

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

**Studio del comportamento catalitico nella  
reazione di Water Gas Shift a media ed alta  
temperatura**

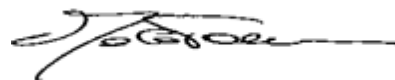
Tesi di laurea sperimentale

**CANDIDATO**

Grazia Malta

**RELATORE**

*Chiar.mo Prof. Angelo Vaccari*



**CORRELATORI**

*Dott.ssa Chiara Molinari*

*Prof. Giuseppe Fornasari*

*Prof. Francesco Basile*

Sessione III

---

Anno Accademico 2012-2013

---



*Ai miei genitori*



**Parole chiave:**

Water gas shift

Idrogeno

Cu/Zn/Al

Metilammine

Alcoli



# Sommario

<b>1</b>	<b>Scopo del lavoro .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Introduzione .....</b>	<b>3</b>
2.1	Metodologie per la produzione di idrogeno .....	3
2.2	Principali utilizzi dell'idrogeno .....	6
2.3	Bibliografia .....	7
<b>3</b>	<b>Reazione di Water Gas Shift.....</b>	<b>9</b>
3.1	Introduzione .....	9
3.2	Cinetica e meccanismo di reazione .....	11
3.3	Reattori .....	15
3.4	Formulazioni catalitiche .....	16
3.4.1	<b>Catalizzatori commerciali.....</b>	<b>16</b>
3.4.2	<b>Disattivazione ed avvelenamento .....</b>	<b>26</b>
3.5	Reazione di Water Gas Shift a media temperatura (MTS).....	27
3.5.1	<b>Formulazioni MTS.....</b>	<b>28</b>
3.5.2	<b>Precedenti lavori di tesi.....</b>	<b>31</b>
3.5.3	<b>Formazione di sottoprodotti nella reazione WGS .....</b>	<b>35</b>
3.5.4	<b>Disattivazione dei catalizzatori nella sintesi di metilammine.....</b>	<b>41</b>
3.6	Bibliografia .....	44
<b>4</b>	<b>Parte sperimentale .....</b>	<b>53</b>
4.1	Preparazione di precursori tipo idrotalcite (Ht) .....	53
4.2	Metodi di caratterizzazione chimico-fisica .....	55
4.2.1	<b>Fluorescenza a raggi X (XRF) .....</b>	<b>55</b>
4.2.2	<b>Diffrazione a raggi X (XRD).....</b>	<b>55</b>
4.2.3	<b>Riduzione (ossidazione) in programmata di temperatura (TPR/O) .....</b>	<b>56</b>
4.2.4	<b>Analisi dell'area superficiale e della porosimetria .....</b>	<b>57</b>
4.3	Caratterizzazione dell'attività catalitica .....	59
4.3.1	<b>Formatura del catalizzatore.....</b>	<b>59</b>
4.3.2	<b>Attivazione del catalizzatore .....</b>	<b>59</b>
4.3.4	<b>Determinazione dell'attività catalitica.....</b>	<b>61</b>
4.3.5	<b>Analisi quali-quantitative .....</b>	<b>63</b>
4.3.6	<b>Elaborazione dei dati .....</b>	<b>65</b>

4.4	Bibliografia .....	67
<b>5</b>	<b>Risultati e discussione.....</b>	<b>69</b>
5.1	Catalizzatori per HTS .....	69
5.1.1	Caratterizzazione chimico-fisica dei catalizzatori.....	70
5.1.2	Attività catalitica .....	79
5.1.3	Confronto tra i catalizzatori per water gas shift ad alta temperatura ..... (HTS).....	92
5.2	Catalizzatori per MTS .....	93
5.2.1	Caratterizzazione chimico-fisica dei catalizzatori.....	93
5.2.2	Attività catalitica.....	98
5.2.3	Confronto tra i catalizzatori per water gas shift a media temperatura (MTS) .....	110
5.3	Bibliografia .....	113
<b>6</b>	<b>Conclusioni .....</b>	<b>115</b>
6.1	Bibliografia .....	117



# 1 Scopo del lavoro

La crisi energetica mondiale ha portato in questi ultimi anni all'intensificazione della ricerca di fonti alternative; in particolare, è aumentato l'interesse nei confronti dell'idrogeno come principale vettore energetico sostenibile, utilizzabile in diversi campi quali i trasporti, l'industria, le utilities, ecc. Oltre il 90% dell'idrogeno è attualmente prodotto per steam reforming (SR) del gas naturale o di idrocarburi leggeri, anche se è in continuo aumento la produzione di idrogeno da fonti alternative (biomasse, elettrolisi dell'acqua, ecc). Per massimizzare la quantità di idrogeno nel gas di sintesi ottenuto, a valle del processo di SR si utilizza la reazione di Water Gas Shift (WGS), che consiste nella conversione del CO a CO<sub>2</sub> utilizzando l'acqua: si tratta di una reazione esotermica all'equilibrio favorita a bassa temperatura.



Industrialmente, la reazione viene condotta in due stadi a differenti temperature:

- 1) il primo stadio impiega catalizzatori a base di Fe ed opera in un intervallo di temperatura tra 350-450 °C, (High Temperature Shift o HTS). La principale proprietà richiesta è una bassa tendenza alla formazione di idrocarburi, mentre la modesta attività del catalizzatore è compensata dalla temperatura e dall'elevata percentuale di CO presente.
- 2) il secondo stadio è condotto a bassa temperatura tra 190-250 °C su catalizzatori a base di Cu, (Low Temperature Shift o LTS). In questo caso, stante la bassa temperatura e concentrazione di CO, la principale proprietà richiesta al catalizzatore è una elevata attività nella reazione di WGS.

In questi ultimi anni sono state sviluppate nuove formulazioni catalitiche per processi di WGS a temperature intermedie, tra 300-350 °C (Middle Temperature Shift o MTS) che permettono di operare in un solo reattore e con minori rapporti vapore/C (S/C) nel reattore di steam reforming e vapore/gas secco (S/DG) in quello di WGS, con significativi vantaggi economici e gestionali.

Sulla base di sistemi catalitici a base di Cu per MTS, studiati in precedenti lavori di tesi e riportati in un recente brevetto industriale, si è cercato di modificarne la composizione per ottenere catalizzatori attivi e stabili in condizioni HTS, al fine di sostituire i tradizionali sistemi a base di Fe/Cr, in relazione alle limitazioni

ambientali all'utilizzo del Cr e per poter operare con valori inferiori del rapporto S/DG.

Nella seconda parte del lavoro di tesi, lo studio si è focalizzato sulle caratteristiche dei catalizzatori e sulle condizioni di reazione che favoriscono la produzione di metilammine ed alcoli nel processo MTS, in relazione alla disattivazione che questi composti comportano nel processo di SR a seguito del riciclo della fase acquosa dal reattore di WGS.

## 2 Introduzione

La domanda energetica negli ultimi due secoli è cresciuta esponenzialmente con l'incremento della popolazione e lo sviluppo tecnologico, aumentando di ben 37 volte negli ultimi 100 anni. A questa richiesta non corrisponde però un analogo incremento della disponibilità delle risorse. Questo ha portato allo studio di nuove metodologie di produzione energetica, basate su fonti rinnovabili, combustibili meno inquinanti ed il miglioramento dell'efficienza dei sistemi utilizzati.

Risulta evidente quindi come l'emergenza energetica mondiale sia dovuta principalmente all'esaurimento delle risorse fossili, la soddisfazione di questa urgenza deve però prevedere un incremento crescente della sensibilità relativa alle problematiche ambientali. Il sistema energetico basato sui combustibili fossili deve essere rapidamente rivisto, per questo la ricerca è sempre più focalizzata sullo studio di fonti energetiche alternative alle materie prime fossili, con lo sviluppo di tecnologie basate su materie prime rinnovabili [1].

Secondo l'IEA (International Energy Agency) l' $H_2$  potrebbe diventare il principale componente dei sistemi energetici sostenibili a lungo termine, dimostrandosi rilevante per tutti i settori energetici (trasporti, costruzioni, utilities ed industria). L' $H_2$  può essere anche utilizzato nello stoccaggio energetico per le tecnologie rinnovabili intermittenti come l'energia solare o quella eolica, e, combinato con le tecnologie emergenti di decarbonizzazione, è in grado di ridurre le emissioni di gas con effetto serra provenienti dall'utilizzo di combustibili fossili.

A differenza delle fonti fossili, l' $H_2$  non è una fonte energetica primaria, ma un vettore energetico, richiedendo cioè energia per la sua produzione. Può essere impiegato sia in applicazioni fisse che mobili, portando ad una diminuzione delle emissioni inquinanti di  $CO_x$  e  $NO_x$  (l' $H_2$  genera una modesta quantità di  $NO_x$  nella combustione con aria); è però necessario sviluppare tecnologie altamente efficienti per la sua produzione [2].

### 2.1 Metodologie per la produzione di idrogeno

L'idrogeno è il terzo elemento più abbondante sulla Terra dopo l'ossigeno e il silicio, rappresentando il 15,2 % della crosta terrestre [3]. Nonostante i numerosi studi per la sua produzione a partire da materie prime rinnovabili, i principali

processi attualmente utilizzati e sviluppati, sono quelli che partono da materie prime fossili.

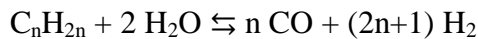
Già nel 2010, la produzione mondiale di H<sub>2</sub> ha superato i 550 miliardi di Nm<sup>3</sup>/anno, il 60% dei quali provenienti dallo steam reforming della frazione leggera di idrocarburi, il 30% dal cracking degli oli pesanti, il 7 % dalla gasificazione del carbone ed il 3 % dall'elettrolisi dell'acqua [4,5]. Diversi sono i processi studiati e utilizzati, a partire sia da risorse fossili che rinnovabili:

### 2.1.1 Steam reforming [6,7,8]

Lo steam reforming (SR) del metano o del gas naturale è il processo industriale più utilizzato per la produzione di gas di sintesi o H<sub>2</sub>, soddisfacendo circa il 50% della richiesta di H<sub>2</sub>. La reazione è fortemente endotermica, essendo favorita ad elevata temperatura (> 750 °C) e bassa pressione, con un conseguente elevato impatto economico.



L'ottimizzazione del processo ha portato allo sviluppo di sistemi catalitici con elevata attività e che permettono una maggiore flessibilità di questo processo, con la possibilità di utilizzarli anche con idrocarburi a più lunga catena, secondo la reazione:



### 2.1.2 Water gas shift [4,9,10]

Generalmente impiegata a valle del processo di SR, la reazione di water gas shift (WGS), consiste nella conversione del CO a CO<sub>2</sub> con utilizzo di acqua fino a circa 750 °C, mentre a più elevate temperature è favorita la reazione inversa. La reazione di WGS permette di incrementare la resa in idrogeno del 2-5 %.



