

**Alma Mater Studiorum – Università di Bologna**

---

SCUOLA DI SCIENZE  
Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

**Chimica Industriale**

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Nuovi processi catalitici per la  
produzione di syngas**

Tesi di laurea sperimentale

**CANDIDATO**

Antonio Crimaldi

**RELATORE**

**Chiar.mo Prof.** Angelo Vaccari

**CORRELATORE**

Dr. Nicola Schiaroli

Dr. Carlo Lucarelli

Prof.ssa Sabrina Copelli

Prof. Giuseppe Fornasari

---

**Anno Accademico 2018-2019**

---



## **Parole chiave**

*Clean biogas*

*Syngas (CO + H<sub>2</sub>)*

*Combined Steam/Dry Reforming*

*Ni, Ir*

*High Temperature Shift*

*Scale-up del processo*



## **Abbreviazioni**

NG – Natural Gas;

CB – Clean Biogas;

SR – Steam Reforming;

DR – Dry Reforming;

S/DR – Steam/Dry Reforming;

WGS – Water Gas Shift;

HTS – High Temperature Shift;

MTS – Medium Temperature Shift;

LTS – Low Temperature Shift;

F-T – Fischer-Tropsch;

Ht – Hydrotalcite-type;

S/CH<sub>4</sub> – Rapporto molare vapore/metano;

S/DG – Rapporto molare vapore/gas secco;

XRD – X-ray powder Diffraction;

TPR/O – Temperature Programmed Reduction/Oxidation;

(S)TEM – (Scanning) Transmission Electron Microscope;

GHSV – Gas Hourly Space Velocity;

WHSV – Weight Hourly Space Velocity.



## **Riassunto**

Lo studio del processo combinato di Steam/Dry Reforming (S/DR) per la produzione di syngas ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) partendo da clean biogas è stato condotto utilizzando catalizzatori bimetallici Ni/Ir su ossidi misti di Mg e Al, ottenuti per calcinazione di precursori tipo idrotalcite (Ht) preparati per co-precipitazione. La presenza di piccole quantità di Ir promuoveva l'attività catalitica e limitava i fenomeni di disattivazione attraverso la formazione di una lega bimetallica, che rendeva il catalizzatore molto attivo anche a temperatura inferiore e in difetto di vapore. Integrando un'unità di WGS ad alta temperatura (HTS) a valle del reattore di S/DR è stato possibile aumentare la resa in  $\text{H}_2$  del processo. Le prestazioni del catalizzatore a base di Zn/Al/Cu sono state migliorate utilizzando un templante durante la sintesi del precursore, che promuoveva la formazione di un materiale con migliori proprietà strutturali, più attivo nella reazione soprattutto a temperature inferiori e ad elevati tempi di contatto. Infine, l'utilizzo dei dati di laboratorio per una simulazione del processo di S/DR su scala industriale ha permesso di valutarne la scalabilità e l'impatto ambientale, mostrando come l'utilizzo di questo tipo di tecnologia consenta, rispetto agli attuali processi, una riduzione dei costi energetici e delle emissioni in atmosfera.

## **Abstract**

The study of the combined Steam/Dry Reforming (S/DR) process for the production of syngas ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) from clean biogas was carried out using Ni/Ir bimetallic catalysts on Mg and Al mixed-oxides, obtained by calcination of hydrotalcite-type precursors (Ht) prepared by co-precipitation. The presence of small amounts of Ir promoted the catalytic activity and limited the deactivation phenomena through the formation of a bimetallic alloy, which does the catalyst very active even at lowest temperature and in lack of steam. By integrating a High Temperature–WGS unit (HTS) after the S/DR reactor it was possible to increase the  $\text{H}_2$  yield of the process. The performance of the Zn/Al/Cu-based catalyst was improved using a templating agent during the synthesis of the catalyst, which increased the catalyst's structural properties and activity especially at lowest temperatures and at highest contact times. Finally, starting from the laboratory data, it was possible to simulate the S/DR process on industrial scale, evaluating its scalability and environmental impact. The results showed that, using the S/DR technology instead of the current processes, it was possible to reduce the energy costs and the atmospheric emissions of the plant.





# Indice

<b>Scopo del lavoro .....</b>	<b>1</b>
<b>1. Introduzione.....</b>	<b>2</b>
1.1 Dal Gas Naturale (NG) al Biogas (BG).....	3
1.2 Il Biogas (BG) .....	5
1.2.1 Produzione del biogas .....	6
1.2.2 Up-grading del biogas (BG) e suoi utilizzi come fonte di energia.....	7
1.2.3 Il biogas (BG) come feedstock .....	9
1.2.4 Produzione di idrogeno e/o syngas.....	9
1.3 I processi di reforming .....	11
1.3.1 Steam reforming (SR) .....	11
1.3.1.1 Aspetti termodinamici .....	12
1.3.1.2 Aspetti cinetici e meccanismo di reazione .....	17
1.3.2 Ossidazione parziale (POX e CPO).....	20
1.3.3 Reforming autotermico (ATR).....	21
1.3.4 Dry reforming (DR).....	21
1.3.5 Reforming combinato del metano (CRM).....	23
1.4 Utilizzi del syngas .....	24
1.4.1 Sintesi del metanolo .....	25
1.4.2 Il processo di Fischer-Tropsch (F-T).....	26
1.4.3 Il syngas nel campo energetico: le Celle a Combustibile (Fuel Cells, FCs). 27	
1.5 Catalizzatori.....	29
1.6 Bibliografia.....	33
<b>2. Parte sperimentale.....</b>	<b>38</b>
2.1 Precursori tipo idrotalcite (Ht).....	38
2.2 Preparazione dei catalizzatori.....	40
2.2.1 Co-precipitazione per la sintesi di precursori tipo idrotalcite.....	40
2.2.2 Co-precipitazione in presenza di un surfattante non ionico .....	42
2.3 Tecniche di caratterizzazione .....	43
2.3.1 Diffrazione dei raggi X (XRD).....	43
2.3.2 Analisi in programmata di temperatura (TPR/O).....	45
2.3.3 Determinazione dell'area superficiale e distribuzione della porosità.....	46
2.3.4 Spettroscopia Raman.....	49
2.3.5 Microscopia elettronica a trasmissione (TEM) .....	50

2.4	Test catalitici.....	51
2.4.1	Formatura dei catalizzatori .....	51
2.4.2	Attivazione dei catalizzatori .....	51
2.4.3	Impianto di laboratorio .....	52
2.4.4	Analisi quali- e quantitative.....	55
2.4.5	Attività dei catalizzatori.....	55
2.4.6	Elaborazione dei dati sperimentali.....	56
2.5	Analisi composizionale mediante ICP-AES .....	57
2.6	Valutazione energetica ed ambientale del processo combinato di S/DR.....	59
2.6.1	Simulazione del processo su scala industriale .....	59
2.6.2	Ciclo di vita del processo.....	62
2.7	Bibliografia.....	65
<b>3.</b>	<b>Risultati e discussione .....</b>	<b>66</b>
3.1	Catalizzatori per la reazione di Steam/Dry Reforming.....	66
3.1.1	Stato dell'arte.....	66
3.1.2	Sostituzione di Rh con Ir .....	71
3.1.3	Caratterizzazione chimico-fisica dei catalizzatori .....	72
3.1.4	Attività catalitica.....	77
3.1.5	Caratterizzazione dei catalizzatori dopo reazione .....	81
3.1.6	Conclusioni preliminari .....	84
3.2	Aumento della produzione di H <sub>2</sub> a partire dal CB: la reazione di High Temperature – Water Gas Shift (HTS) .....	85
3.2.1	Conclusioni preliminari .....	90
3.3	Scalabilità del processo di S/DR e valutazione dell'impatto ambientale .....	90
3.3.1	Studio di fattibilità energetica.....	90
3.3.2	Valutazione dell'impatto ambientale.....	99
3.3.3	Conclusioni preliminari .....	102
3.4	Bibliografia.....	103
<b>4.</b>	<b>Conclusioni .....</b>	<b>105</b>
	<b>Ringraziamenti .....</b>	<b>107</b>

## **Scopo del lavoro**

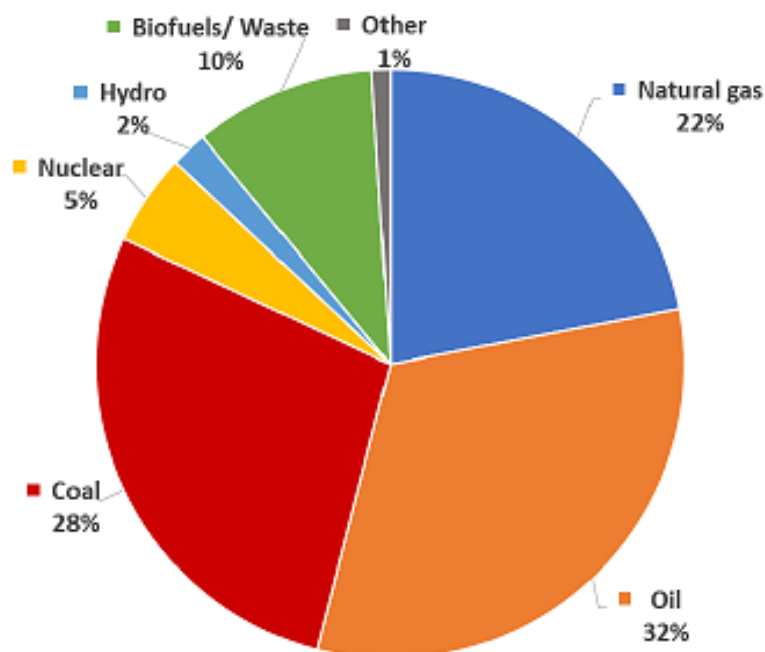
L'esaurimento delle risorse fossili e l'incremento delle problematiche ambientali legate al rilascio di gas serra hanno contribuito allo sviluppo di processi alternativi allo steam reforming (SR) del gas naturale per la produzione di gas di sintesi (syngas) e dei relativi derivati. In questo contesto, il biogas (BG) è uno dei possibili candidati a sostituire il gas naturale nella produzione di syngas. Il BG è prodotto per digestione anaerobica di biomassa e/o rifiuti ed è composto, dopo purificazione dai prodotti più inquinanti, da una quantità circa equimolare di  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ . Un possibile utilizzo del BG prevede la rimozione della  $\text{CO}_2$  per ottenere biometano, direttamente introducibile nelle reti di distribuzione esistenti. Tuttavia, dal punto di vista economico ed ambientale, è auspicabile una sua completa valorizzazione. L'elevata quantità di  $\text{CO}_2$  presente (35-50 % v/v) rende gravoso l'utilizzo del BG nelle condizioni usuali del processo di SR (grandi quantità di vapore che limitano la conversione della  $\text{CO}_2$ ). Osservando la stechiometria della reazione, il Dry Reforming (DR) potrebbe essere la soluzione ideale per produrre gas di sintesi a partire dal BG; tuttavia, questo processo presenta significative problematiche, come l'elevata endotermicità e la rapida disattivazione del catalizzatore legata alla produzione di coke, che ne rendono difficoltoso lo sviluppo industriale. Per superare queste difficoltà, un'opzione interessante è rappresentata dalla combinazione dei processi di Steam e Dry Reforming (S/DR), che prevede l'aggiunta di una modesta quantità di vapore al processo di DR, consentendo la conduzione della reazione in condizioni più blande e limitando i fenomeni di disattivazione del catalizzatore.

Il presente lavoro di tesi ha come scopo l'approfondimento di differenti aspetti del processo di S/DR per la produzione del gas di sintesi a partire dal BG, ponendo dapprima l'attenzione sulla preparazione di nuovi catalizzatori meno costosi, promossi da piccole quantità di Ir (in sostituzione del Rh utilizzato in precedenza). Successivamente, nell'ipotesi di sviluppare un processo integrato con la reazione di Water Gas Shift (WGS) per incrementare la produzione di  $\text{H}_2$  è stata studiata la possibilità di migliorare le prestazioni di un catalizzatore operante ad elevata temperatura (HTS) aggiungendo nella sintesi un surfattante non ionico agente da templante. Infine, è stata studiata la fattibilità energetica ed ambientale del processo di S/DR simulando il funzionamento dell'impianto su scala industriale e i risultati sono stati confrontati con quelli del processo di ATR, attualmente considerato quello più sostenibile per la valorizzazione del BG.

## 1. Introduzione

Le attuali problematiche relative ai cambiamenti climatici, alla scarsità delle risorse fossili e alla sempre più ingente richiesta energetica impongono lo sviluppo di processi e tecnologie in grado di sfruttare fonti energetiche rinnovabili, come quella solare, l'eolica, la geotermica e la biomassa.

Sebbene sia stato evidenziato [1, 2] come le materie prime di origine fossile saranno completamente esaurite nel giro di qualche decennio, attualmente, il mercato mondiale dell'energia è dominato dai combustibili fossili, che essendo di facile stoccaggio, trasporto e con un favorevole rapporto energia/volume, da soli riescono a soddisfare circa l'82 % della richiesta. Non sorprende quindi che il petrolio sia ancora oggi la fonte energetica più sfruttata, con una percentuale di mercato di circa il 32 % (Fig. 1.1) [3]. Nonostante i notevoli vantaggi e il relativo basso costo delle fonti fossili di energia, da alcuni decenni, i governi mondiali stanno cercando di attuare delle politiche energetiche alternative, cercando di limitare le emissioni di sostanze inquinanti nell'ambiente, responsabili degli attuali cambiamenti climatici. Pertanto, si stanno sempre di più considerando fonti energetiche alternative come GPL, gas naturale (NG), biogas (BG), metanolo, etanolo, dimetiletere (DME), bio-diesel, gas di sintesi e, non ultimo, idrogeno.



**Figura 1.1** Suddivisione della produzione globale di energia (adattata da IEA 2017) [3].

Pertanto, è comprensibile quanto sia fondamentale un'attività di ricerca mirata allo sviluppo di percorsi alternativi per produrre energia e/o *building blocks* in maniera più sostenibile, sfruttando meglio le materie prime e minimizzando gli impatti legati all'intero ciclo di vita, sia del processo che dei prodotti ottenuti.

Uno scenario futuro, in cui vengano effettivamente meno le risorse non rinnovabili e nel quale la crescente consapevolezza delle relative problematiche porti ad un maggiore impegno nella salvaguardia dell'ambiente, passa attraverso profonde modifiche del settore energetico, dei trasporti e, non meno importante, dell'industria chimica. Questi cambiamenti possono essere realizzati utilizzando importanti materie prime per l'industria chimica, quali l'idrogeno e il gas di sintesi (*syngas*, CO e H<sub>2</sub>), che possono essere ottenuti anche partendo da fonti rinnovabili.

In questo contesto si inserisce il biogas, che può essere considerato come il principale candidato a sostituire il gas naturale (NG) negli utilizzi che vanno dal settore energetico a quello prettamente chimico. Il biogas (BG) è ottenuto dalla digestione anaerobica di vari substrati organici e la sua purificazione, volta all'allontanamento degli inquinanti azotati e solforati, permette di ottenere una miscela di metano ed anidride carbonica (CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>), in quantità variabili in funzione dei substrati di partenza, che viene indicata come *clean biogas* (CB). Il CB costituisce una fonte energetica rinnovabile, a basso impatto ambientale e facilmente accessibile, potenzialmente in grado di soddisfare la domanda energetica mondiale [4] e, contemporaneamente, di contribuire alla riduzione delle emissioni di CO<sub>2</sub> in atmosfera. Per tutte queste ragioni, la valorizzazione e l'utilizzo del biogas costituiscono un argomento di notevole interesse scientifico e il suo utilizzo come sostituto del NG ha guadagnato un'attenzione significativa nel corso degli ultimi anni.

### **1.1 Dal Gas Naturale (NG) al Biogas (BG)**

Il NG è una fonte di energia fossile che si è formata in profondità, al di sotto della superficie terrestre. Il NG è una miscela combustibile di idrocarburi a basso peso molecolare, nella quale il componente più abbondante è il metano; tuttavia, esso può contenere anche minori quantità di gas non idrocarburici, come l'anidride carbonica e il vapore acqueo (Tabella 1.1) [5].

**Tabella 1.1** Composizione tipica del gas naturale [5].

**Composizione tipica del gas naturale**

Metano	CH <sub>4</sub>	70 – 90 % (v/v)
Etano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0 – 20 % (v/v)
Propano	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	
Butano	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	
Anidride carbonica	CO <sub>2</sub>	
Ossigeno	O <sub>2</sub>	0 – 0,2 % (v/v)
Azoto	N <sub>2</sub>	0 – 5 % (v/v)
Acido solfidrico	H <sub>2</sub> S	0 – 5 % (v/v)
Gas rari	Ar, He, Ne, Xe	tracce

La maggior parte del NG si è formata nel tempo, principalmente attraverso due meccanismi: il processo biogenico e quello termogenico. Il gas biogenico è prodotto da organismi metanogeni in paludi, discariche e sedimenti poco profondi, mentre il gas termogenico viene liberato durante la lenta decomposizione del materiale organico sepolto nei bacini sedimentari, sotto l'influenza di pressione e temperatura, che aumentano con la profondità [6, 7].

Attualmente, esistono diverse tecnologie che consentono l'immissione del gas naturale sul mercato; alcune di queste comprendono i gasdotti ad alta pressione e capacità, la liquefazione e rigassificazione del NG liquido, la generazione di energia elettrica e, infine, la conversione in idrocarburi liquidi facilmente trasportabili (GTL, *gas-to-liquids*). In realtà, il processo GTL può essere considerato come la combinazione di due differenti fasi: la prima, volta alla produzione di gas di sintesi (CO e H<sub>2</sub>), e la seconda, per la produzione di composti ossigenati (metanolo e DME) oppure per ottenere distillati medi (kerosene, diesel e jet fuel, cere, ecc.) mediante la sintesi di Fischer-Tropsch (F-T) [8].

L'ampio utilizzo del NG nell'industria energetica, nella termotecnica, nei trasporti e nell'industria chimica, associato all'accesso limitato ai suoi depositi, ha implicato, in particolare nel corso degli ultimi anni, un'intensa ricerca di combustibili alternativi che possano sostituire il NG, portando ad una diversificazione delle fonti energetiche [9].

## 1.2 *Il Biogas (BG)*

Il BG è una miscela di gas ottenuta attraverso la digestione anaerobica (in assenza di ossigeno) di materiali organici derivanti da piante e animali (letame, fanghi di depurazione, frazione organica dei rifiuti urbani e industriali) [10]. Tutti i tipi di biomassa possono essere utilizzati come substrato per la produzione di BG, purché contengano, come componenti principali, carboidrati, proteine, lipidi, cellulosa ed emicellulosa. Sono escluse da questo elenco solo le sostanze organiche lignee, che non sono adatte per il processo di fermentazione anaerobica, perché a causa della loro struttura sono difficilmente attaccabili dai microorganismi, richiedendo tempi di conversione estremamente lunghi.

Il BG consiste principalmente di metano ( $\text{CH}_4$ ; 50 – 70 %, in volume) e di anidride carbonica ( $\text{CO}_2$ ; 30 – 50 %, in volume) con tracce di altri gas come l'azoto ( $\text{N}_2$ ; 0 – 2 %, in volume), il monossido di carbonio ( $\text{CO}$ ; < 0,5 %, in volume), l'acido solfidrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ; 0,005 – 2 %, in volume), l'ossigeno ( $\text{O}_2$ ; 0 – 1 %, in volume) e l'ammoniaca ( $\text{NH}_3$ ; < 1 %, in volume). Inoltre, il BG è generalmente saturo di acqua e contiene particelle di polvere, silossani, composti aromatici ed alogenati [11].

La quantità di BG ottenuta e il suo contenuto di metano dipendono direttamente dal tipo di biomassa utilizzata e dalla percentuale di frazione organica presente. I rendimenti in BG ottenibili dai principali componenti organici sono riportati in Tabella 1.2. Tuttavia, si tratta solo di approssimazioni che indicano il rendimento specifico del BG in funzione della miscela di materie prime utilizzate, delle condizioni di reazione e del tipo di digestore utilizzato.

**Tabella 1.2** Rendimenti massimi di gas e contenuto teorico di metano [1].

	<i>Resa in biogas (<math>\text{Nm}^3/\text{t}</math>)</i>	<i>Contenuto di <math>\text{CH}_4</math> (%vol)</i>
<i>Carboidrati</i>	790 – 800	50
<i>Proteine grezze</i>	700	70 – 71
<i>Lipidi grezzi</i>	1220 – 1250	67 – 68
<i>Lignina</i>	0	0

L'efficienza del processo di digestione anaerobica è influenzata da alcuni parametri operativi critici; infatti, la crescita e l'attività dei microorganismi anaerobici dipende significativamente da condizioni quali la totale assenza di ossigeno, la temperatura, il valore di pH, l'apporto di nutrienti, l'intensità di agitazione e la presenza e la quantità di eventuali inibitori [12].

### 1.2.1 Produzione del biogas

La digestione anaerobica della biomassa per la produzione del BG coinvolge un complesso processo microbiologico che può essere suddiviso in 4 fasi fondamentali: *idrolisi*, *acidogenesi*, *acetogenesi* e *metanogenesi*.

Nella fase di *idrolisi*, le molecole organiche complesse vengono scisse nelle loro parti costituenti, più facilmente attaccabili dai microorganismi. Questo processo viene catalizzato da vari enzimi rilasciati dai batteri idrolitici. Durante l'*acidogenesi*, i composti organici solubili prodotti dall'idrolisi subiscono dei processi di fermentazione, operati dai batteri acidogeni, che li trasformano in vari intermedi come acidi grassi volatili ed alcoli. Durante la fase di *acetogenesi*, invece, molti dei prodotti ottenuti durante la seconda fase vengono convertiti in acido acetico, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> dai batteri acetogeni. Infine, la *metanogenesi* costituisce lo stadio conclusivo della digestione anaerobica, nella quale gli agenti metanogeni producono metano partendo dai prodotti finali dell'acetogenesi e da alcuni dei prodotti intermedi delle altre fasi. In particolare, la metanogenesi può essere realizzata seguendo due differenti percorsi generali: la conversione dell'acido acetico in metano (circa il 70 %) e la conversione di CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> in metano. Diversi tipi di batteri metanogeni sono coinvolti in questi percorsi. Quanto appena descritto è riassunto nello schema di figura 1.2.

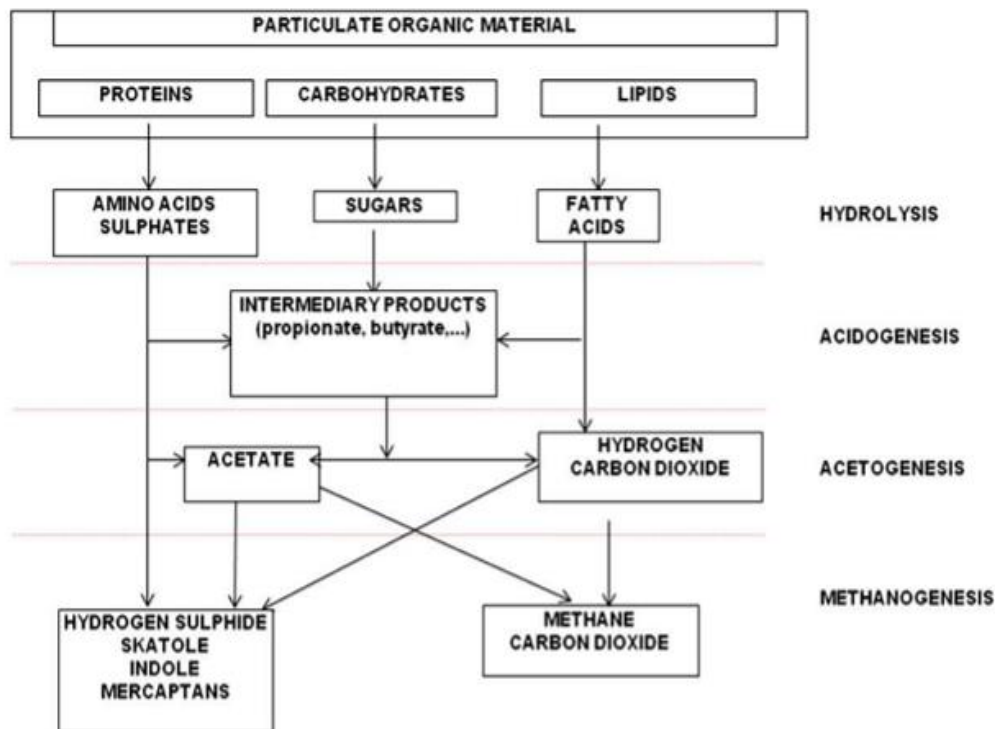


Figura 1.2 Schema del processo di digestione anaerobica [12].



### 1.2.2 Up-grading del biogas (BG) e suoi utilizzi come fonte di energia

Il BG può essere utilizzato sia tal quale che dopo opportuni trattamenti di valorizzazione. Dopo il suo raffreddamento, necessario per l'allontanamento dei condensabili, il BG viene purificato fino ad un tenore di  $H_2S$  inferiore allo 0,01 %, per prevenire gli eventuali danni che l' $H_2S$  può provocare negli impianti a valle. Dopo i vari trattamenti, il *clean biogas* (CB) ottenuto può essere utilizzato per:

- Produzione di calore, vapore, energia elettrica;
- Produzione di energia elettrica e calore mediante impianti di cogenerazione (CHP);
- Valorizzazione e utilizzo come *biocombustibile* per autotrazione [13];
- Valorizzazione e introduzione nella rete di distribuzione del gas come *biometano* (dopo rimozione della  $CO_2$ ).

Nello schema sottostante sono riassunti i principali metodi di utilizzo del BG (Fig. 1.3).

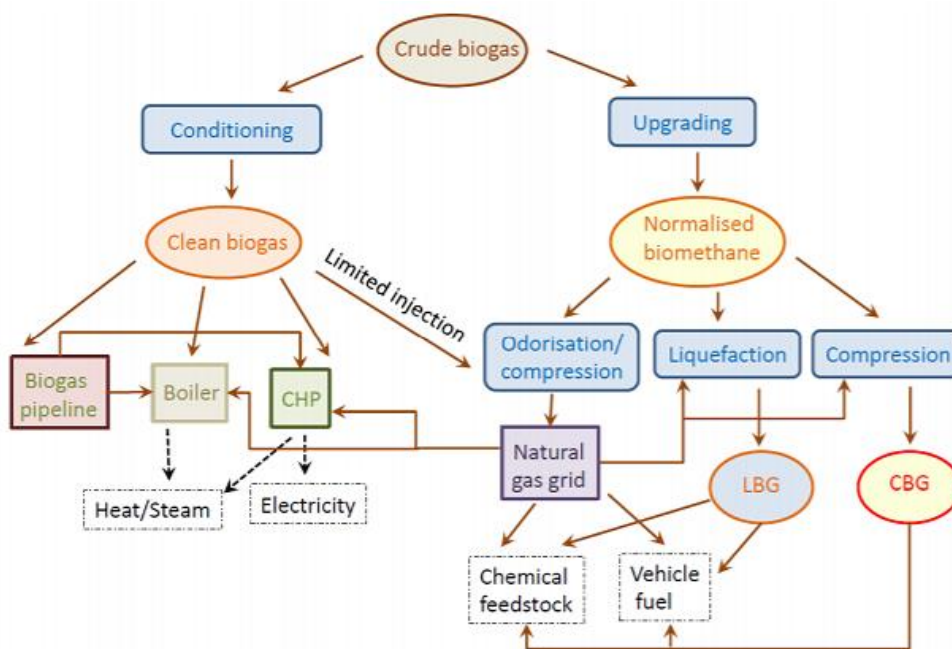
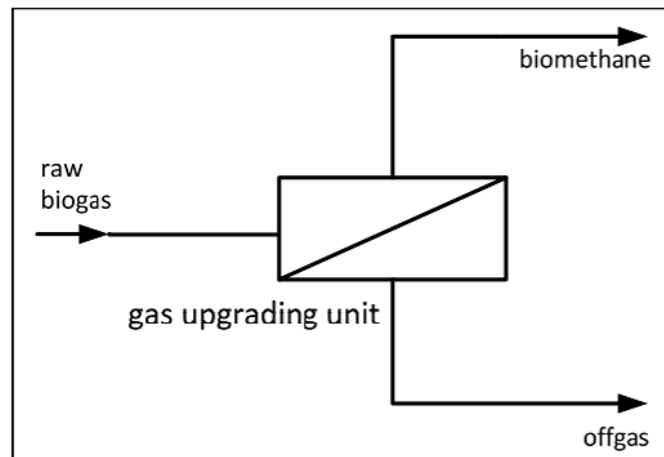


Figura 1.3 Principali percorsi di valorizzazione del biogas.

Gran parte del BG prodotto in Europa viene utilizzato per scopi energetici, bruciandolo in motori a combustione interna per produrre energia elettrica. Quando possibile viene sfruttata anche l'energia termica derivante dai fumi di combustione e dai sistemi di raffreddamento, sebbene gli impianti che utilizzano il BG siano concentrati principalmente in zone rurali nelle quali lo sfruttamento del calore recuperato spesso non

è soddisfacente [12]. Ovviamente, la presenza di reti di teleriscaldamento in prossimità degli impianti di generazione elettrica favorisce un uso esterno del calore co-generato.

Inoltre, il biogas può essere bruciato in opportune caldaie per produrre acqua calda e vapore ad alta e bassa pressione. Tuttavia, prima di poterlo utilizzare per quest'ultimo scopo, il BG deve essere sottoposto ad opportuni trattamenti di purificazione, per consentire l'ottenimento del biometano puro (Fig. 1.4) [14].



**Figura 1.4** Schema a blocchi di una unità di upgrading del biogas [14].

Durante il processo di *upgrading* il BG grezzo viene separato in due correnti gassose: una ricca in metano, che viene inviata ad ulteriori lavorazioni a valle, ed una corrente ricca in CO<sub>2</sub>. Attualmente, sono disponibili differenti tecnologie in grado di convertire il BG grezzo in biometano. Queste tecnologie, che molto spesso sono multistadio, coinvolgono: 1) un processo di *cleaning*, per la rimozione dei componenti in tracce dannosi per le apparecchiature, la rete di distribuzione del gas naturale o gli utenti finali; 2) un processo di *upgrading*, con il quale la CO<sub>2</sub> viene separata dal CH<sub>4</sub> in maniera tale da regolare il valore del potere calorifico e la densità relativa fino a soddisfare le specifiche dell'indice di Wobbe.

Le tecnologie di upgrading possono essere classificate in 4 gruppi:

- Adsorbimento: *Pressure Swing Adsorption* (PSA) e *Vacuum Swing Adsorption* (VSA);
- Assorbimento: *Scrubbing* con acqua, assorbimento fisico e chimico;
- Separazione con membrana ad alta e bassa pressione;
- Metodi criogenici.

Tuttavia, nessuna delle tecnologie di separazione attualmente in uso consente una perfetta separazione delle due correnti e la corrente di off-gas contiene ancora una certa

quantità di metano, il cui tenore dipende dalla tecnologia adottata. Se la composizione di questa corrente di scarto rientra nei limiti di legge, può essere direttamente scaricata in atmosfera oppure, se questo non è possibile, deve essere nuovamente trattata.

### **1.2.3 *Il biogas (BG) come feedstock***

L'industria chimica utilizza il NG non solo come combustibile, ma anche come materia prima. Pertanto, il biometano ottenuto a valle dei trattamenti di upgrading del BG potrebbe sostituire il NG come materia prima per produrre sostanze chimiche "green" a base biologica, senza investimenti infrastrutturali aggiuntivi, proprio perché il biometano risulta essere del tutto assimilabile al NG e può quindi essere introdotto direttamente nelle reti di distribuzione esistenti.

Il metano è una delle materie prime più importanti per la produzione di idrogeno (principalmente utilizzato negli impianti di idrocracking, idrodesolforazione e per la sintesi dell'ammoniaca) e per la produzione di syngas (utilizzato nella sintesi di metanolo e suoi derivati, *n*-paraffine leggere, ecc.).

I differenti processi di trasformazione del NG in prodotti chimici sono ben documentati in letteratura [15]. Tuttavia, una delle sfide attuali è l'ottimizzazione e/o lo sviluppo di alcuni di questi processi in modo che, ad esempio, la CO<sub>2</sub> contenuta nel biogas possa essere utilizzata come fonte di carbonio e non sia separata dal metano e successivamente smaltita come accade attualmente. Se la frazione di CO<sub>2</sub> venisse sfruttata come alimentazione, non sarebbe necessaria alcuna fase di upgrading del BG, essendo sufficiente lo stadio di *cleaning*, discusso in precedenza.

### **1.2.4 *Produzione di idrogeno e/o syngas***

La conversione di idrocarburi in idrogeno e/o syngas svolgerà un ruolo importante nel XXI secolo, dai grandi impianti GTL (*gas-to-liquids*) agli impianti di produzione dell'idrogeno per le raffinerie, fino alle piccole unità che forniscono idrogeno per le celle a combustibile (fuel cells, FCs). La scelta della tecnologia per la produzione di syngas dipende dalla scala operativa [16].

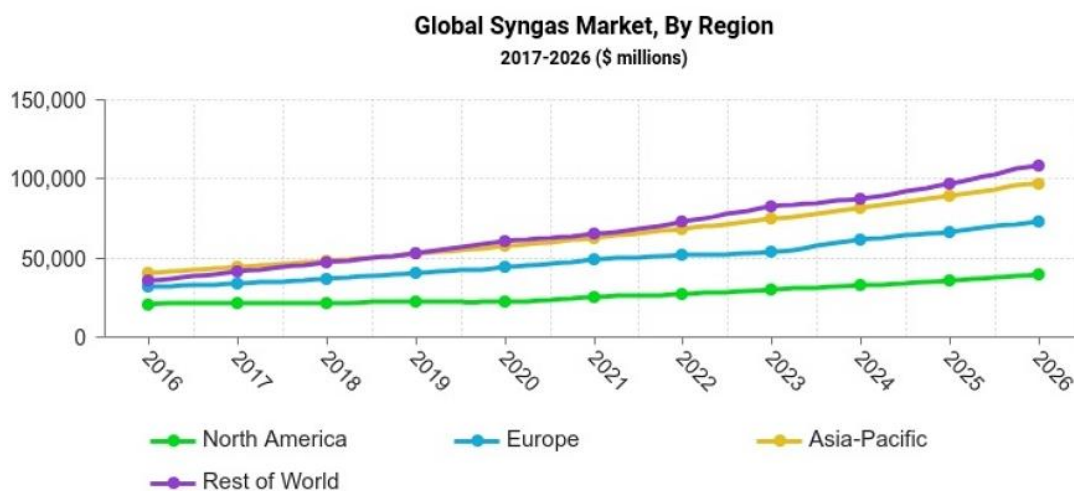


Figura 1.5 Andamento del mercato mondiale di syngas [17].

Il *reforming* catalitico del BG è un valido processo per la produzione di idrogeno o syngas, che ha riscosso un notevole interesse negli ultimi anni. L'utilizzo del BG al posto del NG nei processi di *reforming* permette di ridurre le emissioni di CO<sub>2</sub> in atmosfera, andando di fatto ad utilizzare delle tecnologie che sono oramai ben implementate dal punto di vista industriale [18].

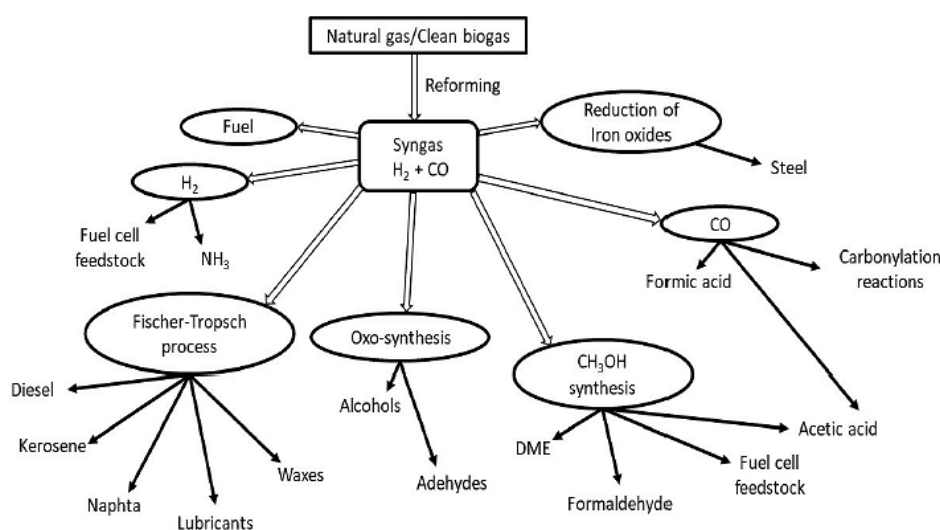


Figura 1.6 Differenti percorsi di trasformazione del syngas.

I catalizzatori più comunemente utilizzati per il processo SR sono a base di Ni e quindi è necessario che il BG venga purificato dalle tracce di H<sub>2</sub>S, che è un veleno per questo tipo di catalizzatori. Il syngas prodotto nel *reforming* del CB può essere utilizzato per ulteriori applicazioni a valle, come la sintesi del metanolo, la sintesi di Fischer-Tropsch, oppure essere ulteriormente trattato attraverso la reazione di *water gas shift* (WGS) per aumentare la resa in H<sub>2</sub> (Fig. 1.6).

### 1.3 *I processi di reforming*

In termini generali, lo *steam reforming* di idrocarburi (SR) e, in particolare, lo steam reforming del metano (SMR), rappresenta la tecnologia più sfruttata e più economica per produrre gas di sintesi e/o H<sub>2</sub>. Altri approcci alternativi, catalitici e non, includono l'ossidazione parziale (POX, CPO) di oli pesanti o carbone. Industrialmente, le reazioni più importanti per la conversione del NG in gas di sintesi sono [19]:

- Steam reforming (SR) e Water Gas Shift (WGS);
- Ossidazione parziale non catalitica (POX).

Tuttavia, sulla base di altri fattori quali, ad esempio, il rapporto H<sub>2</sub>/CO ricercato, la purezza del syngas prodotto, la capacità produttiva dell'impianto, la disponibilità di materia prima, la sua qualità e costo, ecc. si possono considerare anche i processi di:

- Reforming autotermico (ATR);
- Ossidazione parziale catalitica (CPO).

La scelta di uno tra questi processi di reforming determina la composizione del gas di sintesi prodotto, specialmente in termini di rapporto tra H<sub>2</sub>/CO.

È opportuno notare come tutti i processi di reforming che sfruttano il gas naturale possano essere utilizzati anche per produrre syngas e/o idrogeno da BG. Tuttavia, essendo il BG ricco di CO<sub>2</sub>, processandolo mediante la reazione di SR convenzionale (cioè utilizzando grandi quantità di vapore) non è possibile una sua efficiente valorizzazione. Il processo più idoneo al completo sfruttamento di questa miscela gassosa è il Dry Reforming (DR), che permette di trasformare totalmente il BG, convertendo anche la frazione di CO<sub>2</sub> che, in tutti gli altri processi di reforming, funge solo da inerte, con un aumento dei costi di produzione.

#### 1.3.1 *Steam reforming (SR)*

La tecnologia dello *steam reforming* del metano (SR) fu introdotta agli inizi del secolo scorso dalla BASF ed utilizzata nel 1931 dalla Standard Oil del New Jersey (USA) per produrre H<sub>2</sub> dai gas di scarico delle raffinerie di Baton Rouge e di Bayway. Inizialmente, la reazione era condotta in reattori tubolari a letto fisso, disposti parallelamente all'interno di un forno radiante. Essendo la reazione fortemente endotermica, il calore necessario a sostenere il processo veniva recuperato dalla

combustione interna al forno. Nel corso degli anni il processo è stato notevolmente migliorato dalla ICI, che ha messo a punto i parametri di progetto per il design del forno, migliorato la formulazione del catalizzatore utilizzato ed introdotto la fase di desolfurazione della materia prima, utilizzando ZnO. La tecnologia ICI è stata alla base del notevole sviluppo della produzione dell'ammoniaca del Nord America.

Nel 1959, la ICI ha avviato il primo steam reformer in pressione su scala industriale, diventato il precursore di oltre 400 impianti successivamente autorizzati in tutto il mondo. Dal 1959 ad oggi è proseguito lo sviluppo del catalizzatore per consentire il funzionamento degli impianti a più alta pressione e temperatura. Negli anni più recenti, lo sviluppo del catalizzatore per questo processo si è concentrato sulla durabilità nell'ambiente di reazione, sul miglioramento dell'attività, sull'inibizione delle reazioni di formazione del coke e sul miglioramento delle proprietà fisiche.

### 1.3.1.1 Aspetti termodinamici

L'obiettivo del processo catalitico di SR è la produzione della massima quantità possibile di syngas e/o H<sub>2</sub>. Successivamente, l'upgrading della corrente di syngas prodotta consente di ottenere diversi prodotti in funzione del processo utilizzato a valle del *reformer*. Il processo di SR sfrutta tre reazioni reversibili: quelle di reforming estremamente endotermiche (reazioni 1.1 e 1.2), e la reazione di water-gas shift (WGS) moderatamente esotermica (reazione 1.3) [20, 21]:



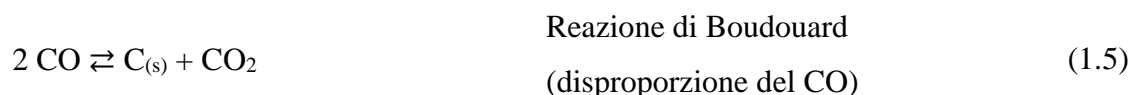
Recentemente sono stati sviluppati sistemi catalitici che permettono una maggiore flessibilità, con la possibilità di applicazione anche a idrocarburi a più lunga catena, secondo la seguente reazione generale (reazione 1.4) [22]:



Osservando le reazioni sopra riportate, si può notare come la CO<sub>2</sub> non sia prodotta unicamente dalla reazione di WGS (reazione 1.3), ma venga parzialmente prodotta anche dalla reazione di SMR (reazione 1.2), che può essere immaginata come la combinazione delle reazioni 1.1 e 1.3.

