catal. Today* **1997**, *37* (3), 233–238. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(97\)00014-X](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(97)00014-X).
- (19) Kikuchi, E.; Tanaka, S.; Yamazaki, Y.; Morita, Y. Steam Reforming of Hydrocarbons on Noble Metal Catalysts (Part 1). *Bull. Jpn. Pet. Inst.* **1974**, *16* (2), 95–98. <https://doi.org/10.1627/jpi1959.16.95>.
- (20) Rostrup-Nielsen, J. R. Production of Synthesis Gas. *Catal. Today* **1993**, *18* (4), 305–324. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(93\)80059-A](https://doi.org/10.1016/0920-5861(93)80059-A).
- (21) Bartholomew, C. H.; Agrawal, P. K.; Katzer, J. R. Sulfur Poisoning of Metals. In *Advances in Catalysis*; Eley, D. D., Pines, H., Weisz, P. B., Eds.; Academic Press, 1982; Vol. 31, pp 135–242. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60454-X](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60454-X).
- (22) Alipour, Z.; Rezaei, M.; Meshkani, F. Effect of Alkaline Earth Promoters (MgO, CaO, and BaO) on the Activity and Coke Formation of Ni Catalysts Supported on Nanocrystalline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Dry Reforming of Methane. *J. Ind. Eng. Chem.* **2014**, *20* (5), 2858–2863. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.11.018>.
- (23) Barelli, L.; Bidini, G.; Gallorini, F.; Servili, S. Hydrogen Production through Sorption-Enhanced Steam Methane Reforming and Membrane Technology: A Review. *Energy* **2008**, *33* (4), 554–570. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2007.10.018>.
- (24) The water-gas shift reaction: from conventional catalytic systems to Pd-based membrane reactors—a review - Mendes - 2010 - Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering - Wiley Online Library <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/apj.364> (accessed Oct 1, 2019).
- (25) Giaconia, A.; Turchetti, L.; Monteleone, G.; Morico, B.; Iaquaniello, G.; Shabtai, K.; Sheintuch, M.; Boettge, D.; Adler, J. E.; Palma, V.; et al. Development of a Solar-Powered, Fuel-Flexible Compact Steam Reformer: The CoMETHy Project; 2013. <https://doi.org/10.3303/CET1335072>.
- (26) Angeli, S. D.; Turchetti, L.; Monteleone, G.; Lemonidou, A. A. Catalyst Development for Steam Reforming of Methane and Model Biogas at Low Temperature. *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *181*, 34–46. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.07.039>.

- (27) Wei, J.; Iglesia, E. Isotopic and Kinetic Assessment of the Mechanism of Reactions of CH<sub>4</sub> with CO<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>O to Form Synthesis Gas and Carbon on Nickel Catalysts. *J. Catal.* **2004**, *224* (2), 370–383. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.02.032>.
- (28) Fornasiero, P.; Dimonte, R.; Rao, G. R.; Kaspar, J.; Meriani, S.; Trovarelli, A.; Graziani, M. Rh-Loaded CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Solid-Solutions as Highly Efficient Oxygen Exchangers: Dependence of the Reduction Behavior and the Oxygen Storage Capacity on the Structural-Properties. *J. Catal.* **1995**, *151* (1), 168–177. <https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1019>.
- (29) Harrison, B.; Diwell, A. F.; Hallett, C. Promoting Platinum Metals by Ceria <https://www.ingentaconnect.com/content/matthey/pmr/1988/00000032/00000002/art00007> (accessed Oct 1, 2019).
- (30) Bellido, J. D. A.; Assaf, E. M. Effect of the Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> Support Composition on Nickel Catalyst Evaluated in Dry Reforming of Methane. *Appl. Catal. Gen.* **2009**, *352* (1), 179–187. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.10.002>.
- (31) Wang, H. Y.; Ruckenstein, E. Carbon Dioxide Reforming of Methane to Synthesis Gas over Supported Rhodium Catalysts: The Effect of Support. *Appl. Catal. Gen.* **2000**, *204* (1), 143–152. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00547-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00547-0).
- (32) Dong, F.; Suda, A.; Tanabe, T.; Nagai, Y.; Sobukawa, H.; Shinjoh, H.; Sugiura, M.; Descorme, C.; Duprez, D. Dynamic Oxygen Mobility and a New Insight into the Role of Zr Atoms in Three-Way Catalysts of Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. *Catal. Today* **2004**, *93–95*, 827–832. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.06.076>.