### 2.1.3 Ossidazione parziale [11,12,13,14]

Consiste nella parziale ossidazione del metano (o di frazioni petrolifere leggere) ed è il metodo più economico per la produzione di gas di sintesi essendo debolmente esotermica, anche se non è altamente selettivo. L'ossidazione parziale può essere sia catalitica (CPO) che non catalitica (POX). Il processo porta all'ottenimento di un gas con rapporto H<sub>2</sub>/CO compreso tra 1,7 ed 1,8.



#### 2.1.4 Reforming autotermico [15,16,17,18]

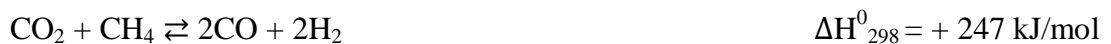
Il reforming auto-termico (ATR) è una tipologia di SR nella quale una parte della corrente alimentata viene bruciata per fornire il calore necessario al reforming, con l'alimentazione di piccole quantità di ossigeno. Le reazioni coinvolte sono:



L'idrocarburo viene fatto reagire con una miscela di ossigeno e vapore in una fiamma sub-stechiometrica. La composizione del gas è funzione dell'equilibrio termodinamico, in relazione alla temperatura e pressione in uscita dal reattore.

#### 2.1.5 Dry reforming [13,14,19,20]

Si tratta del reforming del metano per reazione con CO<sub>2</sub> invece che con vapore. Da un punto di vista ambientale è particolarmente interessante, in quanto la produzione di gas di sintesi avviene a partire da un gas con effetto serra. Richiede però una temperatura di esercizio elevata (800 °C) e quindi di una elevata quantità di energia per il riscaldamento, con inoltre la possibilità di formazione di coke.



#### 2.1.6 Utilizzo di biomasse ed elettrolisi

L'utilizzo di biomasse e di rifiuti come materia prima per la produzione di H<sub>2</sub> risulta interessante a causa dell'elevata quantità di biomasse di scarto prodotte nel mondo. I principali processi attualmente in fase di studio sono: la fermentazione enzimatica [21,22,23], la produzione fotosintetica da alghe [24], la pirolisi di biomasse [25,26], bioproduzione da rifiuti organici [27]. D'altra parte, l'elettrolisi dell'acqua [28,29,30,31] permette di produrre H<sub>2</sub> per decomposizione dell'acqua attraverso il passaggio di corrente elettrica; tuttavia, la quantità di energia necessaria è maggiore rispetto a quella ottenibile dall'H<sub>2</sub> prodotto. Inoltre, data la necessità di energia elettrica, la sua applicazione su larga scala risulta economicamente vantaggiosa solo nei paesi in cui questa è ottenibile in elevate quantità a bassi costi, per esempio attraverso processi nucleari, solari od eolici [32,33]. Questo processo è l'unico ad avere una effettiva rilevanza pratica, ma la sua competitività, così come quella delle tecnologie precedentemente citate, rispetto alle tecnologie tradizionali, in

particolare allo steam reforming, non è ancora sufficiente se non per produzioni di nicchia.

## 2.2 Principali utilizzi dell'idrogeno

La maggior parte dell' $H_2$  attualmente prodotto (Fig.2.1) [34] viene utilizzata nell'industria chimica per la sintesi dell'ammoniaca, utilizzata principalmente per la produzione di fertilizzanti, esplosivi, propellenti, polimeri e metalli nitrati [35]. Il 37 % dell' $H_2$  prodotto viene utilizzato nelle raffinerie in trattamenti distruttivi (hydrocracking) o non distruttivi (hydrotreating); quest'ultimo utilizzo è in continuo aumento in relazione alle sempre più stringenti normative ambientali. La restante percentuale viene utilizzata per la sintesi di metanolo o idrocarburi, polimeri o metalli ridotti [36,37], in particolare per la produzione di ferro metallico, ghisa ed acciaio [38,39].

Un sistema importante per sfruttare l' $H_2$  a scopo energetico è quello che vede l'impiego di celle a combustibile. Le celle a combustibile, o fuel cells, sono dispositivi in grado di fornire energia e calore sfruttando una reazione elettrochimica nella quale ossigeno ed un combustibile ricco in idrogeno si combinano formando acqua [40].

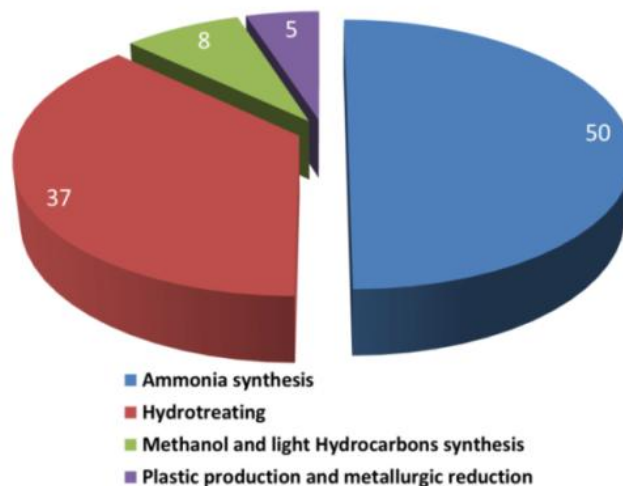


Fig. 2.1 Principali utilizzi dell'idrogeno nell'industria chimica [34].

## 2.3 Bibliografia

---

- 1 M. Balat, *Int. J. Hydr. Energy* **33** (2008) 4013.
- 2 H. Larsen, R. Feidenhans, L.S. Petersen, *Risø Energy Report 3*, Technical University of Denmark, Copenhagen (DK), 2004.
- 3 N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Oxford (UK), 1998.
- 4 M. Di Luozzo, *Enciclopedia degli idrocarburi - Industria della raffinazione: aspetti generali*, Mondadori, Milano (I), 2007.
- 5 B. van Ruijven, D.P. van Vuuren, B. de Vries, *Int. J. Hydr. Energy* **32** (2007) 1655.
- 6 Y. Bang, J. Lee, S.J. Han, J.G. Seo, M.H. Youn, J.H. Song, I.K. Song, *Int. J. Hydr. Energy* **37** (2012) 11208.
- 7 E.L.G. Oliveira, C.A. Grande, A.E. Rodrigues, *Chem. Eng. Sci.* **65** (2010) 1539.
- 8 K. Hou, R. Hughes, *Chem. Eng. J.* **82** (2011) 311.
- 9 J. Pasel, R.C. Samsun, D. Schmitt, R. Peters, D. Stolten, *J. Pow. Sources* **152** (2005) 189.
- 10 A. Wright, V. White, J. Hufton, E. van Selow, P. Hinderink, *Ener. Procedia* **1** (2009) 707.
- 11 Y.H. Hu, E. Ruckenstein, *Adv. Catal.* **48** (2004) 297
- 12 D.K. Liguras, K. Goundani, X.E. Verykios, *J. Pow. Sources* **130** (2004) 30.
- 13 Z. Al-Hamamre, S. Voß, D. Trimis, *Int. J. Hydr. Energy* **34** (2009) 827.
- 14 P. Corbo, F. Migliardini, *Int. J. Hydr. Energy* **32** (2007) 55.
- 15 J. Gao, J. Guo, D. Liang, Z. Hou, J. Fei, X. Zheng, *Int. J. Hydr. Energy* **33** (2008) 5493.
- 16 Y. Li, Y. Wang, X. Zhang, Z. Mi, *Int. J. Hydr. Energy* **33** (2008) 2507.
- 17 M.Z. Nezhad, S. Rowshanzamir, M.H. Eikani, *Int. J. Hydr. Energy* **34** (2009) 1292.
- 18 K. Aasberg-Petersen, J.H.B. Hansen, T.S. Christensen, I. Dybkjaer, P.S. Christensen, C.S. Nielsen, S.E.L.W. Madsen, J.R. Rostrup-Nielsen, *Appl. Catal. A* **221** (2001) 379.
- 19 D.K. Liguras, K. Goundani, X.E. Verykios, *J. Pow. Sources* **130** (2004) 30.
- 20 R. Raudaskoski, E. Tuepeinen, R. Lenkkeri, E. Pongràcz, R.L. Keiski, *Catal. Tod.* **144** (2009) 318.

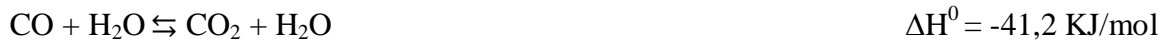
- 
- 21 F. Fang, R.J. Zeng, G.P. Sheng, H.Q. Yu, *Water Res.* **44** (2010) 3234.
- 22 W. Baebprasert, P. Lindblad, A. Incharoensakdi, *Int. J. Hydr. Energy* **35** (2010) 6611.
- 23 C.Y. Chen, K.L. Yeh, Y.C. Lo, H.M. Wang, L.S. Chang, *Int. J. Hydr. Energy* **30** (2010) 1.
- 24 K. Skjanes, G. Knutsen, T. Källqvist, P. Lindblad, *Int. J. Hydr. Ener.* **33** (2008) 511.
- 25 C. Li, K. Suzuki, *Bioresource Tech.* **101** (2010) 586.
- 26 A. Tanksale, Y. Wong, J.N. Beltramini, G.Q. Lu, *Int. J. Hydr. Energy* **32** (2007) 717.
- 27 B. La Licata, F. Sagnelli, A. Boulanger, A. Lanzini, P. Leone, P. Zitella, M. Santarelli, *Int. J. Hydr. Energy* **36** (2011) 8765.
- 28 H.S.D. Li, C.C. Wang, C.Y. Chen, *J. Membrane Sci. A* **330** (2009) 334.
- 29 T. Marschall, R.G. Haverkamp, *Int. J. Hydr. Energy* **33** (2008) 4649.
- 30 K. Zeng, D. Zhang, *Progr. Ener. Comb. Sci.* **36** (2010) 307.
- 31 P. Millet, N. Mbemba, S.A. Grigoriev, V.N. Fateev, A. Aukaaloo, C. Etievant, *Int. J. Hydr. Ener.* **36** (2011) 4134.
- 32 J.N. Armor, *Catal. Lett.* **101** (2005) 131.
- 33 J.N. Armor, J. N., *Appl. Catal. A* **176** (1999) 159.
- 34 IEA, *Key World Energy Statics*, International Energy Agency, Paris (F), 2011.
- 35 A.Hellman, K. Honkala, I.N. Remediakis, Á. LogadóttirCarlsson, S. Dahl, C.H Christensen, J.K Nørskov, *Surf. Sci.* **600** (2006) 4264.
- 36 G.C. Chinchin, P.J. Denny, J.R. Jennings, M.S. Spencer, *Appl. Catal.* **36** (1998) 1.
- 37 T. Shido, Y. Iwasawa, *J. Catal.* **129** (1991) 343.
- 38 Y.M. Zhorov, *Thermodynamics of Chemical Processes*, Mir Publishers, Moscow (URSS), 1987.
- 39 L. C. Grabow, A. A. Gokhale, S. T. Evans, A. Dumesic, M. Mavrikakis, *J. Phys. Chem.* **112** (2008) 4608.
- 40 The fuel cell today – Industry review 2011, in [http://www.fuelcelltoday.com/media/1351623/the\\_industry\\_review\\_2011.pdf](http://www.fuelcelltoday.com/media/1351623/the_industry_review_2011.pdf).