A causa della natura endotermica del processo di SR, le prime due reazioni sono favorite ad elevata temperatura; inoltre, poiché entrambe le reazioni avvengono con un aumento di volume (aumentando il numero di moli), dal punto di vista entropico, esse sono favorite a bassa pressione. Al contrario, la reazione di WGS (reazione 1.3) è esotermica, quindi favorita a bassa temperatura, mentre non è influenzata termodinamicamente dalla pressione operativa.

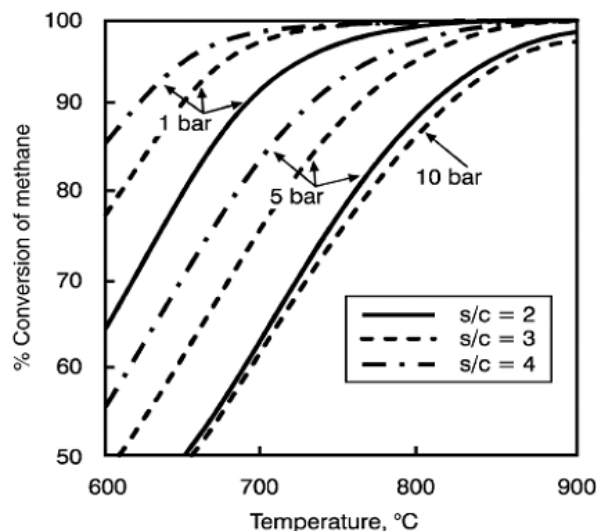
Non solo la qualità dell'alimentazione influenza l'andamento della reazione, ma è anche fondamentale controllare i diversi parametri operativi (oltre alla temperatura ed alla pressione,) quali, ad esempio, la quantità di vapore alimentato e le proprietà del catalizzatore. Se non vengono mantenuti costanti i parametri operativi, si rischia di favorire le reazioni secondarie che portano alla formazione di coke e alla diminuzione della resa in idrogeno. Le principali reazioni secondarie che possono aver luogo sono:



Osservando la stechiometria della reazione 1.1, è comprensibile che sia necessaria una mole di acqua per ciascuna mole di metano alimentata, ma in queste condizioni la formazione di coke secondo le reazioni secondarie sopra descritte è favorita termodinamicamente. Pertanto, solitamente il vapore viene alimentato in eccesso per ridurre la formazione di coke, utilizzando comunemente rapporti vapore/CH<sub>4</sub> (S/CH<sub>4</sub>) di 2,5 – 3,0 [23].

Joensen *et al.* [24] hanno riportato un tipico andamento della conversione all'equilibrio nel processo SMR in funzione della temperatura, della pressione e del rapporto S/CH<sub>4</sub> (Fig. 1.7): si può osservare come per mantenere un'elevata conversione del metano sia necessario condurre il processo ad alta temperatura, bassa pressione e con un rapporto S/CH<sub>4</sub> relativamente alto. Tuttavia, i reattori di SMR solitamente lavorano a pressioni superiori ai 20 bar al fine di evitare ulteriori fasi di compressione, poiché molte centrali a H<sub>2</sub> moderne richiedono un'alimentazione ad alta pressione.

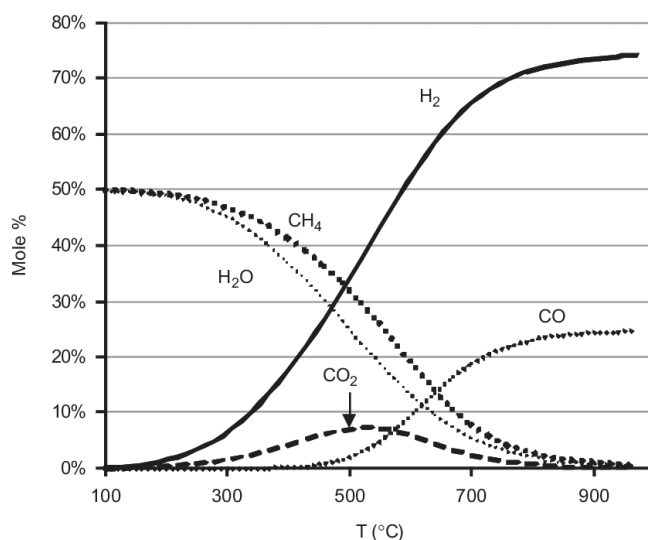
Per raggiungere i livelli di conversione richiesti, vengono comunemente utilizzate temperature di esercizio comprese tra gli 800 e i 900 °C.



**Figura 1.7** Conversione all'equilibrio nel processo di SMR in funzione di T, P e del rapporto S/CH<sub>4</sub> [24].

Le reazioni di SR sono reversibili e, in genere, raggiungono l'equilibrio quando condotte in presenza di catalizzatore attivo e ad elevata temperatura. I gas prodotti dal processo consistono di una miscela di CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e parte dei reagenti non convertiti (CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O).

La temperatura del reattore, la pressione operativa, la composizione del gas e la quantità di vapore alimentati al reattore governano la distribuzione dei prodotti ottenuta, come mostrato in figura 1.8.

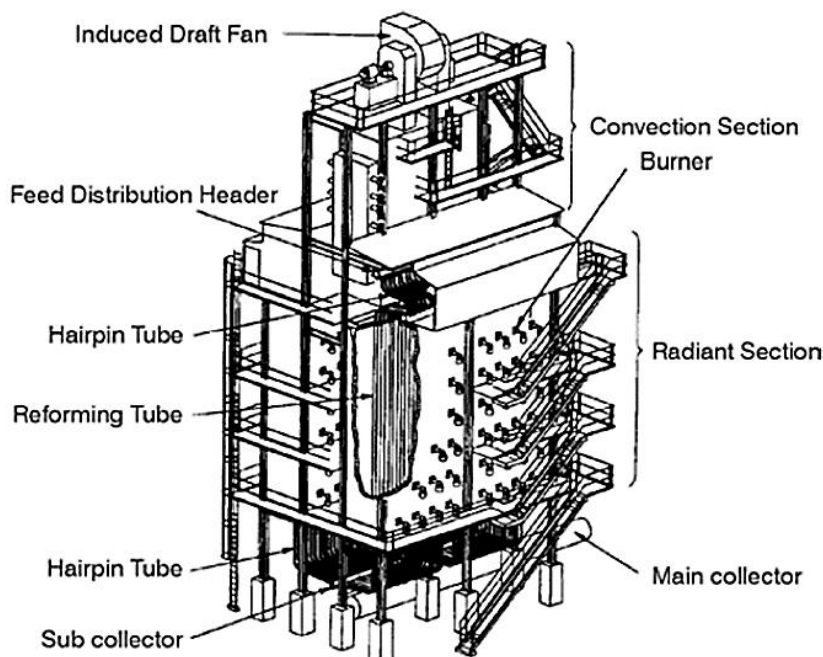


**Figura 1.8** Composizione del gas in uscita dal processo di SMR (senza formazione di coke) in funzione della temperatura di reazione (T). Stato iniziale: S/CH<sub>4</sub> = 1, P = 1 bar [25].

La quantità di CO prodotta attraverso il processo di SMR è piuttosto elevata poiché la reazione di WGS (equazione 1.3) è termodinamicamente favorita a temperature più basse. Il tenore di CO presente nel gas prodotto è determinato dalla termodinamica e dalla



cinetica della reazione, richiedendo successivi processi per ridurre la concentrazione di CO se si vuole produrre una corrente di H<sub>2</sub> puro. La riduzione del contenuto di CO è ottenuta combinando il processo di SMR con le reazioni di WGS e/o ossidazione parziale. Per applicazioni del syngas ottenuto nel settore delle celle a combustibile (PEMFC, SOFC, ecc.), il contenuto di CO deve essere minimizzato in quanto esso rappresenta un veleno per i catalizzatori a base di Pt presenti e la combinazione dei processi sopradetti può consentire l'ottenimento del risultato desiderato [26, 27].



**Figura 1.9** Unità SR della Haldor-Topsøe A/S, con i bruciatori posti sulle pareti laterali [28].

Industrialmente, le reazioni di reforming sono tipicamente condotte all'interno di un forno riscaldato: un esempio di reattore tubolare è mostrato in figura 1.9. La capacità produttiva media dei reattori di reforming attuali è di circa 300.000 Nm<sup>3</sup>/h e si possono individuare due parti: una *sezione radiante*, che include i bruciatori, e una *sezione convettiva*, necessaria per recuperare il calore sensibile dei gas di scarico uscenti dalla sezione precedente, che viene utilizzato per preriscaldare l'alimentazione.

Nella sezione radiante si trova la fornace nella quale avvengono la trasmissione del calore e le reazioni di reforming [27]. Il catalizzatore viene caricato all'interno dei tubi di reforming disposti parallelamente all'interno della fornace. Le dimensioni tipiche dei tubi di reforming prevedono una lunghezza di circa 10 – 13 m ed un diametro esterno di circa 10 – 15 cm.

Il gas di sintesi prodotto può essere successivamente inviato agli impianti per la produzione di ammoniaca, idrocarburi a lunga catena e idrogeno per le applicazioni nei

processi di raffinaria. In generale, le reazioni di reforming sono catalizzate dai metalli dei gruppi 8 – 10, con il Ni che ricopre un ruolo preferenziale per le applicazioni industriali a causa della sua elevata attività, disponibilità e basso costo.

L'attività del catalizzatore è strettamente correlata all'area superficiale del Ni metallico e la forma dei pellet è ottimizzata per ridurre al minimo la caduta di pressione, senza influire negativamente sull'attività. Pertanto, sono preferiti i pellet con un diametro esterno elevato, come gli anelli o i cilindri forati [28].

Se l'obiettivo del processo è la produzione di una corrente di H<sub>2</sub> puro, il syngas uscente dal reformer viene fatto passare attraverso un'unità di Water Gas Shift (WGS), che aumenta la resa in idrogeno convertendo il CO presente [29, 30]. La reazione di WGS (equazione 1.3) permette di incrementare la resa in idrogeno del 2 – 5 % e, a causa dei vincoli termodinamici, il processo viene condotto in due reattori che operano a differenti temperature [22]:

- High Temperature Shift (HTS): il processo viene realizzato a temperature comprese tra i 310 e 450 °C e pressioni di 25 – 35 bar utilizzando catalizzatori a base di magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) con l'aggiunta di Cr, che funge da promotore fisico [31]. Recentemente sono stati sviluppati catalizzatori di nuova generazione, privi di Fe e Cr, costituiti da Cu/Zn/Al/O [32, 33];
- Low Temperature Shift (LTS): questo viene condotto a temperature comprese tra i 190 e i 220 °C. In questo caso, i catalizzatori utilizzati sono a base di Cu poiché quelli sopra citati, a base di Fe, non sono sufficientemente attivi.

La scelta di operare il processo in due stadi, oltre a superare i limiti termodinamici, favorisce anche il bilancio economico, permettendo di ottenere una conversione dell'alimentazione più elevata, rendendo quindi necessaria una quantità considerevolmente inferiore di calore per la fornace dell'unità di SR. Tuttavia, nel corso degli ultimi anni, per aumentare ulteriormente l'efficienza produttiva degli impianti di WGS, è stata sviluppata la possibilità di realizzare il processo in un unico stadio, in condizioni intermedie rispetto a quelle descritte. Questo processo viene indicato come Medium Temperature Shift (MTS) e opera in un intervallo di temperatura compreso tra i 300 e i 350 °C. Questa configurazione comporta una serie di vantaggi legati, ad esempio, alla necessità di un solo reattore, all'utilizzo di catalizzatori senza Cr ed alla possibilità di operare con una quantità di vapore inferiore senza incorrere nelle reazioni parassite, favorite a più alta temperatura.

### 1.3.1.2 *Aspetti cinetici e meccanismo di reazione*

I risultati di un consistente numero di studi sulla cinetica del processo SMR sono stati pubblicati nel corso degli anni [34, 35]. Gli autori generalmente concordano sul fatto che la reazione sia del I ordine rispetto al metano; tuttavia, significative discordanze si osservano per ciò che riguarda gli altri parametri cinetici. In parte questo è dovuto all'utilizzo di differenti catalizzatori e condizioni sperimentali che conducono spesso ad una lacuna di considerazioni importanti, relativamente alle limitazioni diffusionali e di trasferimento del calore.

Ad esempio, le energie di attivazione riportate negli studi sopracitati sono distribuite in un ampio intervallo di valori a causa dei diversi limiti diffusionali, che possono causare effetti fuorvianti della pressione totale. In pratica, utilizzando particelle di catalizzatore relativamente grandi come quelle usate nei reattori industriali, queste limitazioni si traducono in un'efficienza molto bassa del catalizzatore.

L'efficienza ( $\eta$ ) della diffusione interna in queste grandi particelle può passare, a seconda delle condizioni, da valori prossimi a 0,3 all'ingresso, fino a valori di 0,01 all'uscita della particella catalitica. Di conseguenza, l'attività apparente aumenta all'aumentare delle dimensioni delle particelle; tuttavia, dal punto di vista pratico, l'aumento della caduta di pressione che si manifesta nel reformer, limita le dimensioni del catalizzatore che possono essere utilizzate [36].

Nel corso degli anni è stata proposta un'ampia gamma di espressioni cinetiche per il processo SMR. Questi modelli variano in complessità e passano dalla semplice dipendenza del primo ordine rispetto al metano, che coinvolge due parametri, a modelli Langmuir-Hinshelwood complessi, con oltre dieci parametri [37]. Come detto in precedenza, è generalmente accettato che l'espressione cinetica mostri una dipendenza lineare con il metano. Inoltre, viene generalmente concordato che lo stadio cineticamente determinante (r.d.s.) sia il chemisorbimento dissociativo del metano, secondo l'equazione 1.8:



Questo meccanismo porta alla formulazione delle equazioni cinetiche nella seguente forma:

$$r_{CH_4} = -k \cdot p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}^\alpha \quad (1.9)$$

dove  $\alpha$  è un coefficiente empirico che dipende dalla temperatura e può assumere valori prossimi all'unità a bassa temperatura ( $< 700$  °C) e valori di circa 0 ad elevata temperatura ( $> 700$  °C).

Le espressioni cinetiche che si trovano in letteratura utilizzano l'approssimazione dello stato stazionario ed assumono una forma complessa del tipo:

$$r_{CH_4} = -k \cdot p_{CH_4} \cdot \frac{f(p_{H_2O}, p_{H_2})}{\left[1 + f(p_{CH_4}, p_{H_2O}, p_{H_2}, p_{CO}, p_{CO_2})\right]} \cdot \left(1 - \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2}^3}{p_{CH_4} \cdot K_1 p_{H_2O}}\right) \quad (1.10)$$

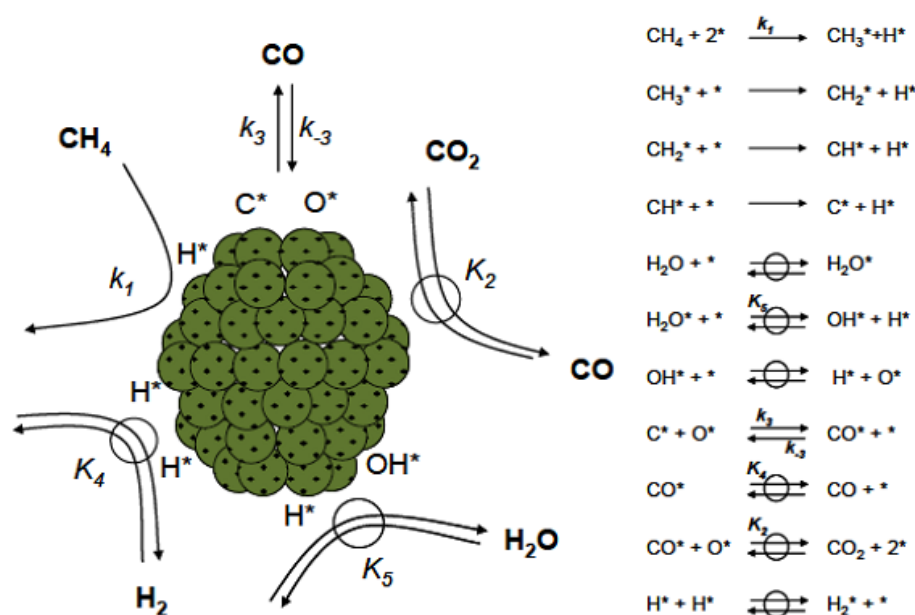
La reazione catalitica di CH<sub>4</sub> con H<sub>2</sub>O per formare miscele di H<sub>2</sub>/CO su catalizzatori a base di Ni dipende solo dalla velocità di attivazione iniziale dei legami C–H, che è catalizzata dagli atomi di Ni<sup>0</sup> superficiali. L'attivazione dell'acqua è facile e gli intermedi derivati dal CH<sub>4</sub> (CH<sub>x</sub><sup>\*</sup>), incluso il carbonio chemisorbito (C<sup>\*</sup>), non riescono a saturare il monostrato a causa della loro rapida reazione con gli intermedi derivati dal chemisorbimento dissociativo dell'H<sub>2</sub>O.

Esperimenti di marcatura isotopica hanno confermato il meccanismo proposto sulla base degli effetti cinetici misurati. Secondo questo meccanismo, il metano decompone fino all'ottenimento di un atomo di carbonio chemisorbito (C<sup>\*</sup>), attraverso una serie di stadi di estrazione protonica, che diventano sempre più veloci a mano a mano che gli atomi di idrogeno sono allontanati dal reagente.

I calcoli DFT hanno consentito di stimare un'energia di attivazione, per lo stadio di prima estrazione protonica dal metano chemisorbito su cluster di Ni<sup>0</sup>, di 142 kJ mol<sup>-1</sup>, che decresce fino a valori di 25 – 40 kJ mol<sup>-1</sup> per le estrazioni successive. Questo processo in cascata conduce ad un basso ricoprimento della superficie attiva con le specie CH<sub>x</sub><sup>\*</sup>, in favore di una maggiore quantità di C<sup>\*</sup>, che diventa a tutti gli effetti l'intermedio più abbondante sulla superficie. Il carbonio chemisorbito viene successivamente rimosso usando H<sub>2</sub>O oppure CO<sub>2</sub> come co-reagenti (Fig. 1.10).

Questi stadi elementari sembrano essere consistenti con gli studi cinetici e di marcatura isotopica effettuati su catalizzatori a base di Ru, Pt, Ir e Rh. Quando i siti metallici attivi (\*) esposti sono i più abbondanti sulla superficie, nell'espressione della velocità appare solo la costante cinetica dell'attivazione della prima estrazione protonica

dal CH<sub>4</sub> e l'equazione cinetica diventa del I ordine rispetto al CH<sub>4</sub> ed indipendente dalla presenza di vapore o CO<sub>2</sub>. Wei *et al.* [38, 39] hanno osservato che questi stadi elementari costituiscono dei percorsi validi per le reazioni del metano con vapore o con CO<sub>2</sub> (dry reforming, DR) e per la reazione di WGS, sebbene questi ulteriori processi vengano trattati tipicamente (in maniera inappropriata e non rigorosa) come processi cineticamente indipendenti, osservati durante il reforming del metano.



**Figura 1.10** Sequenza degli stadi elementari per i processi SMR e WGS, su catalizzatori a base di Ni [38].

Una volta che le specie carboniose si sono formate sulla superficie del catalizzatore, queste devono reagire con il vapore o con gli atomi di ossigeno adsorbiti sulla superficie.

Per seguire gli ulteriori stadi del meccanismo proposto, Matsumura e Nakamori [40] hanno alimentato separatamente metano e vapore sulla superficie dei catalizzatori investigati a 500 °C per analizzare il meccanismo dello stadio iniziale della reazione, nel quale partecipano le specie attivate sulla superficie. Essi hanno osservato come, in assenza di vapore, la velocità di attivazione del metano fosse significativamente inferiore a quella osservata nel processo SMR, suggerendo che la presenza di vapore (che può ossidare la superficie del Ni) accelerasse la decomposizione del CH<sub>4</sub> [40].

La velocità di formazione dell'H<sub>2</sub> è elevata nella fase iniziale della reazione con il CH<sub>4</sub> su catalizzatori come Ni/SiO<sub>2</sub> e Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e la formazione di ossidi di carbonio, che evidenzia la presenza di specie ossigenate superficiali, è favorita da queste ultime. La formazione dei gruppi idrossilici sulla superficie di nichel (Ni-OH) è correlata al processo

di riduzione delle particelle di NiO; si suppone che questi gruppi ossidrilici siano più attivi rispetto all'ossigeno presente nel reticolo del NiO. L'accumulo di ossigeno sulla superficie di questi catalizzatori può essere rilevato nella fase iniziale della reazione con il vapore, dopo la decomposizione del CH<sub>4</sub>. La presenza di questi gruppi ossidrilici sulla superficie del catalizzatore costituisce un punto fondamentale per la realizzazione del processo SMR.

### 1.3.2 Ossidazione parziale (POX e CPO)

Una valida alternativa al processo di SMR per la produzione di syngas e/o idrogeno è rappresentata dal processo di ossidazione parziale, che è esotermico. Questo processo può essere effettuato per ossidazione parziale catalitica (CPO) oppure ossidazione parziale non catalitica (POX) [24]. L'equazione generale del processo di ossidazione parziale assume la forma:



Il processo di CPO utilizza opportuni catalizzatori per attivare la reazione, a differenza del processo non catalitico di POX, che viene condotto ad elevate temperature, tipicamente nell'ordine di 1200 – 1500 °C. L'ossidazione non catalitica presenta il significativo vantaggio (a differenza della gran parte dei processi catalitici) di non necessitare di uno stadio preventivo per la rimozione dei composti solforati, che dunque possono essere rimossi nello stadio finale. Viceversa, il processo di CPO non richiede temperature operative molto elevate, ma impone la presenza di uno stadio di desolforazione [41]. I processi di POX possono trattare anche frazioni di petrolio molto più pesanti rispetto a quelle alimentate nei processi catalitici.

I catalizzatori comunemente utilizzati per il processo CPO sono a base di Pt o Ni [41]. Confrontando la reazione di SMR con quella di CPO (equazioni 1.1 e 1.11) è possibile notare che quest'ultima genera una quantità inferiore di H<sub>2</sub> a parità di moli di metano alimentate, rendendo questo processo meno adatto alla produzione di H<sub>2</sub>.

Tuttavia, la reazione di CPO può essere utilizzata per produrre il calore necessario allo stadio di reforming in un processo combinato (in un unico reattore) che viene indicato come *reforming autotermico* (ATR). In questa maniera, ottimizzando i vari parametri operativi, è possibile realizzare un processo che si autosostiene energeticamente, andando incontro ai principi della *green engineering*.

### 1.3.3 Reforming autotermico (ATR)

Il processo ATR combina l'effetto esotermico dell'ossidazione parziale, con quello endotermico dello SR, alimentando combustibile (CH<sub>4</sub>), acqua ed aria nel reattore. La reazione di SR reforming assorbe parte del calore generato dalla reazione di ossidazione, limitando la temperatura massima nel reattore [24]. In questa maniera, il processo necessita di una quantità inferiore di vapore rispetto al processo convenzionale e praticamente tutto il calore per lo SR viene fornito dalla combustione parziale del CH<sub>4</sub> (equazione 1.12) [41].



Il processo di ATR viene condotto ad elevata temperatura (1200 – 1300 °C nella zona di combustione e 950 – 1200 °C nella zona del letto catalitico), permettendo così un minore utilizzo di ossigeno (il rapporto tra O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> è di circa 0,55 – 0,60). Si alimenta del vapore per sfavorire la formazione del coke, indesiderata soprattutto nella zona del letto catalitico, in quanto genererebbe perdite di carico e ulteriori resistenze al trasferimento di calore [42].

### 1.3.4 Dry reforming (DR)

Il reforming del metano con anidride carbonica (dry reforming, DR) negli ultimi anni ha assunto una notevole importanza ed è considerato una via alternativa per la produzione del gas di sintesi.



Questa reazione, descritta dall'equazione 1.13, assume un particolare interesse quando l'obiettivo è ottenere un syngas con un rapporto tra H<sub>2</sub> e CO prossimo all'unità [43]. Il syngas prodotto può essere utilizzato per la sintesi di idrocarburi a lunga catena o per l'ottenimento di prodotti chimici ossigenati, come l'acido acetico, il DME e alcoli [44, 45]. Attualmente, due tecnologie commerciali sfruttano parzialmente questa reazione: il processo CALCOR della Caloric GmbH (DE) [46] ed il processo SPARG, della Haldor-Topsøe (DK) [47].

Con il crescente interesse verso le fonti di energia rinnovabili e la riduzione delle emissioni di gas serra, il DR del metano ha catturato notevoli attenzioni nel corso degli ultimi anni, poiché permette l'utilizzo di biogas come alimentazione [48]. Tuttavia,

sebbene il processo presenti un considerevole potenziale, non è ancora considerato una tecnologia industriale matura [49]. L'ostacolo principale allo sfruttamento su vasta scala del processo è legato al fatto che, nelle drastiche condizioni operative, le reazioni che portano alla formazione di coke ed al sintering della fase attiva sono favorite, con conseguente rapida disattivazione dei tradizionali catalizzatori di reforming [50, 51].

Dal punto di vista termodinamico, la reazione è fortemente endotermica e, dunque, favorita ad elevate temperature; procedendo con un raddoppio del numero di moli è favorita a bassa pressione. Sulla base dell'equazione 1.13, la reazione porta alla formazione di un gas di sintesi con i due componenti in rapporto equimolare; tuttavia, durante il processo possono avvenire varie reazioni parassite, ad esempio la reazione di WGS inversa (equazione 1.14), che abbassano il rapporto a valori inferiori all'unità [52, 53].

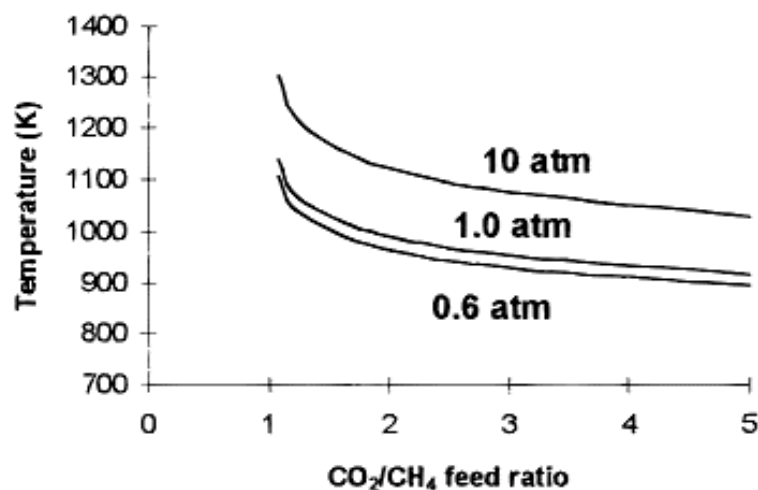


Altre reazioni parassite sono la disproporzione di Boudouard (equazione 1.5) ed il cracking (equazione 1.6), che sono le principali responsabili della formazione di coke e della disattivazione del catalizzatore; se il coke si forma in grandi quantità, può provocare la frattura dei pellets, con il conseguente aumento della pressione all'interno del reattore.

Differenti studi termodinamici hanno evidenziato che quando la reazione di DR è condotta a pressione atmosferica, procede spontaneamente a temperature superiori a 640 °C assieme al cracking del CH<sub>4</sub>, mentre le reazioni 1.5 (reazione di Boudouard) e 1.14 (RWGS) non operano sopra 820 °C [43]. Relativamente alle altre reazioni parassite, nell'intervallo di temperatura compreso tra 557 e 700 °C si osserva la formazione di coke a causa delle reazioni di cracking del CH<sub>4</sub> e di disproporzione del CO. La presenza di questi vincoli limita fortemente l'intervallo di temperatura entro il quale è possibile ottimizzare la reazione di DR senza dar luogo alla formazione di coke.

Alimentando i reagenti in quantità stechiometrica, la formazione di coke diventa trascurabile sopra gli 870 °C (ca. 1150 K) a pressione atmosferica [43, 52]; questo limite si sposta a valori via via più elevati all'aumentare della pressione (Fig. 1.11).





**Figura 1.11** Effetto del rapporto di alimentazione CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> sul limite di temperatura al di sotto del quale si formano depositi di coke, al variare della pressione [54].

### 1.3.5 Reforming combinato del metano (CRM)

Per ottenere un syngas con un rapporto tra H<sub>2</sub> e CO utile per le applicazioni a valle, i processi descritti nei paragrafi precedenti possono essere combinati tra di loro [55 – 57]. Solitamente, la produzione di gas di sintesi mediante processi di CRM coinvolge la presenza di un reattore primario, in cui si fa avvenire la reazione di SMR, posto in serie con un reformer nel quale si alimenta ossigeno o aria (per le reazioni di CPO e/o ATR). Questa configurazione, già descritta in generale nel paragrafo 1.3.3, consente di ridurre le dimensioni del reattore primario e di mitigare le condizioni operative, comportando di conseguenza significativi vantaggi economici. Altre configurazioni prevedono la combinazione dei processi di SMR e DR oppure la realizzazione del processo ATR con un riciclo della corrente di CO<sub>2</sub> [47, 58 – 60].

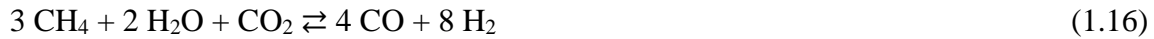
La combinazione delle reazioni di DR e SMR sembra essere particolarmente adatta a superare gli svantaggi riscontrati con il DR convenzionale. Questo processo combinato viene solitamente indicato come *bi-reforming* (S/DR).

Dal punto di vista formale, la reazione di S/DR può essere descritta come la somma delle equazioni 1.1 e 1.13, dando luogo all'espressione 1.15:

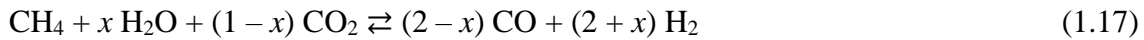


Il vantaggio principale di questo processo è correlato alla possibilità di ottenere un rapporto H<sub>2</sub>/CO nel syngas prodotto modulabile in funzione del rapporto S/CH<sub>4</sub> nella miscela alimentata al reattore [61]. Olah *et al.* [62] hanno mostrato che per ottenere una

miscela di syngas idonea alla sintesi del metanolo o per la reazione di F-T (nei quali è necessario che H<sub>2</sub> e CO vengano alimentati in rapporto 2:1) la reazione debba assumere la forma:



In generale, la reazione combinata può essere descritta dall'equazione:



nella quale  $x$  può variare tra 0 e 1. Aumentando la quantità di vapore, il comportamento del sistema si avvicina a quello dello SR convenzionale, con una diminuzione della conversione della CO<sub>2</sub> ed un aumento del rapporto H<sub>2</sub>/CO fino a 3 (o maggiore, in funzione della temperatura). Viceversa, diminuendo la quantità di vapore alimentato, il comportamento si avvicina a quello del DR, favorendo la conversione della CO<sub>2</sub>, con conseguente diminuzione del rapporto H<sub>2</sub>/CO fino a 1.

Un ulteriore vantaggio del processo combinato consiste nel fatto che l'aggiunta di un'ulteriore quantità di vapore al DR favorisce la gassificazione del coke, consentendo quindi di superare uno dei limiti del processo convenzionale. Essendo il bi-reforming la combinazione di due processi fortemente endotermici, la termicità del processo rimane grossomodo la stessa e, quindi, il processo risulta termodinamicamente favorito ad elevata temperatura (900 – 1000 °C) [63] e bassa pressione. Tuttavia, le applicazioni industriali attuali utilizzano reattori a letto fisso con pressioni d'esercizio comprese tra 5 e 30 bar [61].

#### **1.4 Utilizzi del syngas**

Dopo la separazione del syngas prodotto dai reagenti non convertiti, in funzione della sua composizione è possibile utilizzarlo in ulteriori impianti per la produzione di composti chimici ad elevato valore aggiunto. Un syngas privo di impurezze è la base per la produzione di carburanti e prodotti chimici ed in letteratura sono stati proposti differenti possibili vie di trasformazione (Fig. 1.12) [64].

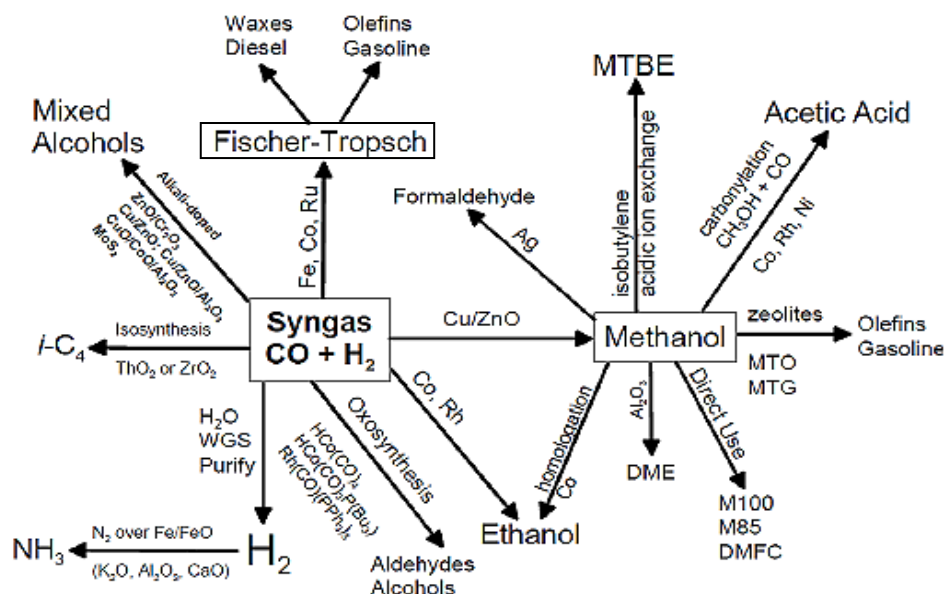


Figura 1.12 Schema dei differenti processi di conversione del syngas [64].

I processi più interessanti per la valorizzazione del syngas sono la sintesi del metanolo, composto fondamentale per l'industria chimica, ed il processo di Fischer-Tropsch (F-T), che permette di produrre combustibili sintetici ed una vasta gamma di prodotti [65].

#### 1.4.1 Sintesi del metanolo

Il metanolo è un'importante materia prima per l'industria chimica e per la futura industria energetica e dei combustibili. L'attuale capacità produttiva degli impianti installati a livello mondiale è di circa 110 Mt/y [66]. Attualmente, quasi tutto il metanolo è prodotto a partire dal gas di sintesi.

La principale tecnologia utilizzata è la conversione catalitica del syngas a bassa temperatura, che favorisce la conversione a metanolo, inibendo quasi completamente la produzione di sottoprodotti, con un'elevata selettività [64]. I catalizzatori utilizzati nel processo a bassa temperatura sono a base di Cu/Zn/O supportato su allumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) o cromia ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).

Le reazioni rilevanti per la produzione di metanolo sono note da molto tempo. L'anidride carbonica e il CO possono reagire con l'idrogeno per formare metanolo, come mostrato di seguito [64]:



Tra le varie configurazioni ingegneristiche proposte nel corso degli anni, uno dei reattori isotermici commerciali più utilizzati è quello della Lurgi, mentre il convertitore a bassa temperatura della ICI è il reattore adiabatico più utilizzato. Altre apparecchiature adottate sono il reattore *Kellog, Brown e Root*<sup>®</sup> (ora *Halliburton*) e i convertitori *Haldor-Topsøe Collect, Mix e Distribute*<sup>®</sup> (CMD). La Mitsubishi Gas Chemical ha sviluppato un reattore isotermico denominato *MGC/MHI Superconverter*<sup>®</sup> [64]. Ciascuno di questi produttori ha sviluppato anche propri sistemi catalitici, sebbene essi siano tutti essenzialmente a base di Cu, Zn e Al.

In generale, la sintesi della formaldeide è il processo che utilizza la maggior quantità di metanolo prodotto ogni anno, seguita dai processi di produzione del metil-*ter*-butilene (MTBE) e dell'acido acetico [64]. Ulteriori prodotti sono, per esempio, il DME e le olefine.

#### 1.4.2 Il processo di Fischer-Tropsch (F-T)

Il processo di F-T consente di produrre combustibili liquidi partendo dal gas di sintesi. Le principali caratteristiche di questo processo sono riassumibili in due punti:

- Consente la produzione di un'ampia gamma di prodotti idrocarburici;
- Fornisce una grande quantità di calore a causa dell'esotermicità delle reazioni coinvolte.

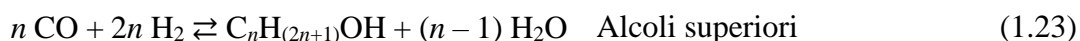
La distribuzione dei prodotti è influenzata dai parametri operativi quali, ad esempio, la temperatura, la pressione, la composizione dell'alimentazione e il catalizzatore utilizzato. In funzione dei prodotti desiderati, il processo può essere condotto a bassa temperatura (circa 230 °C) oppure ad alta temperatura (circa 330 °C), utilizzando catalizzatori a base di Fe o Co. L'intervallo di pressione utilizzato va dai 10 ai 40 bar.

In questo processo, il CO e l'idrogeno si dissociano sulla superficie del catalizzatore ed interagiscono tra di loro per formare idrocarburi a catena lineare, la cui lunghezza dipende dalle condizioni di reazione. Circa il 20 % del fabbisogno energetico del processo è rilasciato sotto forma di calore durante la reazione stessa, che può essere descritta come segue [64]:



In generale, il processo richiede che il syngas alimentato abbia un contenuto di H<sub>2</sub> circa doppio di quello del CO presente. Il rapporto tra H<sub>2</sub> e CO è il parametro più

importante per influenzare la distribuzione dei prodotti; infatti, sulla base di questo, oltre a quella principale (equazione 1.20), altre reazioni possono aver luogo durante il processo di F-T [64]:



Tra i primi reattori progettati per la realizzazione industriale del processo di F-T vi è quello tubolare a letto fisso. Ruhrchemie e la Lurgi hanno apportato sostanziali modifiche al processo, sviluppando il reattore *ARGE*<sup>®</sup>, che ha consentito la realizzazione della sintesi con elevate capacità produttive. Successivamente, sono stati introdotti i reattori a letto fluido per la produzione di benzine e olefine leggere, denominati *Synthol*<sup>®</sup> ed operanti a 350 °C e 25 bar.

### 1.4.3 *Il syngas nel campo energetico: le Celle a Combustibile (Fuel Cells, FCs)*

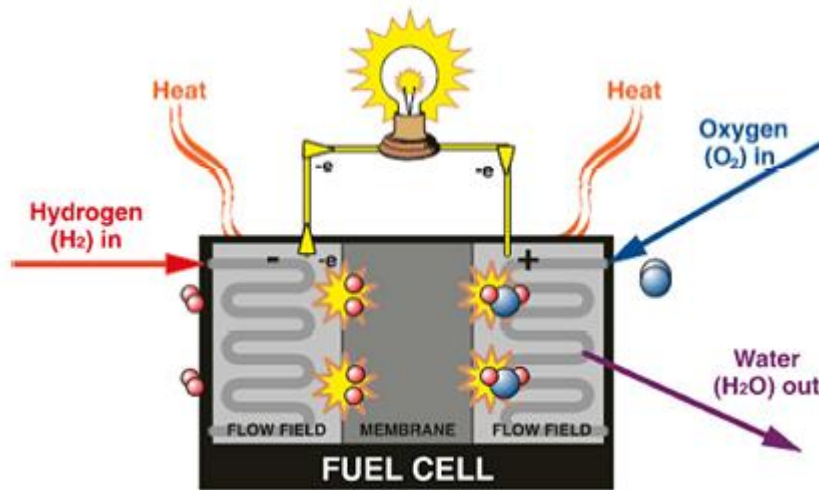
Una valida alternativa ai motori a combustione interna, utilizzati per la cogenerazione di energia elettrica e termica (CHP), è rappresentata dalle celle a combustibile (*fuel cells*, FCs). Le celle a combustibile sono una tecnologia energetica emergente che potrebbe potenzialmente sostituire gran parte degli attuali sistemi energetici basati sulla combustione nei più disparati campi di applicazione, dalle batterie dei telefoni cellulari, alla propulsione dei veicoli, alla generazione di energia stazionaria centralizzata o delocalizzata [12].

Le FCs sono dispositivi elettrochimici in grado di convertire direttamente l'energia chimica di una miscela combustibile/comburente in energia elettrica. Si tratta essenzialmente di una tecnologia sostenibile che utilizza l'H<sub>2</sub> (come combustibile) e l'ossigeno dell'aria (come comburente) per co-generare energia elettrica e calore senza liberare nell'atmosfera composti inquinanti, in quanto il prodotto della reazione è il vapore acqueo.

I processi basati su fonti rinnovabili, come l'elettrolisi solare o eolica e la scissione fotobiologica dell'acqua, sembrano essere molto promettenti per una futura produzione di H<sub>2</sub> sostenibile; tuttavia, sono ancora necessari notevoli progressi affinché queste tecnologie possano diventare economicamente competitive. Per il breve e medio termine,

la generazione dell' $H_2$  dal reforming del BG può essere l'opzione rinnovabile più concreta e praticabile [12].