- (33) Kusakabe, K.; Sotowa, K.-I.; Eda, T.; Iwamoto, Y. Methane Steam Reforming over Ce-ZrO<sub>2</sub>-Supported Noble Metal Catalysts at Low Temperature. *Fuel Process. Technol.* **2004**, *86* (3), 319–326. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2004.05.003>.
- (34) Yun, S.; Ted Oyama, S. Correlations in Palladium Membranes for Hydrogen Separation: A Review. *J. Membr. Sci.* **2011**, *375* (1), 28–45. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.03.057>.
- (35) Taghizadeh, M.; Aghili, F. Recent Advances in Membrane Reactors for Hydrogen Production by Steam Reforming of Ethanol as a Renewable Resource. *Rev. Chem. Eng.* **2019**, *35* (3), 377–392. <https://doi.org/10.1515/revce-2017-0083>.
- (36) Reformer and Membrane Modules for Methane Conversion: Experimental Assessment and Perspectives of an Innovative Architecture - De Falco - 2011 - ChemSusChem - Wiley Online Library [https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/cssc.201100009?casa\\_token=pxSoSSEtARAAA%3ATqdeg3cGalal0B4vIAG274TteDsp9u59RLQhrBaEfDtZ4-GAdRR\\_yYJSqqDxX6p-OanLv6nslHdhgQ](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/cssc.201100009?casa_token=pxSoSSEtARAAA%3ATqdeg3cGalal0B4vIAG274TteDsp9u59RLQhrBaEfDtZ4-GAdRR_yYJSqqDxX6p-OanLv6nslHdhgQ) (accessed Oct 1, 2019).

- (37) Iulianelli, A.; Liguori, S.; Wilcox, J.; Basile, A. Advances on Methane Steam Reforming to Produce Hydrogen through Membrane Reactors Technology: A Review. *Catal. Rev.* **2016**, *58* (1), 1–35. <https://doi.org/10.1080/01614940.2015.1099882>.
- (38) Unemoto, A.; Kaimai, A.; Sato, K.; Otake, T.; Yashiro, K.; Mizusaki, J.; Kawada, T.; Tsuneki, T.; Shirasaki, Y.; Yasuda, I. Surface Reaction of Hydrogen on a Palladium Alloy Membrane under Co-Existence of H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub> or CH<sub>4</sub>. *Int. J. Hydrog. Energy* **2007**, *32* (16), 4023–4029. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.04.030>.
- (39) Basile, F.; Mafessanti, R.; Fasolini, A.; Fornasari, G.; Lombardi, E.; Vaccari, A. Effect of Synthetic Method on CeZr Support and Catalytic Activity of Related Rh Catalyst in the Oxidative Reforming Reaction. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2019**, *39* (1), 41–52. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.01.047>.
- (40) Tabanelli, T.; Paone, E.; Blair Vásquez, P.; Pietropaolo, R.; Cavani, F.; Mauriello, F. Transfer Hydrogenation of Methyl and Ethyl Levulinate Promoted by a ZrO<sub>2</sub> Catalyst: Comparison of Batch vs Continuous Gas-Flow Conditions. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7* (11), 9937–9947. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b00778>.
- (41) Zhang, F.; Chen, C.-H.; Hanson, J. C.; Robinson, R. D.; Herman, I. P.; Chan, S.-W. Phases in Ceria–Zirconia Binary Oxide (1-x)CeO<sub>2</sub>-xZrO<sub>2</sub> Nanoparticles: The Effect of Particle Size. *J. Am. Ceram. Soc.* **2006**, *89* (3), 1028–1036. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00788.x>.
- (42) Teterycz, H.; Klimkiewicz, R.; Łaniecki, M. The Role of Lewis Acidic Centers in Stabilized Zirconium Dioxide. *Appl. Catal. Gen.* **2003**, *249* (2), 313–326. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00231-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00231-X).
- (43) Characterization of Thermal Annealing Effects on the Evolution of Coke Carbon Structure Using Raman Spectroscopy and X-ray Diffraction [https://www.jstage.jst.go.jp/article/isijinternational/46/8/46\\_8\\_1165/\\_article/-char/ja/](https://www.jstage.jst.go.jp/article/isijinternational/46/8/46_8_1165/_article/-char/ja/) (accessed Oct 1, 2019).