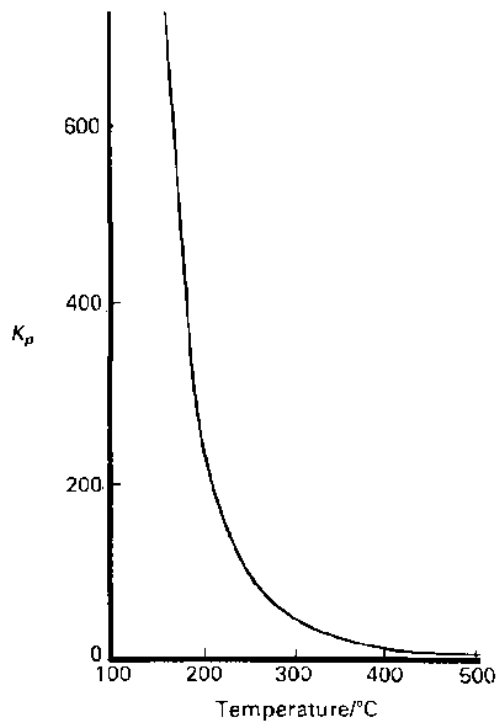
### 3 Reazione di Water Gas Shift

#### 3.1 Introduzione

La reazione di Water Gas Shift (WGS) è un processo catalitico che permette di ottenere H<sub>2</sub> per ossidazione con acqua di CO a CO<sub>2</sub>, secondo la seguente reazione:



La reazione permette di ridurre il contenuto di CO nelle correnti in uscita dai processi di steam reforming, fino ad una percentuale inferiore allo 0,3%, mentre la corrente in uscita dallo stadio di WGS viene trattata per rimuovere la CO<sub>2</sub>, per esempio attraverso processi di adsorbimento, assorbimento o di metanazione [1]. La reazione di WGS è una reazione di equilibrio leggermente esotermica, favorita a bassa temperatura (Fig. 3.1) [1].



**Fig. 3.1** Costante d'equilibrio (K<sub>p</sub>) in funzione della temperatura per la reazione di WGS [1].

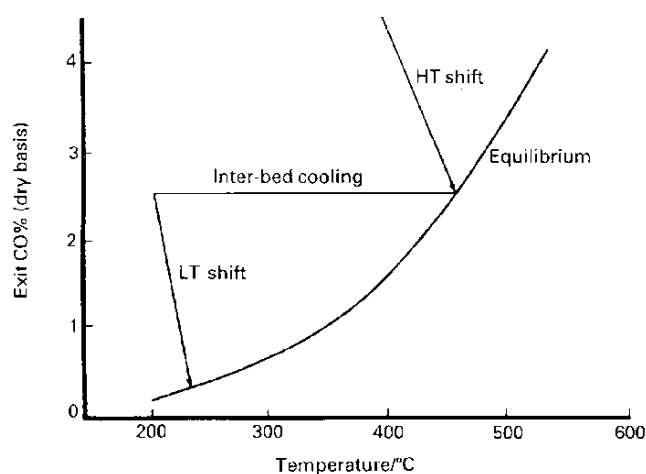
La costante di equilibrio dipende dalla temperatura e può essere ricavata sia in maniera convenzionale (equazione 3.1) che in maniera più semplice, utilizzando l'equazione di Moe (equazione 3.2). Le differenti equazioni sono riportate nella Tabella 3.1 [2,3].

<b>Costante d'equilibrio:</b> $K_{eq} \cong \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{P_{H_2O} P_{CO}}$	Rif.	
$\ln(K_{eq}) = 5693.5/T + 1.077 \ln T + 5.44 \times 10^{-4} T - 1.125 \times 10^{-7} T^2 - 49170/T^2 - 13.148$	[2]	(3.1)
$K_{eq} = \exp(4577.8/T - 4.33)$	[3]	(3.2)

**Tabella 3.1** Espressioni della costante d'equilibrio per la reazione di WGS, dove T è la temperatura espressa in gradi Kelvin (K).

In condizioni adiabatiche, il calore prodotto dalla reazione incrementa la temperatura, diminuendo la conversione del CO all'equilibrio. Per ridurre le limitazioni termodinamiche, industrialmente vengono utilizzati due o più letti catalitici adiabatici, intervallati da un letto di raffreddamento, preferibilmente comprendente una fase di rimozione della CO<sub>2</sub> Fig. 3.2) [1]. In questo modo è possibile ottenere in uscita un contenuto in CO inferiore all'1 % in volume. Ottimizzato lo scambio termico, il limite alla conversione dipende quasi esclusivamente dall'attività del catalizzatore [1]. Pertanto attualmente la reazione viene condotta industrialmente in 2 stadi a differenti temperature:

- 1) il primo stadio impiega catalizzatori a base di Fe operando tra 350-450 °C, (High Temperature Shift o HTS);
- 2) il secondo stadio impiega catalizzatori a base di Cu operando tra 190-250 °C, (Low Temperature Shift o LTS).



**Fig. 3.2** Andamento della conversione del CO per la reazione condotta ad alta (HTS) e bassa (LTS) temperatura [1].

L'equilibrio non è influenzato dalla pressione fino a 4,5 MPa [4], anche se questo è un parametro fondamentale in quanto determina il tempo di contatto, mentre l'aumento del contenuto di vapore permette di aumentare la conversione del CO. La velocità di reazione è influenzata dalla diffusione dei gas sulla superficie del catalizzatore; alle pressioni di esercizio degli impianti industriali (3,0 - 4,5 MPa) la velocità di diffusione è notevolmente superiore a quella della reazione condotta a pressione atmosferica [4], favorendo il raggiungimento delle condizioni di equilibrio.

I catalizzatori utilizzati per la reazione di WGS sono prevalentemente ossidi di metalli che necessitano quindi di un'attivazione per riduzione, che viene effettuata utilizzando i gas di processo [2]. Nei processi ad elevata temperatura (High Temperature Shift - HTS), si utilizza un catalizzatore a base di Fe supportato su ossidi di Cr e/o Al Cr, arrivando ad una quantità di CO in uscita del 2-4%. Oltre alle limitazioni ambientali legate alla possibile presenza di Cr (VI), si deve fare attenzione che il rapporto S/C (steam to carbon) non favorisca la formazione di Fe metallico. A bassa temperatura (Low Temperature Shift - LTS), si utilizzano catalizzatori a base di Cu, che permettono di spingere la reazione fino ad ottenere una corrente contenente lo 0,1 - 0,3 % di CO. La temperatura del gas di processo in uscita dal letto HTS viene portata da 400 a circa 200 °C, temperatura effettiva di lavoro del letto catalitico a base di Cu, attraverso l'inserimento di uno scambiatore di calore tra i due letti [1], inviandolo poi allo stadio LTS. Come mostrato in figura 3.2, il processo a due stadi permette di ottenere un contenuto di CO inferiore a quello raggiungibile con un processo ad un singolo stadio.

### **3.2 Cinetica e meccanismo di reazione**

Pur trattandosi di una reazione ampiamente studiata, il suo meccanismo rimane ancora non ben definito; i catalizzatori utilizzati modificano il loro comportamento al variare delle condizioni operative, complicando lo studio del meccanismo stesso. La reazione di WGS comporta la dissociazione della molecola di acqua che può avvenire sul metallo, sul supporto o su entrambi; a sua volta il CO può reagire con le specie contenenti ossigeno ( $H_2O$ , OH o O) nella fase gassosa, adsorbite o presenti nel reticolo superficiale [1]. In letteratura vengono proposti due possibili meccanismi:

- *rigenerativo (o redox)*
- *associativo*



A sostegno del meccanismo associativo, alcuni autori [9,10] hanno ipotizzato che la decomposizione del formiato sia lo stadio RDS per i catalizzatori a base di Cu. Inoltre, Shido e Iwasawa [11,12] hanno evidenziato come in assenza di H<sub>2</sub>O la reazione di WGS su ZnO proceda cataliticamente attraverso la formazione di formiati bidentati o di carbonati. D'altra parte, è stato ipotizzato [13,14] che le specie carbossiliche superficiali siano gli intermedi dominanti nella reazione di WGS, combinando i risultati sperimentali [9,15] per evidenziare che non vi è alcuna possibilità di formazione di intermedi formiati su Cu (111). Recentemente, altri autori [16,17] hanno mostrato che l'intermedio carbossilico ottenuto da OH adsorbito e CO superficiale reagisce con un altro OH adsorbito, portando alla formazione di CO<sub>2</sub>. Così come nel meccanismo redox, lo stadio RDS dipende dalle condizioni di reazione, in particolare dalla temperatura, dalla concentrazione di H<sub>2</sub>O [18,19,20,21] e dalla pressione [8,13].

La velocità di reazione dipende da vari parametri, tra i quali le caratteristiche del catalizzatore e le condizioni di reazione (temperatura operativa, pressione e composizione dell'alimentazione gassosa). Esistono vari modelli meccanicistici ed equazioni cinetiche applicabili alla reazione di WGS [1]. I modelli di Langmuir-Hinshelwood (LH) (equazioni 3.5 e 3.6) suggeriscono un meccanismo associativo con formazione dell'intermedio e descrivono la cinetica della reazione di WGS in un ampio intervallo di temperatura, permettendo di avere un buon riscontro nei dati sperimentali [22,23,24]. Ayastuy e Amadeo [23,25] hanno mostrato come il modello LH sia il migliore per descrivere la cinetica della reazione in condizioni LTS con catalizzatori Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Utilizzando la Fluidodinamica Computazionale (Computation Fluid Dynamic, CFD) per i differenti modelli delle espressioni della velocità, Smith *et al.* [26] hanno confermato come i modelli LH siano in grado di predire la conversione del CO con una minima deviazione rispetto ai dati sperimentali.

Nel meccanismo redox, la dissociazione dell'acqua sui siti ridotti è assunta essere lo stadio RDS; nella tabella 3.2 vengono riportate le equazioni della velocità (equazioni 3.7 e 3.8) per questo modello [27,28].

I modelli empirici, a differenza dei modelli precedenti, non assumono alcun meccanismo di reazione (equazioni 3.9 e 3.10), ma sono utili per l'ottimizzazione ed il disegno del reattore. Choise e Stenger [29] hanno proposto un'espressione empirica della velocità (equazione 3.11) combinando i dati sperimentali con un elevato grado di accuratezza. Questi modelli risultano essere però validi soltanto negli intervalli di temperatura e composizione usati durante gli studi cinetici [3,4,8,24,25].