L'alimentazione di celle a combustibile con  $H_2$  da BG offre numerosi vantaggi rispetto all'utilizzo del biometano nei motori a combustione interna o nelle turbine a gas: ad esempio, un più elevato rendimento elettrico ( $> 50\%$ ), minori emissioni di gas serra e di sostanze inquinanti ed un minore inquinamento acustico. Tuttavia, i sistemi di FCs impiegano processi catalitici che utilizzano elementi di transizione o nobili e sono pertanto molto sensibili alle tracce di contaminanti presenti nel BG, richiedendo un'efficiente rimozione di queste per applicazioni a lungo termine [67]. La pulizia e l'upgrading del BG devono quindi prevedere processi competitivi in termini di costi, al fine di evitare una neutralizzazione dei vantaggi derivanti dall'utilizzo delle FCs e del BG.



**Figura 1.13** Rappresentazione schematica di una cella a combustibile generica [68].

In figura 1.13 è schematizzata una FC: questi sistemi sono assimilabili a delle vere e proprie pile, infatti è possibile distinguere un anodo e un catodo separati da un elettrolita ione-conduttore; con un sistema di questo tipo, l'energia potenziale del combustibile ( $H_2$ ) viene trasformata direttamente in energia elettrica [67].

In corrispondenza dell'anodo, il combustibile viene cataliticamente scisso formando due protoni ( $H^+$ ) e due elettroni; gli elettroni così generati si muovono in un circuito esterno generando una corrente elettrica, mentre i protoni si muovono attraverso l'elettrolita verso il catodo, in corrispondenza del quale è presente il comburente ( $O_2$  dell'aria). In questa regione avviene la reazione tra le due specie che porta alla produzione di calore e dei prodotti di ossidazione [67, 69]. In funzione del tipo di elettrolita utilizzato,

è possibile distinguere cinque principali tipologie di fuel cells, le caratteristiche salienti delle quali sono riportate in Tabella 1.3 [67, 69]:

**Tabella 1.3** Schema riassuntivo dei principali tipi di FCs [67].

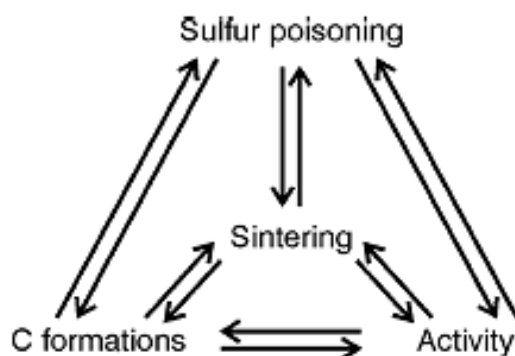
<i>Fuel cells</i>	<b>PEMFC</b>	<b>AFC</b>	<b>PAFC</b>	<b>MCFC</b>	<b>SOFC</b>
<i>Elettrolita</i>	Membrana iono-selettiva	KOH <sub>(aq)</sub> in amianto	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub> /Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<i>Temperatura (°C)</i>	70 – 90	120 – 250	120 – 230	650 – 700	800 – 1000
<i>Carica trasmessa</i>	H <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>
<i>Catalizzatore all'anodo</i>	Pt	Metalli non nobili	Pt	Ni	Ni
<i>Combustibile</i>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO/H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub> , CO/H <sub>2</sub>

## 1.5 Catalizzatori

Le drastiche condizioni operative richieste dai processi di reforming richiedono lo sviluppo di catalizzatori eterogenei con specifiche proprietà; i differenti meccanismi che contribuiscono alla disattivazione dei catalizzatori rendono l'attività di ricerca e sviluppo particolarmente complessa.

La combinazione di elevate temperature in presenza di composti carboniosi e di vapore sotto pressione crea un ambiente particolarmente ostile per i catalizzatori a base di Ni tradizionalmente utilizzati. Infatti, il catalizzatore deve essere in grado di resistere per significativi tempi di reazione a quattro effetti negativi, fortemente interconnessi tra di loro (Fig. 1.14):

- Perdita di attività catalitica;
- Avvelenamento dovuto alla presenza di composti solforati;
- Formazione di coke disattivante;
- Sintering della fase attiva [70].



**Figura 1.14** Le quattro principali sfide per i catalizzatori di steam reforming [70].

Per queste ragioni, numerosi studi sono stati condotti per cercare formulazioni migliorative ed economiche per superare i limiti di stabilità riscontrati durante il processo. In generale, l'impiego di catalizzatori a base di metalli nobili (quali Rh, Ru e Pt) favorisce il superamento dei suddetti problemi, conferendo elevata attività catalitica e resistenza alla formazione di coke [52, 71]. Tuttavia, l'elevato costo e la scarsa disponibilità dei metalli nobili ne limitano il loro utilizzo nelle applicazioni industriali. Sulla base di questo, la ricerca ha spostato l'attenzione verso lo sviluppo di catalizzatori basati su metalli diversi da quelli nobili, come i catalizzatori a base di Ni e Co, elementi più economici e maggiormente disponibili a livello mondiale.

Con l'obiettivo di ottenere un sistema catalitico con un'attività e stabilità paragonabili a quelle ottenute con i catalizzatori basati sui metalli nobili, la messa a punto delle proprietà catalitiche mediante la modifica dei supporti e l'aggiunta di promotori è diventata l'area di interesse principale in molti studi [72 – 80].

Sulla base dei lavori presenti in letteratura è possibile evidenziare una scala di attività crescente per le fasi attive utilizzate nei catalizzatori di reforming [77]. Per quello che riguarda i metalli nobili, la sequenza vale sia per l'attività catalitica che per la resistenza alla formazione di coke:

$$\text{Rh} \cong \text{Ru} > \text{Ir} > \text{Pt} \cong \text{Pd}$$

Invece, per quanto riguarda i metalli di transizione della prima serie, la scala di attività rivela che il Ni è nettamente l'elemento più interessante [78]:

$$\text{Ni} > \text{Co} > \text{Fe}$$

Uno dei principali parametri che influenza l'attività catalitica è la quantità di metallo presente (fase attiva): se per i metalli nobili sono sufficienti quantità limitate (1 – 5 %, in peso), per metalli come il Ni sono necessarie percentuali maggiori, sebbene lavori



più recenti abbiano evidenziato un'attività significativa anche per quantità del 10 % in peso.

Per ciò che concerne la tipologia di supporto utilizzato per i catalizzatori di reforming, le caratteristiche e la metodologia di preparazione adottata possono influenzare le proprietà dei catalizzatori finali. Nella maggior parte dei lavori presenti in letteratura è stato riportato come il supporto svolga un ruolo importante, direttamente o indirettamente, negli stadi di reazione coinvolti nel processo catalitico. Le caratteristiche intrinseche del supporto determinano alcune delle proprietà fondamentali dei catalizzatori, come, ad esempio, la dispersione delle particelle metalliche attive e la resistenza al sintering ed ai fenomeni di disattivazione. Generalmente, il compito principale del supporto è quello di fornire un'elevata area superficiale per una migliore distribuzione della fase attiva, consentendo di ottenere una superficie metallica elevata e stabile.

I supporti comunemente utilizzati per le reazioni di reforming sono  $\alpha$ - e  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ , che possiedono elevate porosità ed area superficiale. Inoltre, il supporto, con la sua morfologia e struttura dei pori, svolge un ruolo cruciale nel determinare la dimensione finale delle particelle metalliche.

Wang e Lu [81] hanno mostrato come una forte interazione tra il metallo ed il supporto permetta l'ottenimento di catalizzatori più stabili e resistenti ai fenomeni di sintering e coking. Bradford e Vannice [82] hanno riportato che i legami Ni–Ni per i catalizzatori a base di Ni/MgO possono essere stabilizzati dalla presenza di una soluzione solida NiO/MgO; questo può prevenire la diffusione del coke all'interno delle particelle di Ni. In aggiunta, è stato evidenziato come il supporto influenzi l'attività catalitica variando la basicità di Lewis sulla superficie del Ni metallico. Utilizzando un catalizzatore a base di Ni/TiO<sub>2</sub> è stata misurata un'interazione ancora più forte tra metallo e supporto, che è stata considerata responsabile della ridotta disponibilità di siti attivi in fase di reazione [82].

Questi pochi esempi illustrano l'influenza del supporto sulle caratteristiche dei catalizzatori ottenuti. Comunque, è importante notare come il supporto possa anche partecipare alle reazioni catalitiche. Infatti, è noto che supporti basici come l'MgO migliorino lo stadio di attivazione del vapore, che avviene per chemisorbimento dissociativo.

I depositi carbonacei possono condurre al ricoprimento dei siti attivi andando a modificare profondamente la reattività e la stabilità dei catalizzatori. Per questa ragione, sono in fase di studio supporti capaci di sopprimere e/o ridurre la formazione di coke. Tra questi, sono noti la  $ZrO_2$  e la  $CeO_2$ , capaci di ossidare il coke depositato. Lo studio dei catalizzatori contenenti elementi come Zr e Ce ha permesso di identificare due differenti tipologie di siti attivi: una capace di attivare il substrato idrocarburico e l'altra di attivare il vapore. La  $CeO_2$ , ad esempio, possiede la capacità di accumulare, rilasciare e trasferire specie ossigenate, con conseguente maggiore resistenza alla formazione di coke [83].

Anche il metodo di preparazione influenza le caratteristiche chimico-fisiche dei catalizzatori sintetizzati. Takehira *et al.* [84 – 87] hanno proposto un metodo di cristallizzazione in fase solida (SPC) per la preparazione di catalizzatori metallici supportati ben dispersi e stabili, a partire da precursori con strutture tipo perovskite (PVK) o tipo idrotalcite (Ht).

A partire dai precursori tipo idrotalcite (Mg/Al) contenenti Ni, sono stati preparati catalizzatori applicati con successo nell'ossidazione parziale, nello steam e dry reforming [88 – 92]. La letteratura evidenzia un crescente interesse nella preparazione di catalizzatori a base di ossidi misti ottenuti da precursori tipo idrotalcite. In particolare, il catalizzatore Ni/Mg/Al/O ottenuto partendo da questi precursori mostra un'elevata attività e stabilità nei processi di steam e dry reforming. Le prestazioni di questo catalizzatore sono pari a quelle riscontrate con un catalizzatore contenente l'1% in peso di Rh su MgO, che era stato considerato come il miglior catalizzatore per il processo SMR [93].

Pertanto, è evidente come lo studio dei differenti parametri sia fondamentale per la comprensione del processo e la messa a punto di nuovi sistemi catalitici stabili e attivi, che necessariamente impone la combinazione delle proprietà del supporto con quelle della fase attiva, per il superamento dei limiti che ne vincolano lo sviluppo.

## 1.6 Bibliografia

- [1]. Weiland, P., *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 85 (2010), 849 – 860;
- [2]. Nizami, A.S., Rehan, M., Waqas, M., Naqvi, M., Ouda, O.K.M., Shahzad, K., Miandad, R., Khan, M.Z., Syamsiro, M., Ismail, I.M.I., Pant, D., *Bioresour. Technol.*, 241 (2017), 1101 – 1117;
- [3]. International Energy Agency, Paris, *IEA Publications* (2017), 10 – 12;
- [4]. Scarlat, N.; Dallemand, J.F., *Renew. Energy*, 129 (2018), 457 – 472;
- [5]. <https://web.archive.org/web/20140709040340/http://naturalgas.org/overview/background/>;
- [6]. [http://energy.er.usgs.gov/gg/research/petroleum\\_origins.html](http://energy.er.usgs.gov/gg/research/petroleum_origins.html);
- [7]. [https://www.eia.gov/energyexplained/index.php?page=natural\\_gas\\_home](https://www.eia.gov/energyexplained/index.php?page=natural_gas_home);
- [8]. Perego, C., Bortolo, R., Zennaro, R., *Catal. Today*, 142 (2009), 9 – 16;
- [9]. J. Holewa, J., Król, A., Kukulska-Zajac, E., *CHEMIK*, 67(11) (2013), 1073 – 1078;
- [10]. Andriani, D., Wresta, A., *Appl. Biochem. Biotech.*, 172 (2014), 1909 – 1928;
- [11]. Ryckebosch E., Drouillon M., Vervaeren H., *Biomass Bioenergy*, 35 (2011), 1633 – 1645;
- [12]. [http://www.teknologisk.dk/\\_root/media/52679\\_Report-Biogas and syngas upgrading.pdf](http://www.teknologisk.dk/_root/media/52679_Report-Biogas and syngas upgrading.pdf);
- [13]. Persson, M., Jonsson, O., Wellinger, A., IEA Bioenergy, Task 37 – Energy from Biogas and Landfill Gas (2006);
- [14]. [http://bio.methan.at/sites/default/files/BiogasUpgradingTechnologyReview\\_ENGLISH.pdf](http://bio.methan.at/sites/default/files/BiogasUpgradingTechnologyReview_ENGLISH.pdf);
- [15]. Ross, J.R.H., *Contemporary Catal.*, 12 (2019), 273 – 290;
- [16]. Rostrup-Nielsen, J.R., *Catal. Today*, 63 (2000), 159 – 164;
- [17]. <https://www.inkwoodresearch.com/global-syngas-market-during-2017-2026/>;
- [18]. Shiga, H. Shinda, K., Hagiwara, K., Tsutsumi, A., Sakurai, M., Yoshida, K., *Int. J. Hydr. Energy*, 23 (1998), 631 – 664;
- [19]. Peña, M.A., Gómez, J.P., Fierro, J.L.G., *Appl. Catal. A*, 144 (1996), 7 – 57;
- [20]. Wang F., Shuai Y., Wang Z., Leng Y., Tan H., *Int. J. Hydr. Energy*, 39 (2014), 718 – 730;
- [21]. Chen W.H., Lin M.R., Lu J.J., Chao Y., Leu T.S., *Int. J. Hydr. Energy*, 35 (2010), 11787 – 11797;

- [22]. Di Luozzo, M., *Encyclopaedia of hydrocarbons*, Vol. II Treccani, Milano (IT), 2006, 59 – 68;
- [23]. Ferreira-Aparicio, P., Benito, M.J., Sanz, J.L., *Catal. Rev. Sci. Engin.*, 47(4) (2005), 491 – 588;
- [24]. Joensen, F., Rostrup-Nielsen, J.R., *J. Pow. Sources*, 105(2) (2002), 195 – 201;
- [25]. Bion, N., Epron, F., Duprez, D., *Catalysis*, 22 (2010), 1 – 55;
- [26]. Huang, T.J., Yu, T.C., Jhao, S.Y., *Ind. Eng. Chem.*, 45(1) (2006), 150 – 156;
- [27]. Moulijn, J., Makkee, M., Van Diepen, A., *Chemical Process Technology*, 2nd Ed., Wiley, New York (USA), 2013;
- [28]. Rostrup-Nielsen, J.R., Rostrup-Nielsen, T., *CATTECH*, 6 (2002), 150 – 159;
- [29]. Simpson, A.P., Lutz, A.Q.E., *Int. J. Hydr. Energy*, 32 (2007), 4811 – 4820;
- [30]. Barelli, L., Bidini, G., Gallorini, F., Servili, S., *Energy*, 33 (2008), 554 – 570;
- [31]. Kung, M.C., Kung, H.H., *Surf. Sci.*, 104 (1981) 253 – 269;
- [32]. Schjødt, N.C., *Eur. Patent* 2, 141, 118 B1 (2009) assegnato a HALDOR TOPSØE A/S (DK);
- [33]. Faure, R., Fornasari, G., Gary, D., Lucarelli, C., Schiaroli, N., Vaccari, A., *Eur. Patent Appl.*, 325, 4760 A1 (2017) assegnato a AIR LIQUIDE (FR) e UNIVERSITÀ DI BOLOGNA (IT);
- [34]. Temkin, M.I., *Adv. Catal.*, 28 (1978), 175 – 292;
- [35]. Xu, J., Froment, G.F., *AIChE J.*, 35(1) (1989), 88 – 96;
- [36]. Twigg, M. V., *Catalyst Handbook*, 2nd. Ed., Wolf Publishing, London (UK), 1989;
- [37]. Jarosch, K.; El Solh, T.; De Lasa, H.I., *Chem. Eng. Sci.*, 57 (2002), 3439 – 3451;
- [38]. Wei, J.; Iglesia, E., *J. Catal.*, 224 (2004), 370 – 383;
- [39]. Wei, J.; Iglesia, E., *J. Catal.*, 225 (2004), 116 – 127;
- [40]. Matsumura, Y.; Nakamori, T., *Appl. Catal. A*, 258 (2004), 107 – 114;
- [41]. Larminie, J. A. Dicks, *Fuel cell systems explained*, J. Wiley & Sons, New York (USA), 2000, 248 – 249;
- [42]. Aasberg-Petersen, K., Hansen, J.H.B., Christensen, T.S., Dybkjaer, I., Christensen, P. S., Nielsen, C.S., Madsen, S.E.L.W., Rostrup-Nielsen, J. R., *Appl. Catal. A*, 221 (2001), 379 – 387;

- [43]. Wang, S., Lu, G.Q., Millar, G.J., *Energy & Fuels*, 10 (1996), 896 – 904;
- [44]. Gould, T.D., Izar, A., Weimer, A.W., Falconer, J.L., Medlin, J.W., *ACS Catal.*, 4 (2014), 2714 – 2717;
- [45]. Xie, X., Otremba T., Littelwood, P., Schomacker, R., Thomas, A., *ACS Catal.*, 3 (2013), 224 – 229;
- [46]. Teuner, S.C., Neumann, P., Von Linde, F., *Oil Gas Eur. Magazine*, 3 (2001), 44 – 46;
- [47]. Rostrup-Nielsen, J.R., *Catal. Today*, 71(3–4) (2002), 243 – 247;
- [48]. Euroserv'er, *Systèmes Solaires*, 157 (2003), 45 – 55;
- [49]. Aramouni, N.A.K., Touma, J.G., Tarboush, B.A., Zeaiter, J., Ahmad, M.N., *Renew. Sust. Ener. Rev.*, 82 (2018), 2570 – 2585;
- [50]. Muraza, O., Galadima, A., *Int. J. Ener. Res.*, 39 (2015), 1196 – 1216;
- [51]. Arora, S., Prasad, R., *RSC Adv.*, 6 (2016), 108668 – 108688;
- [52]. Pakhare, D., Spivey, J., *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014), 7813 – 7837;
- [53]. De Arauj, G.C., de Lima, S.M., Assaf, J.M., Peña, M.A., Garcia Fierro, J.L., Rangel, M.d.C., *Catal. Today*, 133 (2008), 129 – 135;
- [54]. Gadalla, A.M., Bower, B., *Chem. Eng. Sci.*, 42 (1988), 3049 – 3062;
- [55]. Lywood, W.J., *Eur. Patent Appl.*, 329, 292 A3 (1989) assegnato ad ICI (UK);
- [56]. Pinto, A. *US Patent* 4, 750, 986 (1988) assegnato ad ICI (UK);
- [57]. Dybkjaer, I., *Eur. Patent* 983, 963 (2000) assegnato a HALDOR-TOPSØE A/S (DK);
- [58]. Vernon, P.D.F., Green, M.L.H., Cheetham, A.K., Ashcroft, A.T., *Catal. Today*, 13 (1992), 417 – 426;
- [59]. O'Connor, A.M., Ross, J.R.H., *Catal. Today*, 46 (1998), 203 – 210;
- [60]. Tang, S.B., *J. Nat. Gas Chem.*, 5(3) (1996), 272 – 277;
- [61]. Brush, A., Evans Jr., E.J., Mullen, G.M., Jarvis, K., Mullins, C. B., *Fuel Process. Technol.*, 153 (2016), 111 – 120;
- [62]. Olah, G.A., Goepfert, A., Czaun, M., Surya Prakash, G.K., *J. Am. Chem. Soc.*, 135 (2013), 648 – 650;
- [63]. Kumar, N., Roy, A., Wanga, Z.E., L'Abbate, M., Haynes, D., Shekhawat, D., Spivey, J.J., *App. Chem. Soc.*, 137 (2015), 8720 – 8729;

- [64]. Spath P.L., Dayton D.C., National Renewable Energy Laboratory, NREL/TP-510-34929 (2003);
- [65]. Schiaroli, N., Ph.D. Thesis, University of Bologna (2019);
- [66]. <http://www.methanol.org/the-methanol-industry/>;
- [67]. Hirschenhofer, J.H., Stauffer, D. B., Engleman, R.R., Klett, M.G., Fuel Cell Handbook, 4th Ed., US Department of Energy, Morgantown (USA), FETC, 1998;
- [68]. [http://carid.unife.it/com\\_online/articolionline/piem/approf1.html](http://carid.unife.it/com_online/articolionline/piem/approf1.html);
- [69]. Song, C., *Catal. Today*, 77 (2002), 17;
- [70]. Sehested, J., *Catal. Today*, 111 (2006), 103 – 110;
- [71]. Jones, G., Jakobsen, J.G., Shim, S.S., Kleis, J., Andersson, M.P., Rossmeisl, J., Abild-Pedersen, F., Bligaard, T., Helveg, S., Hinnemann, B., Rostrup-Nielsen, J.R., *J. Catal.*, 259 (2008), 147 – 160;
- [72]. Wang, C., Zhang, Y., Wang, Y., Zhao, Y., *Chin. J. Chem.*, 35(1) (2017), 113 – 120;
- [73]. Qian, L., Ma, Z., Ren, Y., Shi, H., Yue, B., Feng, S., Xie, S., *Fuel*, 122 (2014), 47 – 53;
- [74]. Zarei, M., Meshkani, F., Rezaei, M., *Adv. Powder Technol.* 27(5) (2016), 1963 – 1970;
- [75]. Djinicovic, P., Pintar, A., *Appl. Catal. B: Environ.*, 206 (2017), 675 – 682;
- [76]. Carrara, C., Munera, J., Lombardo, E. A., Cornaglia, L. M., *Top. Catal.*, 51 (2008), 98 – 106;
- [77]. Rostrup-Nielsen, J. R., Hansen, J.H.B., *J. Catal.*, 144 (1993), 38 – 49;
- [78]. Richardson, J. T., Paripatyadar, S. A., *Appl. Catal.*, 61 (1990), 293 – 309;
- [79]. Hu, Y. H., Ruckenstein, E., *Catal. Lett.*, 36 (1996), 145 – 149;
- [80]. Olsbye, U., Wurzel, T., Mleczko, L., *I.E.C.R.*, 36 (1997), 5180 – 5188;
- [81]. Wang, S., Lu, G.Q.M., *Appl. Catal. B: Environ.*, 16(3) (1998), 269 – 277;
- [82]. Bradford, M.C.J., Vannice, M.A., *Appl. Catal. A*, 142(1) (1996), 73 – 96;
- [83]. Dong, W.S., Roh, H.S., Jun, K.W., Park S.E., Oh, Y.S., *Appl. Catal. A*, 226 (2002), 63 – 72;
- [84]. Takehira, K., Shishido, T., Kondo, M., *J. Catal.*, 207 (2002), 307 – 316;
- [85]. Tsyganok, A. I., Tsunoda, T., Hamakawa, S., Suzuki, K., Takehira, K., Hayakawa, T., *J. Catal.*, 213 (2003), 191 – 203;

- [86]. Takehira, K., Shishido, T., Shouro, D., Murakami, K., Honda, M., Kawabata, T., Takaki, K., *App. Catal. A*, 279(1-2) (2005), 41 – 51;
- [87]. Ohi, T., Miyata, T., Li, D., Shishido, T., Kawabata, T., Sano, T., Takehira, K., *Appl. Catal. A*, 308 (2006), 194 – 203;
- [88]. Kalai, D.Y., Stangeland, K., Tucho, W.M., Jin, Y., Yu, Z., *J. CO<sub>2</sub> Util.*, 33 (2019), 189 – 200;
- [89]. Schiaroli, N., Lucarelli, C., Sanghez de Luna, G., Fornasari, G., Vaccari, A., *Appl. Catal. A*, 582 (2019), 117087;
- [90]. Basile, F., Fornasari, G., Poluzzi, E., Vaccari, A., *Appl. Clay Sc.*, 13(5-6), 1998, 329 – 345;
- [91]. Sun, Y., Xing, X., Zhang, X., Zhang, Z., Wang, G., Cheng, J., Hao, Z., *Catal. Today*, 327 (2019), 389 – 397;
- [92]. Izquierdo-Colorado, A., Dębek, R., Da Costa, P., Gálvez, M.E., *Int. J. Hydr. En.*, 43(27) (2018), 11981 – 11989;
- [93]. Barbera, D., Ph.D. Thesis, University of Bologna (2013).

## 2. Parte sperimentale

I catalizzatori utilizzati nelle reazioni di reforming sono in maggioranza preparati partendo da precursori tipo perovskite [1 – 3] o tipo idrotalcite [4, 5]. In questo lavoro di tesi sono stati sviluppati catalizzatori a base di ossidi misti, ottenuti per calcinazione dei precursori tipo idrotalcite (Ht) sintetizzati per co-precipitazione. Inoltre, è stato studiato l'utilizzo di un surfattante non ionico, che agiva come templante, nella preparazione di catalizzatori caratterizzati da una particolare morfologia strutturale. Nei paragrafi successivi sono descritti i metodi di sintesi dei catalizzatori, le tecniche per la loro caratterizzazione e gli impianti di laboratorio utilizzati per le prove catalitiche.

### 2.1 Precursori tipo idrotalcite (Ht)

Le fasi Ht sono strutture anioniche lamellari, note come argille anioniche o idrossidi doppi a strati (LDH). La loro struttura deriva da quella della *brucite*  $[Mg(OH)_2]$ , nella quale i cationi  $Mg^{2+}$  sono coordinati ottaedricamente con 6  $OH^-$ , con gli spigoli condivisi a formare strati infiniti impilati gli uni sopra gli altri e tenuti insieme da legami tipo ponti a idrogeno [5]. La parziale sostituzione dei cationi bivalenti ( $Mg^{2+}$ ) con cationi trivalenti ( $M^{3+}$ ; ad esempio,  $Al^{3+}$  nell'idrotalcite) con un raggio ionico simile, genera un eccesso di carica positiva nello strato idrossilico, che viene controbilanciata da anioni scambiabili (ad esempio, l'anione  $CO_3^{2-}$ ) disposti negli spazi interstiziali (Fig. 2.1).

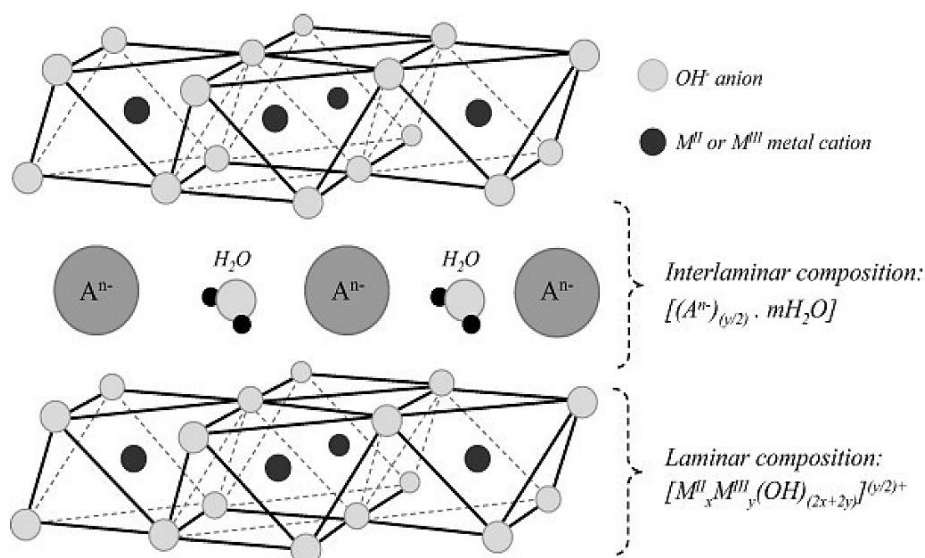
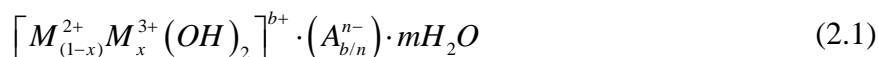


Figura 2.1 Rappresentazione schematica di una struttura tipo idrotalcite (Ht) [6].



Negli spazi interstiziali è presente anche l'acqua di cristallizzazione e le fasi Ht possono essere descritte dalla seguente formula generale:



dove  $M^{2+}$  è un catione bivalente ( $Mg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ , ecc.),  $M^{3+}$  un catione trivalente ( $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ , ecc.) e  $A_{b/n}^{n-}$  un anione scambiabile ( $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $SiO_4^{4-}$ , ecc.). I composti con struttura Ht presentano dei valori di  $x$  che sono generalmente compresi tra 0,1 e 0,5, anche se una fase Ht pura si ottiene per un intervallo di valori più limitato, compreso tra 0,20 e 0,33 [5, 6].

I composti Ht contenenti, come specie interstiziali, anioni carbonato e silicato, possono essere i precursori di catalizzatori ottenuti mediante trattamento termico. Diversi lavori presenti in letteratura descrivono l'applicazione di questo tipo di catalizzatori nei processi di reforming, utilizzando come fase attiva Ni o Rh, oppure una lega dei due. In questi catalizzatori, il rapporto  $M^{2+}/M^{3+}$  modifica il rapporto fra le quantità delle fasi tipo MgO e tipo spinello e, di conseguenza, la riducibilità e la stabilità del Ni nei catalizzatori, nei quali è presente una soluzione solida NiO/MgO, la cui quantità dipende dai valori del rapporto Mg/Al/Ni [7 – 11].

I composti Ht presentano una distribuzione omogenea dei cationi nella struttura e la possibilità di scambiare gli anioni, inoltre sono semplici e relativamente economici da preparare, sia in laboratorio che industrialmente [7]. Questi materiali sono ampiamente utilizzati in catalisi poiché, dopo calcinazione, formano ossidi misti caratterizzati da proprietà interessanti [8], difficili da ottenere usando altri tipi di precursori:

- Elevata area superficiale;
- Proprietà basiche di Lewis forti e facilmente modulabili;
- Formazione di ossidi misti con cristalli di piccole dimensioni, stabili ai trattamenti termici, capaci di dar luogo per riduzione a piccoli cristalli metallici, anch'essi stabili termicamente;
- “Effetto memoria” che consente la ricostruzione della struttura Ht di partenza ponendo a contatto il materiale trattato termicamente con una soluzione acquosa contenente vari anioni, in condizioni blande.

Una delle proprietà più interessanti di questi materiali, nel campo della catalisi, è la loro basicità superficiale, che promuove l'estrazione dei protoni dagli idrocarburi, primo passo per la loro deidrogenazione nella produzione di  $H_2$  o di syngas. La corretta

definizione della basicità dei precursori Ht porta alla formazione di catalizzatori molto attivi che possono essere ulteriormente migliorati con l'aggiunta diretta di piccole quantità di promotori nella fase di sintesi dei precursori, garantendo così l'omogeneità strutturale del solido finale [11].

## 2.2 Preparazione dei catalizzatori

Le sintesi dei catalizzatori studiati in questo lavoro di tesi hanno previsto quattro fasi generali:

1. Sintesi per co-precipitazione dei precursori Ht;
2. Calcinazione con produzione degli ossidi misti;
3. Formatura delle polveri;
4. Generazione della fase attiva per riduzione *in situ* con idrogeno diluito.

### 2.2.1 Co-precipitazione per la sintesi di precursori tipo idrotalcite

Il metodo consiste in una precipitazione simultanea degli idrossidi dei cationi scelti, a temperatura e pH controllati, secondo lo schema seguente:

1. Preparazione di una soluzione acquosa (2 M) dei nitrati dei cationi desiderati, secondo la composizione scelta:
  - $Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  (99 %, Alfa Aesar);
  - $Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$  (98 %, Emplura);
  - $Ni(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  (99 %, Alfa Aesar);
  - $IrCl_3 \cdot 2,5 H_2O$  (99 %, Sigma Aldrich) (par. 2.5).
2. Preparazione di una soluzione acquosa di carbonato di sodio (1 M):
  - $Na_2CO_3 \cdot 10 H_2O$  (99 %, Acros Organics).

Diversi lavori presenti in letteratura riportano come l'utilizzo dello ione  $CO_3^{2-}$  come anione scambiabile, porti ad una struttura più aperta nei precursori Ht.

3. Il pH della soluzione acquosa di carbonato è stato aggiustato fino al valore di 10,0 utilizzando alcune gocce di  $HNO_3$  concentrato, mentre la temperatura è stata mantenuta a 60 °C sotto vigorosa agitazione;

4. La soluzione contenente i cationi è stata aggiunta goccia a goccia a quella contenente l'anione, controllando che il valore del pH rimanesse pressoché costante al valore di  $10,0 \pm 0,1$ , aggiungendo goccia a goccia una soluzione di NaOH 3 M. La temperatura è stata mantenuta costante a 60 °C sotto vigorosa agitazione per tutta la co-precipitazione. Al termine del processo, la sospensione risultante è stata lasciata nelle condizioni idrotermali adottate nella sintesi per un'ora;
5. Il solido è stato separato dal liquido madre mediante filtrazione sottovuoto e poi lavato con un'abbondante quantità di acqua calda (60 °C;  $\cong 1,5 \text{ L/g}_{\text{cat.}}$ ), fino alla rimozione di tutto l'anione  $\text{NO}_3^-$  presente. Il solido così ottenuto è stato essiccato a 70 °C per una notte e successivamente macinato per ottenere una polvere fine;
6. Calcinazione delle polveri a 900 °C per 6 h.

I catalizzatori studiati nella reazione di S/DR sono elencati in Tabella 2.1. La nomenclatura utilizzata per i catalizzatori preparati è riportata di seguito:



dove **X** corrisponde alla percentuale in peso [% (p/p)] di Ni; **Y** è il rapporto atomico  $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ ; **Z** è il contenuto in peso [% (p/p)] di Ir.

**Tabella 2.1** Composizione [% (p/p)] dei catalizzatori calcinati ottenuti mediante co-precipitazione.

<i>Catalizzatore</i>	<b>Ni</b> [% (p/p)]	<b>Mg</b> [% (p/p)]	<b>Al</b> [% (p/p)]	<b>Ir</b> [% (p/p)]
<i>10NiMgAl4_Ir05</i>	10,00	38,82	11,79	0,50
<i>10NiMgAl4_Ir003</i>	10,00	38,98	11,96	0,03
<i>MgAl4_Ir05</i>	--	45,64	12,54	0,50

### 2.2.2 Co-precipitazione in presenza di un surfattante non ionico

Il catalizzatore provato nella reazione WGS è stato preparato sfruttando l'azione templante di un surfattante non ionico. La sintesi del precursore di questo catalizzatore è simile a quella descritta nel paragrafo 2.2.1:

1. Preparazione di una soluzione contenente i nitrati dei cationi scelti ( $M^{2+}$  e  $M^{3+}$ );
2. Preparazione di una soluzione a 0 °C del surfattante non ionico, utilizzando acqua ed una piccola quantità di etanolo puro;
3. Co-precipitazione mediante l'aggiunta goccia a goccia della soluzione contenente i nitrati dei cationi selezionati alla soluzione del surfattante, sotto vigorosa agitazione, a temperatura (60 °C) e pH (9,0) controllati. Il pH è stato mantenuto costante durante la sintesi mediante l'aggiunta di NaOH (1,5 M);
4. Invecchiamento del solido ottenuto, nelle condizioni della sintesi, per 60 min;
5. Il precipitato ottenuto è stato filtrato e lavato accuratamente con un'abbondante soluzione acquosa di etanolo (50 %v/v) ed essiccato a 70 °C per una notte;
6. Calcinazione del solido preventivamente polverizzato a 550 °C per 6 h.

Il catalizzatore così ottenuto, provato nella reazione di WGS, è stato denominato seguendo la nomenclatura:

$$ZACXY\_PFW \quad (2.3)$$

dove: Z = Zn, A = Al, C = Cu, X corrisponde al contenuto ponderale di Cu [in questo caso, X = 04 equivale al 4 % (p/p)], Y = rapporto atomico  $M^{2+}/M^{3+}$  (in questo caso, Y = 1), PF indica l'utilizzo del surfattante nella preparazione e, infine, W = concentrazione della soluzione di surfattante (in questo caso, W = 0,20 poiché la soluzione è stata preparata con una concentrazione di 0,20 g/mL). Sulla base di queste indicazioni, il catalizzatore ottenuto è stato nominato ZAC041\_PF0,20.

## 2.3 Tecniche di caratterizzazione

### 2.3.1 Diffrazione dei raggi X (XRD)

La diffrattometria dei raggi X (XRD) è una tecnica di analisi usata in molti settori scientifici ed industriali e può essere utilizzata su materiali mono o policristallini. Essa consiste nella misura dell'angolo di massima diffrazione di un fascio incidente di raggi X su una superficie; le informazioni che si ottengono sono essenzialmente due: l'angolo per il quale si verifica il picco di diffrazione di un fascio di raggi X incidente sulla superficie e l'ampiezza del picco di diffrazione (generalmente misurata a metà dell'altezza del picco, FWHM o *Full Width at Half Maximum*).

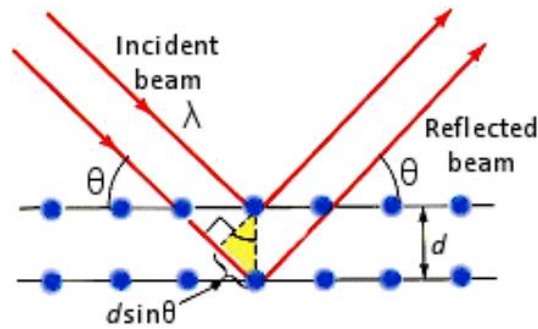
Il principio alla base di questa tecnica analitica è che ogni radiazione elettromagnetica è in grado di interagire con la materia attraverso due processi principali: l'assorbimento e la diffusione. L'*assorbimento* consiste nella cessione, totale o parziale, dell'energia posseduta dalla radiazione incidente al campione analizzato, mentre la *diffusione* (o *scattering*) riguarda il cambiamento della direzione di propagazione del fascio di raggi incidente sul campione a causa della sua particolare morfologia. Questo spostamento è correlato ad uno scambio di energia, che permette di distinguerlo in scattering elastico o anelastico.

La diffrazione dei raggi X si basa sulla diffusione elastica *coerente*, così detta perché il fenomeno macroscopico è la sovrapposizione delle onde elettromagnetiche diffuse dagli atomi che si trovano sullo stesso piano reticolare. È possibile applicare la tecnica sia a cristalli singoli che a polveri. L'analisi XRD delle polveri, rapida ed economica, permette di identificare le varie fasi presenti in un campione solido e di ricavare informazioni sulla struttura cristallina e sulla dimensione dei cristalliti (tramite l'equazione di Scherrer).

La legge fisica alla base di questa tecnica analitica è quella di Bragg, espressa dalla relazione:

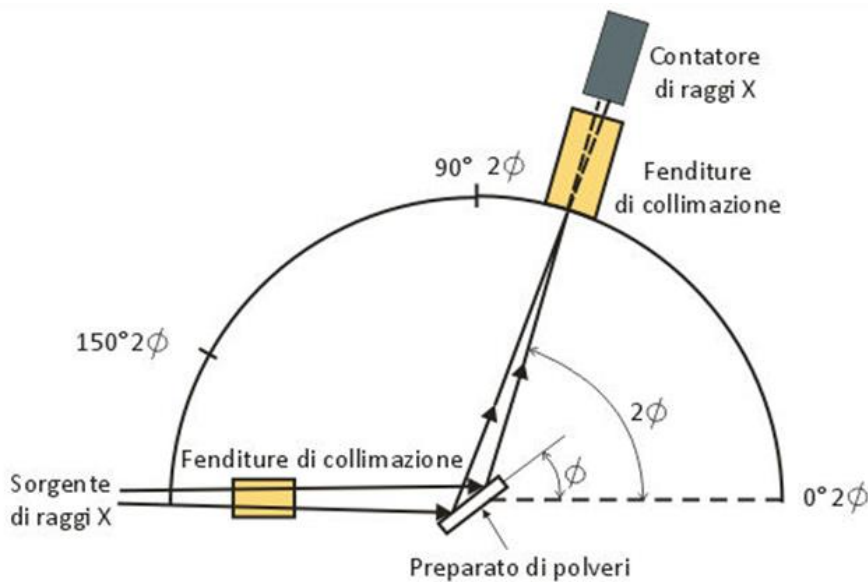
$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.4)$$

dove  $\theta$  è l'angolo di incidenza;  $d$  è la distanza tra i piani di atomi (Å);  $\lambda$  è la lunghezza d'onda dei raggi X; e,  $n$  è l'ordine di riflessione, un numero intero, caratteristico di ciascun piano reticolare del materiale.



**Figura 2.2** Schema di diffrazione dei raggi X [12].

Per la realizzazione dell'analisi, il campione polverizzato viene posto nel portacampioni del diffrattometro. La direzione del fascio primario di raggi X rimane costante perché il campione ruota intorno ad un asse normale al fascio primario (Fig. 2.3).