Modello	Equazione della velocità	Rif.	
Langmuir-Hinshelwood	$r_{CO} = k \frac{P_{CO}P_{H_2O} - P_{CO_2}P_{H_2}/K_e}{(1 + K_{CO}P_{CO} + K_{H_2O}P_{H_2O} + K_{H_2}P_{H_2} + K_{CO_2}P_{CO_2})^2}$	[8]	(3.5)
	$(-r_{CO}) = \frac{k(P_{CO}P_{H_2O} - \frac{P_{CO_2}P_{H_2}}{K_e})}{(1 + K_{CO}P_{CO} + K_{H_2O}P_{H_2O} + K_{CO_2}P_{CO_2}P_{H_2}^{0.5} + K_{H_2}P_{H_2}^{0.5})^2}$		(3.6)
Redox	$r_{CO} = k \frac{P_{H_2O} - P_{CO_2}P_{H_2}/K_e P_{CO}}{1 + K_{CO_2} \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}}$	[27]	(3.7)
	$r_{CO} = k \frac{K_{CO}K_{H_2O}(P_{CO}P_{H_2O} - P_{CO_2}P_{H_2}/K_e)}{K_{CO}P_{CO} + K_{H_2O}P_{H_2O} + (K_{CO_2} + K_{H_2})P_{CO_2}}$	[28]	(3.8)
Power-law	$r_{CO} = k(P_{CO}P_{H_2O} - P_{CO_2}P_{H_2}/K_e) = kP_{CO}P_{H_2O}(1 - \beta)$	[3]	(3.9)
	$r_{CO} = kP_{CO}^a P_{H_2O}^b P_{H_2}^c P_{CO_2}^d (1 - \beta)$	[10]	(3.10)
	$(-r_{CO}) = 2.96 \cdot 10^5 \exp\left(-\frac{47400}{RT}\right) \left(P_{CO}P_{H_2O} - \frac{P_{CO_2}P_{H_2}}{K_e}\right)$	[14]	(3.11)
	dove $\beta = \frac{P_{CO_2}P_{H_2}}{P_{CO}P_{H_2O} K_e}$ $k = 1.85 \cdot 10^{-5} \exp\left(12.88 - \frac{1855.5}{T}\right)$	[3,10] [3]	

**Tabella 3.2** Equazioni per i modelli cinetici riportati in letteratura per la reazione di WGS.

(r <sub>CO</sub> )	velocità di reazione
K	costante di velocità per la reazione di WGS
K <sub>e</sub>	costante d'equilibrio
K <sub>i</sub>	costante di adsorbimento all'equilibrio per la specie i-esima
p <sub>i</sub>	pressione parziale della specie i-esima
a, b, c, d	ordine di reazione dei componenti CO, H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> e CO <sub>2</sub>
T(K)	temperatura
R	costante dei gas R= 8.3145 J/mol·K

### 3.3 Reattori

La tipologia di reattore più utilizzata, sia nelle unità HTS che LTS è quella tubolare a letto singolo adiabatico; spesso viene sostituita da un reattore a letto catalitico multiplo (Fig. 3.4) che permette, mediante scambiatori di calore tra i vari letti, il raffreddamento della corrente gassosa [4]. L'impiego di un reattore a flusso radiale permette di ridurre al minimo le perdite di carico e quindi di poter usare un catalizzatore con grani di dimensioni più piccole. Questo sistema risulta vantaggioso in quanto permette di limitare il volume di catalizzatore e, di conseguenza, le dimensioni del reattore.

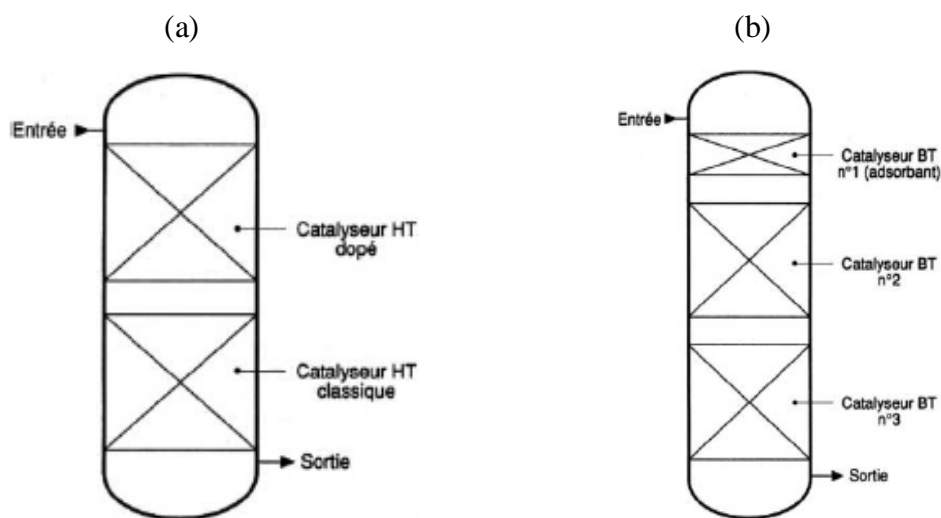
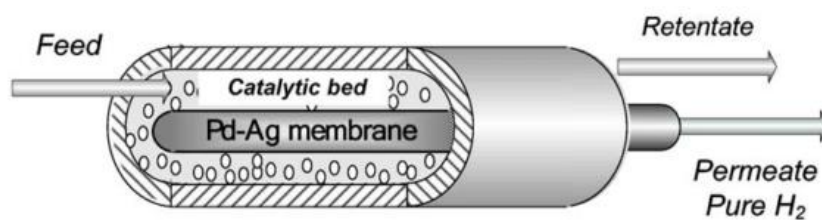


Fig. 3.4 Reattori adiabatici HTS (a) ed LTS (b) [4].

Recentemente sono stati impiegati reattori a membrana (MR) (Fig. 3.5), per combinare la reazione con il processo di separazione del prodotto in un unico stadio. Il MR consiste in un dispositivo multi-tubolare, dove il letto catalitico può essere situato all'interno o all'esterno dei tubi. I tubi sono costituiti da differenti strati, uno dei quali è permeabile all' $H_2$  e ne permette la separazione del flusso uscente. Le membrane a base di Pd sono quelle più permeabili e selettive per l' $H_2$  [4,30,31,32,33] e mostrano prestazioni soddisfacenti anche ad elevati valori di GHSV (Gas Hourly Space Velocity), permettendo di raggiungere una conversione del CO almeno tre volte superiore ai reattori convenzionali [34]. Tra i MR a base di Pd, la lega Pd-Ag è considerata una potenziale candidata per la reazione di WGS grazie ad una permeabilità all' $H_2$  relativamente alta, una buona selettività di separazione ed un'elevata integrità meccanica e stabilità idrotermale [34,35,36].



**Fig. 3.5** Rappresentazione schematica di un reattore a membrana (MR) [34].

## 3.4 Formulazioni catalitiche

### 3.4.1 Catalizzatori commerciali

#### 3.4.1.a Formulazioni HTS

Negli impianti industriali, i catalizzatori attualmente utilizzati ad elevata temperatura sono a base di ossidi di Fe, grazie alla loro elevata attività, stabilità termica e resistenza all'avvelenamento. Le condizioni operative sono:  $T = 350-450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 1-80$  bar. Questi catalizzatori operano in un ampio intervallo del rapporto vapore/gas secco (Steam/Dry Gas - S/DG), anche se con valori bassi del rapporto S/DG si può avere la riduzione del catalizzatore a Fe metallico con formazione di idrocarburi, e con un livello di impurezze moderatamente alto. Infatti, non sono particolarmente sensibili all'avvelenamento da solfuri, comunemente presenti nell'alimentazione gassosa derivante da carbone od olio combustibile [1]. La fase attiva è la magnetite,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , o  $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  [37,38]; una piccola aggiunta di Cr alla formulazione aumenta la stabilità termica e la dispersione del Fe nel catalizzatore. Il Cr entra infatti nel reticolo dello spinello migliorando la distribuzione del Fe superficiale [39] ed incrementando l'attività catalitica, anche se parallelamente determina una riduzione di attività nel tempo. La composizione ottimale prevede un contenuto di Cr pari a circa l'8 % in peso [40].

Questi catalizzatori vengono generalmente preparati per precipitazione di una soluzione di sali di Fe e dei modificatori (es. Cr) con una base, preferibilmente una soluzione di un metallo alcalino (idrossido o carbonato), per migliorare l'omogeneità del precipitato. I solfati sono preferiti per la loro disponibilità ed il basso costo. La precipitazione è condotta fra 30 e 80 °C, con un pH compreso tra 6 e 9; il precipitato è quindi filtrato, lavato ed essiccato [39]. E' importante rimuovere ogni traccia di solfati durante il lavaggio in quanto possono essere convertiti in  $\text{H}_2\text{S}$  nel corso della riduzione, avvelenando il catalizzatore [1]. L'essiccamento viene condotto a bassa temperatura (<



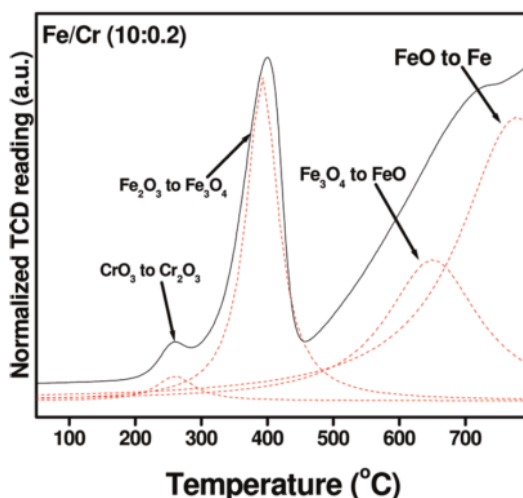
200 °C) per evitare l'ossidazione dell' $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [39]. Durante la fase di calcinazione è necessario ridurre la formazione di  $\text{CrO}_3$ , ottenuto per ossidazione in aria di  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (3.12), in quanto fonte di rischio per gli operatori [1].



Prima dell'avviamento,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  viene convertito a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e il  $\text{CrO}_3$  a  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  per riduzione (equazioni 3.13-3.16). Industrialmente questa operazione viene effettuata con gas di processo ( $\text{CO}/\text{H}_2$ ) a circa 400 °C con rapporti di  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  e  $\text{CO}_2/\text{CO}$  [40,41,42] scelti per prevenire la formazione di Fe metallico, che promuove la metanizzazione degli ossidi di carbonio con conseguente aumento della temperatura nel reattore e riduzione della resa in  $\text{H}_2$  [1].



Nell'analisi  $\text{H}_2$ -TPR (Fig. 3.6), i catalizzatori  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$  mostrano 4 picchi corrispondenti alla riduzione degli ossidi di Fe e Cr in un intervallo che va da 250 a 800 °C [43]. La riducibilità del catalizzatore dipende fondamentalmente dai dopanti: Cu permette la riduzione di  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a FeO a minore temperatura, mentre l'aggiunta di Cr aumenta la temperatura di transizione a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [43,44].



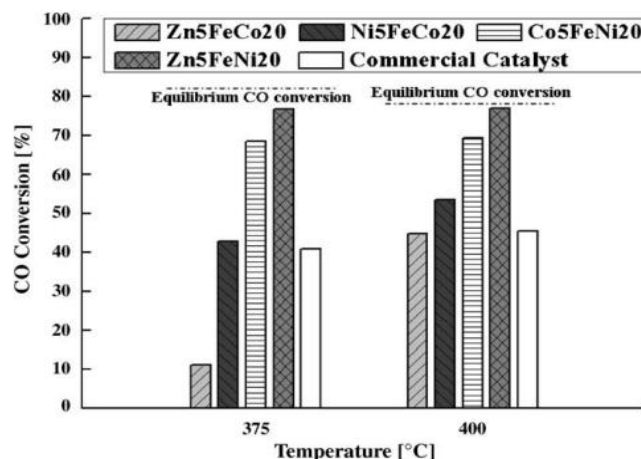
**Fig. 3.6** Profili  $\text{H}_2$ -TPR per alcuni catalizzatori  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$  [43].

Il catalizzatore HTS ridotto è facilmente ri-ossidabile, con un notevole sviluppo di calore: l'esposizione all'aria deve quindi essere fatta in condizioni estremamente controllate.

Il catalizzatore esausto viene rimosso sotto flusso di  $N_2$  e, successivamente, sottoposto ad una lenta ossidazione. Alternativamente, il reattore viene riempito con  $H_2O$ , rimuovendo il catalizzatore bagnato [1].

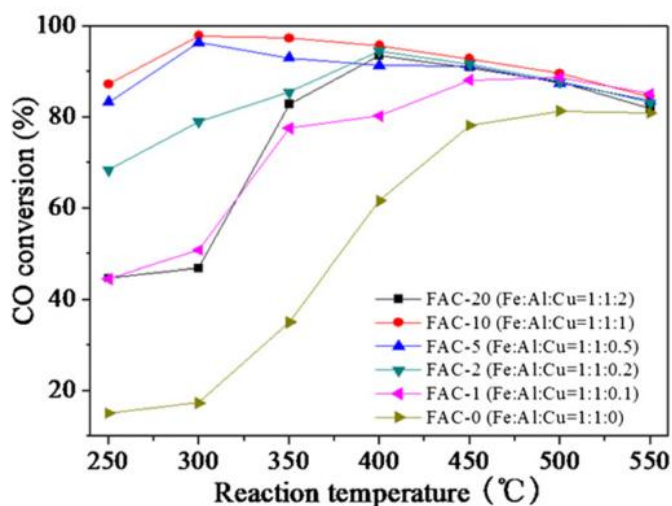
Ai catalizzatori HTS commerciali (a base di Fe/Cr) può essere aggiunta una piccola quantità di Cu per migliorarne l'attività e la selettività. Questi catalizzatori vengono impiegati industrialmente in condizioni drastiche, ad esempio con un basso rapporto vapore/carbonio (S/C), evitando però la riduzione a Fe metallico, ed offrono una più ampia flessibilità operativa rispetto le formulazioni HTS classiche [45,46]. Il Fe rimane la fase attiva, mentre il Cu migliora l'attività catalitica ed il Cr agisce da stabilizzatore fisico. Il Cu favorisce la sinterizzazione, portando ad un abbassamento dell'area superficiale. L'aumento di attività catalitica e di area superficiale nei catalizzatori HTS dipende dagli effetti sinergici legati alla presenza dei dopanti [47].

E' stato dimostrato che i catalizzatori commerciali a base di Fe e con un alto contenuto di Cr, 8-14 % in peso (generalmente contengono il 2 % in peso di composti del  $Cr^{6+}$ ) sono altamente tossici per l'uomo e per l'ambiente sia nella produzione che per rilascio sul suolo e nelle acque [47,48]. Si è concentrata quindi l'attenzione sullo studio di catalizzatori HTS privi di  $Cr_2O_3$ , investigando vari tipi di ossidi ( $PbO$ ,  $La_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ , etc.) [47,49,50,51]. Molti studi [37,52,53,54,55] hanno mostrato un comportamento promettente del  $CeO$ , grazie all'incremento della riducibilità dei metalli ed all'inibizione della sinterizzazione. Catalizzatori a base di Fe dopati con Ni e Co, in condizioni simili a quelle che si hanno in uscita dal processo di reforming del GPL, hanno mostrato una attività più elevata di quella dei corrispondenti campioni commerciali contenenti Cr (Johnson-Matthey) (Fig. 3.7) [56].



**Fig. 3.7** Conversione del CO per catalizzatori HTS a tre componenti a 375 e 400 °C [56].

Il metodo di preparazione ha un ruolo importante nelle prestazioni catalitiche; il metodo sol-gel risulta essere per i catalizzatori Fe-Al-Cu la via di sintesi migliore rispetto ai processi di precipitazione/impregnazione [57,58,59] (Fig. 3.8). Utilizzando agenti di gelificazione quali l'ossido di propilene o l'acido citrico, il metodo sol-gel permette di ottenere un catalizzatore con elevate omogeneità, purezza ed area superficiale [60], con una migliore tolleranza ai solfuri rispetto ai catalizzatori commerciali [61]. Catalizzatori con un contenuto in Cu pari al 10-15 % in peso sono stati studiati utilizzando un gas di sintesi ottenuto dai rifiuti, evidenziando elevate attività e selettività, nonché una bassa disattivazione nel tempo[62].



**Fig. 3.8** Conversione del CO a varie temperature per catalizzatori Fe-Al-Cu, con Fe/Al =1:1 e differenti rapporti molar Fe/Cu [63].

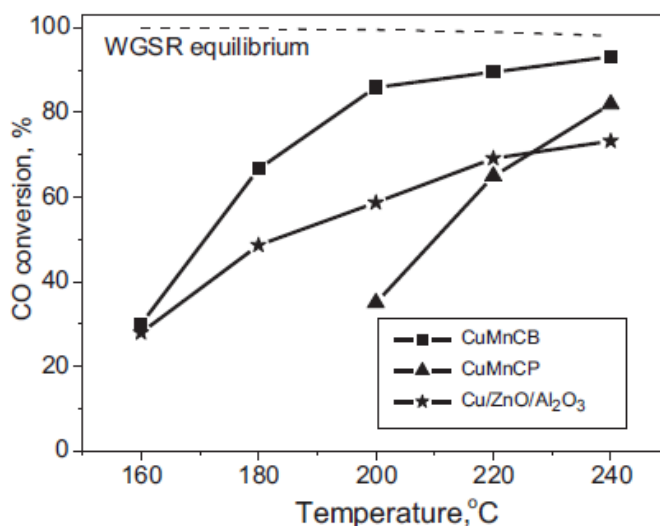
### 3.4.1.b Formulazioni LTS

I catalizzatori commerciali LTS, del tipo  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , sono ampiamente utilizzati a livello industriale. Questi catalizzatori possiedono una buona attività a 200-250 °C, permettendo di raggiungere la conversione di equilibrio. Nonostante l'elevata attività (con concentrazioni di CO in uscita comprese tra 0.1 e 0.3 % in volume), selettività e bassa tendenza a dare reazioni secondarie, questi catalizzatori sono molto sensibili all'avvelenamento ed alla sinterizzazione termica. Le prestazioni catalitiche dipendono fortemente dalle condizioni di reazione, quali il rapporto S/C, il tempo di contatto, la temperatura, la composizione dell'alimentazione gassosa e la pressione [61,64,65,66]. Inoltre, la conversione del CO varia con il tempo di contatto a differenti rapporti S/DG [66]: a bassi valori di tempo di contatto, si osserva una più alta conversione del CO incrementando il rapporto S/DG, mentre il contrario avviene per elevati valori del tempo di contatto. Una piccola quantità di  $\text{O}_2$  (1.3 % in volume) aggiunta all'alimentazione gassosa in uscita dal processo di reforming favorisce la reazione con i catalizzatori  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  [67].

I catalizzatori commerciali  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  sono prodotti per co-precipitazione da una soluzione di nitrati degli elementi prescelti con una soluzione di sodio carbonato a 30-60 °C e a pH costante compreso tra 7 e 9. I precipitati vengono filtrati, lavati con acqua deionizzata, essiccati in aria a 100 °C e calcinati a temperature comprese tra 300 e 500 °C [67,68]. Nel corso della preparazione, Al non solo stabilizza i cristalliti metallici di Cu, ma può contribuire alla formazione di precursori tipo idrotalcite (argille anioniche), con un aumento della dispersione e quindi dell'attività [68]. L'attività dei catalizzatori LTS, dipende dalla dispersione del Cu, dalla granulometria e dalle interazioni con il supporto, correlabili al metodo di preparazione [69,70]. Modifiche nella sequenza di co-precipitazione dei nitrati degli elementi nella preparazione dei catalizzatori  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , condiziona le proprietà finali del  $\text{Cu}^0$  superficiale [65,71]. Catalizzatori  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ottenuti per co-precipitazione di Cu e Zn, dalla miscelazione con Al precipitato a parte, presentano una migliore attività catalitica grazie all'area superficiale più elevata. L'attività dei catalizzatori preparati per impregnazione di  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  con una soluzione di nitrati di Cu e Zn (IMP) è risultata inferiore a quella dei campioni preparati per co-precipitazione (COP) [72].

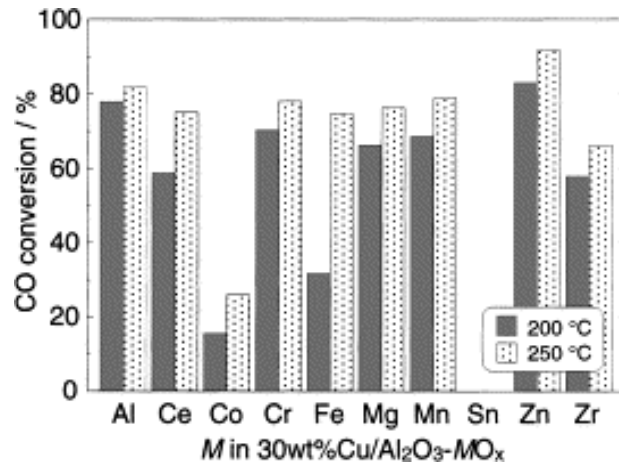
Catalizzatori a base di Cu, in particolare spinelli Cu-Mn, preparati per combustione di urea in un singolo stadio, presentano una più elevata attività e stabilità rispetto agli

stessi preparati con il metodo convenzionale di co-precipitazione (Fig. 3.9) [73]. La sintesi per combustione offre diversi vantaggi rispetto alla co-precipitazione, quali bassi costi di produzione, rapidità del processo ed assenza di solventi, conducendo ad un materiale omogeneo con elevata area superficiale e che non richiede una successiva calcinazione [73].



**Fig. 3.9** Conversione del CO in funzione della temperatura per tre differenti catalizzatori: CuMnCB preparato per combustione di urea, CuMnCP preparato per co-precipitazione e un catalizzatore commerciale Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preso come riferimento. Condizioni di reazione: (15 vol. % CO, 10 vol. % CO<sub>2</sub>, 63 vol. % H<sub>2</sub>, 12 vol.% Ar) + H<sub>2</sub>O; pressione parziale del vapore = 31.1 kPa. Vengono riportati anche i valori di conversione all'equilibrio (retta tratteggiata) [73].