**Figura 2.3** Rappresentazione schematica di un diffrattometro a raggi X.

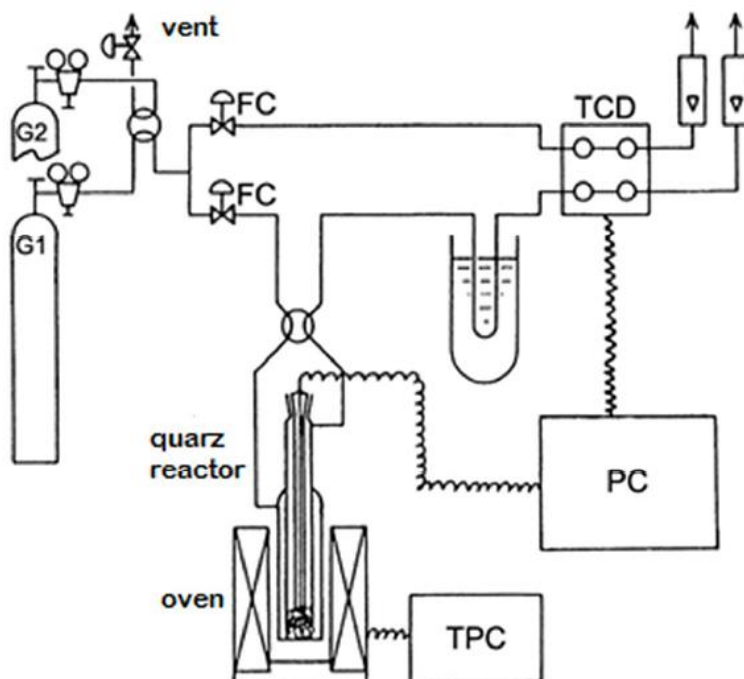
I fasci diffratti che arrivano al *detector*, solidale con il goniometro, sono riportati come picchi in un grafico. Il diffrattometro è progettato in modo che il braccio del goniometro e il rivelatore ad esso collegato ruotino del doppio rispetto alla direzione del campione (cioè il campione ruota di un angolo  $\theta$ , mentre il detector ruota di angolo  $2\theta$ ). La geometria del diffrattometro è tale che soltanto i grani dei materiali nei quali i piani del reticolo sono paralleli alla superficie del portacampioni contribuiscono al fascio secondario di riflessione che arriva al detector. Per questo la polvere deve essere omogeneamente distribuita sul portacampioni.

Ogni angolo è relativo ad un reticolo cristallino che ha una distanza,  $d$ , tra i piani. Ogni sostanza ha un suo tipo particolare di reticolo, quindi la diffrazione produce un'unica serie di riflessi nel grafico. Il risultato ottenuto è detto *diffrattoGRAMMA*.

Le analisi XRD sulle polveri sono state effettuate mediante un *diffrattoMETRO Philips PW 1050/81*, equipaggiato con una *sorgente di raggi X PW 1710*, contenente un anodo in rame ( $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 0,15418 \text{ nm}$ ), un monocromatore in grafite per il raggio diffratto ed un *detector X'Celerator*. Le analisi sono state condotte compiendo una scansione di  $2\theta$  da  $10$  ad  $80^\circ$ , con incrementi di  $0,05^\circ$  ed una velocità di scansione di  $15,25 \text{ s}$  per ogni punto acquisito [13]. La distanza tra i piani reticolari,  $d$ , è stata calcolata utilizzando l'equazione 2.4 e le fasi cristalline presenti nel campione sono state identificate mediante confronto con il database ICSD presente all'interno del software *X'Pert Highscore*<sup>®</sup>.

### 2.3.2 Analisi in programmata di temperatura (TPR/O)

I profili di riduzione e/o di ossidazione in programmata di temperatura sono stati ottenuti utilizzando un *Micromeritics AutoChem II Chemisorption Analyser*, dotato di un rivelatore TCD. Una rappresentazione schematica della strumentazione adoperata è riportata in figura 2.4.



**Figura 2.4** Rappresentazione schematica dello strumento usato per le analisi TPR/O.

Le analisi sono state effettuate caricando, all'interno del reattore di quarzo, una quantità nota di campione (circa 0,15 g), secondo la procedura:

- 1) Pre-trattamento: il campione viene pretrattato in un flusso di He (30 mL/min) con una programmata di temperatura da temperatura ambiente (r.t.) fino a 500 °C. La rampa di temperatura era seguita da uno stadio isoterma alla temperatura finale per 1 h;
- 2) Riduzione: dopo raffreddamento del campione a 35 °C, la riduzione è stata effettuata utilizzando un flusso di H<sub>2</sub>/Ar (5 %v/v) di 30 mL/min, con un gradiente termico di 10 °C/min fino a 900 °C, seguito da uno stadio isoterma a questa temperatura per 1 h;
- 3) Ossidazione: dopo raffreddamento a 35 °C, è stata effettuata l'ossidazione utilizzando una miscela O<sub>2</sub>/He al 5 %v/v (30 mL/min), utilizzando la stessa programmata di temperatura descritta al punto 2.

I cicli TPR/O/R sono stati effettuati anche sui catalizzatori scaricati (spent) per valutare la capacità redox della fase attiva e l'eventuale presenza di coke sulla superficie.

### **2.3.3 Determinazione dell'area superficiale e distribuzione della porosità**

Uno dei parametri che maggiormente influenza le caratteristiche di un catalizzatore eterogeneo è la sua area superficiale specifica, cioè la superficie esposta dalle particelle di materiale contenute nell'unità di massa o di volume (solitamente è espressa in m<sup>2</sup>/g<sub>cat.</sub> o m<sup>2</sup>/mL). Da questo parametro dipendono le capacità adsorbenti del materiale, molto importanti nelle applicazioni industriali. L'adsorbimento è un fenomeno superficiale che interviene tra una fase gassosa e le particelle di un solido e può essere sia di tipo chimico che fisico.

L'adsorbimento chimico presenta caratteristiche più restrittive, in quanto coinvolge la formazione di veri e propri legami chimici; sono stati sviluppati alcuni modelli per descrivere dettagliatamente le interazioni nel chemisorbimento, il principale dei quali è quello di Langmuir. L'adsorbimento fisico (fisisorbimento) invece, interviene praticamente su tutti i solidi, è reversibile e prevede la formazione di legami deboli senza modifiche permanenti delle particelle.

Sono state sviluppate numerose equazioni che descrivono queste interazioni e che consentono di ricavare le isoterme di adsorbimento chimico e fisico, particolarmente

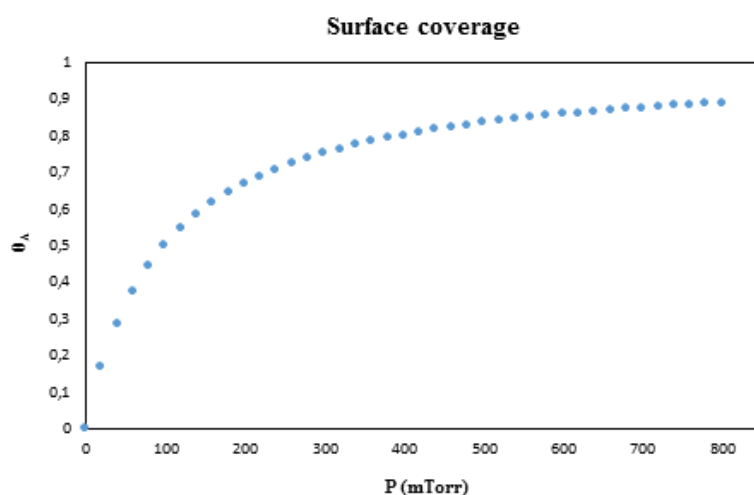


importanti in catalisi. Una tipica isoterma di chemisorbimento è rappresentabile in un grafico cartesiano riportando in ascissa la concentrazione (in termini di pressione per un gas) ed in ordinata il grado di ricoprimento dei siti attivi del catalizzatore,  $\theta_A$  (Fig. 2.5).

L'isoterma di fisisorbimento, invece, riveste un'importanza fondamentale per la determinazione dell'area superficiale di un campione. Nel 1938 i fisici Brunauer, Emmet e Teller svilupparono un metodo per calcolare l'area superficiale dei solidi interpolando matematicamente la curva di fisisorbimento. Il valore dell'area superficiale viene calcolato sulla base dell'equazione:

$$A_s = \frac{V_{ml}}{V_m} \cdot N_A \cdot \sigma \quad (2.5)$$

dove  $V_{ml}$  è il volume del monostrato,  $V_m$  è il volume occupato da una mole di gas in condizioni standard,  $N_A$  è il numero di Avogadro e  $\sigma$  è la sezione trasversale di una molecola di azoto, generalmente assunta pari a  $0,162 \text{ nm}^2$ .



**Figura 2.5** Esempio di isoterma di Langmuir.

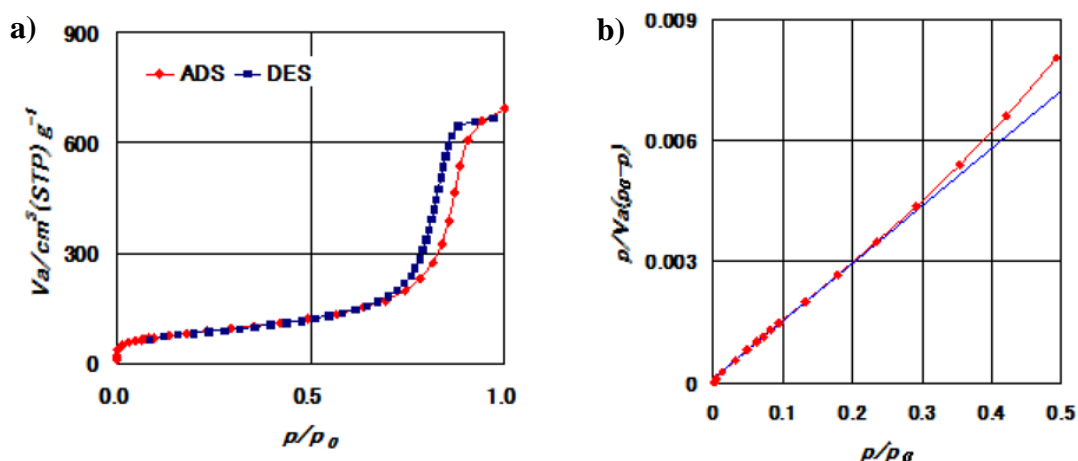
Il metodo si basa sulla determinazione del volume di gas necessario per la formazione di un monostrato di gas inerte (solitamente azoto o elio) sul solido, volume stimato grazie all'equazione B.E.T. sulla base di alcune assunzioni come, ad esempio, che l'entalpia di adsorbimento del monostrato sia costante; che le interazioni laterali delle molecole adsorbite siano trascurabili; che le molecole adsorbite agiscano da superficie per la condensazione del multistrato e che il calore di adsorbimento del multistrato sia uguale al calore di condensazione.

L'isoterma di fisisorbimento è rappresentabile in un piano cartesiano in cui compare la pressione relativa,  $p/p_0$ , sull'ascissa e il volume di gas adsorbito sull'ordinata (Fig. 2.6) ed è elaborabile secondo l'equazione B.E.T.:

$$\frac{p}{V_{ads} \cdot (p_0 - p)} = \frac{1}{V_{ml} \cdot C} + \frac{C-1}{V_{ml} \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (2.6)$$

nella quale  $p$  e  $p_0$  sono la pressione di equilibrio e di saturazione dell'adsorbato alla temperatura di adsorbimento,  $V_{ads}$  è la quantità di gas adsorbita,  $V_{ml}$  è la quantità di gas necessaria alla formazione del monostato e  $C$  è il fattore B.E.T, che tiene conto del calore di adsorbimento per il monostato e per gli strati condensati.

Come è possibile osservare dalla figura 2.6b, per calcolare l'area superficiale si considera un intervallo di pressione relativa,  $p/p_0$ , compreso tra 0,03 e 0,15, nel quale l'equazione del metodo è semplificabile alla forma sopra riportata. Il volume e la distribuzione porosimetrica sono stati calcolati utilizzando il metodo *B.J.H.*, elaborando le informazioni raccolte con lo strumento *Micromeritics ASAP 2020*.



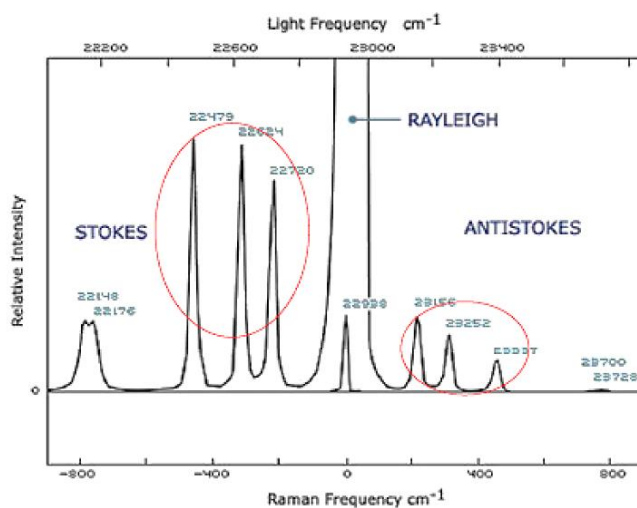
**Figura 2.6** a) Isotherma di fisisorbimento per solidi mesoporosi ( $V_{ads}$  vs.  $p/p_0$ ); b) Rappresentazione grafica dell'equazione B.E.T.

In questa procedura, le isoterme, ottenute alla temperatura di  $-196$  °C, sono state misurate mediante uno strumento *Carlo Erba Sopty 1750* utilizzando le equazioni 2.5 e 2.6 [14], dopo aver effettuato preliminari operazioni di degassaggio dei campioni in vuoto a  $150$  °C, per rimuovere le eventuali impurezze presenti. Lo strumento fornisce un valore dell'area superficiale,  $A_s$ , che deve essere normalizzato rispetto al peso di campione (in genere,  $0,1 - 0,2 \text{ g}_{cat.}$ ), per ottenere l'area superficiale specifica,  $S_{B.E.T.}$ .

### 2.3.4 Spettroscopia Raman

La spettroscopia Raman è una tecnica analitica ampiamente utilizzata nello studio dei materiali solidi; essa misura lo scattering di un fascio di luce monocromatica incidente sul campione. L'effetto Raman si basa sul fatto che la radiazione elettromagnetica, interagendo con gli elettroni delle molecole, induce su di esse un dipolo elettrico oscillante responsabile del processo di diffusione della radiazione incidente.

Analizzando la radiazione diffusa è possibile distinguere tre componenti, con diverse energie: la componente *Rayleigh*, che rappresenta la quasi totalità della radiazione diffusa e proviene da un processo di diffusione elastico che non comporta scambio di energia con il sistema ed ha la stessa energia della radiazione incidente; le componenti *Stokes*, che hanno energie minori, e le componenti *anti-Stokes* (o *Raman*) che hanno energie maggiori rispetto alla radiazione incidente e che provengono da processi di diffusione anelastici (Fig. 2.7).



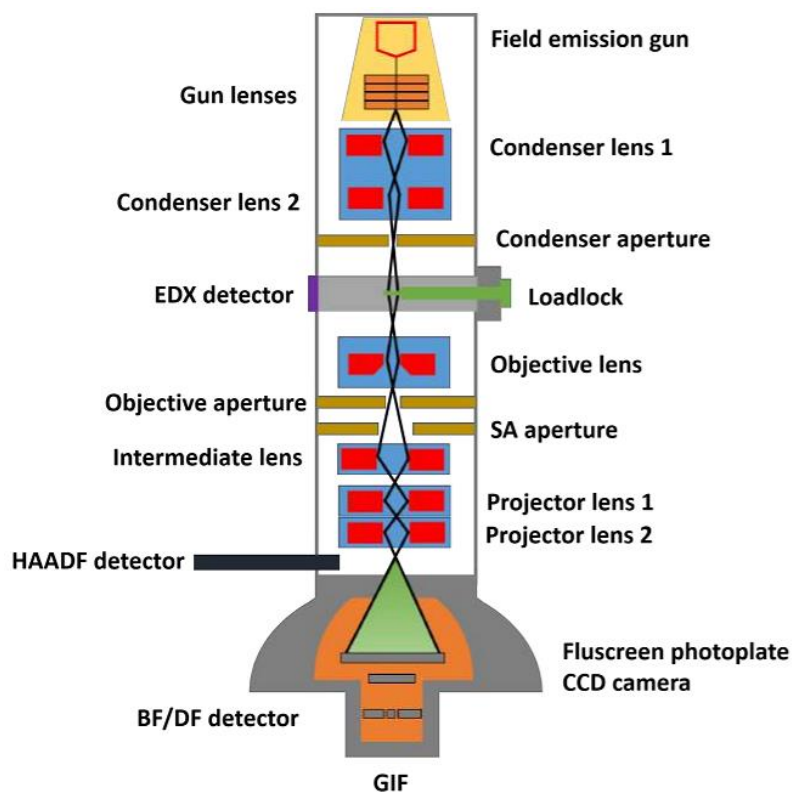
**Figura 2.7** Schema rappresentativo di uno spettro della radiazione diffusa.

Le analisi di spettroscopia Raman sono state eseguite sui campioni dei catalizzatori scaricati per valutare la presenza e le caratteristiche del carbone che si era formato sulla superficie del catalizzatore durante la reazione. Gli esperimenti sono stati realizzati utilizzando uno spettrometro *Renishaw RM1000* equipaggiato con un microscopio, necessario per mettere il fascio di luce a fuoco sulla zona di interesse. Il fascio laser utilizzato era costituito da luce verde ( $[Ar^+]$ ,  $\lambda = 514,5$  nm), con una potenza relativa del 5 %, per evitare l'ossidazione delle specie carboniose eventualmente presenti sul campione. Gli spettri sono stati registrati nell'intervallo di *Raman Frequency Shift* (RFS) compreso tra  $4000$  e  $200$   $cm^{-1}$ , con un tempo di acquisizione di 10 s ed un totale di 10 accumuli.

### 2.3.5 Microscopia elettronica a trasmissione (TEM)

I moderni microscopi possono essere equipaggiati con un'ampia varietà di rivelatori, sulla base della tipologia di analisi che deve essere effettuata (Fig. 2.8).

Le analisi al microscopio elettronico a trasmissione sono state eseguite utilizzando uno strumento *FEI Tecnai F-20 (S)TEM* operante a 200 keV, equipaggiato con una sonda EDX. L'osservazione sperimentale era basata sull'interazione tra un fascio di elettroni ed il campione in esame, che permette di ottenere informazioni relative a composizione, tipologia delle fasi, grado di cristallinità, dimensioni particellari, morfologia del solido, ecc.



**Figura 2.8** Rappresentazione schematica di un TEM equipaggiato con sonda EDX.

Durante l'esperimento, un fascio di elettroni prodotto per effetto termoionico e accelerato da un potenziale esterno applicato in condizioni di alto vuoto era focalizzato sul campione mediante l'utilizzo di lenti magnetiche opportunamente orientate. Il fascio di elettroni attraversava uno strato sottile di campione ed era parzialmente diffratto, mentre parte del fascio attraversava questo strato senza subire alcuna deflessione. Successivamente, entrambi i fasci giungevano ad uno schermo fluorescente che permetteva di osservare una proiezione bidimensionale del campione, fortemente ingrandita.

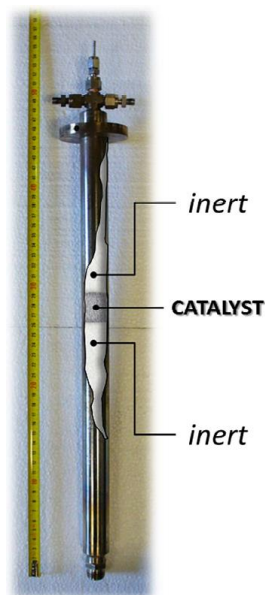
## 2.4 Test catalitici

### 2.4.1 Formatura dei catalizzatori

Le polveri degli ossidi misti ottenuti per calcinazione dei precursori Ht sono state pressate (con una pressione di circa 10 t) in una pastigliatrice per ottenere delle pasticche con un diametro di 20 mm ed uno spessore di circa 4 mm. Successivamente, le pasticche sono state frantumate e setacciate fino ad ottenere *macrogranuli* con dimensioni comprese tra 30 e 40 mesh. Precedenti studi hanno dimostrato come utilizzando “pellets” di queste dimensioni, fosse possibile ottimizzare il gradiente di temperatura radiale e di concentrazione, diminuendo le resistenze diffusionali. È generalmente accettato che, affinché ciò accada, il rapporto tra il diametro del reattore tubolare e quello delle particelle ( $d_{\text{reatt.}}/d_{\text{cat.}}$ ) debba essere  $\geq 10$  [15].

### 2.4.2 Attivazione dei catalizzatori

Il catalizzatore formato è stato caricato all'interno del reattore, posizionandolo nella zona isoterma del forno, preventivamente individuata mediante una prova in bianco con il reattore riempito di inerte (Fig. 2.9).



**Figura 2.9** Reattore tubolare utilizzato nelle prove catalitiche.

Successivamente, è stata effettuata l'attivazione per riduzione, con differenti procedure per il processo di Steam/Dry Reforming (S/DR) o di Water Gas Shift (WGS).

Per il processo di S/DR, la procedura adottata può essere riassunta in 3 punti:

- 1) Rimozione dell'aria presente all'interno del reattore mediante introduzione di un flusso di  $N_2$  a temperatura ambiente per 30 min. Successivamente, mantenendo il flusso di inerte, il reattore è stato riscaldato fino a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  con una velocità di riscaldamento di  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , aumentando la pressione fino a 5 bar;
- 2) Raggiunte le condizioni imposte, è stato alimentato al reattore un flusso di 200 mL/min di una miscela  $H_2/N_2$  (10 %v/v), per circa 30 min;
- 3) La temperatura del reattore è stata aumentata fino a  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , con una velocità di  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , mantenendo costante il flusso di  $H_2/N_2$ ; Alla fine della rampa, la temperatura è stata mantenuta costante per 1 h.

Per il processo WGS ad elevata temperatura (HTS), l'attivazione del catalizzatore è stata condotta alimentando il reattore con la miscela di *dry gas* [CO (28,70 %v/v),  $CH_4$  (0,60 %v/v),  $CO_2$  (11,70 %v/v) e  $H_2$  (59,00 %v/v)] e vapore, con rapporto S/DG di 0,55, alla pressione di 10 bar e con una GHSV di  $1200\text{ h}^{-1}$ . La procedura seguita può essere descritta come segue:

- 1) Rimozione dell'aria presente nel reattore utilizzando un flusso di gas inerte ( $N_2$ ), riscaldando fino a  $275\text{ }^\circ\text{C}$  ( $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ );
- 2) A  $275\text{ }^\circ\text{C}$ , è stata introdotta la miscela di reazione nel reattore e, contemporaneamente, il sistema è stato pressurizzato a 10 bar;
- 3) Il reattore è stato riscaldato fino a  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , adottando una velocità di riscaldamento di  $0,5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

### 2.4.3 Impianto di laboratorio

Le prove catalitiche sono state eseguite utilizzando due impianti pilota, in scala di laboratorio, che possono essere schematizzati in 4 sezioni principali: alimentazione, reazione, separazione ed analisi. I diagrammi di flusso degli impianti di S/DR e WGS sono riportati nelle figure 2.10 e 2.11.

Gli impianti utilizzati sono simili tra loro, eccetto per la zona di alimentazione, che presenta una differente configurazione: nell'*impianto di S/DR*, essa consisteva in 4 linee di gas ( $N_2$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$  e  $CO_2$ ) ed un generatore di vapore. Le linee di  $N_2$  e  $H_2$  erano utilizzate per la fase di attivazione del catalizzatore e di arresto del reattore, mentre quelle di  $CH_4$ ,

CO<sub>2</sub> e vapore durante le prove catalitiche. Per l'*impianto di WGS*, invece, la sezione di alimentazione era costituita da tre linee di gas indipendenti [N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e la miscela *dry gas*: CO (70,00 %v/v), CH<sub>4</sub> (1,50 %v/v) e CO<sub>2</sub> (28,50 %v/v)] ed una linea per l'alimentazione del vapore.

In entrambi gli impianti, i flussi dei gas alimentati al reattore erano controllati da MFC (*mass flow controller*) della *Brooks Instrument*, calibrati mediante un flussimetro a bolle, mentre il flusso di acqua deionizzata era regolato da una pompa per HPLC della *Jasco*. L'evaporatore, necessario per la generazione del vapore, operava a 250 °C e l'acqua, una volta vaporizzata, era miscelata con gli altri gas prima di essere introdotta nel reattore. Prima del reattore era presente una *linea di by-pass* che consentiva di misurare e/o analizzare il flusso in ingresso senza farlo passare attraverso il reattore, evitando quindi il contatto con il catalizzatore e permettendo di conoscere con accuratezza la composizione del DG introdotto.

La sezione di reazione era costituita da un reattore tubolare a letto fisso, con un diametro interno di 8 mm (reattore di S/DR) oppure di 10 mm (reattore di WGS), realizzato in INCOLOY 800 HT, una lega composta da Cr (19 – 23 %p/p), Ni (30 – 35 %p/p) e Fe (> 39,5 %p/p), con un tenore di C dello 0,06 – 0,10 %p/p, inerte nei confronti del CO presente nell'ambiente di reazione. Il reattore era collocato verticalmente all'interno di un forno elettrico cilindrico. I profili termici interni erano misurati mediante una termocoppia cromel/alumel (d = 0,8 mm), alloggiata all'interno del reattore. Prima di caricare il catalizzatore, veniva misurato il profilo termico realizzando una prova in bianco alimentando N<sub>2</sub> (per lo S//DR) oppure DG e H<sub>2</sub> (per la WGS) nelle condizioni di reazione e misurando la temperatura facendo scorrere la termocoppia lungo il reattore, con intervalli di 0,5 cm.

Il catalizzatore ( $V_{\text{cat.}} = 1,5 \text{ cm}^3$ ,  $W_{\text{cat.}} \cong 1 \text{ g}$ ) era collocato tra due strati di materiale inerte (graniglia di quarzo con particelle di 20 mesh), in maniera tale da riempire il volume morto del reattore e limitare le eventuali reazioni omogenee. Per mantenere la pressione operativa nel reattore, all'uscita era presente, in entrambi gli impianti, un controllore di pressione (PC) e una valvola di sicurezza, settata in maniera tale da intervenire automaticamente in caso di sovrappressione.

All'uscita del reattore era prevista la sezione di separazione, costituita da un condensatore mantenuto a 1 °C per rimuovere il vapore non reagito, consentendo l'invio del gas secco al sistema di analisi. Il flusso di processo uscente da questa sezione era fatto passare attraverso una trappola riempita con un agente essiccante (granuli di 8 mesh di

drierite,  $\text{CaSO}_4$  impregnato con un sale di Co, come indicatore) per rimuovere i residui di acqua presenti nel gas. Infine, il flusso arrivava ad una valvola a 3 vie, mediante la quale poteva essere indirizzato ad un flussimetro a bolle, per misurare la portata di gas uscente, oppure verso la sezione di analisi, regolando la portata dei gas inviata al sistema di analisi tramite una valvola a spillo.

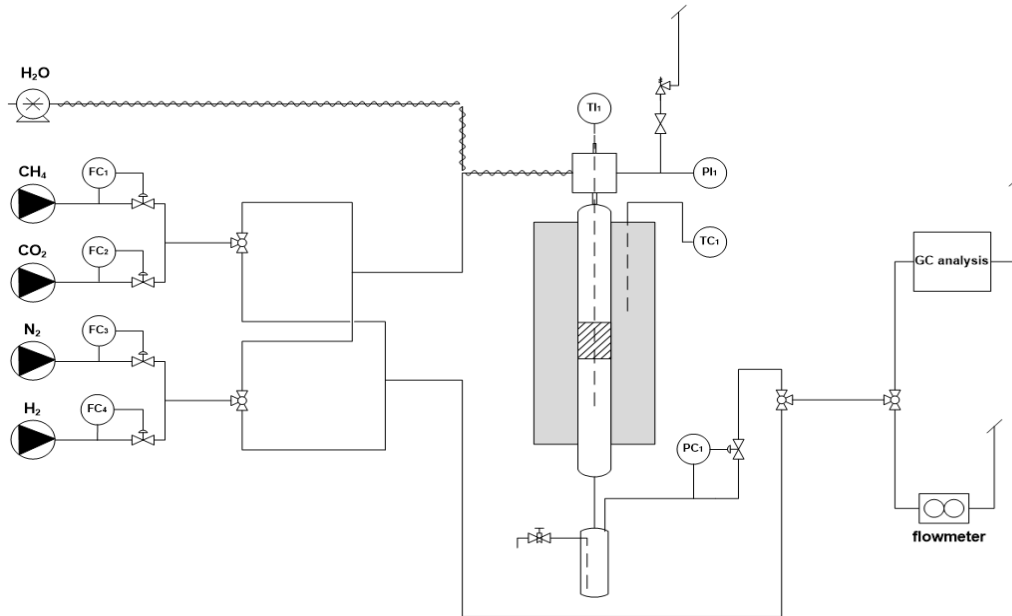


Figura 2.10 Schema dell'impianto pilota di S/DR, in scala di laboratorio.

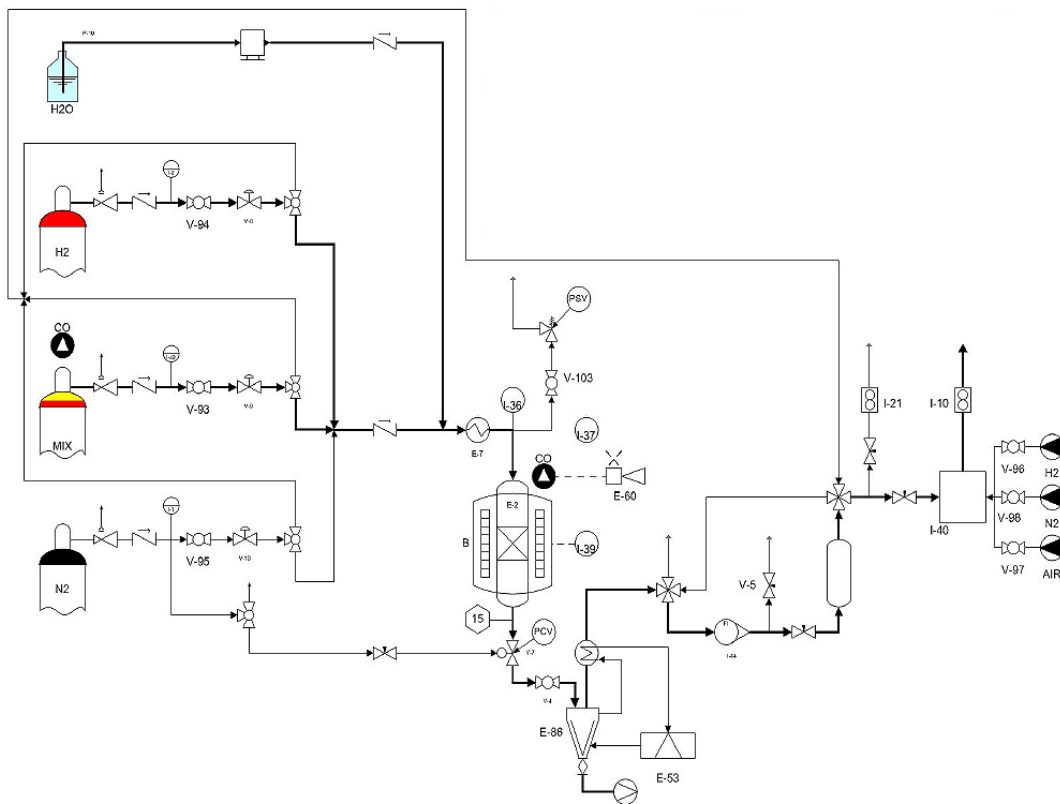


Figura 2.11 Schema dell'impianto pilota di WGS (HTS), in scala di laboratorio.



#### 2.4.4 *Analisi quali- e quantitative*

I gas uscenti dalla sezione di separazione sono stati analizzati utilizzando un gascromatografo online *Agilent Technology 7890 A GC*, dotato di due colonne capillari [1. *CarboPLOT P7* (gas carrier: H<sub>2</sub>, 27,5 m/ 750 μm/ 25 μm); 2. *HP-Molesieve* (gas carrier: N<sub>2</sub>, 30 m/ 530 μm/ 50 μm)] e di due detector a conducibilità termica (TCD).

#### 2.4.5 *Attività dei catalizzatori*

##### Steam/Dry Reforming

Relativamente al processo di S/DR, l'attività sperimentale è stata focalizzata sullo sviluppo di catalizzatori eterogenei a base di Ni, determinando l'attività catalitica in funzione della temperatura, pressione e rapporto vapore/metano (S/CH<sub>4</sub>). Al reattore è stata alimentata una miscela equimolare di CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, mantenendo costante il valore della velocità spaziale, WHSV (di conseguenza anche del tempo di contatto,  $\tau_c$ ), diminuendo la temperatura da 900 a 700 °C e modificando il rapporto S/CH<sub>4</sub>. In questa maniera risultava possibile valutare l'effetto della presenza e della quantità di vapore sulle proprietà catalitiche e sulla composizione del gas di sintesi prodotto. Alla fine di ogni serie di prove è stata determinata la percentuale di disattivazione del catalizzatore a 900 °C e con un rapporto S/CH<sub>4</sub> = 2,00. Le condizioni operative delle prove eseguite sono riportate in Tabella 2.2.

**Tabella 2.2** Condizioni sperimentali del processo di S/DR.

<i>Test</i>	<b>T (°C)</b>	<b>P (bar)</b>	<b>S/CH<sub>4</sub> (mol/mol)</b>	<b>WHSV (mL h<sup>-1</sup> g<sub>cat.</sub><sup>-1</sup>)</b>
1	900	5	2,00	50.000
2	900	5	1,00	50.000
3	900	5	0,50	50.000
4	800	5	2,00	50.000
5	800	5	1,00	50.000
6	800	5	0,50	50.000
7	700	5	2,00	50.000
<i>disatt.</i>	900	5	2,00	50.000

### Water Gas Shift

Le prove catalitiche sono state condotte simulando le condizioni industriali, cioè alimentando l'impianto con una miscela gassosa che simulava quella uscente dall'impianto di S/DR. In questo caso, lo studio era finalizzato all'ottimizzazione delle condizioni di reazione (T e tempo di contatto,  $\tau_c$ ), mantenendo costante il rapporto S/DG, per ottenere un flusso di gas arricchito in H<sub>2</sub> (con una piccola quantità di CO) utilizzabile in svariate applicazioni, ad esempio le FCs. Le condizioni sperimentali investigate, riassunte in Tabella 2.3, sono relative al processo di WGS ad alta temperatura (HTS). Anche in questo caso, alla fine del ciclo di prove è stata studiata l'eventuale disattivazione del catalizzatore, ripetendo il test n° 2.

**Tabella 2.3** Condizioni sperimentali del processo di HTS.

<b>Test</b>	<b>T (°C)</b>	<b>P (bar)</b>	<b>S/DG (mol/mol)</b>	<b>WHSV (mL h<sup>-1</sup> g<sub>cat.</sub><sup>-1</sup>)</b>
1	350	15	0,55	16.400
2	350	15	0,55	8.200
3	350	15	0,55	4.100
4	400	15	0,55	8.200
5	400	15	0,55	4.100
6	450	15	0,55	8.200
7	450	15	0,55	4.100
disatt.	350	15	0,55	8.200

#### **2.4.6 Elaborazione dei dati sperimentali**

I dati raccolti nell'analisi gascromatografica della miscela in uscita dal reattore, uniti ai valori di flusso misurati all'ingresso e all'uscita del reattore, hanno permesso di calcolare i valori di conversione dei reagenti ( $\chi_i$ ), il rapporto molare H<sub>2</sub>/CO ed il bilancio di materia (C<sub>OUT/IN</sub>), utilizzando le seguenti espressioni:

##### Conversione dei reagenti:

$$\chi_i = \frac{[i]^{in} - [i]^{out}}{[i]^{in}} \cdot 100 = \left( 1 - \frac{\dot{F}_{DG}^{out} \cdot y_i^{out}}{\dot{F}_{DG}^{in} \cdot y_i^{in}} \right) \cdot 100 \quad (2.7)$$

con  $i = \text{CH}_4, \text{CO}_2, \text{CO}$ .

Rapporto molare H<sub>2</sub>/CO:

$$\frac{H_2}{CO} = \frac{\dot{V}_{DG}^{out} \cdot y_{H_2}^{out}}{\dot{V}_{DG}^{out} \cdot y_{CO}^{out}} = \frac{y_{H_2}^{out}}{y_{CO}^{out}} \quad (2.8)$$

Bilancio al carbonio (C<sub>OUT/IN</sub>):

$$C_{out/in} = \left\{ \frac{[CH_4]^{out} + [CO_2]^{out} + [CO]^{out}}{[CH_4]^{in} + [CO_2]^{in} + [CO]^{in}} \right\} \cdot 100 =$$

$$= \left\{ \frac{\dot{F}_{DG}^{out} \cdot [y_{CH_4}^{out} + y_{CO_2}^{out} + y_{CO}^{out}]}{\dot{F}_{DG}^{in} \cdot [y_{CH_4}^{in} + y_{CO_2}^{in} + y_{CO}^{in}]} \right\} \cdot 100 \quad (2.9)$$

Legenda:

$y_{CH_4}^{in}$ = Frazione molare (in fase gas) di CH <sub>4</sub> entrante;	$y_{CH_4}^{out}$ = Frazione molare (in fase gas) di CH <sub>4</sub> uscente;
$y_{CO_2}^{in}$ = Frazione molare (in fase gas) di CO <sub>2</sub> entrante;	$y_{CO_2}^{out}$ = Frazione molare (in fase gas) di CO <sub>2</sub> uscente;
$y_{CO}^{in}$ = Frazione molare (in fase gas) di CO entrante;	$y_{CO}^{out}$ = Frazione molare (in fase gas) di CO uscente;
$y_{H_2}^{in}$ = Frazione molare (in fase gas) di H <sub>2</sub> entrante;	$y_{H_2}^{out}$ = Frazione molare (in fase gas) di H <sub>2</sub> uscente;
$\dot{F}_{DG}^{in}$ = Flusso di Dry Gas entrante;	$\dot{F}_{DG}^{out}$ = Flusso di Dry Gas uscente;

## 2.5 Analisi composizionale mediante ICP-AES

Per ottenere dei precursori con composizione nota per la preparazione dei catalizzatori di S/DR a base di Ni/Ir, è stato necessario effettuare l'analisi composizionale del sale IrCl<sub>3</sub> · x H<sub>2</sub>O utilizzato, poiché, essendo estremamente igroscopico, il suo grado di idratazione variava in funzione delle condizioni di conservazione. Per questa ragione, una piccola quantità di campione (0,20 g) è stata essiccata in stufa a 80 °C per qualche ora, per rimuovere l'umidità adsorbita e consentire la valutazione della sola acqua di cristallizzazione. Successivamente, è stata preparata una soluzione acquosa a titolo noto (1000 ppm) con il sale essiccato e una aliquota di questa soluzione è stata sottoposta ad un'analisi spettroscopica di emissione atomica (AES) utilizzando lo strumento *ICP-MS Thermofischer ICAPO*, equipaggiato con una sorgente al plasma di azoto. Per l'analisi quantitativa si è fatto riferimento ai valori standard tabulati per una soluzione di Ir, presenti nel database dello strumento.

L'elaborazione dei dati ottenuti ha permesso di stabilire che il composto analizzato conteneva circa 2,5 mol di H<sub>2</sub>O di cristallizzazione per ciascuna mole di IrCl<sub>3</sub> e la sua formula di struttura era IrCl<sub>3</sub> · 2,5 H<sub>2</sub>O. I passaggi matematici effettuati sono descritti di seguito.

- L'analisi di emissione atomica ha fornito, come risultato, una concentrazione atomica di Ir massima di 559,4 ppm. Poiché la soluzione analizzata era stata preparata su un volume di 50 mL, è stato possibile calcolare una quantità di Ir presente di 27,97 mg.
- Nota la massa atomica dell'Ir (192,22 g/mol), le moli di Ir presenti sono state calcolate utilizzando la relazione:

$$n_{Ir} = \frac{m_{Ir}}{M.A. Ir} \Rightarrow n_{Ir} = \frac{27,97 \cdot 10^{-3} g}{192,22 g / mol} = 1,46 \cdot 10^{-4} mol$$

- Considerando che la soluzione di IrCl<sub>3</sub> · x H<sub>2</sub>O era stata preparata disciogliendo 50,2 mg di sale in acqua e ricordando che le moli di Ir anidro sono uguali a quelle di IrCl<sub>3</sub> · x H<sub>2</sub>O (una mole di sale libera una mole di Ir), è stato possibile calcolare il peso molecolare del sale:

$$n_{salt} = \frac{m_{salt}}{M.W. salt} \Rightarrow M.W. salt = \frac{m_{salt}}{n_{salt}} \Rightarrow M.W. salt = \frac{50,2 \cdot 10^{-3} g}{1,46 \cdot 10^{-4} mol} = 343,84 g / mol$$

- Poiché il peso molecolare del IrCl<sub>3</sub> anidro è uguale a 298,58 g/mol, la differenza dal valore calcolato è dovuta all'acqua di cristallizzazione:

$$m_{H_2O} = (343,84 - 298,58) g / mol = 45,26 g / mol$$

- Dividendo questo risultato per il peso molecolare dell'H<sub>2</sub>O è possibile ottenere il numero di molecole di acqua chimicamente legate ad una molecola di sale di Ir anidro:

$$N_{H_2O} = \frac{45,26 g / mol}{18,02 g / mol} = 2,51$$

## 2.6 Valutazione energetica ed ambientale del processo combinato di S/DR

### 2.6.1 Simulazione del processo su scala industriale

La modellazione dell'impianto di S/DR su scala industriale è stata realizzata utilizzando il software *Aspen Hysys*<sup>®</sup> (versione 7.3). In questa simulazione è stata utilizzata l'equazione di stato per i gas reali di Peng-Robinson (P-R) (equazione 2.10).

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a \cdot \alpha}{V_m^2 + 2bV_m - b^2} \quad (2.10)$$

dove  $p$  è la pressione assoluta,  $V_m$  è il volume molare,  $a$  e  $b$  sono dei coefficienti che tengono conto delle proprietà critiche dei gas,  $\alpha$  è un parametro che ingloba il fattore acentrico delle specie,  $R$  è la costante universale dei gas e  $T$  la temperatura assoluta. Questa equazione consente di calcolare le proprietà dei fluidi coinvolti nei processi del gas naturale e quindi è idonea per essere utilizzata nella modellazione dei processi di reforming del CB [16].