Le prestazioni catalitiche, oltre che dal metodo di preparazione, dipendono fortemente dalla composizione del catalizzatore. Sono state studiate varie composizioni Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MO<sub>x</sub> dove M = Al, Ce, Co, Cr, Fe, Mg, Mn, Sn, Zn, e Zr; M/Al = 1; in particolare Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con l'aggiunta di Zn presenta un'eccellente attività e raggiunge i valori di equilibrio a 250 °C (Fig. 3.10) [65]. Questi catalizzatori hanno mostrato un incremento di attività all'aumentare del quantitativo di Cu, con un massimo in corrispondenza del 30 % in peso di Cu. Un eccesso di Cu causa una diminuzione della dispersione, con la formazione di agglomerati particellari di grandi dimensioni. Non è stato chiarito se i siti attivi nei catalizzatori a base di Cu siano Cu<sup>0</sup> o Cu<sup>+</sup> o entrambi.

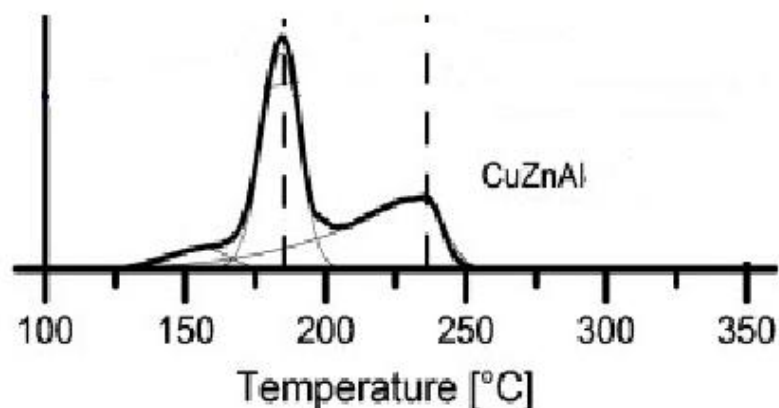


**Fig. 3.10** Effetto sulla conversione del CO per catalizzatori Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MO<sub>x</sub> con Cu al 30 wt.% (CO 12.5 vol.%; H<sub>2</sub>O 12.5 vol.%; N<sub>2</sub> 75.0 vol.%; GHSV = 7,200 h<sup>-1</sup>; T = 200 e 250 °C) [65].

I catalizzatori commerciali vengono ridotti con una bassa concentrazione di H<sub>2</sub> in gas inerte, essendo la reazione (3.17) altamente esotermica ed in grado di generare un innalzamento della temperatura del letto catalitico, tale da portare alla sinterizzazione del Cu con conseguente perdita di attività [1].



Prima dell'avviamento, il catalizzatore risulta completamente ridotto utilizzando un flusso di H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> al 5 % in volume ed una temperatura massima di 220 °C, senza mostrare alcun fenomeno di sinterizzazione [68]. Fierro *et al.* [74], hanno mostrato una correlazione tra il comportamento nella riduzione e la temperatura di calcinazione. I profili ottenuti dalle analisi TPR effettuate sui catalizzatori mostrano un singolo picco simmetrico per calcinazioni a temperature più elevate, in conseguenza della sinterizzazione del CuO. La riducibilità del CuO è più elevata nei sistemi ternari rispetto a quelli binari [75]; il profilo TPR del catalizzatore Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fig. 3.11) mostra una sovrapposizione di due o tre picchi, relativi alla riduzione di diverse specie Cu<sup>2+</sup> [66]: i picchi a 160-170 °C, possono essere assegnati alla riduzione delle specie Cu<sup>2+</sup> a Cu<sup>1+</sup> e di Cu<sup>2+</sup> e/o Cu<sup>1+</sup> a Cu<sup>0</sup>, mentre la spalla a più alta temperatura può essere assegnata a specie Cu<sup>2+</sup> interagenti con la fase contenente Al, più difficili da ridurre.

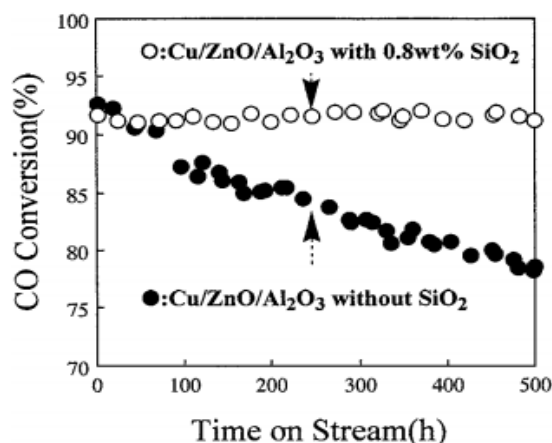


**Fig. 3.11** Profilo della riduzione in programmata di temperatura (TPR) di un catalizzatore Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinato, misurato come consumo di H<sub>2</sub> mediante un TCD [76].

Il catalizzatore ridotto viene facilmente ri-ossidato in presenza di aria, sviluppando una grande quantità di calore con relativo innalzamento della temperatura fino a 800 e 900 °C. Pertanto, la procedura di scarico del catalizzatore esausto dal reattore va effettuata raffreddando in N<sub>2</sub> fino ad una temperatura inferiore ai 50 °C, con successiva depressurizzazione del reattore [1].

Le formulazioni a base di Cu possiedono una buona attività, ma sono suscettibili di avvelenamento; inoltre operano in un intervallo di temperatura limitato legato ai problemi di sinterizzazione del Cu. Molti studi sono stati focalizzati sulla modificazione dei catalizzatori commerciali, sia attraverso l'introduzione di promotori che variando il metodo di preparazione. È stato inoltre trovato che l'aggiunta dell'0.8 % in peso di SiO<sub>2</sub> colloidale ai catalizzatori a base di Cu/ZnO accresce significativamente la stabilità nei confronti della reazione di WGS rispetto ai catalizzatori senza SiO<sub>2</sub> (Fig. 3.12) [67].

Partendo da precipitati omogenei Cu/MgO/ZnO, è stata osservata la formazione di specie Cu<sup>+</sup> come siti attivi, favorita dall'aggiunta di almeno il 0.1 % in peso di Mg, che comporta anche un significativo incremento della superficie metallica del Cu e della conversione del CO [77]. MgO aggiunto in tracce a un catalizzatore Cu/Zn/Al si è rivelato il più efficace tra gli ossidi dei metalli alcalino-terrosi, portando ad una maggiore attività rispetto ai catalizzatori commerciali tradizionali [78].

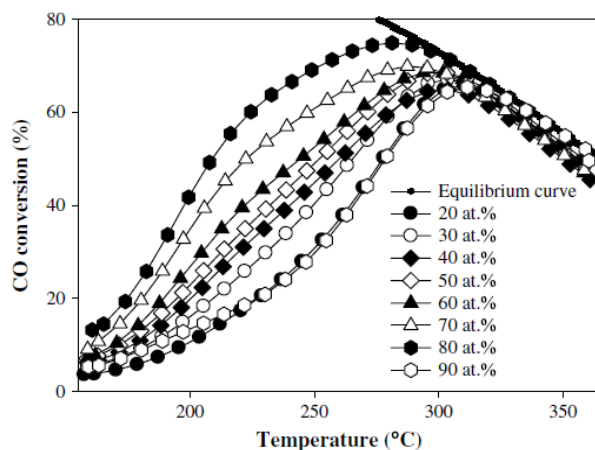


**Fig. 3.12** Effetto dell'aggiunta di silice ad un catalizzatore Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulla stabilità a lungo termine nella reazione di WGS del CO. Condizioni di reazione: 11 bar, 205 °C, GHSV (gas secco) 11,250 h<sup>-1</sup>, rapporto vapore/gas = 1.5, e CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> = 3/22/75. (○) catalizzatore Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con 0.8 .% in peso di silice; (●) catalizzatore Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> senza silice [67].

I catalizzatori Cu/CeO<sub>2</sub> hanno mostrato un'elevata attività catalitica nella reazione di WGS sia ad alta che a bassa temperatura [37,77]. Molti autori hanno provato ad aumentarne le prestazioni catalitiche modificando la composizione con l'aggiunta di metalli o modificando il metodo di preparazione. Li *et al.* [79] hanno investigato l'effetto sulle prestazioni catalitiche di supporti di CeO<sub>2</sub> preparati utilizzando differenti i precipitanti (NH<sub>3</sub>\*H<sub>2</sub>O; (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), osservando come Cu/CeO<sub>2</sub> preparato utilizzando NH<sub>3</sub>\*H<sub>2</sub>O presenti la più elevata dispersione del Cu, la migliore stabilità termica e la più alta conversione del CO.

I catalizzatori Cu/CeO<sub>2</sub> preparati con il metodo di co-precipitazione-gelificazione dell'urea (CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) [80] mostrano un'area superficiale più elevata rispetto ai campioni co-precipitati convenzionalmente, ottenuta in relazione alla lenta decomposizione dell'urea [79,81]. Djinović *et al.* [87] hanno riportato che l'attività dei catalizzatori Cu/CeO<sub>2</sub> nella reazione di WGS è correlata all'entità della riduzione della CeO<sub>2</sub> superficiale ed alle interazioni sinergiche tra CuO e CeO<sub>2</sub>; l'attività catalitica può essere migliorata con l'aggiunta di La come stabilizzante strutturale [82] o Zr per evitare la formazione di idrossicarbonati di Ce(III) [83,84]. Inoltre, Gunawardana *et al.* [85] hanno osservato che l'80 % del Cu mostra la migliore attività per la reazione di WGS nell'intervallo 150-360 °C (Fig. 3.13).





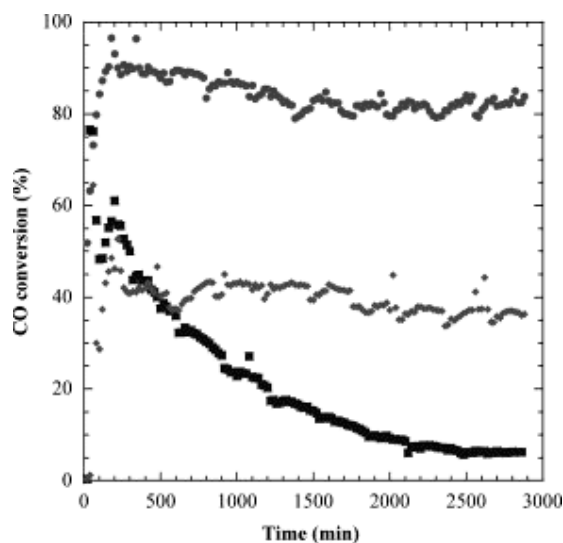
**Fig. 3.13** Effetto del contenuto di Cu in catalizzatori Cu/CeO<sub>2</sub> nella reazione di WGS nell'intervallo di temperatura 150-360 °C. Composizione dell'alimentazione gassosa, CO 5%, CO<sub>2</sub> 10%, H<sub>2</sub>O 15%, H<sub>2</sub> 40% ed He 30% v/v, flusso totale 50 ml/min [85].

Anche i catalizzatori a base di Au sono stati studiati in relazione alla loro elevata attività nella reazione di WGS a bassa temperatura [86,87,88,89,90,91,92,93,94]. Le loro prestazioni dipendono sia dalle proprietà delle particelle di Au che dal supporto [86,95,96], essendo correlate agli effetti sinergici tra Au e supporto ed alle dimensioni delle particelle metalliche. [19,85,88,97]. Non è stato comunque ancora stabilito con certezza se la specie attiva cataliticamente sia la fase Au ossidata o quella ridotta [98]. La tecnica ottimale per ottenere un'elevata dispersione è il metodo di deposizione-precipitazione [88,89,99,100], con deposizione di idrossido di Au sul supporto mediante reazione in soluzione tra HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Questa tecnica permette anche di ottenere una ristretta distribuzione delle dimensioni delle particelle, con l'Au prevalentemente localizzato sulla superficie del supporto [89].

CeO<sub>2</sub> è un adatto supporto per ottenere validi catalizzatori contenenti metalli nobili. L'Au depositato su CeO<sub>2</sub> mostra un'alta attività nella reazione di WGS, accompagnata da un'elevata stabilità nel tempo [93]. Le prestazioni dei catalizzatori Au/CeO<sub>2</sub> possono essere fortemente migliorate con l'aggiunta di metalli di terre rare (Nd, Eu, Sm, Y, La, ecc.) [60,101,102,103], di Zr [84,104], di Ga [105], di Al [106,107] o di Fe [105,108]. Nonostante CeO<sub>2</sub> non sia attivo nella reazione di WGS, i catalizzatori Au/CeO<sub>2</sub> sono inizialmente molto attivi, mostrando valori che sono in alcuni casi superiori a quelli di un catalizzatore commerciale Cu/Zn/Al (Süd-Chemie) [109]. Anche l'ossido di Fe è considerato un buon supporto per i catalizzatori contenenti Au, mostrando elevate attività a bassa temperatura [100,110]; si osserva però una disattivazione attribuibile alla sinterizzazione dell'ossido di Fe [83,111].

I catalizzatori a base di Au sono soggetti a disattivazione legata alla sinterizzazione

ed agglomerazione delle particelle metalliche [93], che può essere mitigata mediante l'aggiunta di Pt (Fig. 3.14) [112].



**Fig. 3.14** Disattivazione per i catalizzatori: Pt/CeO<sub>2</sub> ottenuto per sol-gel (●), Au/CeO<sub>2</sub> per co-precipitazione (◆) e Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> per deposizione-precipitazione (■) [112].

### 3.4.2 Disattivazione ed avvelenamento

Durante la reazione, il catalizzatore è soggetto ad un processo di disattivazione, nel quale la diminuzione iniziale di attività è attribuibile sia alla crescita che alla agglomerazione delle particelle più piccole. Nei catalizzatori Fe/Cr, la disattivazione è principalmente dovuta alla sinterizzazione termica, con diminuzione dell'area superficiale, riduzione della porosità ed aumento della dimensioni delle particelle [113]. I sistemi a base di Cu sono i più sensibili alla disattivazione per sinterizzazione, con una rapida diminuzione dell'area superficiale di Cu [1].

I catalizzatori HTS solitamente, non manifestano problemi di avvelenamento o formazione di coke. Le grandi quantità di H<sub>2</sub>S e COS presenti nell'alimentazione gassosa, specialmente negli impianti che utilizzano il carbone come alimentazione, possono però convertire gli ossidi di Fe in solfuro di Fe, bloccando i siti catalitici attraverso le reazioni (eq. 3.18 e 3.19) [1]:



Se l'alimentazione gassosa contiene tracce di idrocarburi insaturi e ossidi di azoto si può avere l'ostruzione dei pori del catalizzatore, impedendo l'accesso del gas ai siti attivi [1]. Questi problemi possono essere eliminati installando un letto di guardia, separato dal reattore, contenente un catalizzatore HTS in grado di rimuovere le tracce di inquinanti; il catalizzatore può essere rigenerato con un trattamento a 450 °C con vapore contenente 1-2 % v/v di O<sub>2</sub> [1].

I catalizzatori a base di Cu hanno invece una bassa resistenza all'avvelenamento; i composti contenenti S e/o Cl sono le principali cause di disattivazione; anche le piccole tracce di S devono essere rimosse dall'alimentazione perché la reazione di solforazione è favorita nelle condizioni LTS (eq. 3.20). Uno strato di ZnO può essere collocato in testa al letto catalitico, formando ZnS (reazione 3.21), più stabile del CuS, evitando così l'avvelenamento del Cu [1].



I cloruri invece sono importanti veleni, abbassando irreversibilmente l'attività dei catalizzatori LTS; sia Zn che Cu reagiscono con l'HCl per formare composti con elevata mobilità superficiale. La formazione di cloruri porta ad un abbassamento del punto di fusione del catalizzatore (per esempio la T<sub>f</sub> del CuCl è uguale a 430 °C); conseguentemente il catalizzatore perde stabilità termica dando fenomeni di sinterizzazione durante il funzionamento [1]. Anche la SiO<sub>2</sub> è un problema per questi catalizzatori, in quanto si deposita sulla superficie ed all'interno dei pori dei pellets, dove forma il silicato di zinco, portando alla riduzione della quantità di ZnO libero disponibile in testa al letto, utilizzato per adsorbire i veleni quali solfuri e cloruri [1].

### 3.5 Reazione di Water Gas Shift a media temperatura (MTS)

Negli ultimi anni è cresciuto l'interesse per nuovi catalizzatori che permettano di condurre la reazione di WGS a temperature intermedie (Middle Temperature Shift o MTS). La tecnologia MTS consente di operare in un unico reattore, invece che con due reattori HTS ed LTS, in un intervallo di temperatura compreso fra 300 e 350 °C riducendo i costi fissi e quelli operativi [114]. Questa nuova generazione di catalizzatori consente di incrementare la resa in H<sub>2</sub> permettendo di operare con un minore rapporto S/C in fase di reforming, senza che si manifestino fenomeni di sintering o reazioni tipo

Fisher-Tropsch, come invece può avvenire con catalizzatori a base di Fe. Diminuire il rapporto S/C nell'impianto di reforming (o il rapporto S/DG nel processo di Water Gas Shift) a valori inferiori offre un vantaggio economico considerevole, consentendo di utilizzare un reformer più piccolo mantenendo elevata la produttività.

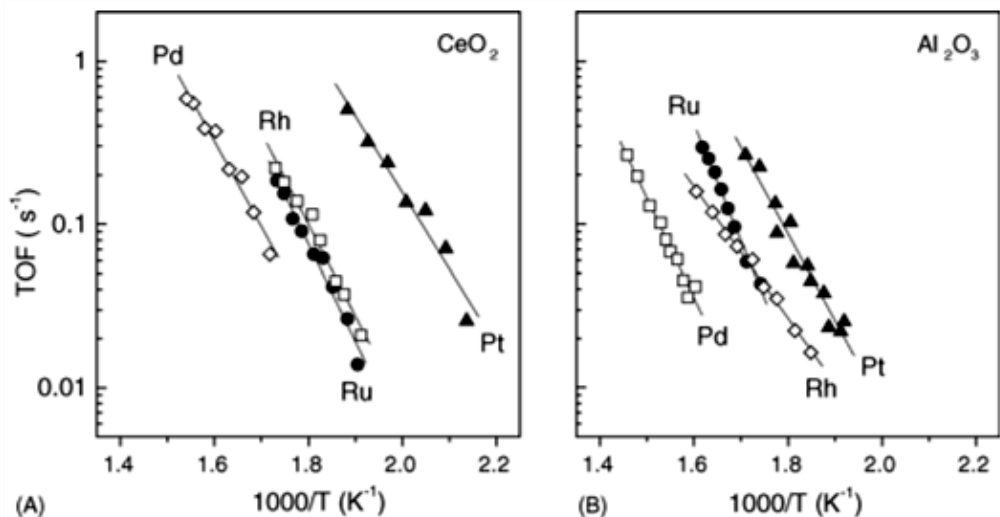
### 3.5.1 Formulazioni MTS

I catalizzatori Fe-Al-Cu possiedono una buona attività in un ampio intervallo di temperatura, raggiungendo una conversione del CO pari al 97,8 % a 300 °C [63]. Il Cu è attivo a più bassa temperatura, mentre la magnetite mostra effetti catalitici a temperature più elevate; a temperature intermedie il Cu agisce da promotore elettronico in soluzione solida [63]. E' stata investigata l'influenza della quantità di Cu sulle proprietà fisiche e chimiche del catalizzatore [57,58,59], che promuove la formazione di maghemite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [59], con una maggiore velocità di conversione del CO per un rapporto Cu/Fe uguale a uno [63].

I catalizzatori contenenti metalli nobili hanno mostrato un'elevata attività nella reazione di WGS nelle condizioni MTS [115]; il loro impiego come catalizzatori supportati può offrire vantaggi significativi, tra i quali la possibilità di usare il wash-coating convenzionale nella preparazione e di operare a temperature più elevate, oltre all'assenza di passivazione per esposizione all'aria o a cicli termici [116]. Questi catalizzatori sono in genere preparati per impregnazione, studiando l'effetto della natura della fase metallica (Pt, Rh, Ru, e Pd) supportata su CeO<sub>2</sub> [80,114,115,116,117,118,119,120,121,122], Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [114,116], ZrO<sub>2</sub> [122,123,124,125] e TiO<sub>2</sub> [114,126,127,128,129,130,131], evidenziando la seguente scala di attività (Fig. 3.15)[116]:

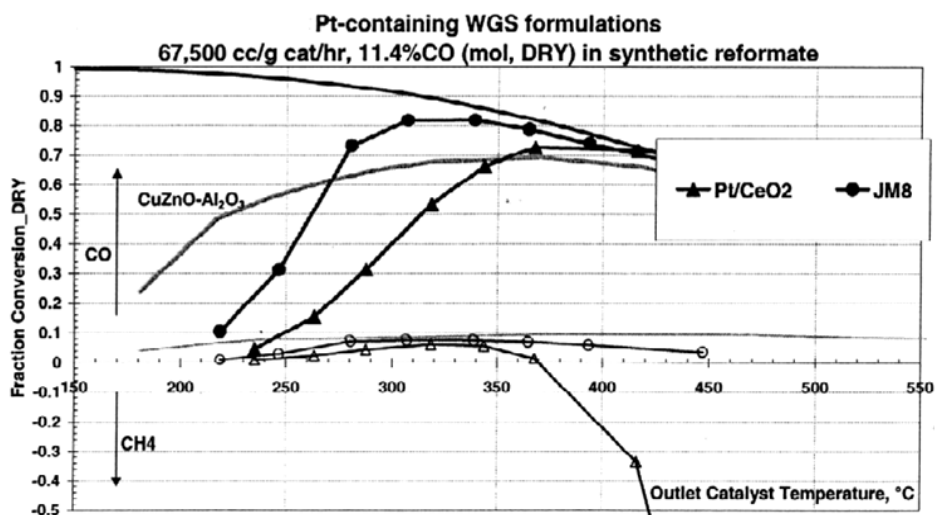


La riducibilità del supporto gioca un ruolo cruciale nelle prestazioni catalitiche dei metalli nobili dispersi [116]. I catalizzatori contenenti Pt mostrano attività significativamente più elevate quando sono supportati su ossidi "riducibili" (TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e YSZ) rispetto ad ossidi "non riducibili" (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, e SiO<sub>2</sub>) [116]: per esempio i sistemi Pt/CeO<sub>2</sub> risultano 15 volte più attivi dei catalizzatori Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [117].