	Oxygen	Nitrogen	Methane	CO	CO2	Hydrogen	H2O
Oxygen	---	-0,01200	0,00000	0,00000	0,09750	0,00000	0,00000
Nitrogen	-0,01200	---	0,03600	0,01150	-0,02000	-0,03600	-0,69648
Methane	0,00000	0,03600	---	0,02100	0,10000	0,20200	0,50000
CO	0,00000	0,01150	0,02100	---	-0,03140	0,02530	-0,38960
CO2	0,09750	-0,02000	0,10000	-0,03140	---	0,12020	-0,12155
Hydrogen	0,00000	-0,03600	0,20200	0,02530	0,12020	---	-0,29980
H2O	0,00000	-0,69648	0,50000	-0,38960	-0,12155	-0,29980	---

Figura 2.12 Schermata dei coefficienti di interazione binaria dell'equazione di stato P-R.

Per risolvere le equazioni sono stati utilizzati i coefficienti di interazione binaria ( $a$  e  $b$ ) riportati in figura 2.12, considerando le reazioni di SR, DR e combustione del CB (per la produzione del calore necessario alle reazioni di reforming).

In figura 2.13 sono mostrati i coefficienti stechiometrici utilizzati per le reazioni coinvolte.

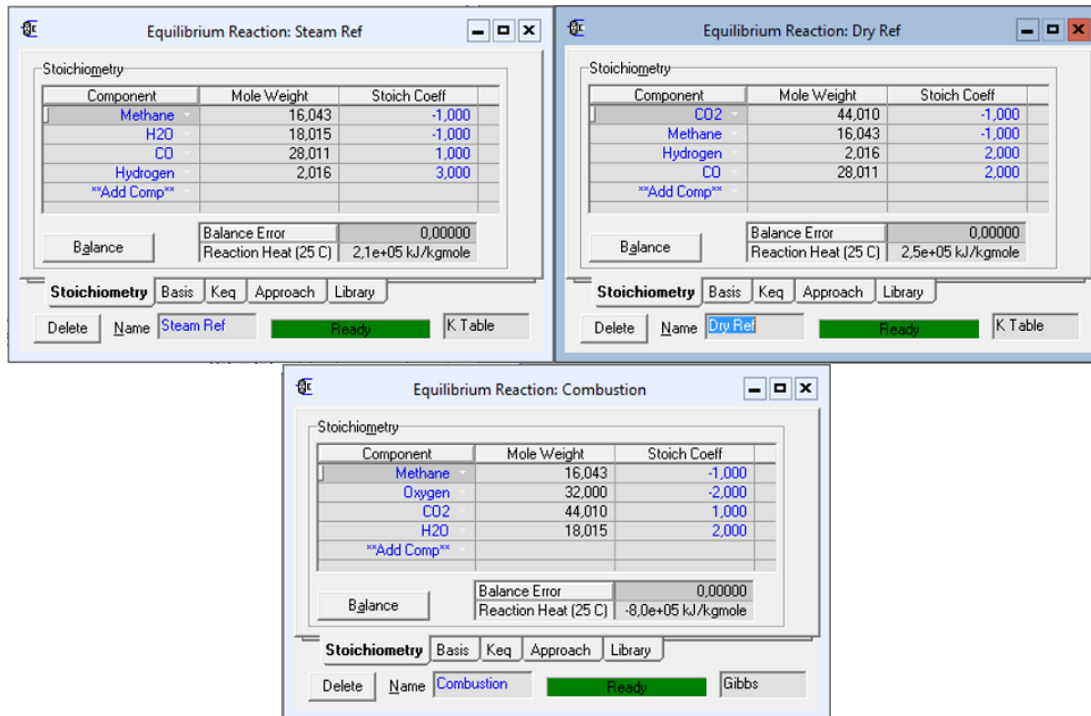


Figura 2.13 Coefficienti stechiometrici usati nelle reazioni di SR, DR e combustione.

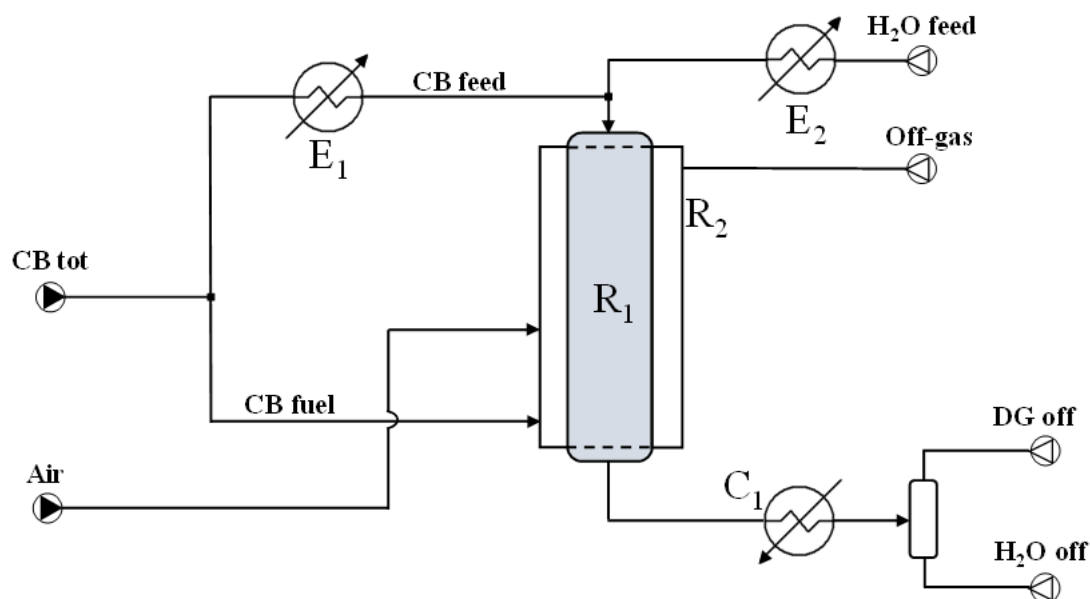
Lo studio è stato realizzato considerando esclusivamente l'approccio termodinamico ed ipotizzando che il reattore operasse nelle condizioni di equilibrio. Per questo, sono stati calcolati i valori delle costanti di equilibrio per le reazioni di SR e DR, per l'intervallo di temperatura da 0 a 1000 °C. I valori delle costanti di equilibrio sono stati calcolati basandosi sui dati sperimentali raccolti nell'impianto di laboratorio utilizzato in questo lavoro di tesi, facendo riferimento alle equazioni 2.11 e 2.12.

$$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3 \text{H}_2 \Rightarrow K_{eq} = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (2.11)$$

$$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2 \Rightarrow K_{eq} = \frac{P_{\text{CO}}^2 \cdot P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{CO}_2}} \quad (2.12)$$

Per quanto riguarda la reazione di combustione del CB, invece, poiché si tratta di una reazione irreversibile, si è fatto riferimento ad un classico modello ad energia libera di Gibbs.

Poiché il software necessitava di un diagramma di flusso di partenza per effettuare il calcolo iterativo, è stato ipotizzato lo schema semplificato riportato in figura 2.14.



**Figura 2.14** Diagramma di flusso semplificato per il processo combinato di S/DR.

Nel processo di S/DR simulato su scala industriale (Fig. 2.14) si è assunto di suddividere la corrente entrante di CB in maniera tale da utilizzare parte di questa per produrre energia mediante combustione. Infatti, osservando il diagramma di flusso si può notare la presenza di un punto partitore che suddivideva il flusso di CB, mandandone una parte (CB fuel) all'interno del reattore  $R_2$ , nel quale veniva alimentata anche l'aria per la combustione del metano contenuto nel biogas.

L'altra parte del CB in ingresso (CB feed) veniva inviata al reattore principale ( $R_1$ ), dopo essere stata preriscaldata passando attraverso lo scambiatore  $E_1$ . All'interno del reattore  $R_1$ , oltre al CB, era alimentato il vapore ottenuto facendo passare dell'acqua ( $H_2O$  feed) in un evaporatore ( $E_2$ ). Il gas in uscita dal reattore  $R_1$ , costituito da CO,  $H_2$  e parte dei reagenti eventualmente non convertiti, veniva fatto passare attraverso un condensatore ( $C_1$ ) mediante il quale era rimossa l'acqua, ottenendo il gas secco (DG) inviato agli ulteriori impianti di trasformazione.

Inserite tutte le informazioni, il software procedeva all'interpolazione dei dati relativi alle reazioni coinvolte, effettuando un calcolo iterativo fino a convergenza.

## 2.6.2 Ciclo di vita del processo

Diverse metodologie sono state messe a punto per lo studio e la valutazione degli impatti ambientali associati ad un processo e/o prodotto. Attualmente il principale strumento è rappresentato dal metodo “*Life Cycle Assessment*” (LCA, valutazione del ciclo di vita). Il riferimento normativo internazionale per l'esecuzione degli studi di LCA è rappresentato dalle norme ISO della serie 14040, nello specifico:

- UNI EN ISO 14040:2006 - Gestione ambientale - Valutazione del ciclo di vita - Principi e quadro di riferimento;
- UNI EN ISO 14044:2006 - Gestione ambientale - Valutazione del ciclo di vita - Requisiti e linee guida.

La valutazione del ciclo di vita, secondo le norme, deve comprendere le seguenti fasi (Fig. 2.15):

- Definizione dell'obiettivo e del campo di applicazione dello studio;
- Analisi dell'inventario (LCI);
- Valutazione dell'impatto (LCIA);
- Interpretazione dei risultati.

Nella prima fase si stabiliscono le ragioni per le quali viene condotta l'LCA, l'uso che si vuol fare dei suoi risultati e il tipo di pubblico al quale sono destinati. Nel definire il campo di applicazione dello studio devono essere chiaramente descritti e tenuti in considerazione alcuni elementi, come le funzioni del sistema prodotto (o dei sistemi prodotto nel caso di studi comparativi), l'unità funzionale, il sistema di prodotto oggetto dello studio, i confini del sistema, i tipi di impatto, le metodologie di valutazione dell'impatto e la susseguente interpretazione da utilizzare, i requisiti di qualità dei dati iniziali, ecc.

La seconda fase di una LCA è l'analisi dell'inventario del ciclo di vita (*Life Cycle Inventory* o LCI), che comprende la raccolta dei dati ed i procedimenti di calcolo che consentono di quantificare i tipi di interazione che il sistema ha con l'ambiente. Queste interazioni possono riguardare l'utilizzo di risorse (come nel caso in questione) e i rilasci nell'aria, nell'acqua e nel terreno associati al sistema-prodotto [17]. Tuttavia, quando si sviluppa una LCA è possibile individuare nel sistema eventuali co-prodotti generati all'interno del ciclo di vita del processo/prodotto oggetto di studio. La norma UNI EN ISO

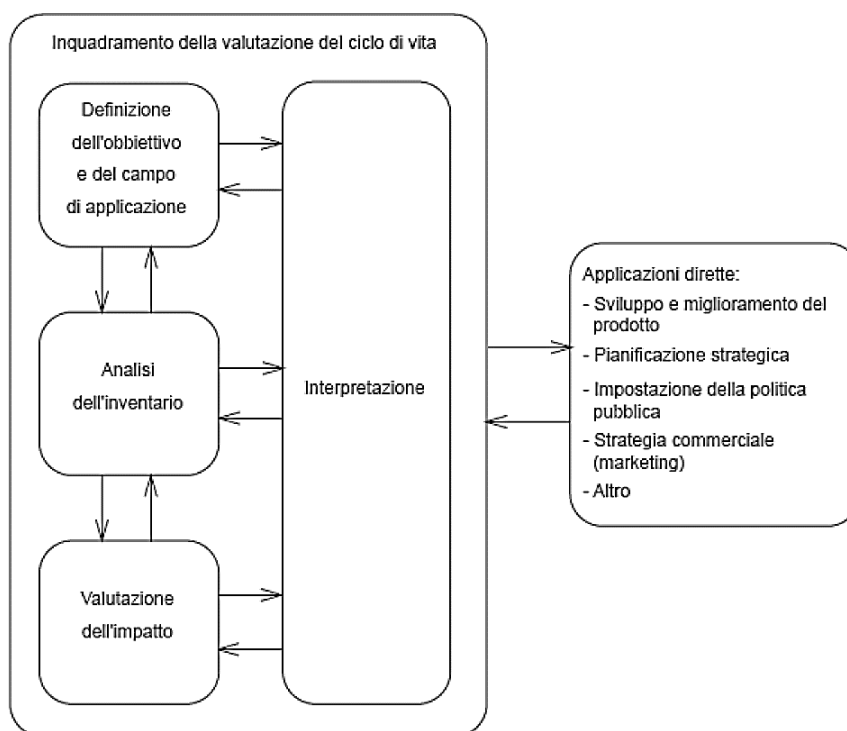


14044 prevede che gli elementi in ingresso e in uscita debbano essere allocati ai diversi prodotti in base a procedure chiaramente definite.

Alla fase di inventario segue quella di valutazione dell'impatto del ciclo di vita (*Life Cycle Impact Assessment* o LCIA), nella quale sono analizzate le modificazioni ambientali generate dal sistema sottoposto allo studio. Questa fase ha lo scopo di valutare i potenziali impatti ambientali provocati dai processi, prodotti o attività, impiegando le informazioni raccolte in sede di inventario. Ad ogni impatto ambientale può essere associato uno o più effetti ambientali e all'esecutore dello studio compete la scelta del livello di dettaglio e degli impatti da valutare, in coerenza con gli obiettivi e il campo di applicazione definiti nella prima fase dello studio. Gli effetti ambientali, d'altra parte, possono essere suddivisi a seconda del livello di azione: globale, regionale o locale [18].

Durante l'ultima fase dell'analisi del ciclo di vita, l'interpretazione, i risultati delle fasi precedenti vengono sintetizzati, analizzati, controllati e discussi in accordo con l'obiettivo dello studio, per giungere a conclusioni e indicazioni che consentano di migliorare le prestazioni ambientali del sistema-prodotto analizzato. Questa fase ha, quindi, lo scopo di presentare, in maniera quanto più possibile chiara e completa, i risultati delle precedenti fasi, a supporto del processo decisionale di elaborazione e programmazione degli interventi migliorativi.

La norma suggerisce, infine, che i risultati della valutazione del ciclo di vita siano raccolti in una relazione e comunicati in modo completo e preciso al pubblico interessato.



**Figura 2.15** Fasi di una LCA secondo la norma UNI EN ISO 14040.

Esistono numerose banche di dati per l'analisi LCA, elaborati in tutto il mondo, con caratteristiche e orientamento spesso specifici per settori di interesse particolarmente importanti nei paesi che li hanno sviluppati. Poiché in Italia non è ancora stato realizzato un inventario completo, è ancora necessario utilizzare banche dati estere, provvedendo opportunamente a consultarne il più possibile ed a eseguire gli adattamenti necessari. Allo scopo esistono diversi software programmati per consentire il recupero dei dati necessari per lo studio. Ad esempio, il software *SimaPro*<sup>®</sup> si interfaccia con parecchie banche dati europee, per ottenere il maggior numero di dati e la possibilità di scegliere il processo o il materiale più vicino a quello che si vuole prendere in esame; questo strumento offre inoltre la possibilità di effettuare le valutazioni di impatto ambientale utilizzando diverse metodologie; i principali metodi di valutazione utilizzabili sono, ad esempio, ReCiPe ed Eco-indicator 99.

## 2.7 Bibliografia

- [1]. Wang, H., Dong, X., Zhao, T., Yu, H., Li, M., *Appl. Catal. B: Environ.*, 245 (2019), 302 – 313;
- [2]. Wook, B.J., Rong, K.A., *Korean Patent* 101, 570, 943 B1 (2015) assegnato a UNIVERSITY OF SUNGKYUNKWAN (KR);
- [3]. Dong, M., Rong, K.A., *Korean Patent* 101, 541, 129 B1 (2015) assegnato a KOREAN INST. SCI. & TECH. (KR);
- [4]. Vallezi, A., Lino, P., Assaf, E. M., Assaf, J.M., *Catal. Today*, 289 (2017), 78 – 88;
- [5]. Cavani, F., Trifirò, F., Vaccari, A., *Catal. Today*, 11 (1991), 173 – 301;
- [6]. Salomao, R., Milena, L.M., Wakamatsu M.H., Pandolfelli, V.C., *Ceram. Intern.*, 37 (2011), 3063 – 3070;
- [7]. Trifirò, F., Vaccari, A., *Comprehensive Supramolecular Chemistry* (Atwood, J.L., Davies, J.E.D., MacNicol, D.D., Vögtle, F., Eds.), Pergamon, Oxford (UK), 1996, Vol. 7, cap. 8;
- [8]. Takehira, K., *J. Nat. Gas Chem.*, 18(3) (2009), 237 – 259;
- [9]. Basile, F., Basini, L., D'Amore, M., Fornasari, G., Guarinoni, A., Matteuzzi, D., Del Piero, G., Trifirò, F., Vaccari, A., *J. Catal.*, 173 (1998), 247 – 256;
- [10]. Basile, F., Fornasari, G., Poluzzi, E., Vaccari, A., *Appl. Clay Sci.*, 13(5-6) (1998), 329 – 345;
- [11]. Schiaroli, N., Ph.D. Thesis, University of Bologna (2019);
- [12]. [https://www.chemistryviews.org/details/ezone/2064331/100th\\_Anniversary\\_of\\_the\\_Discovery\\_of\\_X-ray\\_Diffraction.html](https://www.chemistryviews.org/details/ezone/2064331/100th_Anniversary_of_the_Discovery_of_X-ray_Diffraction.html);
- [13]. Klug, H.P., Alexander, L.E., *X-Ray Diffraction Procedures*, J. Wiley and Sons, New York (USA), 1974;
- [14]. Gregg, J. S., Sing, K.S.W., *Adsorption, Surface area and Porosity*, Academic Press, London (UK), 1982;
- [15]. Sanfilippo, D., *Catal. Today*, 34(3-4) (1997), 259 – 260;
- [16]. Peng, D.Y., Robinson, D.B., *Ind. Eng. Chem. Fundamen.*, 15 (1) (1976), 59 – 64;
- [17]. Frankl, P., Rubik, F., *Life Cycle Assessment in Industry and Business*, Springer, Cham (CH), 2000;
- [18]. Baldo, G.L., Rollino, S., Stimmeder, G., Fieschi, M., *The Int. J. of Life Cycle Ass.*, 7(5) (2002), 269 – 275.

### **3. Risultati e discussione**

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è stato lo sviluppo di un processo per la produzione di syngas ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) e/o  $\text{H}_2$  mediante reforming combinato Steam/Dry Reforming (S/DR) del clean biogas (CB) e successiva reazione di Water Gas Shift. Sulla base del lavoro realizzato, il capitolo è stato suddiviso in tre sezioni: 1) riduzione del costo dei catalizzatori per S/DR con la sostituzione del Rh con l'Ir; 2) nell'ottica di un processo integrato finalizzato all'aumento della resa in  $\text{H}_2$  mediante un'unità di Water Gas Shift ad alta temperatura (HTS), è stata investigata la possibilità di migliorare le prestazioni del catalizzatore modificandone le proprietà morfologiche utilizzando nella sintesi un surfattante; 3) studio della fattibilità energetica e della sostenibilità ambientale, simulando il funzionamento di un impianto di S/DR su scala industriale (operante a 5 e a 30 bar) alimentato con CB.

#### **3.1 *Catalizzatori per la reazione di Steam/Dry Reforming***

##### **3.1.1 *Stato dell'arte***

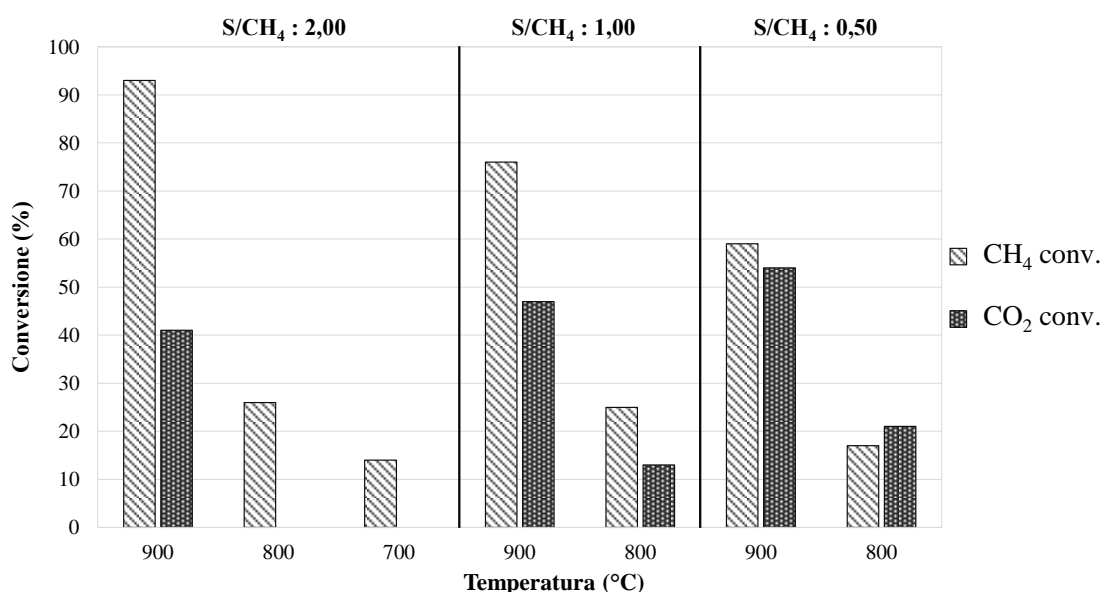
A causa dell'elevata endotermicità delle reazioni di reforming, una delle principali limitazioni per i catalizzatori eterogenei è la considerevole perdita di attività legata alla formazione di coke sulla superficie ed alla sinterizzazione della fase attiva [1, 2]. Le proprietà dei catalizzatori, in termini di dimensione particellare, stato di ossidazione della fase attiva e selezione della fase attiva e del supporto, sono determinanti per l'ottenimento di catalizzatori più attivi e stabili.

I catalizzatori a base di metalli nobili e/o di transizione sono stati ampiamente investigati nelle reazioni di reforming [3 – 6]; sebbene i primi (in particolare Pt, Ru e Rh) potrebbero risolvere i problemi sopra citati grazie all'elevate attività catalitica e resistenza alla formazione di coke [7, 8], la loro modesta disponibilità ed il costo elevato ne hanno limitato l'utilizzo nelle applicazioni industriali. I catalizzatori a base di metalli di transizione, come Ni e Co, sono più disponibili e decisamente più economici; per ottenere attività e stabilità paragonabili a quelle dei metalli nobili, è necessaria l'ottimizzazione delle proprietà catalitiche attraverso la modifica del supporto e/o l'aggiunta di promotori [9 – 12].

Nel precedente lavoro di tesi [13], è stato osservato come la presenza di siti basici potesse modificare le prestazioni del catalizzatore favorendo l'adsorbimento della  $\text{CO}_2$ ,

successivamente convertita sui siti metallici. È stato osservato come partendo da precursori Ht con un rapporto molare  $M^{2+}/M^{3+} = 4$ , dopo calcinazione, si ottenesse una soluzione solida di NiO ed MgO che favoriva sensibilmente l'attività e la stabilità del catalizzatore nelle condizioni di S/DR. Inoltre, l'ottimizzazione delle condizioni di reazione consentiva un'efficace soppressione dei fenomeni di disattivazione; per esempio, la presenza del vapore ad elevata temperatura riduceva considerevolmente la deposizione di specie carboniose sulla superficie dei catalizzatori.

Un catalizzatore contenente il 10 % (p/p) di Ni (10NiMgAl4) permetteva di ottenere una buona attività catalitica (Fig. 3.1), che tuttavia diminuiva sensibilmente con il tempo di reazione [14]. Le prestazioni del catalizzatore sono state valutate a 5 bar, operando a temperature decrescenti fra 900 a 700 °C ed alimentando il reattore con una miscela equimolare di CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, modificando la quantità di vapore introdotta per valutarne l'influenza sul catalizzatore ed incrementare il rapporto H<sub>2</sub>/CO nel syngas uscente. Per rendere confrontabili i risultati, i test catalitici sono stati realizzati mantenendo costante il valore di WHSV a 50.000 mL/(h · g<sub>cat</sub>).



**Figura 3.1** Attività catalitica del catalizzatore 10NiMgAl4 in funzione delle condizioni operative nella reazione S/DR.

La ripetizione del primo test ( $T = 900$  °C,  $S/CH_4 = 2,00$ ) alla fine del ciclo di prove ha evidenziato una forte disattivazione attribuibile sia ad una parziale riossidazione del Ni<sup>0</sup>, che al sintering della fase attiva (Fig. 3.2).

Le distribuzioni delle particelle di fase attiva ottenute tramite analisi (S)TEM mostrano, dopo reazione, la formazione di grandi particelle con diametro maggiore di 150

nm e lo spostamento del centro della distribuzione dimensionale delle particelle più piccole da 16 a 18 nm.

È stata investigata l'influenza di piccole quantità di Rh sull'attività e la stabilità preparando tre catalizzatori contenenti quantità crescenti di Rh (0,03, 0,5 e 1,4 % (p/p)), osservando un considerevole incremento delle prestazioni catalitiche, specialmente a bassa temperatura, dove i valori di conversione erano più che raddoppiati a 700 – 800 °C e con rapporti S/CH<sub>4</sub> di 1,00 – 0,50 (Fig. 3.2 e 3.3).

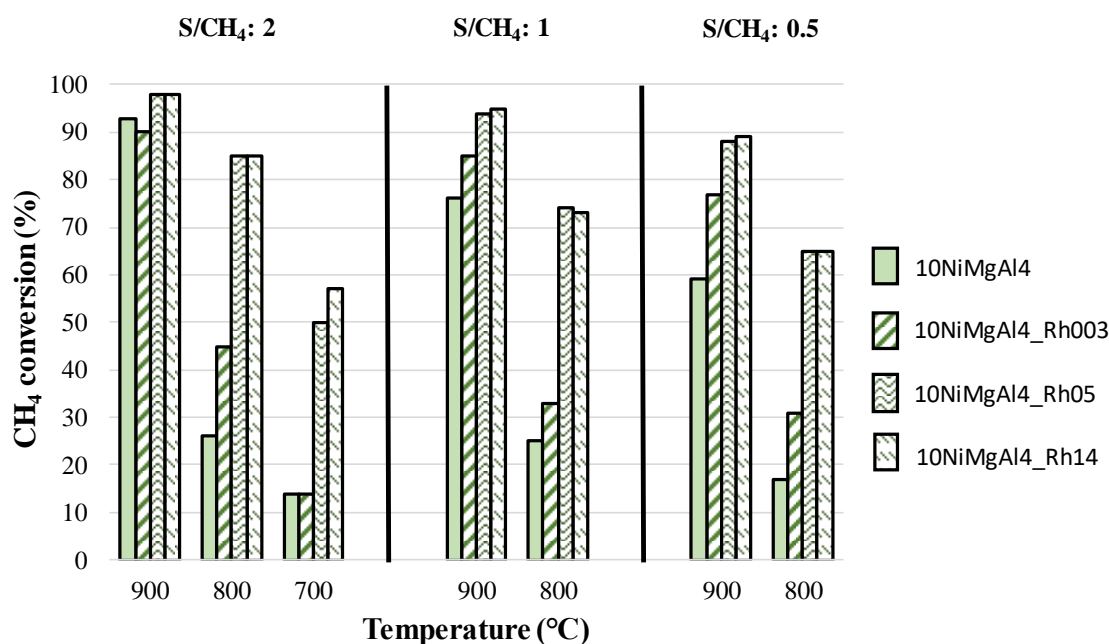


Figura 3.2 Conversione del CH<sub>4</sub> nella reazione S/DR in funzione del contenuto di Rh.

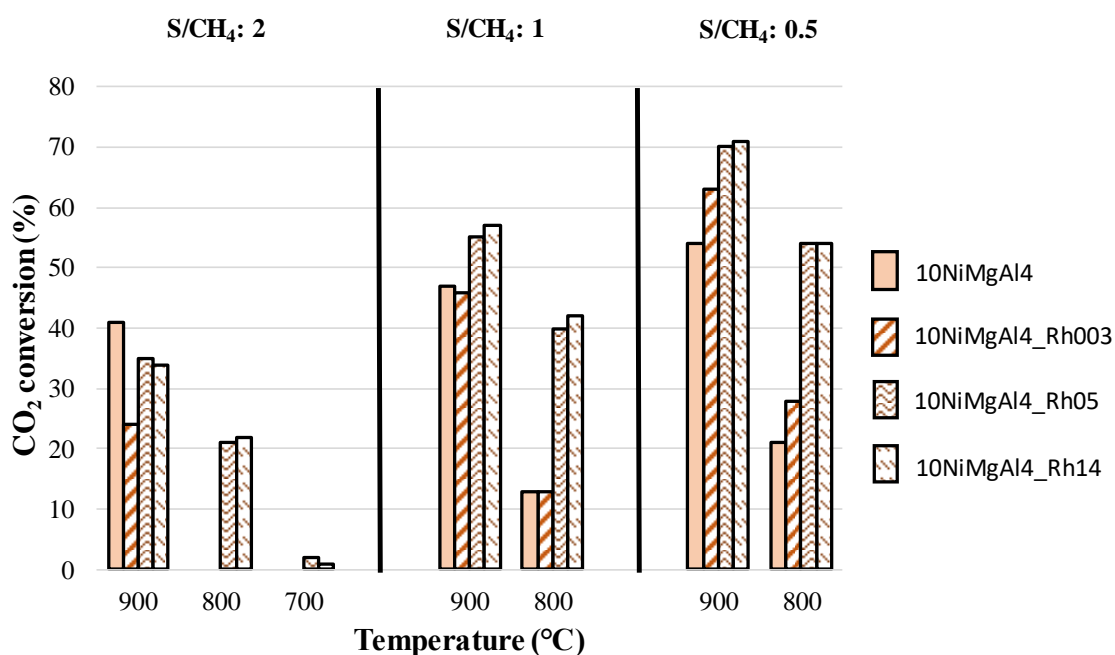
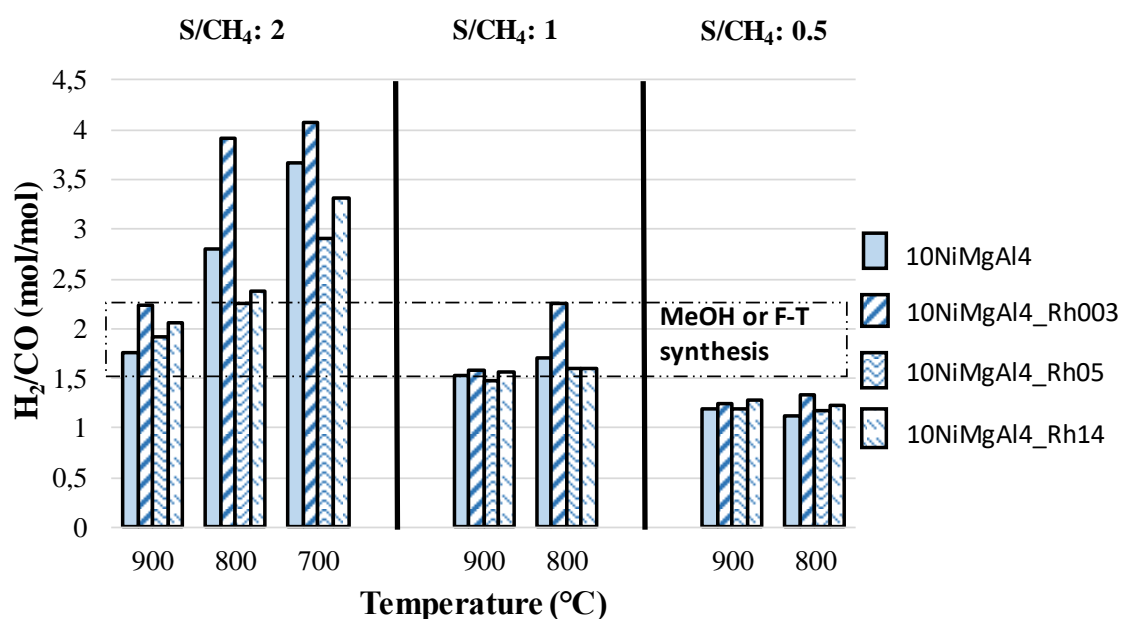


Figura 3.3 Conversione della CO<sub>2</sub> nella reazione S/DR in funzione del contenuto di Rh.

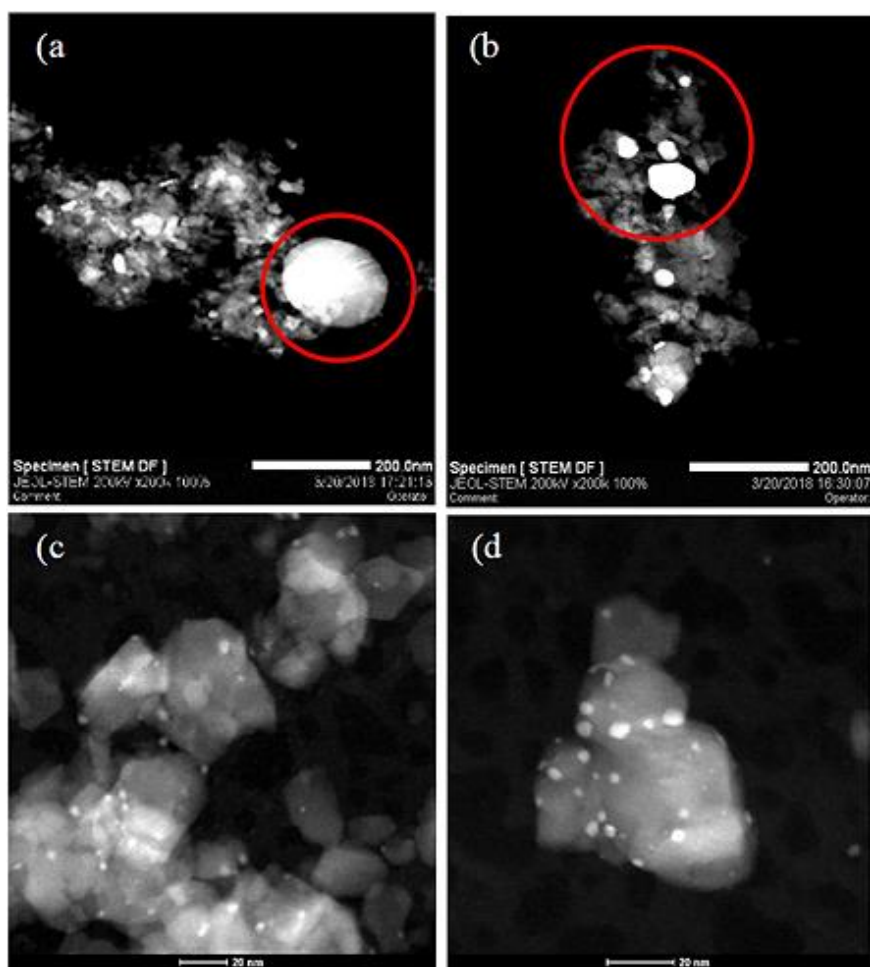
L'aggiunta di una minima quantità di Rh era sufficiente per migliorare sostanzialmente le prestazioni e incrementi più accentuati si osservavano all'aumentare del contenuto di Rh allo 0,5 % (p/p). Aumentando ulteriormente la concentrazione di Rh all'1,4 % (p/p) si ottenevano risultati confrontabili con quelli del catalizzatore precedente, suggerendo la presenza di un contenuto ottimale di Rh. Le maggiori differenze sono state osservate alle temperature inferiori (700 – 800 °C) e per bassi valori del rapporto S/CH<sub>4</sub>, condizioni nelle quali era favorita la reazione di DR, in accordo con i bassi valori del rapporto H<sub>2</sub>/CO osservati (Fig. 3.4).



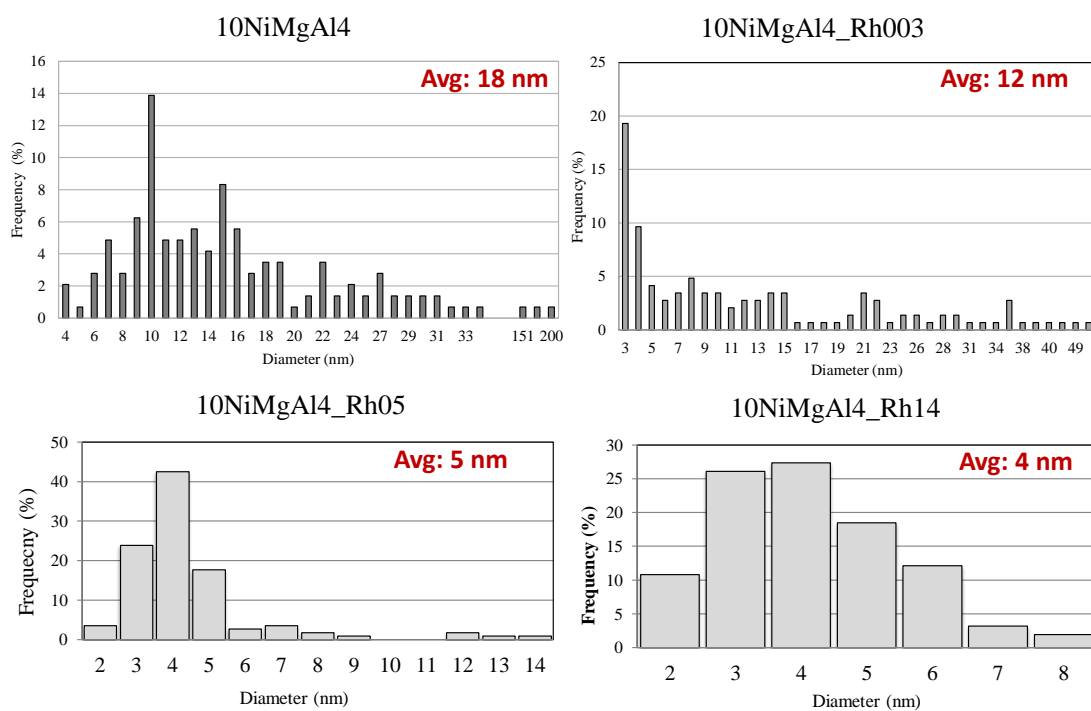
**Figura 3.4** Valori del rapporto molare H<sub>2</sub>/CO nel syngas uscente in funzione del contenuto di Rh e delle condizioni di reazione.

L'analisi (S)TEM sui catalizzatori scaricati ha permesso di attribuire le migliori prestazioni catalitiche alla presenza di un considerevole numero di particelle metalliche con un diametro di 4 – 5 nm, soprattutto per i catalizzatori contenenti le maggiori quantità di promotore (Fig. 3.5 e 3.6).

L'analisi composizionale in accoppiata (S)TEM-EDX ha evidenziato la presenza di una lega binaria Ni–Rh, giustificando la maggiore stabilità dei catalizzatori promossi. Pertanto, la presenza dello 0,5 % (p/p) di Rh permetteva di ottenere siti attivi e stabili nella conversione del CB, legati alla formazione di una lega Ni–Rh favorita anche dalla basicità del supporto [15].



**Figura 3.5** Immagini STEM-HAADF dei catalizzatori dopo reazione: a) 10NiMgAl4, b) 10NiMgAl4\_Rh003, c) 10NiMgAl4\_Rh05, d) 10NiMgAl4\_Rh14.



**Figura 3.6** Distribuzioni statistiche della fase attiva dopo reazione per i catalizzatori con differenti contenuti di Rh.



### 3.1.2 Sostituzione di Rh con Ir

Poiché i catalizzatori bimetallici Ni/Rh avevano mostrato caratteristiche promettenti attribuibili alla formazione di una lega bimetallica, è stata investigata la sostituzione del Rh con un altro metallo nobile meno costoso e in grado di formare una lega con il Ni [16] (Fig. 3.7).

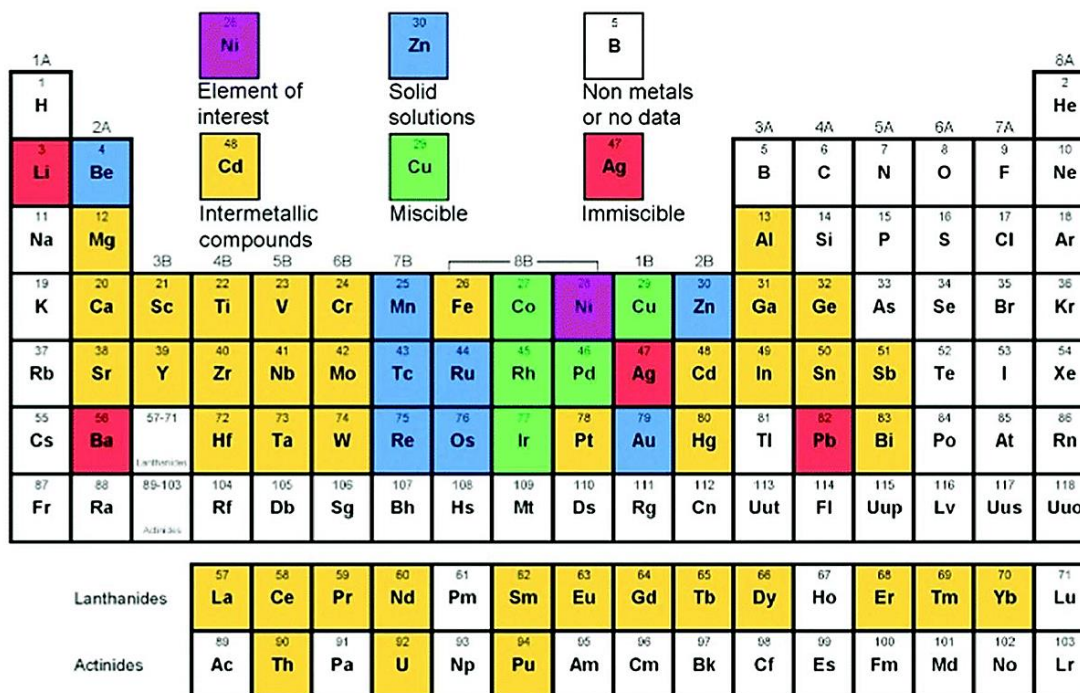


Figura 3.7 Tendenza alla formazione di leghe binarie per il Ni [17].

Vari studi sono presenti in letteratura [18–21]; Solymosi *et al.* [22], hanno riportato che nella reazione di DR l'attività catalitica seguiva il seguente ordine: Ru > Pd > Rh > Pt > Ir, in accordo con l'ordine di reattività nella dissociazione della CO<sub>2</sub>. Considerando anche l'aspetto economico (Tabella 3.1), il Ru è il metallo più interessante [23].

Tabella 3.1 Prezzi dei metalli nobili (aggiornati al 04/10/2019) [23].

	Ru	Pd	Rh	Pt	Ir
Prezzi (EUR/g)	8,897	49,130	163,100	26,131	48,507

Tuttavia, alcune prove preliminari con catalizzatori a base di Ru hanno evidenziato attività e stabilità catalitiche inferiori rispetto a quelle ottenute con i catalizzatori promossi con il Rh. Pertanto, nel presente lavoro di tesi è stata considerata l'ipotesi di sostituire il Rh, con l'Ir, il cui prezzo è circa 1/3 rispetto a quello del Rh.

L'Ir<sup>3+</sup> possiede un raggio ionico di 0,82 Å, minore di quello del Ni<sup>2+</sup> di 0,1 Å ed entrambi, si arrangiano preferenzialmente in un reticolo FCC [16].

Sono stati preparati tre catalizzatori contenenti Ir partendo da precursori Ht (Tabella 2.1). Questi catalizzatori (10NiMgAl4\_Ir05, 10NiMgAl4\_Ir003 e MgAl4\_Ir05) sono stati studiati nelle condizioni di S/DR, variando i parametri e confrontando i risultati ottenuti con dei catalizzatori promossi con Rh.

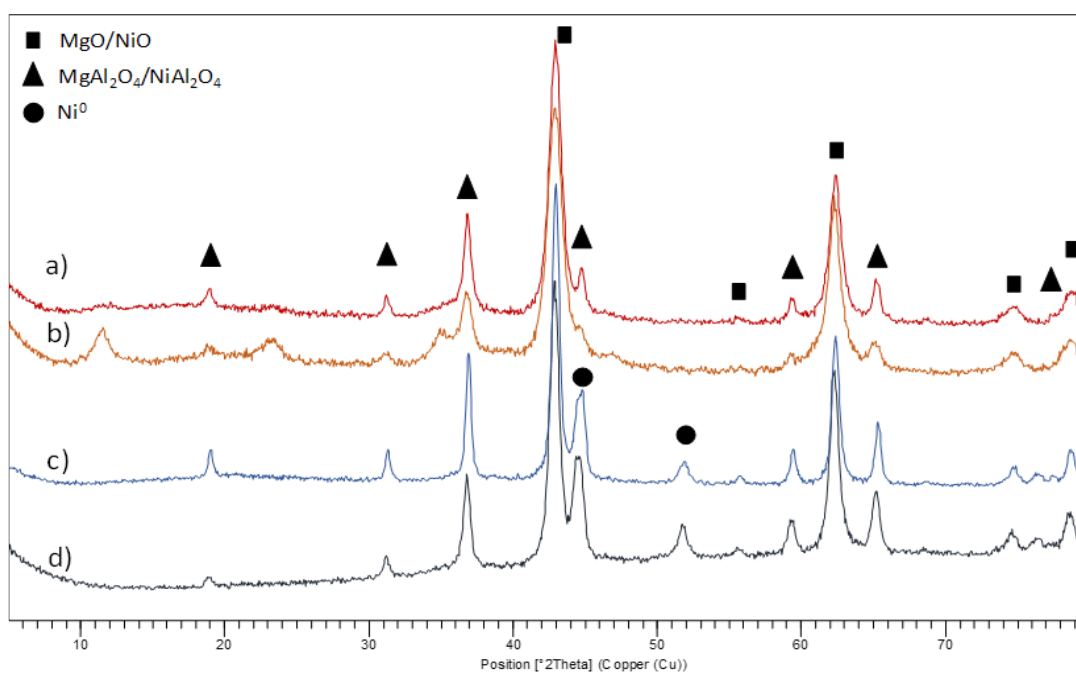
### 3.1.3 Caratterizzazione chimico-fisica dei catalizzatori

I catalizzatori sono stati analizzati prima e dopo reazione ed i risultati ottenuti sono stati messi a confronto con quelli del catalizzatore 10NiMgAl4, non promosso, assunto come catalizzatore di riferimento (Tabella 3.2).

**Tabella 3.2** Caratterizzazione fisica dei catalizzatori di S/DR prima (c900) e dopo reazione (spent).

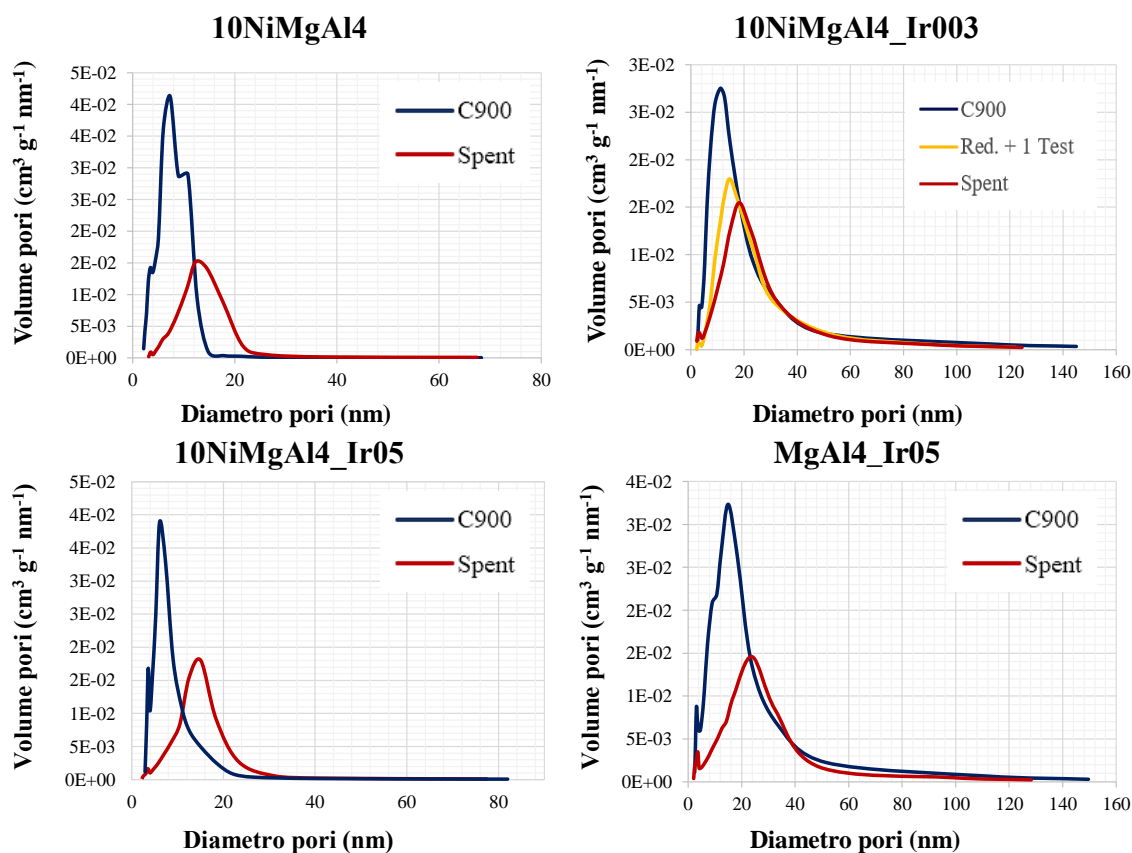
<i>Catalizzatore</i>	$S_{BET}$ ( $m^2/g_{cat}$ ) (c900)	$D_{pores}$ (nm) (c900)	$S_{BET}$ ( $m^2/g_{cat}$ ) (spent)	$D_{pores}$ (nm) (spent)
10NiMgAl4	101,9	7,1	38,2	12,8
10NiMgAl4_Ir003	132,5	15,4	63,7	20,5
10NiMgAl4_Ir05	106,5	7,7	44,2	13,7
MgAl4_Ir05	132,9	16,8	68,6	22,2

L'analisi B.E.T. mostra una drastica diminuzione dell'area superficiale dopo reazione in tutti i catalizzatori studiati; sia l'area superficiale che la dimensione dei pori, non sembrano essere influenzate dal contenuto di Ir.



**Figura 3.8** Diffratogrammi RX dei catalizzatori dopo calcinazione: a)10NiMgAl4\_Ir05, b)10NiMgAl4\_Ir003 e dopo reazione: c)10NiMgAl4\_Ir05, d)10NiMgAl4\_Ir003.

Anche i diffrattogrammi XRD dei catalizzatori Ni/Ir (Fig. 3.8) non mostrano sostanziali differenze di cristallinità nei campioni dopo calcinazione, con la presenza di MgO (nella cui struttura sono presenti anche gli ioni  $\text{Ni}^{2+}$ ) e una fase tipo spinello  $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . Per entrambi i catalizzatori si osserva, dopo reazione, la presenza minoritaria di  $\text{Ni}^0$ , in modo più marcato per il catalizzatore 10NiMgAl4\_Ir003. In tutti i campioni non è stato possibile osservare alcuna fase contenente Ir (nemmeno per il catalizzatore MgAl4\_Ir05, non riportato) a causa della sua bassa concentrazione e della sua elevata dispersione.



**Figura 3.9** Distribuzioni porosimetriche per i catalizzatori studiati prima e dopo reazione.

Le misure porosimetriche, effettuate secondo il metodo B.J.H., mostrano dopo reazione un analogo andamento per tutti i catalizzatori, con uno spostamento del centro della distribuzione verso valori maggiori del diametro dei pori e un'importante diminuzione del volume dei mesopori (Fig. 3.9). Questo fenomeno è attribuibile alle severe condizioni di reazione, che provocano il collasso dei pori più piccoli, riducendo sensibilmente il volume dei pori e l'area superficiale.

Per il catalizzatore 10NiMgAl4\_Ir003, misurando la distribuzione dei pori anche su un campione scaricato dopo la riduzione e la prima prova, si è ottenuta una curva

tendenzialmente sovrapponibile a quella del catalizzatore analizzato alla fine del ciclo di prove (spent), evidenziando come le proprietà fisiche del catalizzatore subiscano una considerevole trasformazione nelle fasi iniziali di attivazione e reazione, con successiva stabilizzazione per tutto il ciclo di prove.

L'interazione Ni-Ir è stata studiata prima della reazione mediante H<sub>2</sub>-TPR (Fig. 3.10). L'aggiunta dello 0,5 % (p/p) di Ir provoca lo spostamento del picco di riduzione del NiO a 877 °C (circa 20 °C meno di quella del catalizzatore di riferimento, 10NiMgAl4), con un incremento dell'intensità del segnale TCD. L'analisi H<sub>2</sub>-TPR sul catalizzatore MgAl4\_Ir05 (Fig. 3.11) evidenzia la riduzione delle specie contenenti Ir<sup>3+</sup> a 440 °C circa.

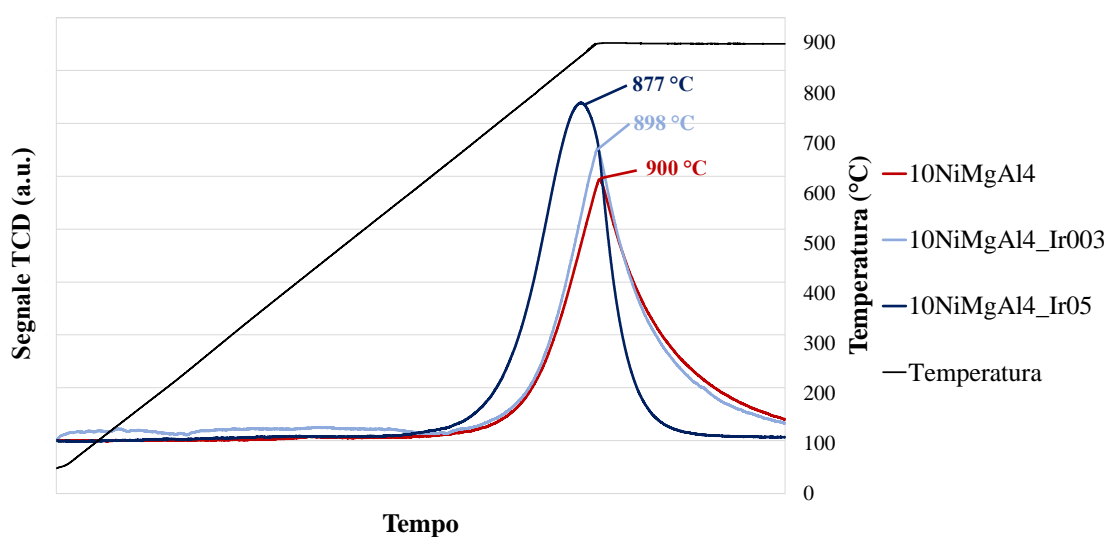


Figura 3.10 Profili H<sub>2</sub>-TPR dei catalizzatori di S/DR dopo calcinazione.

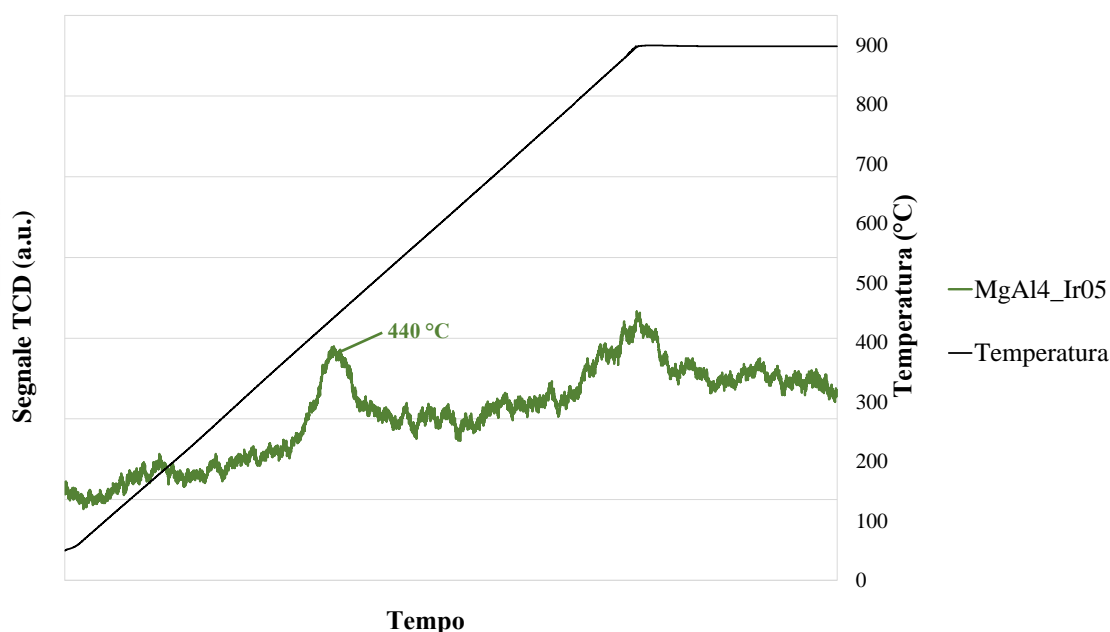
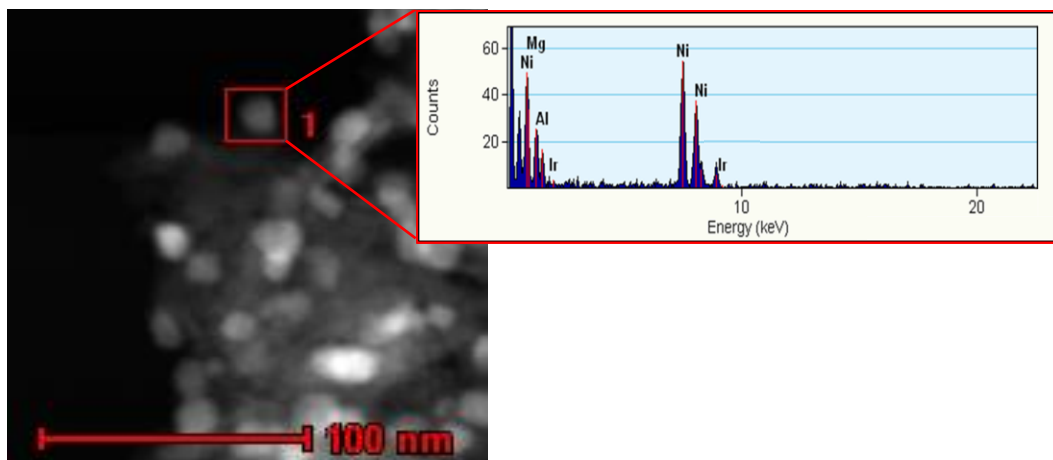


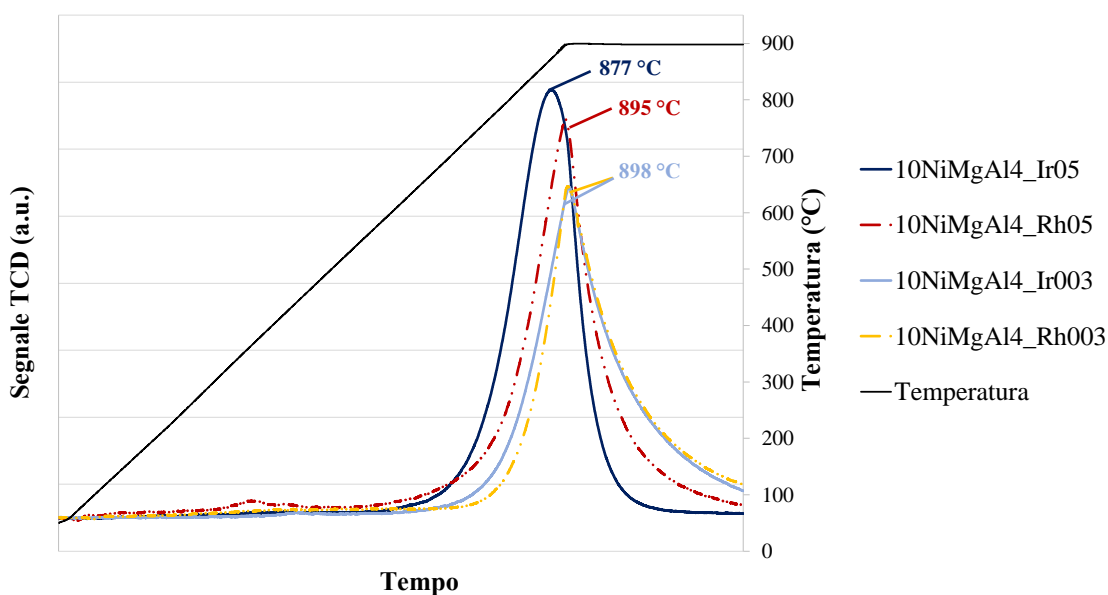
Figura 3.11 Profilo H<sub>2</sub>-TPR del catalizzatore MgAl4\_Ir05 dopo calcinazione.

L'evidenza della presenza dell'Ir è data dall'analisi (S)TEM-EDX eseguita sulle particelle metalliche del catalizzatore 10NiMgAl4\_Ir003 dopo riduzione (Fig. 3.12).



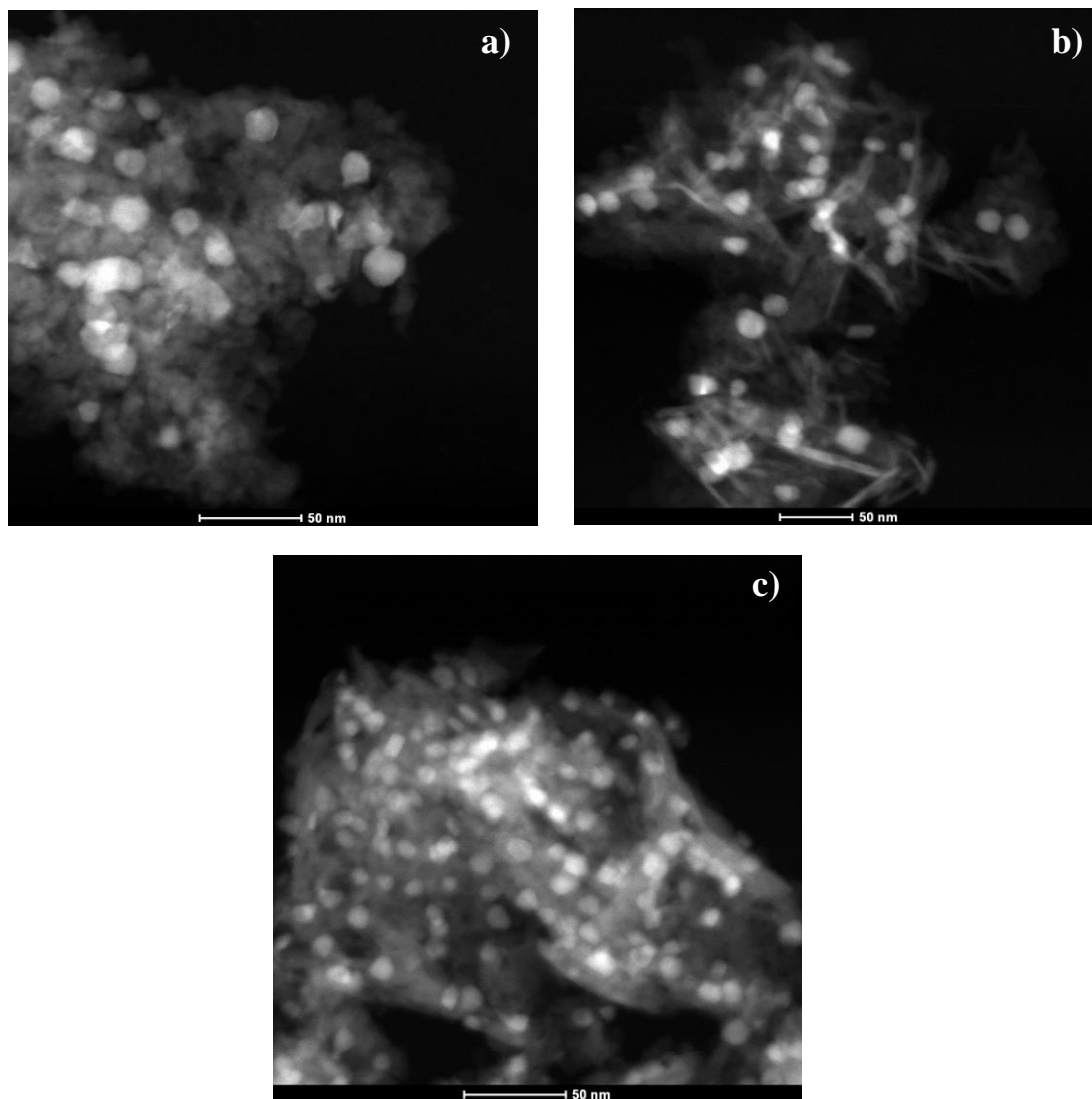
**Figura 3.12** Analisi composizionale (S)TEM-EDX realizzata sull'area selezionata del catalizzatore 10NiMgAl4\_Ir003 dopo riduzione.

Confrontando i profili di riduzione H<sub>2</sub>-TPR dei catalizzatori promossi con Ir o Rh (Fig. 3.13) si osserva come la presenza dello 0,5 % (p/p) di Ir diminuisca la temperatura di riduzione delle specie contenenti Ni<sup>2+</sup> in maniera molto più marcata rispetto all'analogia quantità di Rh, insieme ad un incremento del segnale TCD, indice di un maggior consumo di H<sub>2</sub>. Invece, nei catalizzatori contenenti lo 0,03 % (p/p) di promotore, la temperatura di riduzione è uguale in entrambi i campioni, anche se osservando la base dei due picchi, è possibile notare come la riduzione inizi ad una temperatura inferiore per il catalizzatore promosso con Ir, confermando l'andamento discusso per i catalizzatori con lo 0,5 % (p/p) di promotore.

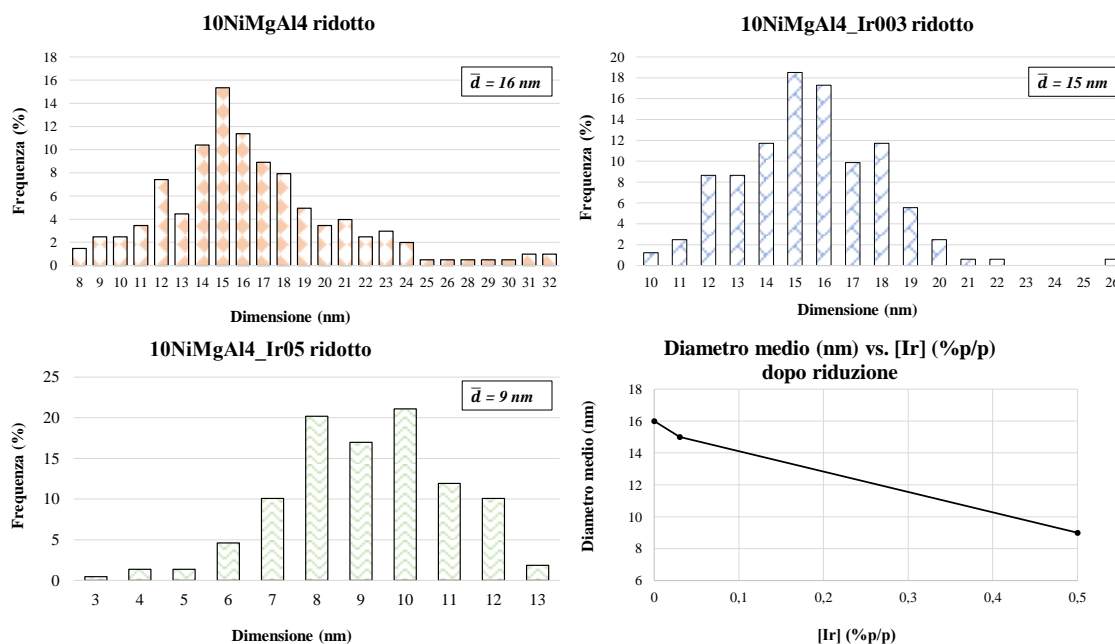


**Figura 3.13** Confronto tra i profili H<sub>2</sub>-TPR per i catalizzatori di S/DR promossi con Ir o Rh.

Nei catalizzatori promossi con Ir, la crescente riducibilità associata all'aumento del contenuto di promotore conduce ad una più elevata dispersione della fase attiva dopo riduzione [24 – 27], come evidenziato dalle immagini (S)TEM (Fig. 3.14), con il centro della distribuzione statistica che passa da 16 nm per il catalizzatore non promosso a 9 nm per il catalizzatore 10NiMgAl4\_Ir05 (Fig. 3.15).



**Figura 3.14** Immagini (S)TEM-HAADF dei catalizzatori dopo riduzione: a) 10NiMgAl4; b) 10NiMgAl4\_Ir003; c) 10NiMgAl4\_Ir05.

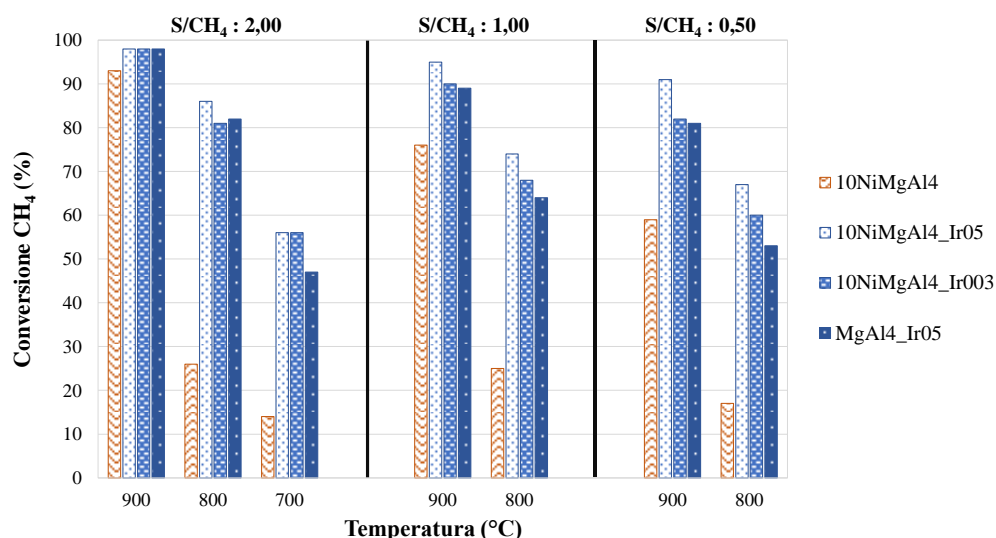


**Figura 3.15** Distribuzioni dimensionali delle particelle metalliche dopo riduzione per i differenti catalizzatori.

### 3.1.4 Attività catalitica

Per confrontare i risultati con quelli ottenuti con i catalizzatori Ni/Rh [13, 14], le prove catalitiche sono state condotte a temperatura decrescente (da 900 a 700 °C), variando il rapporto S/CH<sub>4</sub>. Tuttavia, diminuendo il rapporto S/CH<sub>4</sub> si favorisce la reazione di DR; per questo motivo, la prova a 700 °C è stata realizzata soltanto con un eccesso di vapore, evitando la produzione elevata di coke con aumento delle perdite di carico. Alla fine di ciascun ciclo, è stata ripetuta la prima prova (900 °C e S/CH<sub>4</sub> = 2,00) per valutare la disattivazione dei catalizzatori.

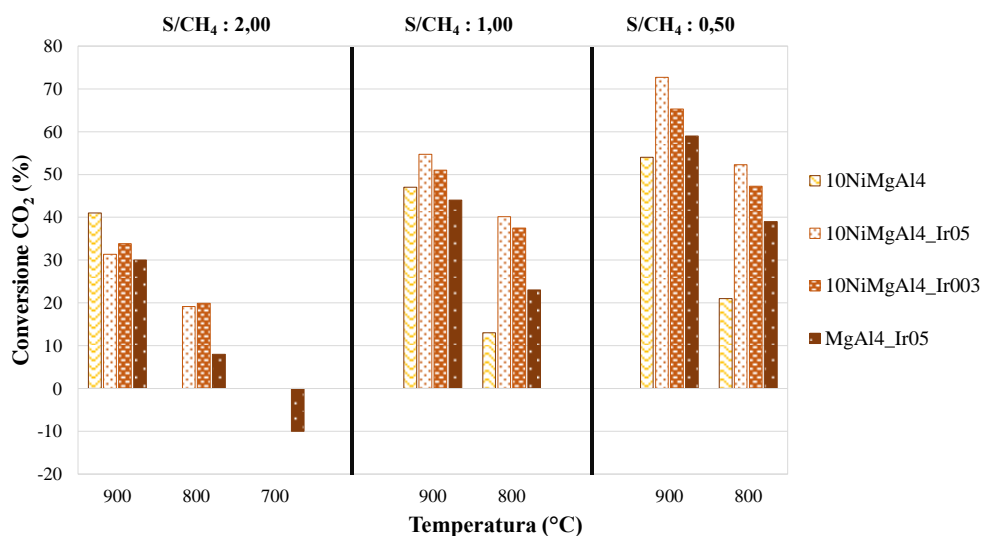
La figura 3.16 evidenzia come tutti i catalizzatori promossi con Ir mostrino migliori prestazioni rispetto al catalizzatore di riferimento (10NiMgAl<sub>4</sub>); in particolare, l'aggiunta di quantità crescenti di Ir promuove l'attività catalitica, soprattutto alle temperature ed ai valori del rapporto S/CH<sub>4</sub> inferiori. Si noti come l'aggiunta dello 0,03 % (p/p) di Ir sia sufficiente a migliorare l'attività del catalizzatore rispetto al riferimento e come l'incremento del promotore allo 0,5 % (p/p) permetta di ottenere risultati superiori in tutte le condizioni di reazione. Il catalizzatore MgAl<sub>4</sub>\_Ir05 mostra risultati leggermente inferiori a quelli dei catalizzatori Ni/Ir, evidenziando comunque prestazioni superiori a quelle del riferimento.



**Figura 3.16** Conversione del CH<sub>4</sub> in funzione delle condizioni di reazione per i catalizzatori promossi con Ir ed il catalizzatore di riferimento, 10NiMgAl4.

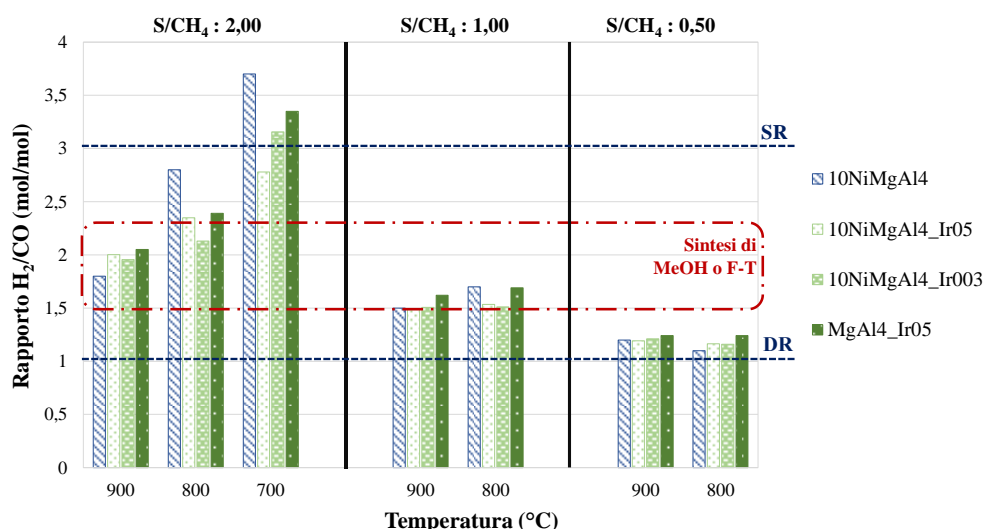
Un andamento analogo si osserva per la conversione della CO<sub>2</sub>, confermando maggiore attività per i catalizzatori promossi con l'Ir (Fig. 3.17). La presenza dell'Ir migliora sensibilmente l'attività nei confronti della CO<sub>2</sub> soprattutto a bassa temperatura e in difetto di vapore, ovvero nelle condizioni favorevoli alla reazione di DR, in accordo coi valori più bassi del rapporto H<sub>2</sub>/CO in queste condizioni (Fig. 3.18).

Il gas di sintesi ottenuto non evidenzia significative differenze nei valori del rapporto molare H<sub>2</sub>/CO per i differenti catalizzatori, con marcate variazioni esclusivamente a 700 °C e in eccesso di vapore, dove le conversioni di CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> sono più basse ed associate a valori del rapporto H<sub>2</sub>/CO superiori a 3 a causa dell'occorrenza della reazione di WGS, che giustifica il valore negativo della conversione della CO<sub>2</sub> per il catalizzatore MgAl4\_Ir05.



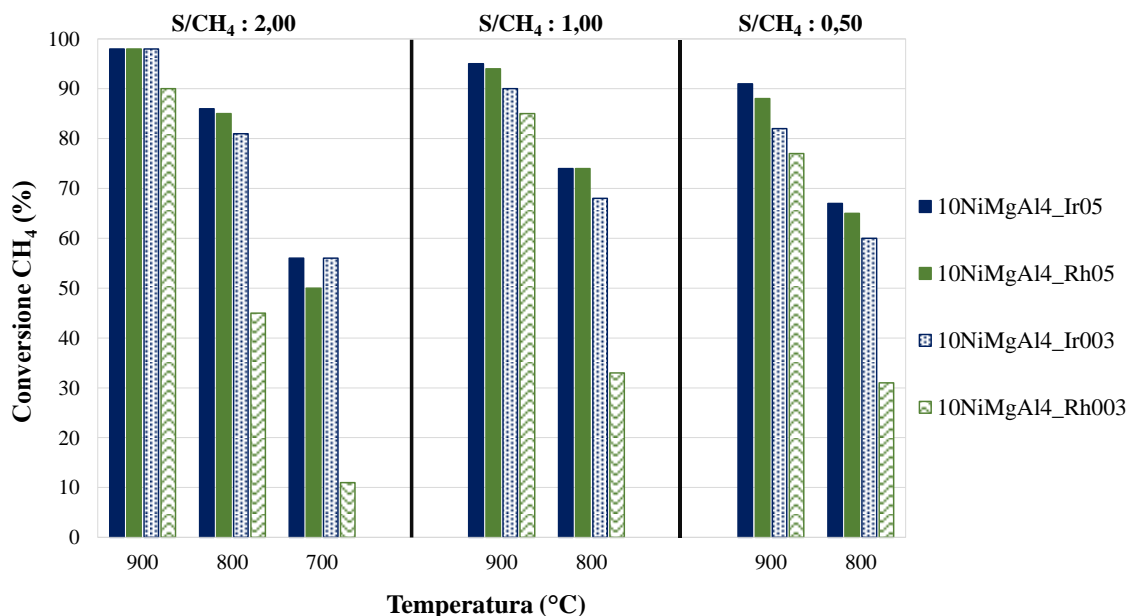
**Figura 3.17** Conversione della CO<sub>2</sub> in funzione delle condizioni di reazione per i catalizzatori promossi con Ir ed il catalizzatore di riferimento, 10NiMgAl4.



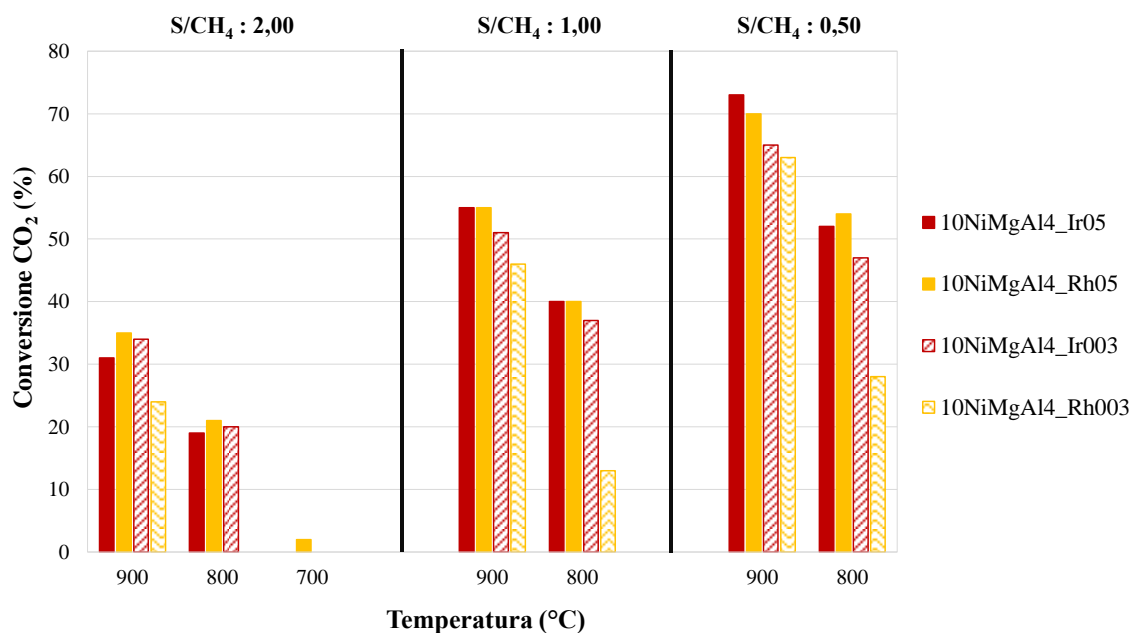


**Figura 3.18** Rapporto molare  $H_2/CO$  nel syngas prodotto in funzione delle condizioni di reazione per i catalizzatori studiati.

Confrontando i migliori catalizzatori promossi con Ir o Rh per la reazione di S/DR (Fig. 3.19 e 3.20), 10NiMgAl4\_Ir05 e 10NiMgAl4\_Rh05, i valori di conversione di  $CH_4$  e  $CO_2$  in tutte le condizioni studiate evidenziano un analogo comportamento, in contrasto con quanto riportato in letteratura per il DR [22]. Differenze più marcate sono state riscontrate con i catalizzatori a più basso contenuto di promotore, dove il catalizzatore promosso con Ir mostra un'attività più che raddoppiata, soprattutto alle temperature inferiori e con il minore rapporto S/ $CH_4$ .



**Figura 3.19** Conversione del  $CH_4$  per i catalizzatori promossi con Ir o Rh, in funzione delle condizioni di reazione.



**Figura 3.20** Conversione della CO<sub>2</sub> per i catalizzatori promossi con Ir o Rh, in funzione delle condizioni di reazione.

L'influenza dell'Ir è particolarmente evidente nella disattivazione dei catalizzatori determinata alla fine del ciclo di prove (Tabella 3.3). L'aumento della quantità di Ir introdotta incrementa la stabilità dei catalizzatori, annullando la disattivazione per il catalizzatore 10NiMgAl4\_Ir05. In tutti i casi i valori di disattivazione in termini di conversione della CO<sub>2</sub> risultano più elevati di quelli calcolati per la conversione del CH<sub>4</sub>. Analizzando le percentuali di disattivazione per gli analoghi catalizzatori contenenti Rh (Tabella 3.4), si può notare lo stesso andamento osservato per i catalizzatori promossi con Ir, ma con valori leggermente inferiori.

**Tabella 3.3** Percentuali di disattivazione in termini di perdita di conversione del CH<sub>4</sub> e della CO<sub>2</sub> per i catalizzatori con differenti contenuti di Ir.

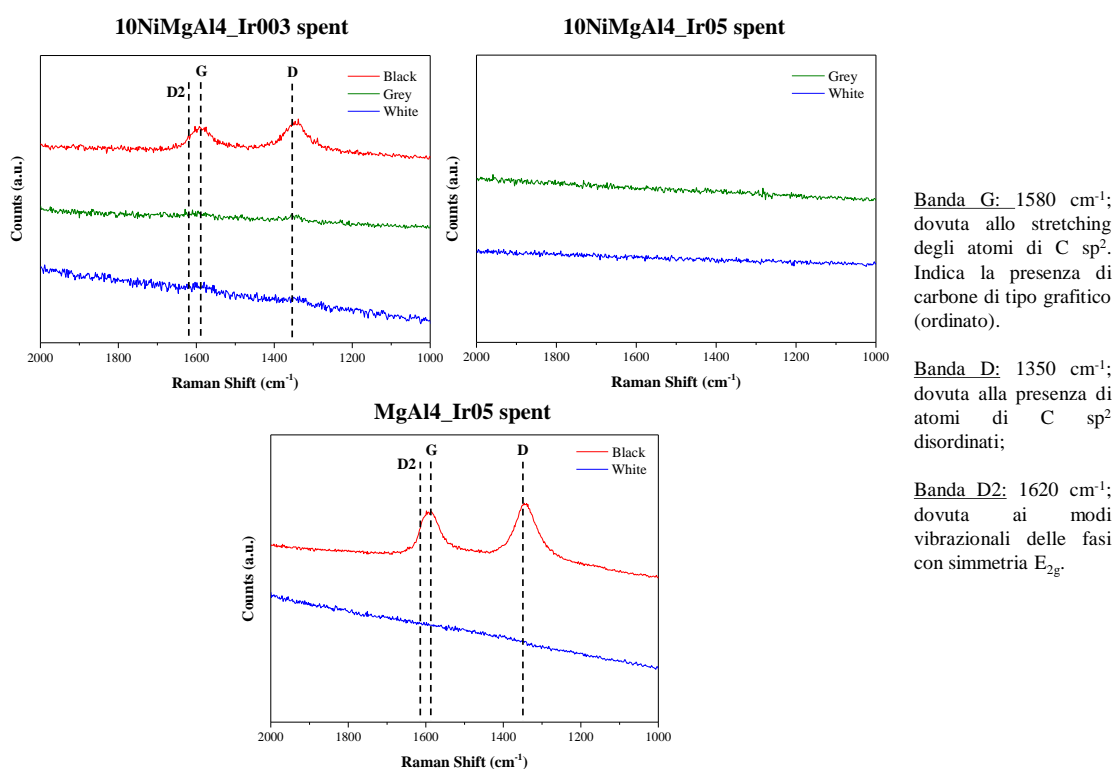
Disattivazione	10NiMgAl4	10NiMgAl4_Ir003	MgAl4_Ir05	10NiMgAl4_Ir05
Conv. CH <sub>4</sub>	- 20 %	- 1 %	- 1 %	0 %
Conv. CO <sub>2</sub>	- 46 %	- 18 %	- 13 %	0 %

**Tabella 3.4** Percentuali di disattivazione in termini di perdita di conversione del CH<sub>4</sub> e della CO<sub>2</sub> per i catalizzatori con differenti contenuti di Rh.

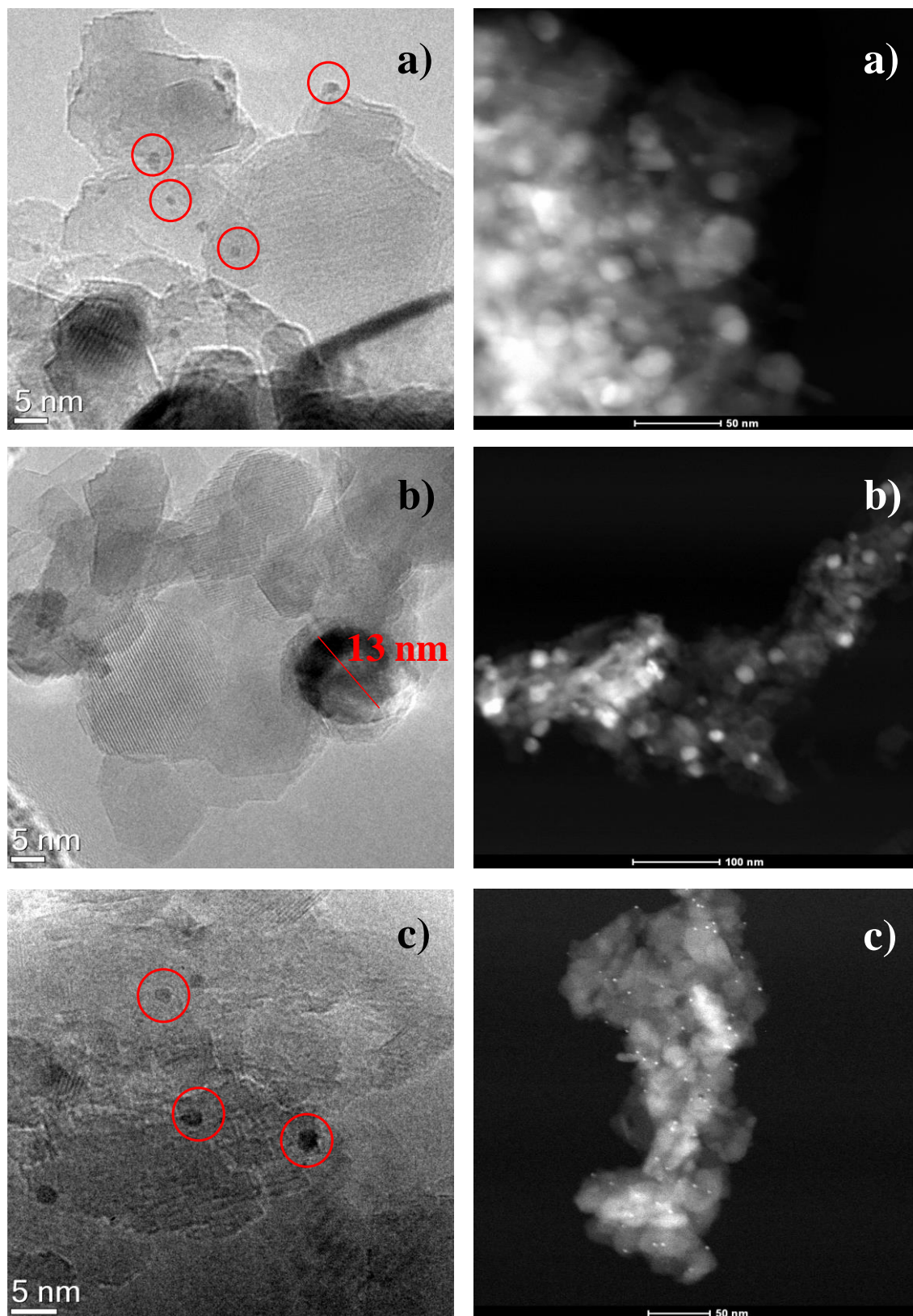
Disattivazione	10NiMgAl4_Rh003	10NiMgAl4_Rh05
Conv. CH <sub>4</sub>	- 4 %	0 %
Conv. CO <sub>2</sub>	- 13 %	0 %

### 3.1.5 Caratterizzazione dei catalizzatori dopo reazione

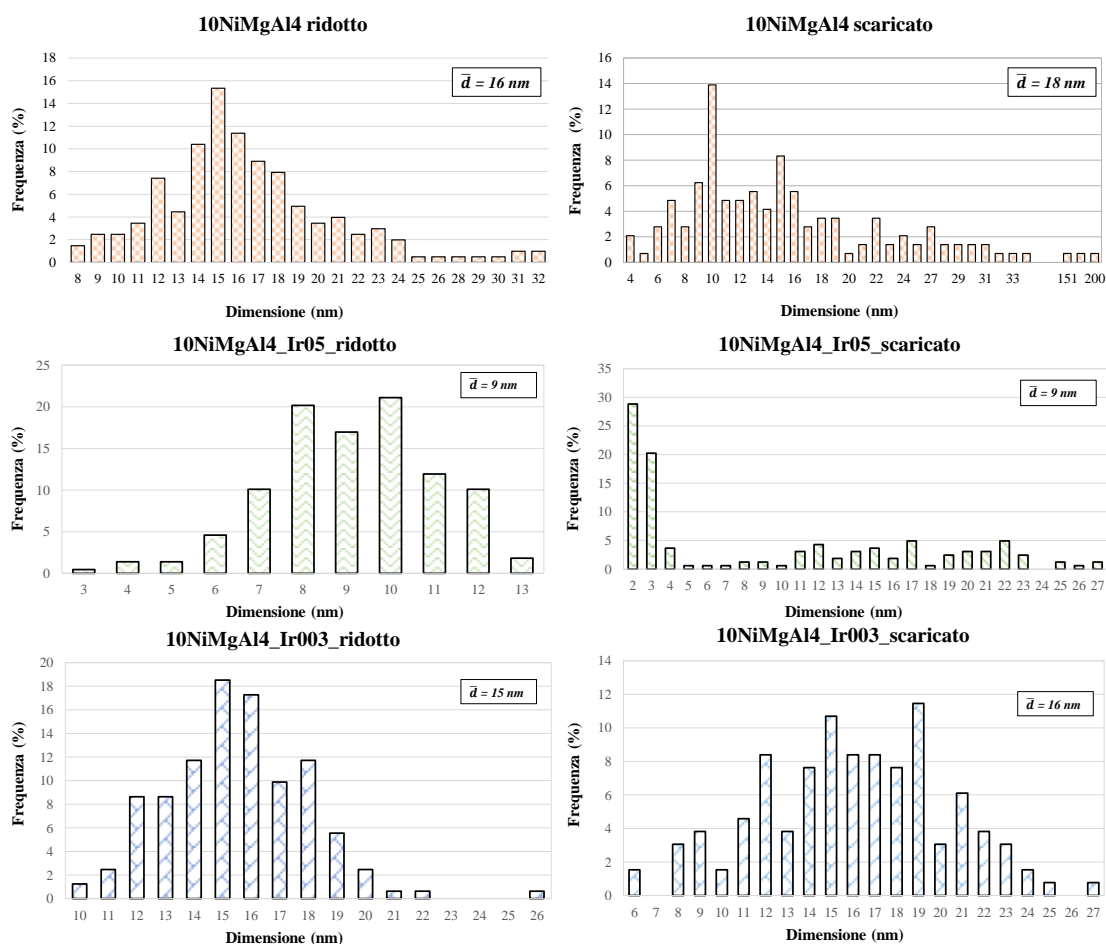
Sebbene tutti i catalizzatori studiati abbiano mostrato una buona attività, i campioni 10NiMgAl4\_Ir003 e MgAl4\_Ir05 esibiscono discreta disattivazione, imputabile alla formazione di coke e/o al sintering della fase attiva. La presenza del carbone è evidenziata negli spettri Raman dei catalizzatori dopo reazione (Fig. 3.21), che mostrano, per i catalizzatori che hanno subito una parziale disattivazione, le bande caratteristiche delle specie carboniose, assenti nel catalizzatore 10NiMgAl4\_Ir05.



**Figura 3.21** Spettri Raman collezionati in differenti zone dei catalizzatori di S/DR dopo reazione.



**Figura 3.22** Immagini TEM/(S)TEM-HAADF dei catalizzatori dopo reazione: a) 10NiMgAl4\_Ir05; b) 10NiMgAl4\_Ir003; c) MgAl4\_Ir05.



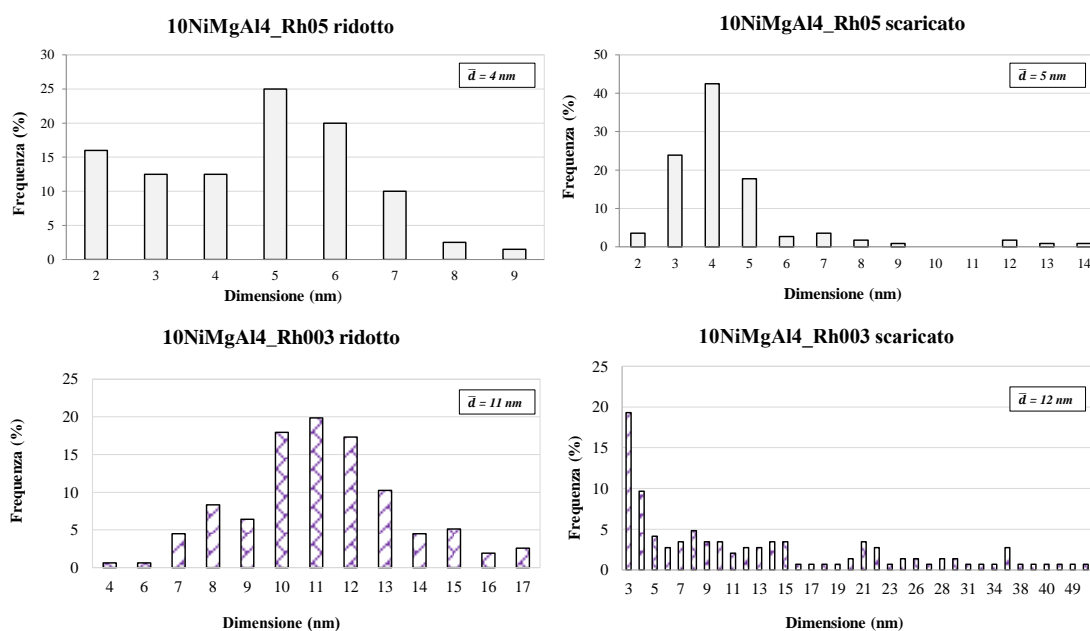
**Figura 3.23** Confronto delle distribuzioni statistiche delle particelle metalliche prima e dopo reazione per i catalizzatori 10NiMgAl4, 10NiMgAl4\_Ir05 e 10NiMgAl4\_Ir003.

Le distribuzioni delle nanoparticelle ottenute tramite l'analisi (S)TEM dei catalizzatori dopo reazione (Fig. 3.22 e 3.23) sono significativamente più ampie di quelle osservate per i catalizzatori contenenti Rh, evidenziando la presenza di un cospicuo numero di particelle aventi dimensioni superiori ai 20 nm (soprattutto per il catalizzatore 10NiMgAl4\_Ir003).

Il catalizzatore 10NiMgAl4\_Ir05, che aveva mostrato le migliori prestazioni, evidenzia dopo reazione una modifica della distribuzione delle particelle rispetto a quella del campione ridotto, passando da una distribuzione centrata intorno ai 9 nm ad una bimodale con un primo massimo molto popolato a circa 2 nm ed un secondo a circa 16 nm con una popolazione fra 5 e circa 30 nm. Infine, il campione 10NiMgAl4\_Ir003, dopo reazione presenta un leggero allargamento della distribuzione, che rimane centrata intorno ai 15 – 16 nm.

Facendo un confronto con i risultati ottenuti per i catalizzatori Ni/Rh, è possibile evidenziare come, a parità di concentrazione del promotore, l'Ir porti a distribuzioni centrate a valori più alti evidenziando la necessità di una quantità di Ir maggiore per

favorire la dispersione della fase attiva; infatti, la distribuzione del campione contenente lo 0,5 % (p/p) di Ir (Fig. 3.23) è molto simile a quella del campione contenente lo 0,03 % (p/p) di Rh (Fig. 3.24).



**Figura 3.24** Confronto delle distribuzioni statistiche delle particelle metalliche prima e dopo reazione per i catalizzatori 10NiMgAl4\_Rh05 e 10NiMgAl4\_Rh003.

Le differenze marcate riscontrate confrontando l'attività catalitica dei catalizzatori promossi con Ir o Rh non possono essere attribuite solo all'effetto che il promotore ha sulla dispersione della fase attiva.

Le migliori prestazioni dei campioni contenenti Ir devono essere attribuite alle proprietà elettroniche delle particelle di Ni che contengono piccole quantità di Ir. Questo aspetto è confermato dalle analisi H<sub>2</sub>-TPR (Fig. 3.13), che mostrano come rispetto al Rh, sia sufficiente una minore quantità di Ir per promuovere la riduzione degli ioni Ni<sup>2+</sup> con formazione di nanoparticelle metalliche molto attive nella reazione di S/DR.

### 3.1.6 Conclusioni preliminari

È stato osservato come la sostituzione del Rh con l'Ir nei catalizzatori a base di Ni produca sistemi catalitici attivi nella reazione di S/DR, diversamente da quanto riportato in letteratura [22], probabilmente in funzione della metodologia di preparazione e delle condizioni di reazione adottate. La presenza di piccole quantità di promotore favorisce la riducibilità del precursore calcinato con formazione di una fase caratterizzata da particelle disperse e stabili.

La formazione di una lega Ni–Ir, o Ni–Rh, rappresenta la chiave per ottenere catalizzatori attivi e stabili nelle condizioni di reazione, come evidenziato dai valori di disattivazione significativamente inferiori rispetto a quelli del catalizzatore non promosso. La scelta del promotore, con l’ottimizzazione del suo contenuto, permette di sviluppare sistemi catalitici bimetallici altamente performanti nella reazione di S/DR, con un costo di produzione contenuto.

### **3.2 Aumento della produzione di H<sub>2</sub> a partire dal CB: la reazione di High Temperature – Water Gas Shift (HTS)**

Considerando le grandi quantità di H<sub>2</sub> consumate nelle applicazioni industriali, sia come H<sub>2</sub> puro che come syngas con differenti quantità di CO, è evidente come l’ottimizzazione dei processi esistenti sia fondamentale da un punto di vista economico.

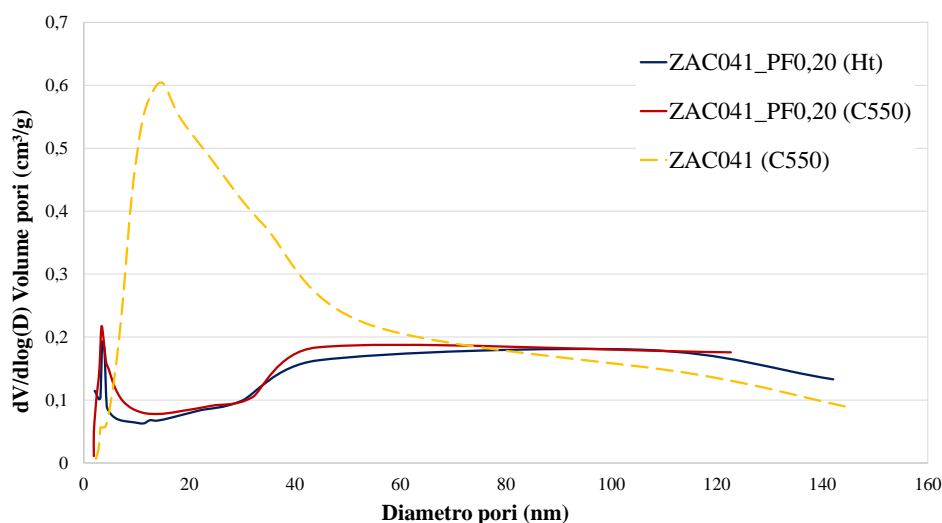
Partendo dalla miscela in uscita dall’unità di SR, che attualmente è il processo principale per la produzione di H<sub>2</sub>, è possibile aumentare la resa in H<sub>2</sub> utilizzando la reazione di WGS, operando ad alta (HTS) e bassa temperatura (LTS) con formulazioni catalitiche differenti [28].

Una possibile applicazione della miscela in uscita dallo S/DR del CB è la produzione di H<sub>2</sub> per il settore energetico (ad esempio, nel campo delle FCs); in questo contesto, l’ottimizzazione della reazione di WGS e dei relativi catalizzatori risultano fondamentali poiché la quantità di CO presente nel syngas processato è sensibilmente superiore a quella dello SR del gas naturale (H<sub>2</sub>/CO ≈ 2 vs. H<sub>2</sub>/CO > 3). In queste condizioni, la conversione del CO è meno favorita e la formazione di carbone può limitare le prestazioni e la stabilità dei catalizzatori.

Le proprietà fisiche (area superficiale specifica e dimensione dei pori) influenzano in maniera determinante le prestazioni catalitiche, pertanto la scelta della composizione e metodologia di sintesi sono fondamentali per il raggiungimento degli obiettivi fissati. Differenti tecniche sono state proposte per la preparazione di catalizzatori a base di ossidi misti [29 – 31], ma l’utilizzo di templanti per la preparazione di materiali con elevata area superficiale e porosità ha recentemente guadagnato l’attenzione della comunità scientifica. In un lavoro precedente è stato mostrato come modificando la procedura di sintesi con l’utilizzo di un surfattante non ionico, si ottenessero catalizzatori con superiori prestazioni nella reazione di S/DR [13].

In questa parte del lavoro di tesi è stato studiato il miglioramento di un catalizzatore precedentemente sviluppato [32] preparandolo per co-precipitazione in presenza di un surfattante non ionico che agiva come templante [ZAC041\_PFO,20 (par. 2.2.2)], e provandolo nelle condizioni di WGS ad alta temperatura (HTS) per confrontare le sue prestazioni con quelle di un analogo catalizzatore preparato con il metodo convenzionale. La reazione di HTS è stata effettuata alimentando un gas secco (Dry Gas o DG) con la stessa composizione della miscela in uscita dal reattore di S/DR operante nelle condizioni favorevoli alla produzione più elevata di H<sub>2</sub> (T = 900 °C e S/CH<sub>4</sub> = 2,00; DG: CO, 28,7 % (v/v), CH<sub>4</sub>, 0,6 % (v/v), CO<sub>2</sub>, 11,7 % (v/v), H<sub>2</sub>, 59 % (v/v)].

Considerando solo il vapore non convertito nel reattore di S/DR, il rapporto S/DG (Steam/Dry Gas) alimentato al reattore di HTS sarebbe stato di 0,29 (v/v); tuttavia, l'applicazione della reazione HTS alla miscela in uscita dall'unità di S/DR comporta limitazioni termodinamiche, per questo, la quantità di vapore alimentato è stata aumentata fino ad ottenere un rapporto S/DG di 0,55 (v/v), favorendo la reazione e diminuendo la formazione di carbone.



**Figura 3.25** Distribuzioni porosimetriche per il catalizzatore ZAC041\_PFO,20, prima e dopo calcinazione, e del catalizzatore di riferimento ZAC041 calcinato.

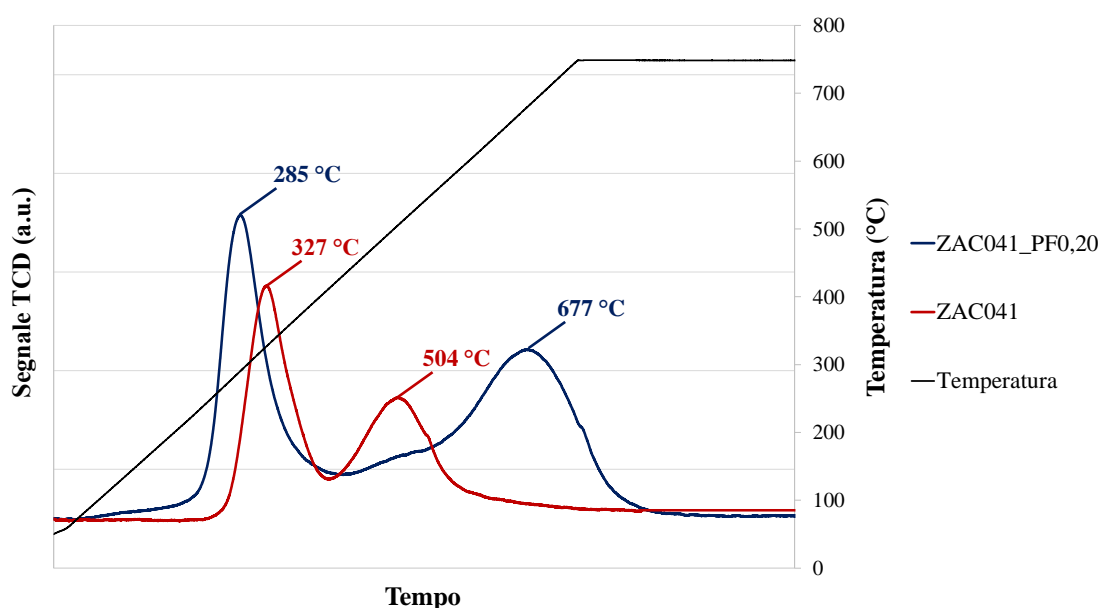
Il campione ZAC041\_PFO,20, prima e dopo calcinazione (Fig. 3.25) mostra distribuzioni della porosità simili, con solo un leggero scostamento nella zona compresa tra i 10 e 20 nm, suggerendo un'elevata stabilità termica del nuovo campione associata alla presenza di un'elevata quantità di pori di maggiori dimensioni (meso e macropori) più stabili e meno propensi al collasso. Il catalizzatore di riferimento evidenzia dopo calcinazione un'elevata presenza di mesopori con diametro inferiore a 60 nm. Le differenze tra i valori di area superficiale per i due catalizzatori (Tabella 3.5) sono



giustificabili assumendo la presenza di una certa quantità di micropori legati all'utilizzo del surfattante nella sintesi del catalizzatore ZAC041\_PFO,20, non osservabili nell'analisi porosimetrica.

**Tabella 3.5** Caratterizzazione fisica del catalizzatore ZAC041\_PFO,20 prima (Ht) e dopo calcinazione (c550) e del catalizzatore di riferimento ZAC041 calcinato.

<i>Catalizzatore</i>	$S_{BET}$ ( $m^2/g_{cat}$ ) (Ht)	$D_{pores}$ (nm) (Ht)	$S_{BET}$ ( $m^2/g_{cat}$ ) (c550)	$D_{pores}$ (nm) (c550)
ZAC041_PFO,20	126	9,4	97	9,1
ZAC041	n.d.	n.d.	73	15,3

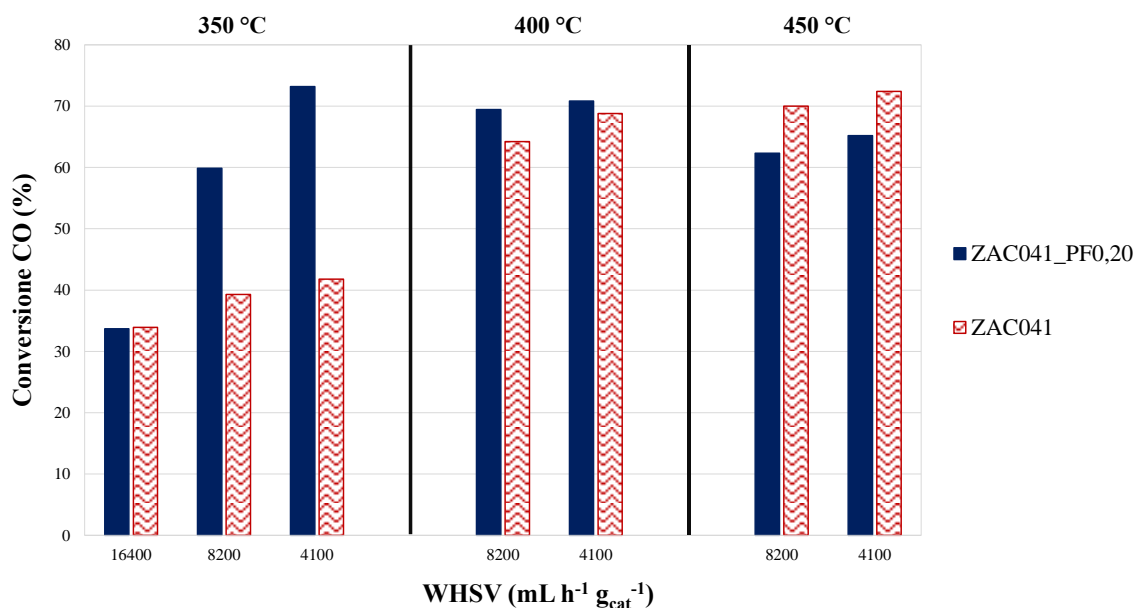


**Figura 3.26** Profili H<sub>2</sub>-TPR dei due catalizzatori messi a confronto.

Per i catalizzatori contenenti Cu è possibile identificare, sulla base della letteratura [33], la presenza di diverse specie di Cu<sup>2+</sup>, che interagiscono più o meno fortemente con il supporto. I profili di riduzione (Fig. 3.26) evidenziano, per entrambi i catalizzatori, due segnali distinti: il primo, a temperature comprese tra i 260 e i 330 °C, dovuto alla riduzione del CuO legato allo ZnO, e il secondo, a temperature comprese tra i 500 e i 700 °C, dovuto alla riduzione del Cu<sup>2+</sup> dello spinello CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

È possibile osservare come la presenza del surfattante nella sintesi favorisca la formazione di particelle di Cu<sup>0</sup> più attive alle temperature di reazione del processo (350 – 450 °C), provocando lo spostamento del segnale di riduzione del primo picco ad una temperatura inferiore di circa 40 °C. Viceversa, più stabili appaiono gli ioni Cu<sup>2+</sup> presenti nello spinello CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, che si riducono in entrambi i casi a temperature superiori a quella massima di reazione (450 °C).

Le diverse proprietà del catalizzatore ZAC041\_PFO,20 si traducono in una differente attività rispetto a quella del catalizzatore di riferimento (Fig. 3.27). Il catalizzatore ZAC041\_PFO,20 mostra un notevole aumento dell'attività, specialmente per i valori di temperatura e WHSV inferiori. Le differenze tra i due catalizzatori si attenuano all'aumentare della temperatura, con un'attività del nuovo catalizzatore leggermente inferiore a quella del riferimento a 450 °C.



**Figura 3.27** Conversioni del CO per i due catalizzatori di HTS in funzione delle condizioni di reazione (S/DG = 0,55).

La prova di disattivazione svolta alla fine del ciclo di prove catalitiche ( $T = 350\text{ °C}$ ,  $\text{WHSV} = 8200\text{ mL h}^{-1}\text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$ ), evidenzia un maggiore decremento di attività per il catalizzatore ZAC041\_PFO,20 che, nonostante un'attività iniziale più elevata, raggiunge un valore di conversione del CO confrontabile con quello ottenuto per il catalizzatore ZAC041 (Fig. 3.28). Questo risultato è attribuibile alle modifiche strutturali che avvengono durante la reazione ad elevata temperatura: osservando le distribuzioni dei pori dopo reazione (Fig. 3.29) si può notare come queste siano molto più simili che prima della reazione (Fig. 3.25). Il catalizzatore ZAC041\_PFO,20 presenta una considerevole quantità di mesopori, non osservati prima della reazione, prodotti dal collasso dei micropori, in accordo con l'ipotesi fatta in precedenza per giustificare la più elevata area superficiale di questo campione rispetto al valore per il catalizzatore di riferimento.

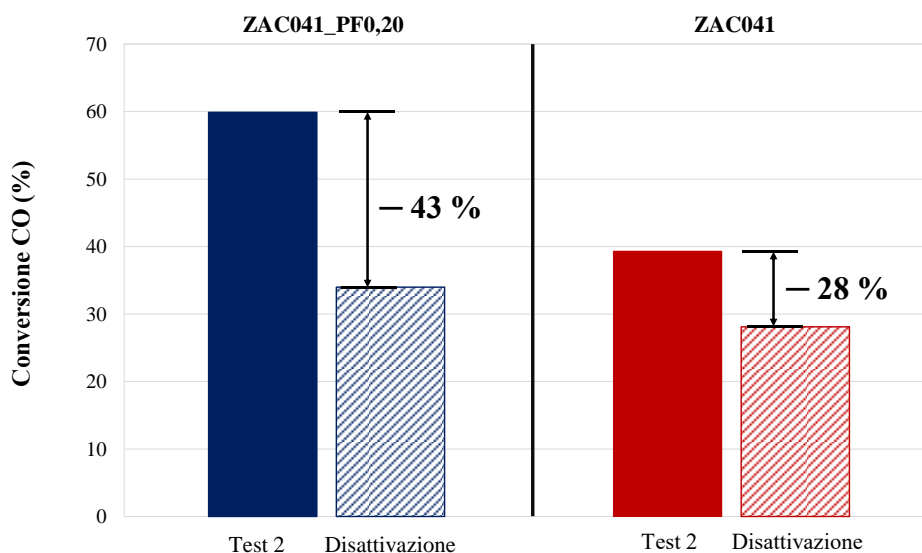


Figura 3.28 Disattivazione in termini di conversione del CO, per i due catalizzatori confrontati.

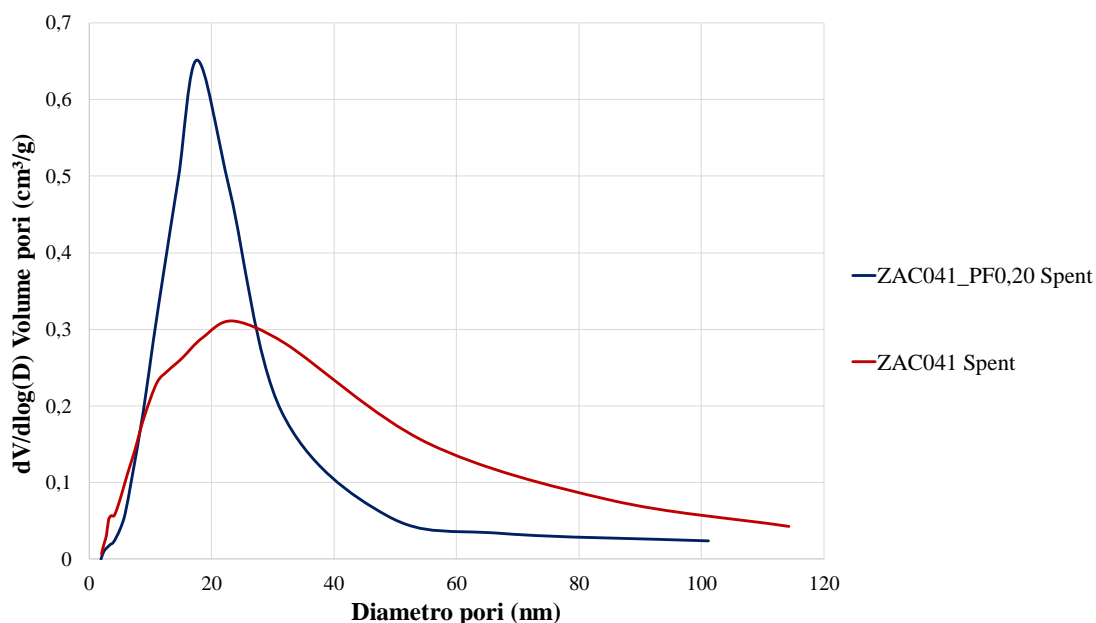


Figura 3.29 Distribuzione dimensionale dei pori per i catalizzatori ZAC041\_PF0,20 e ZAC041 dopo reazione.

La nuova distribuzione della porosità si ripercuote sulla significativa perdita di area superficiale osservata, con un valore simile a quello del catalizzatore di riferimento (Tabella 3.6).

Tabella 3.6 Caratterizzazione fisica dei catalizzatori ZAC041\_PF0,20 prima (c550) e dopo reazione (spent).

<i>Catalizzatore</i>	$S_{BET}$ ( $m^2/g_{cat}$ ) (c550)	$D_{pores}$ (nm) (c550)	$S_{BET}$ ( $m^2/g_{cat}$ ) (spent)	$D_{pores}$ (nm) (spent)
ZAC041_PF0,20	97	9,1	63	14,8
ZAC041	73	15,3	66	14,3

### 3.2.1 Conclusioni preliminari

Le modifiche morfologiche introdotte dalla presenza del template nella sintesi del catalizzatore ZAC041\_PFO,20 favoriscono la conversione del CO, soprattutto alle temperature più basse, producendo un DG contenente una quantità di CO inferiore e di H<sub>2</sub> superiore a quelle osservate utilizzando il catalizzatore di riferimento (Tabella 3.7). Questo DG può essere alimentato ad un successivo stadio di LTS, favorendo l'ulteriore conversione del CO ed incrementando il contenuto di H<sub>2</sub>.

**Tabella 3.7** Composizioni dei DG (% v/v) dopo la reazione di HTS con i due catalizzatori messi a confronto (T = 350 °C e WHSV = 4100 mL h<sup>-1</sup> g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>).

<i>ZAC041_PFO,20</i>		<i>ZAC041</i>	
<i>CO</i>	6,2	<i>CO</i>	14,6
<i>CH<sub>4</sub></i>	0,4	<i>CH<sub>4</sub></i>	0,6
<i>CO<sub>2</sub></i>	26,2	<i>CO<sub>2</sub></i>	21,0
<i>H<sub>2</sub></i>	67,1	<i>H<sub>2</sub></i>	63,9
<i>H<sub>2</sub>/CO</i>	10,8	<i>H<sub>2</sub>/CO</i>	4,4

### 3.3 Scalabilità del processo di S/DR e valutazione dell'impatto ambientale

#### 3.3.1 Studio di fattibilità energetica

Il processo di S/DR consente di superare i limiti del DR e di produrre un gas di sintesi con composizioni finalizzate alle successive applicazioni. Per comprendere se un impianto per questo processo potesse essere sviluppato su scala industriale, è stato realizzato uno studio di LCA basandosi sulle informazioni prodotte da una modellazione computazionale del processo. In particolare, lo studio LCA, dettagliatamente discusso in un altro lavoro di tesi [34], ha confrontato il processo di S/DR con il processo industriale ATR, evidenziandone caratteristiche e differenze.

La simulazione del processo su scala industriale è stata realizzata con il software *Aspen-Hysys*<sup>®</sup> (versione 7.3) partendo dai dati raccolti nell'impianto di laboratorio, realizzando una stima dei consumi energetici per il processo di S/DR, per comprendere se questo impianto potesse essere un'alternativa più sostenibile, dal punto di vista energetico ed ambientale, dei processi di produzione del gas di sintesi attualmente in uso. L'elaborazione dei dati ha permesso di ottenere un diagramma di flusso ottimizzato (Fig. 3.30), successivamente utilizzato per l'impostazione dei bilanci di materia ed energia.

Questo diagramma di flusso risulta più articolato rispetto a quello ipotizzato in partenza (par. 2.6.1). Come previsto, l'alimentazione di biogas subisce inizialmente una

ripartizione (E-100) che consente di utilizzarne una parte per generare il calore necessario al processo per combustione. Seguendo la linea del gas alimentato al processo di S/DR, la prima apparecchiatura aggiuntiva è un compressore (K-100), necessario per comprimere il CB di partenza (0-biogas) alla pressione operativa (1-biogas). Il CB pressurizzato viene alimentato al reattore di S/DR (ERV-100), dopo essere stato preriscaldato facendolo passare attraverso un opportuno scambiatore di calore (LNG-101).

Nello schema ottimizzato, diversamente dall'ipotesi di partenza nella quale il reattore di S/DR è collocato all'interno di una fornace che fornisce il calore necessario mediante dei bruciatori, sono previsti due reattori separati, entrambi considerati all'equilibrio: il primo è il reattore adibito al processo di S/DR (ERV-100), mentre il secondo è utilizzato per la combustione del CB (ERV-101). Per la modellazione, la configurazione adottata è quella che si avvicina maggiormente agli attuali impianti di reforming, consentendo di eseguire un calcolo sufficientemente preciso.

La simulazione è stata effettuata considerando il processo all'equilibrio termodinamico e, per questa ragione, i reattori presentano due differenti uscite perché, in principio, il sistema prevede che si possano formare una fase gas ed una fase liquida all'equilibrio. In questo caso, considerate le temperature operative, esiste solo la fase gas in uscita dai reattori (3-ref) e le correnti liquide in uscita dai reattori (3-ref-L e Prod\_L) hanno sempre portata nulla.

Il calore generato nel reattore di combustione (ERV-101) serve principalmente a mantenere il reattore di processo (ERV-100) alla temperatura di esercizio, mentre la potenza termica in eccesso è utilizzata per preriscaldare l'alimentazione, vaporizzare l'acqua e come recupero di calore in altre parti dell'impianto

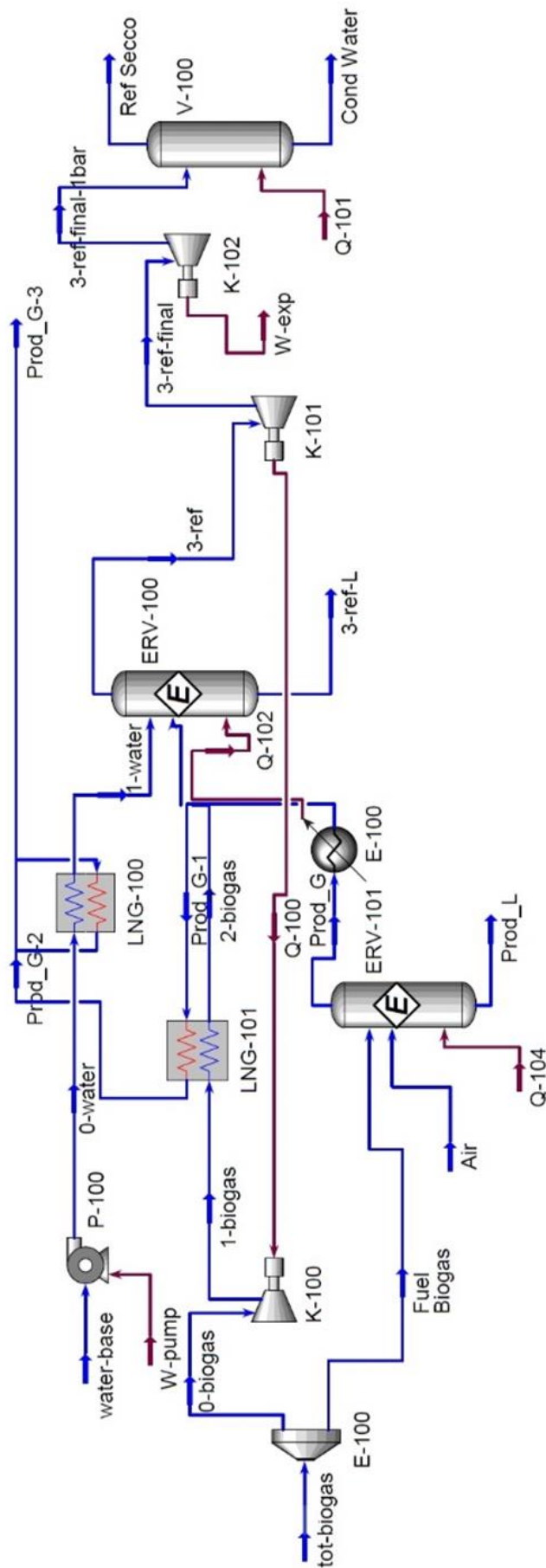


Figura 3.30 Diagramma di flusso ottimizzato del processo di S/DR.

Nella parte alta dello schema è presente la linea del vapore; partendo da acqua nelle condizioni normali (water-base), è presente una pompa (P-100) che movimentata il liquido in ingresso al reattore (0-water). L'acqua passa attraverso uno scambiatore di calore (LNG-100) dove vaporizza completamente, entrando nel reattore ERV-100. I gas uscenti dal reattore (3-ref) sono inviati ad una prima turbina (K-101) in cui sono parzialmente decompressi per consentire un primo recupero energetico (Q-100).

In questa simulazione è stato ipotizzato che la turbina K-101 fosse direttamente collegata al compressore iniziale (K-100) mediante un albero co-cavitante; in questa configurazione, la turbina, decomprimendo parzialmente il gas in uscita dal reattore, aziona il compressore usato per comprimere il CB in ingresso.

Successivamente è presente un secondo sistema di decompressione (K-102), che porta il gas di sintesi parzialmente esausto alla pressione atmosferica e un condensatore (V-100), dal quale fuoriescono il gas secco e l'acqua condensata. Quest'ultima parte dell'impianto, necessaria per portare il flusso di gas uscente dal reattore alle condizioni normali di temperatura e pressione, è stata prevista per il successivo studio di LCA; in realtà, poiché il gas di sintesi deve essere alimentato ad un ulteriore processo a valle, è ragionevole pensare che il contenuto termico della corrente uscente (Q-101 e W-exp) possa essere utilizzato come recupero energetico all'interno di quest'ultimo impianto.

Una volta ottenuto il diagramma di flusso ottimizzato, è stato impostato il bilancio di materia per le reazioni coinvolte ed effettuato un calcolo delle energie in gioco nel processo. I calcoli sono stati reiterati fissando differenti condizioni di reazione, in maniera tale da ottenere più scenari da confrontare nel successivo studio di LCA. Il primo scenario investigato era basato sulle informazioni ottenute nell'impianto di laboratorio, impostando le condizioni operative utilizzate durante le prove catalitiche (Tabella 3.8).

**Tabella 3.8** Condizioni di reazione utilizzate nella prima simulazione del processo S/DR.

<i>Condizioni Operative</i>	
$T_{reactor}$	900 °C
$P_{reactor}$	5 bar
$Steam/CH_4$	2,00 (v/v)
$Inlet\ biogas\ (CH_4/CO_2)$	1,00 (v/v)

Ipotizzando il raggiungimento dell'equilibrio termodinamico, sono state calcolate le composizioni delle correnti uscenti dai due reattori, in termini di frazioni molari (Tabella 3.9).

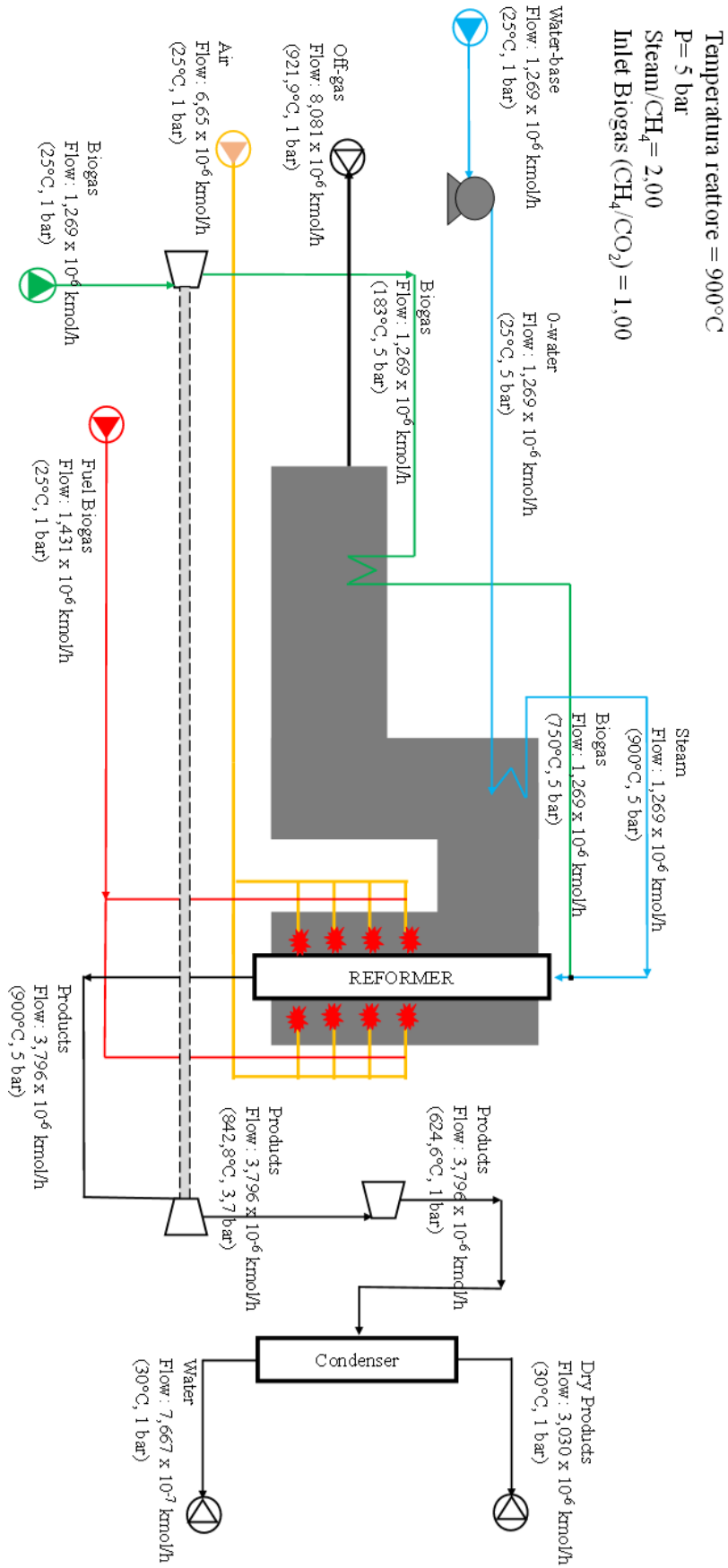
**Tabella 3.9** Composizioni delle correnti in uscita a 900 °C e 5 bar.

<i>Composizione all'equilibrio dei gas uscenti dal reattore di S/DR (mol/mol)</i>		<i>Composizione degli Off-gas (mol/mol)</i>	
<i>CO</i>	0,2917	<i>N<sub>2</sub></i>	0,6501
<i>CH<sub>4</sub></i>	0,0017	<i>CH<sub>4</sub></i>	0,0021
<i>CO<sub>2</sub></i>	0,1253	<i>CO<sub>2</sub></i>	0,1750
<i>H<sub>2</sub>O</i>	0,0421	<i>H<sub>2</sub>O</i>	0,1728
<i>H<sub>2</sub></i>	0,5391		
<i>H<sub>2</sub>/CO</i>	1,8481		

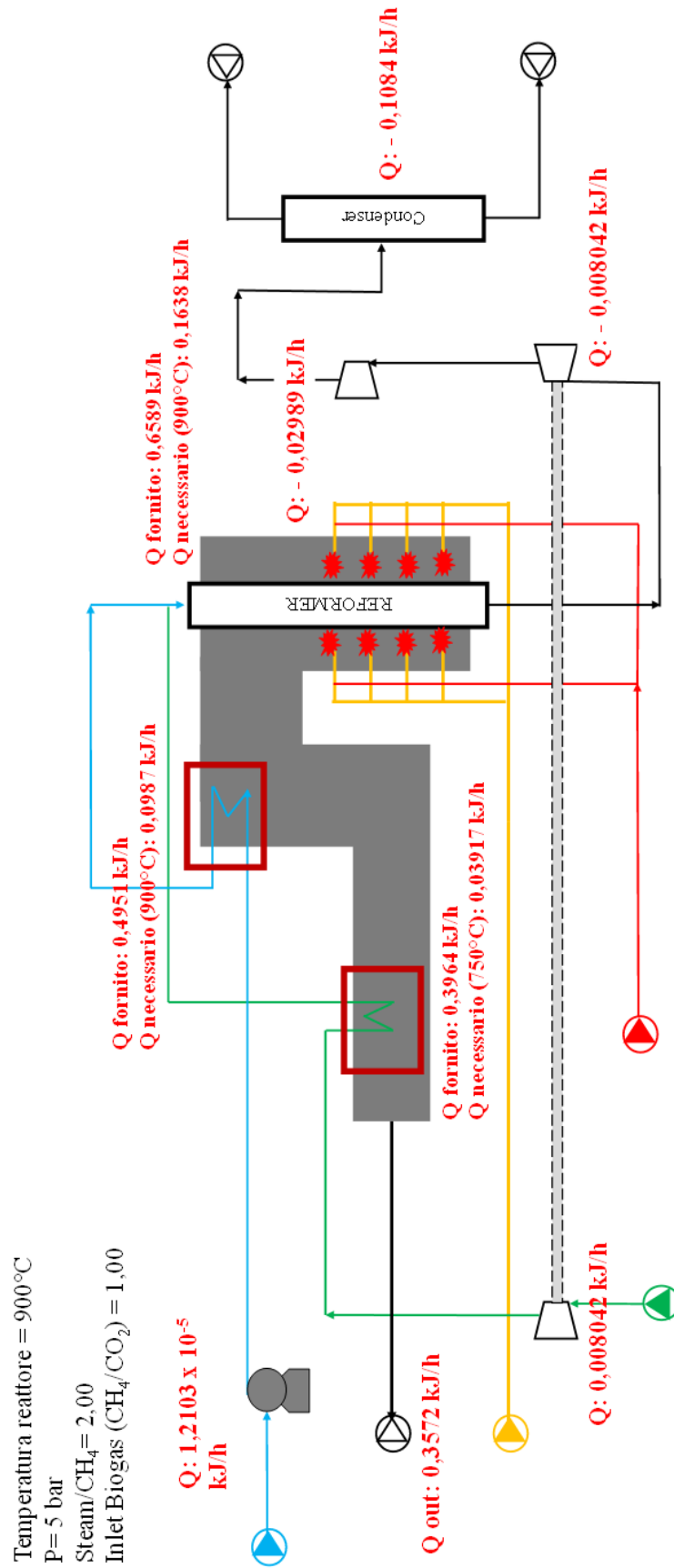
Partendo da queste informazioni e basandosi sullo schema di processo ottimizzato, sono stati sviluppati i bilanci di materia ed energia per calcolare le portate molari e i contenuti entalpici di tutti i flussi circolanti nell'impianto, nonché le potenze necessarie per il funzionamento delle apparecchiature ausiliarie. I risultati sono mostrati in figura 3.31 e 3.32. Nei due diagrammi di flusso la configurazione dei due reattori, che erano stati separati durante la modellazione, è stata rappresentata in linea con i reattori di reforming attualmente utilizzati. Il reattore di S/DR è posto all'interno di una fornace nella quale si distinguono due sezioni: una parte radiante, ove sono presenti dei bruciatori che riscaldano il reattore fino alla temperatura operativa, ed una parte convettiva, dove i fumi di combustione sono utilizzati per preriscaldare il CB e vaporizzare l'H<sub>2</sub>O in ingresso al reattore.

Relativamente agli aspetti energetici, i risultati ottenuti evidenziano come lavorando nelle stesse condizioni utilizzate in laboratorio, la configurazione proposta permetta, bruciando parte del CB nel reattore di combustione, di produrre una quantità di energia superiore a quella necessaria per il funzionamento delle apparecchiature di processo. Per gli scopi del presente studio, il calcolo è stato semplificato considerando unitaria l'efficienza delle turbine e del compressore. Inoltre, sulla base delle assunzioni fatte, risulta che la potenza generata dalla decompressione dei gas uscenti dal reattore nella turbina K-101 sia sufficiente per comprimere il CB in ingresso al reattore di S/DR (K-100) fino alla pressione di esercizio, comportando dunque una spesa energetica nulla, nel caso ideale.





**Figura 3.31** Schema di flusso del processo di S/DR con le portate molari ricavate dal bilancio di materia nelle condizioni delle prove catalitiche.



**Figura 3.32** Schema di flusso del processo di S/DR con le potenze termiche ricavate dal bilancio di energia nelle condizioni delle prove catalitiche.

Successivamente, il calcolo è stato ripetuto cambiando le condizioni operative, ipotizzando che il processo venisse condotto ad elevata pressione per avvicinarsi alle condizioni adottate industrialmente negli impianti di reforming. Per fare questo, mantenendo valida l'ipotesi che prevedeva il raggiungimento dell'equilibrio termodinamico, sono stati estrapolati i dati in differenti condizioni (Tabella 3.10).

**Tabella 3.10** Condizioni operative studiate per la simulazione del processo di S/DR ad alta pressione.

<i>Condizioni operative</i>				<i>Composizioni all'equilibrio</i>		
T (°C)	P (bar)	S/CH <sub>4</sub> (v/v)	CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> (v/v)	CH <sub>4</sub> conv. (%)	CO <sub>2</sub> conv, (%)	H <sub>2</sub> /CO (mol/mol)
900	5	2,00	1,00	99,19	40,13	1,85
900	30	2,00	1,00	84,24	35,09	1,82
950	30	2,00	1,00	91,87	41,60	1,75
1000	30	2,00	1,00	96,13	46,49	1,70
950	30	2,50	1,00	93,88	33,47	1,95
1000	30	2,50	1,00	97,19	38,30	1,87

Per identificare le migliori condizioni da simulare si è fatto riferimento ai risultati ottenuti in laboratorio (Tabella 3.10, linea blu). Aumentando la pressione di esercizio a 30 bar, la conversione del CB cala sensibilmente, con la conversione del CH<sub>4</sub> che passa dal 99,19 (valore ottenuto a 5 bar) all'84,24 %. Simulando anche l'aumento della temperatura d'esercizio a 950 °C e 1000 °C, è possibile osservare come la reazione di DR sia principalmente favorita, incrementando la conversione della CO<sub>2</sub> e diminuendo di conseguenza il rapporto H<sub>2</sub>/CO nel syngas uscente. Aumentando infine la quantità di vapore in ingresso a S/CH<sub>4</sub> = 2,50 è possibile ottenere un aumento della conversione del CB con la produzione, specialmente a T = 950 °C, di un syngas più facilmente valorizzabile in eventuali processi successivi. Alla luce dei risultati ottenuti è stato deciso di simulare il processo di S/DR utilizzando le condizioni riportate in Tabella 3.11.

**Tabella 3.11** Condizioni di reazione utilizzate per la simulazione del processo di S/DR ad alta pressione.

<i>Condizioni Operative</i>	
$T_{reactor}$	950 °C
$P_{reactor}$	30 bar
$Steam/CH_4$	2,50 (v/v)
$Inlet\ biogas\ (CH_4/CO_2)$	1,00 (v/v)

In questo caso, per le correnti uscenti dai due reattori sono state calcolate le seguenti composizioni:

**Tabella 3.12** Composizioni delle correnti uscenti dal reattore operante a 950 °C e 30 bar.

<i>Composizione di equilibrio dei gas uscenti dal reattore di S/DR (mol/mol)</i>		<i>Composizione degli Off-gas (mol/mol)</i>	
<i>CO</i>	0,2723	<i>N<sub>2</sub></i>	0,6515
<i>CH<sub>4</sub></i>	0,0128	<i>CH<sub>4</sub></i>	0,0011
<i>CO<sub>2</sub></i>	0,1420	<i>CO<sub>2</sub></i>	0,1743
<i>H<sub>2</sub>O</i>	0,0421	<i>H<sub>2</sub>O</i>	0,1732
<i>H<sub>2</sub></i>	0,5308		
<i>H<sub>2</sub>/CO</i>	1,9493		

Fissate le condizioni operative, si è realizzata la simulazione computazionale del processo ad elevata pressione; i risultati ottenuti nelle due modellazioni, in termini di portate molari e potenze termiche, sono riportati nelle Tabelle 3.13 e 3.14.

**Tabella 3.13** Confronto delle portate molari dei flussi circolanti nell'impianto di S/DR operante in differenti condizioni di reazione.

<i>Flussi</i>	<b>Portate molari (kmol/h)</b>	
	<i>(900 °C, 5 bar, S/CH<sub>4</sub> = 2,00)</i>	<i>(950 °C, 30 bar, S/CH<sub>4</sub> = 2,50)</i>
<i>Biogas Flow</i>	$1,269 \cdot 10^{-6}$	$1,269 \cdot 10^{-6}$
<i>Biogas Fuel</i>	$1,431 \cdot 10^{-6}$	$1,531 \cdot 10^{-6}$
<i>Water base</i>	$1,269 \cdot 10^{-6}$	$1,586 \cdot 10^{-6}$
<i>Air</i>	$6,650 \cdot 10^{-6}$	$7,200 \cdot 10^{-6}$
<i>Dry Products</i>	$3,030 \cdot 10^{-6}$	$2,971 \cdot 10^{-6}$
<i>Water</i>	$7,667 \cdot 10^{-7}$	$1,077 \cdot 10^{-6}$
<i>Off-gas</i>	$8,081 \cdot 10^{-6}$	$8,731 \cdot 10^{-6}$

I valori delle portate molari calcolati per le due simulazioni, a bassa ed alta pressione, evidenziano il maggior consumo di risorse per il processo condotto ad elevata pressione, associato all'aumento delle quantità di CB e aria da inviare al reattore di combustione e della quantità di H<sub>2</sub>O da alimentare al reattore di S/DR.

I principali vantaggi del processo sono però evidenziati dalle potenze termiche fornite e utilizzate dalle principali apparecchiature previste nell'impianto ottimizzato (Tabella 3.15). La quantità aggiuntiva di CB bruciato nella configurazione ad alta pressione si traduce in una quantità di calore generato maggiore. La richiesta energetica del reattore di S/DR (ERV-100) non cambia significativamente tra le due configurazioni,

così come il fabbisogno energetico degli scambiatori di calore presenti; questo comporta la produzione di fumi di combustione (Off-gas) con un contenuto termico più elevato, che negli impianti integrati (come quelli in cui solitamente si trovano le unità di reforming) può essere recuperato efficacemente.

**Tabella 3.14** Confronto delle potenze calcolate per le principali apparecchiature previste nello schema di impianto ottimizzato.

<i>Apparecchiature/Flussi</i>	<b>Q fornita</b>	<b>Q necessaria</b>	<b>Q fornita</b>	<b>Q necessaria</b>
	(kJ/h)	(kJ/h)	(kJ/h)	(kJ/h)
	<i>(900 °C, 5 bar, S/CH<sub>4</sub> = 2,00)</i>		<i>(950 °C, 30 bar, S/CH<sub>4</sub> = 2,50)</i>	
<i>Reattore S/DR (ERV-100)</i>	0,6589	0,1638 (900 °C)	0,7125	0,1596 (950 °C)
<i>Compressore (K-100)</i>	0,008042	n.d.	0,02061	n.d.
<i>Pompa (P-100)</i>	$1,2103 \cdot 10^{-5}$	n.d.	$1,0966 \cdot 10^{-4}$	n.d.
<i>Scambiatore di calore (LNG-100)</i>	0,3964	0,03917 (750 °C)	0,4266	0,0266 (750 °C)
<i>Scambiatore di calore (LNG-101)</i>	0,4951	0,0987 (900 °C)	0,5529	0,1263 (950 °C)
<i>Turbina (K-101)</i>	-0,008042	n.d.	-0,02061	n.d.
<i>Turbina (K-102)</i>	-0,02989	n.d.	-0,05514	n.d.
<i>Condensatore (V-100)</i>	-0,1084	n.d.	-0,1023	n.d.
<i>Off-gas (Q<sub>out</sub>)</i>	0,3572	n.d.	0,400	n.d.

I risultati ottenuti dalle simulazioni hanno fornito le informazioni necessarie per il consecutivo studio di LCA, il quale è stato realizzato facendo riferimento al processo ATR, la cui analisi è riportata in letteratura [35].

### 3.3.2 Valutazione dell'impatto ambientale

Per analizzare gli impatti ambientali associati al processo di S/DR è stata condotta un'analisi ambientale applicando la metodologia *Life Cycle Assessment* (LCA). I risultati ottenuti sono stati quindi confrontati con quelli del processo di ATR, attualmente considerato quello maggiormente sostenibile dal punto di vista ambientale ed energetico per la produzione di gas di sintesi a partire dal biogas [35]. Per questo sono stati costruiti dei modelli che potessero rappresentare i processi reali nella maniera più fedele possibile, calcolandone gli impatti ambientali utilizzando due differenti parametri: *Cumulative Energy Demand* (CED) e *Carbon Footprint* (CFP).

Cumulative Energy Demand (CED)

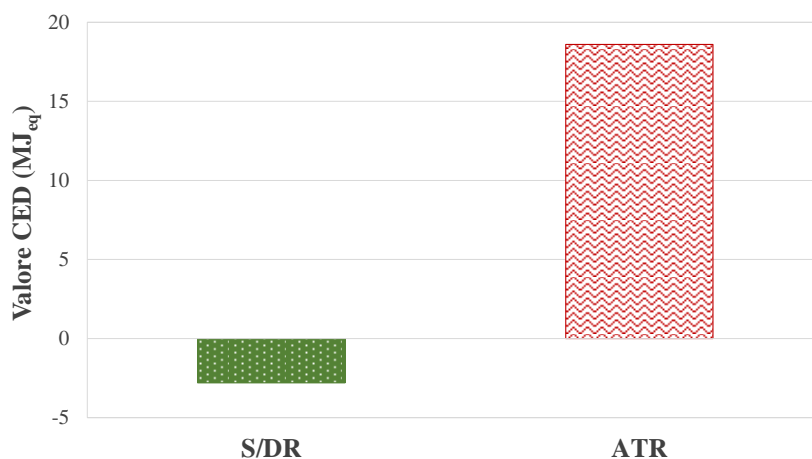
Il CED è un parametro che permette di valutare il fabbisogno di risorse (dirette ed indirette) associate ad un processo, esprimendo i risultati in termini energetici (MJ equivalenti). Il consumo di risorse energetiche viene suddiviso in 8 categorie di impatto: fossile, nucleare e biomassa da foreste primarie o da coltura dedicata, facenti parte delle risorse non rinnovabili, e biomassa da scarti, vento, solare, geotermico e acqua, che invece appartengono a quelle rinnovabili.

Valori positivi, in termini di  $MJ_{eq}$ , indicano un consumo di risorse, mentre valori negativi indicano un risparmio di risorse dal punto di vista ambientale, poiché viene evitata la produzione della stessa quantità di energia da fonti tradizionali. Maggiore è il valore di questo parametro, maggiore sarà il consumo di risorse associato e quindi di impatto ambientale.

Nella Tabella 3.15 è mostrato il fabbisogno energetico del processo studiato (S/DR) e del processo di ATR, preso come riferimento.

**Tabella 3.15** Valutazione CED del consumo di risorse per la produzione di  $1 \text{ Nm}^3$  di syngas.

<i>Fonte energetica</i>	<i>ATR (<math>MJ_{eq}</math>)</i>	<i>S/DR (<math>MJ_{eq}</math>)</i>
<i>Non rinnovabile, fossile</i>	$1,55 \cdot 10^{+1}$	-4,67
<i>Non rinnovabile, nucleare</i>	2,23	1,40
<i>Non rinnovabile, biomassa</i>	$8,93 \cdot 10^{-5}$	$5,43 \cdot 10^{-6}$
<i>Rinnovabile, biomassa</i>	$3,39 \cdot 10^{-1}$	$1,09 \cdot 10^{-1}$
<i>Rinnovabile, eolica, solare e geotermica</i>	$1,68 \cdot 10^{-1}$	$9,91 \cdot 10^{-2}$
<i>Rinnovabile, acqua</i>	$4,16 \cdot 10^{-1}$	$2,60 \cdot 10^{-1}$
<b>Totale</b>	<b>18,6</b>	<b>-2,80</b>



**Figura 3.33** Consumo di risorse cumulativo per i processi di S/DR e di ATR per la produzione di  $1 \text{ Nm}^3$  di syngas.

Il processo al quale è associata una maggiore richiesta di risorse è l'ATR (Fig. 3.33); in particolare, i risultati mostrano come l'impatto maggiore sia associato alle risorse non rinnovabili, fossili e nucleare, che da sole costituiscono rispettivamente l'83 ed il 12 % del totale, mentre a quelle rinnovabili è ascritto il restante 5 %. Viceversa, al processo di S/DR è associato un consumo di risorse negativo, dovuto al risparmio che si ottiene evitando l'utilizzo di risorse fossili. Infatti, il processo di S/DR, grazie alla combustione del CB, produce una quantità di calore maggiore rispetto a quella necessaria per coprire i consumi interni e questo si traduce in un eccesso di energia termica che può essere sfruttata, evitando l'utilizzo di ulteriori risorse.

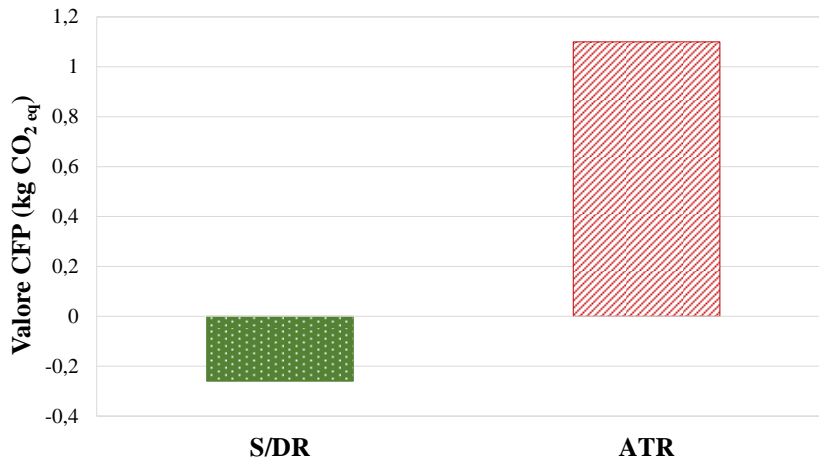
### Carbon footprint (CFP)

Il CFP è un parametro che viene utilizzato per stimare le emissioni di gas serra ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , HFC, PFC e  $\text{SF}_6$ ) di un processo, servizio o prodotto e viene espresso in kg di  $\text{CO}_2$  equivalenti. Il carbon footprint del processo di ATR è stimato essere di 1,10 kg  $\text{CO}_2$  eq, mentre quello del sistema S/DR in  $-0,26$  kg  $\text{CO}_2$  eq [34]. Entrambi i dati sono riferiti alla produzione di 1  $\text{Nm}^3$  di syngas, quantità scelta come unità funzionale dello studio di LCA. La ripartizione della  $\text{CO}_2$  prodotta nei vari flussi energetici e di materia che compongono il sistema è stata determinata mediante un'analisi di contributo (Tabella 3.16).

**Tabella 3.16** Analisi di contributo del CFP dei processi di ATR e S/DR.

<i>Processo</i>	<i>ATR (kg <math>\text{CO}_2</math> eq)</i>	<i>S/DR (kg <math>\text{CO}_2</math> eq)</i>
<i>Altri</i>	$2,38 \cdot 10^{-1}$	$-2,91 \cdot 10^{-2}$
<i>Syngas (S/DR)</i>	0	$8,16 \cdot 10^{-2}$
<i><math>\text{CO}_2</math> evitata</i>	0	$-1,63 \cdot 10^{-1}$
<i>Elettricità</i>	$1,17 \cdot 10^{-1}$	$6,84 \cdot 10^{-2}$
<i>Energia da diesel</i>	$6,23 \cdot 10^{-3}$	$9,67 \cdot 10^{-3}$
<i>Energia termica</i>	$6,69 \cdot 10^{-1}$	$-3,38 \cdot 10^{-1}$
<i>Trasporto</i>	$5,31 \cdot 10^{-2}$	$8,24 \cdot 10^{-2}$
<i>Trattamento acque</i>	$1,74 \cdot 10^{-2}$	$2,69 \cdot 10^{-2}$
<b><i>Totale</i></b>	<b>1,10</b>	<b>-0,26</b>

Il processo di ATR (Fig. 3.34) presenta, analogamente a quanto osservato con l'analisi del parametro CED, un valore positivo di impatto ambientale, mentre il processo di S/DR mostra un valore negativo, poiché il calore in eccesso generato dal processo evita che venga bruciato del gas naturale, limitando quindi le relative emissioni.



**Figura 3.34** Emissioni di CO<sub>2</sub> complessive per i processi di S/DR e ATR per la produzione di 1 Nm<sup>3</sup> di syngas.

### 3.3.3 Conclusioni preliminari

La simulazione del processo di S/DR su scala industriale in differenti condizioni di esercizio ne ha evidenziato la fattibilità. La combustione di una frazione del CB in ingresso consente, specialmente nella configurazione ad elevata pressione, di produrre un quantitativo di calore tale da soddisfare il bilancio entalpico globale, producendo off-gas con un contenuto termico ancora recuperabile in altri punti dell'impianto.

Lo studio comparato di LCA condotto sulla base dei risultati della simulazione ha messo in luce come il duplice utilizzo di CB (come fluido di processo e di servizio) nel processo di S/DR non solo permetta un'efficace valorizzazione della materia prima rinnovabile, ma minimizzi la richiesta di energia cumulativa riducendo sensibilmente le emissioni in atmosfera.



### 3.4 Bibliografia

- [1]. Argyle, M.D., Bartholomew, C.H., *Catalysts*, 5(1) (2015), 145 – 269;
- [2]. Usman, M., Daud, W.W., Abbas, H.F., *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 45 (2015), 710 – 744;
- [3]. Horn, R., Williams, K.A., Degenstein, N.J., Schmidt, L.D., *J. Catal.*, 242 (2006), 92 – 102;
- [4]. Jakobsen, J.G., Jorgense, T.L., Chorkendorff, I., Sehested, J., *Appl. Catal. A*, 377 (2010), 158 – 166;
- [5]. Souza, M.M.V.M., Neto, O.R.M., Schmal, M., *J. Nat. Gas Chem.*, 15 (2006), 21 – 27;
- [6]. Hou, Z., Chen, P., Fang, H., Zheng, X., Yashima, T., *Int. J. Hydr. Energy*, 31 (2006), 555 – 561;
- [7]. Jones, G., Jakobsen, J.G., Shim, S.S., Kleis, J., Andersson, M.P., Rossmeisl, J., Abild-Pedersen, F., Bligaard, T., Helveg, S., Hinnemann, B., Rostrup-Nielsen, J.R., *J. Catal.*, 259(1) (2008), 147 – 160;
- [8]. Pakhare, D., Spivey, J., *Chem. Soc. Rev.*, 43 (22) (2014), 7813 – 7837;
- [9]. Wang, C., Zhang, Y., Wang, Y., Zhao, Y., *Chin. J. Chem.*, 35 (1) (2017), 113 – 120;
- [10]. Qian, L., Ma, Z., Ren, Y., Shi, H., Yue, B., Feng, S., Xie, S., *Fuel*, 122 (2014), 47–53;
- [11]. Zarei, M., Meshkani, F., Rezaei, M., *Adv. Powder Technol.*, 27 (5) (2016), 1963 – 1970;
- [12]. Djinović, P., Pintar, A., *Appl. Catal. B: Environ.*, 206 (2017), 675 – 682;
- [13]. Schiaroli, N., Ph.D. Thesis, University of Bologna (2019);
- [14]. Gilli, N., M.Sc. Thesis, University of Bologna (2018);
- [15]. Schiaroli, N., Lucarelli, C., Sanghez del Luna, G., Fornasari, G., Vaccari, A., *Appl. Catal. A*, 582 (2019), 117087;
- [16]. Greenwood, N.N., Earnshaw, A., *Chemistry of the Elements*, 2nd ed., Elsevier (1997), 1113 – 1143;
- [17]. Nash, P., *Phase diagram of binary nickel alloys*, ASM International, Ohio (USA), 1991;
- [18]. Van Keulen, A.N.J., Seshan, K., Hoebink, J., Ross, J.R.H., *J. Catal.*, 166 (1997), 306 – 314;
- [19]. Lucredio, A.F., Assaf, J.M., Assaf, E.M., *Appl. Catal. A*, 400 (2011), 156 – 165;
- [20]. Bosko, M.L., Munera, J.F., Lombardo, E.A., Cornaglia, L.M., *J. Membr. Sci.*, 364 (2010), 17 – 26;

- [21]. Nagaoka, K., Takanabe, K., Aika, K.I., *Appl. Catal. A*, 268 (2004), 151 – 158;
- [22]. Solymosi, F., Kutsán, G., Erdöhelyi, A., *Catal. Lett.*, 11 (1991), 149 – 156;
- [23]. <http://www.legor.com/it/quotazione-metalli>;
- [24]. Im, Y., Lee, J.H., Kwak, B.S., Do, J.Y., Kang, M., *Catal. Today*, 303 (2018), 168 – 176;
- [25]. Mihet, M., Lazar, M.D., *Catal. Today*, 306 (2018), 294 – 299;
- [26]. Yentekakis, I.V., Goula, G., Hatzisymeon, M., Betsi-Argyropoulou, I., Botzolaki, G., Kousi, K., Kondarides, D.I., Taylor, M.J., Parlett, C.M.A., Osatiashtiani, A., Kyriakou, G., Holgado, J.P., Lambert, R.M., *Appl. Catal. B: Environ.*, 243 (2019), 490 – 501;
- [27]. Katheria, S., Deo, G., Kunzru, D., *Appl. Catal. A: General*, 570 (2019), 308 – 318;
- [28]. Twigg, M.V., *Catalyst Handbook*, 2nd ed., Manson Publishing, London (UK), 1996;
- [29]. Fornasiero, P., Di Monte, R., Ranga Rao, G., Kaspar, J., Meriani, S., Trovarelli, A., Graziani, M., *J. Catal.*, 151 (1995), 168 – 177;
- [30]. Trovarelli, A., Zamar, F., Llorca, J., de Leitenburg, C., Dolcetti, G., Kiss, J., *J. Catal.*, 69 (1997), 490 – 502;
- [31]. Fornasiero, P., Balducci, G., Di Monte, R., Kaspar, J., Sergo, V., Gubitosa, G., Ferrero, A., Graziani, M., *J. Catal.*, 164 (1996), 173 – 183;
- [32]. Faure, R., Fornasari, G., Gary, D., Lucarelli, C., Schiaroli, N., Vaccari, A., *Eur. Patent* 325, 4760 A1 (2017);
- [33]. Okamoto, Y., Fukino, K., Imanaka, T., Teranishi, S., *J. Phys. Chem.*, 87(19) (1983), 3740 – 3747;
- [34]. Pellini, B., M.Sc. Thesis, University of Bologna (2019);
- [35]. Battista, F., Montenegro Camacho, Y.S., Hernández, S., Bersaid, S., Herrmann, A., Krause, H., Trimis, D., Fino, D., *J. of Hydr. En.*, 42(19) (2016), 14030 – 14043.

## 4. Conclusioni

Il processo combinato di Steam/Dry Reforming (S/DR) approfondito in questo lavoro di tesi si è rivelato una valida alternativa per la produzione di gas di sintesi ( $\text{CO} + \text{H}_2$  o syngas) a partire dal clean biogas (CB) rispetto allo steam reforming (SR) del gas naturale, consentendo la valorizzazione di una materia prima rinnovabile. I catalizzatori a base di Ni comunemente utilizzati per la reazione di SR mostrano buone prestazioni iniziali, associate però ad una rapida disattivazione legata alla formazione di coke ed al sintering della fase attiva. In precedenza era stato osservato come l'aggiunta di una piccola quantità di Rh ai catalizzatori Ni/Mg/Al promuovesse l'attività catalitica, riducendo la disattivazione. La sostituzione del Rh con un metallo di transizione caratterizzato da proprietà chimico-fisiche analoghe e da un costo inferiore come l'Ir, ha permesso di ottenere, a parità di quantità di promotore, catalizzatori più attivi ed ugualmente stabili, in funzione dell'effetto dell'Ir sulle proprietà delle particelle bimetalliche formate. La lega binaria Ni-Ir favorisce l'aumento della dispersione della fase attiva migliorando le prestazioni dei catalizzatori, in particolare alle temperature inferiori ed in difetto di vapore.

La possibilità di integrare un'unità di WGS a valle dell'impianto di S/DR per aumentare la produzione di  $\text{H}_2$  a partire dal CB è stata dimostrata nella seconda parte del lavoro, sviluppando un catalizzatore Zn/Al/Cu, ottenuto modificando il procedimento di sintesi con l'utilizzo di un surfattante non ionico. Si è osservato un miglioramento delle proprietà morfologiche e strutturali, associate ad una maggiore attività catalitica, soprattutto a bassa temperatura ed elevati tempi di contatto.

Infine, è stato affrontato uno studio di fattibilità energetica e di sostenibilità ambientale, simulando il processo di S/DR su scala industriale e in differenti condizioni operative, evidenziandone la fattibilità e come la combustione di una frazione del CB in ingresso per la generazione del calore necessario per la gestione delle apparecchiature dell'impianto sia in grado di abbassare i costi energetici, evitando l'impiego delle fonti fossili attualmente utilizzate negli impianti industriali di SR. Lo studio comparativo tra il processo di S/DR e quello di ATR (attualmente considerato la soluzione migliore per la valorizzazione del CB) ha evidenziato come la configurazione ipotizzata per lo S/DR consenta di abbattere sensibilmente la richiesta di energia cumulativa e le emissioni in atmosfera, aprendo la strada ad ulteriori approfondimenti relativi all'implementazione del processo alla scala industriale.



## Ringraziamenti

Un grande ringraziamento va al *Prof. Vaccari*, che stimo moltissimo come persona e al quale devo molto per tutti gli insegnamenti e per l'appoggio che mi ha dimostrato in questi anni, così come in questo ultimo lavoro. Lo ringrazio per avermi accolto come tesista nel suo laboratorio e per avermi, fin da subito, fatto sentire un membro attivo del gruppo, con l'immensa cordialità e gentilezza che lo contraddistinguono.

Ringrazio profondamente il *Dr. Schiaroli, Nico*, che mi ha seguito ed aiutato durante il periodo di internato, mostrandosi sempre disponibile. Il suo entusiasmo e l'approccio sperimentale allo studio sono stati fonte d'ispirazione per il mio lavoro.

Grazie al *Dr. Lucarelli*, per aver contribuito attivamente al mio lavoro di tesi, per la disponibilità sempre dimostrata e per la preziosa collaborazione. La sua esperienza e il suo supporto sono stati fondamentali, soprattutto in quest'ultimo periodo.

Ringrazio sinceramente i *Proff. Copelli, Passarini e Fornasari*, con i loro rispettivi gruppi di ricerca, per la disponibilità che mi hanno riservato, consentendomi di comprendere, da differenti punti di vista, le potenzialità del progetto che ho portato avanti in questo ultimo anno.

Vorrei poi ringraziare tutto il gruppo di Catalisi: *Andrea (Faso), Aisha, Danilo, Eleonora, Federico (Fejo), Giancosimo, Giulia, Jacopo, Laura, Lisa, Luca (Ganz), Tommaso e Valeriia*. Grazie per i momenti di confronto e per l'amicizia che mi avete mostrato in questi mesi.

Un ringraziamento va alla mia compagna di vita, *Maria Luisa*. Grazie per avermi saputo capire e, soprattutto nell'ultimo periodo, per avermi sopportato nei momenti di tensione. Grazie per il tuo prezioso sostegno e per essere un punto di riferimento sempre presente.

Grazie alla *Musica*, la mia Musica, che mi accompagna da sempre e mi aiuta a superare i momenti di scoramento e malinconia.

Infine, voglio ringraziare la mia *Famiglia*, che mi ha sempre sostenuto nello studio e negli altri aspetti della vita, mi ha aiutato a superare le ansie e le preoccupazioni e che adesso può condividere con me questo momento. In particolare, un ringraziamento speciale va ai miei nonni *Nino e Antonietta*, che ripongono grande fiducia in me e sono presenti con il loro supporto in ogni momento.

Grazie a tutte le persone che hanno condiviso con me le gioie, i timori e gli sforzi di questi anni.