**Fig. 3.15** Grafici di Arrhenius delle velocità (valori di TOF) di conversione del CO ottenuta per catalizzatori contenenti Pt, Rh, Ru, e Pd (0.5 wt.%) supportati su (A) CeO<sub>2</sub> e (B) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [116].

L'introduzione di metalli nobili su CeO<sub>2</sub> crea dei difetti superficiali che promuovono la decomposizione degli intermedi di reazione [15], permettendo di ottenere un'elevata attività in un intervallo di temperatura compreso tra 325 a 400 °C (Fig. 3.16) [35]. Tuttavia, in prove eseguite con prodotti del processo di reforming, si osserva un progressivo decremento dell'area superficiale e un'occlusione del supporto da parte delle particelle di Pt.



**Fig. 3.16** Prestazioni nella reazione di WGS di un catalizzatore a base di Pt (JM8) rispetto a quelle di un catalizzatore Pt/CeO<sub>2</sub> con lo stesso contenuto di Pt [35].

Pt e Au, in catalizzatori a base di CeO<sub>2</sub> dopata con La<sup>3+</sup> al 10-20 %, raggiungono elevati valori di conversione del CO nella reazione di WGS a temperature intermedie [132,133]. Questi catalizzatori si disattivano a causa della formazione di carbonati superficiali, dovuti all'interazione di La<sup>3+</sup> con CO<sub>2</sub>. L'aggiunta di Ti nei sistemi Pt/CeO<sub>2</sub>

porta alla formazione di una soluzione solida altamente attiva e non soggetta a disattivazione, per effetto della presenza di ioni  $Ti^{4+}$  fortemente acidi che evitano la formazione di carbonati [53].

Nanoparticelle di Pt stabilizzano il supporto di  $CeO_2$ , riducendo la sinterizzazione e la diminuzione dell'area superficiale [134,135]. I catalizzatori a base di Pt manifestano una più elevata conversione del CO rispetto ad altri metalli supportati su  $CeO_2$  [114,115,116]. L'aggiunta di circa il 2 % in peso di Na determina un aumento dell'attività dei catalizzatori, riducendo le dimensioni dei cristalliti di Pt da 3.0 nm a 2.2 nm ed incrementando la dispersione (da 37.6 a 51.7 %) (Tabella 3.3) [127]. Piccoli quantitativi di Fe (1 % in peso) in catalizzatori Pd/ $CeO_2$  aumenta significativamente la velocità della reazione di WGS [115].

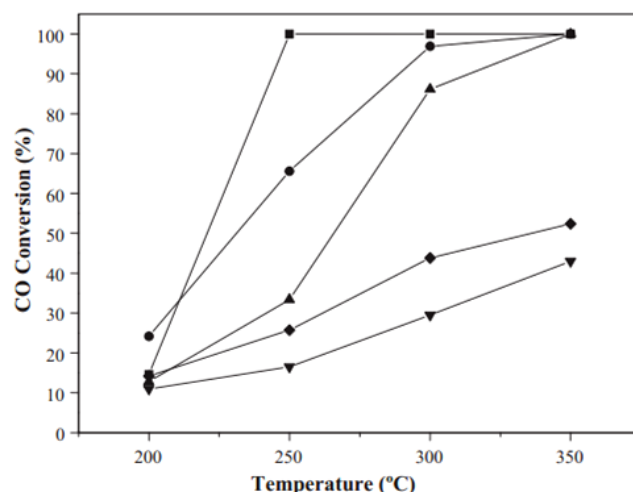
I catalizzatori a base di Al-Ni ( $Ni_{0.66}Al_{0.33}$ ), ottenuti da precursori tipo idrotalcite, sono più attivi dei catalizzatori a base di Cu (Fig. 3.17), presentando tuttavia una bassa selettività nella reazione di WGS, che può essere incrementata per aggiunta di una piccola quantità di Zn [136].

I catalizzatori di Cu supportati su silice ( $Cu/SiO_2$ ) hanno evidenziato un'elevata attività nella reazione di WGS, attivando la dissociazione di  $H_2O$  [109,136,137]. Questi catalizzatori possono essere preparati con differenti metodi: decomposizione termica del precursore supportato su silice [138], impregnazione [139] o Atomic Layer Epitaxy (ALE), incidendo fortemente sulla prestazione catalitica. I catalizzatori  $Cu/SiO_2$  preparati con la tecnica ALE hanno un'attività maggiore rispetto ai catalizzatori impregnati (IM- $Cu/SiO_2$ ) (Fig. 3.18) [137].

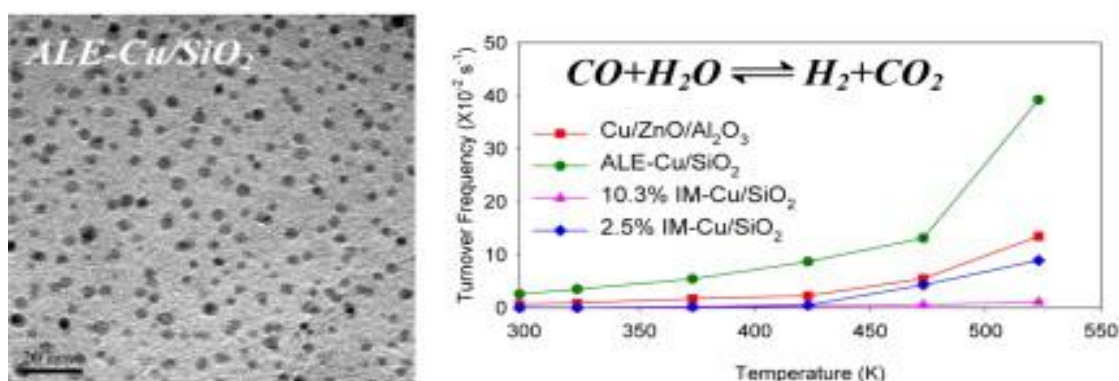
Catalyst	S.A. <sup>a</sup> (m <sup>2</sup> /g)	Dispersion <sup>b</sup> (%)	Pt S.A. <sup>b</sup> (m <sup>2</sup> /g)	Pt Size <sup>b</sup> (nm)
1Pt-2Na/ $CeO_2$	109	51.7	1.28	2.2
1Pt/ $CeO_2$	104	37.6	0.92	3.0

<sup>a</sup>Estimated from  $N_2$  adsorption at  $-196$  °C. <sup>b</sup>Estimated from CO-chemisorption at  $50$  °C

**Tabella 3.3** Caratteristiche dei catalizzatori Pt-Na/ $CeO_2$  e Pt/ $CeO_2$  [127].



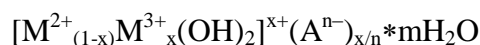
**Fig. 3.17** Conversione del CO su catalizzatori a base di Ni-Cu in funzione della temperatura di reazione: N<sub>0.66</sub>A<sub>0.33</sub> (■); N<sub>0.44</sub>Z<sub>0.22</sub>A<sub>0.33</sub> (●); N<sub>0.33</sub>Z<sub>0.33</sub>A<sub>0.33</sub>T (▲); C<sub>0.44</sub>Z<sub>0.22</sub>A<sub>0.33</sub> (▼); C<sub>0.33</sub>Z<sub>0.33</sub>A<sub>0.33</sub> (◆) [136].



**Figura 3.18** Immagine TEM e valori di TOF in funzione della temperatura per il catalizzatore ALE-Cu/SiO<sub>2</sub>; 20% Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 10.3% IM-Cu/SiO<sub>2</sub> e 2.5% IM-Cu/SiO<sub>2</sub> [137].

### 3.5.2 Precedenti lavori di tesi

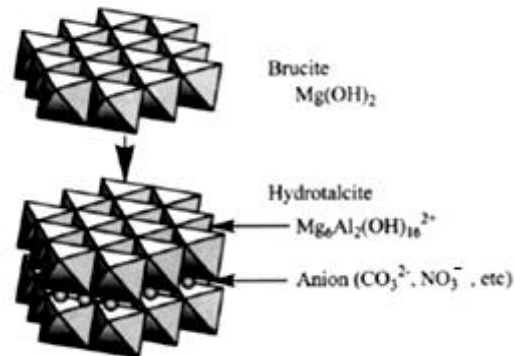
Nei precedenti lavori di tesi sono state sviluppate nuove formulazioni catalitiche attive nella reazione WGS a media temperatura (250-350 °C) costituiti da ossidi misti Cu/Al/Zn ottenuti da precursori di tipo idrotalcitici (Ht). I composti Ht hanno una struttura analoga a quella delle argille anioniche, anche chiamate idrossidi doppi lamellari (Layered Double Hydroxide o LDH) ed hanno una formula generale:



con  $0.20 \leq x \leq 0.33$  [140,141].

La struttura dell'idrotalcite è riconducibile a quella della brucite [Mg(OH)<sub>2</sub>], nella quale gli ioni Mg<sup>2+</sup> hanno una coordinazione ottaedrica; gli ottaedri condividono gli spigoli formando strati teoricamente infiniti. Gli strati sono impilati uno sull'altro e tenuti insieme da legami tipo ponti ad idrogeno (Fig. 3.19) [141]. Nel minerale idrotalcite

parte degli ioni  $Mg^{2+}$  sono sostituiti da ioni  $Al^{3+}$ , generando una carica positiva negli strati brucitici, compensata dagli anioni carbonato presenti negli interstrati.



**Fig. 3.19** Struttura cristallina di fasi tipo idrotalcite [141]

Nei composti Ht possono essere presenti differenti ioni bi e trivalenti ed anioni; in particolare nei precursori preparati erano presenti ioni bivalenti  $Cu^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ , parzialmente sostituiti da ioni  $Al^{3+}$ , in cui la carica positiva è compensata dagli anioni  $CO_3^{2-}$ , con una formula generale:



A causa della simmetria preferenziale degli ioni  $Cu^{2+}$ , composti Ht puri si formano solo quando sono presenti in percentuale maggiore altri cationi bivalenti con elevata affinità per la simmetria ottaedrica [140]. I precursori Ht presentavano una distribuzione casuale  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  ed  $Al^{3+}$  negli strati di tipo brucite, dando luogo dopo calcinazione e riduzione ad un'intima interdispersione ed effetti sinergici Cu/ZnO. La presenza di Al favorisce il mantenimento di elevati valori di area superficiale anche dopo reazione, con un'ottima dispersione del Cu metallico.

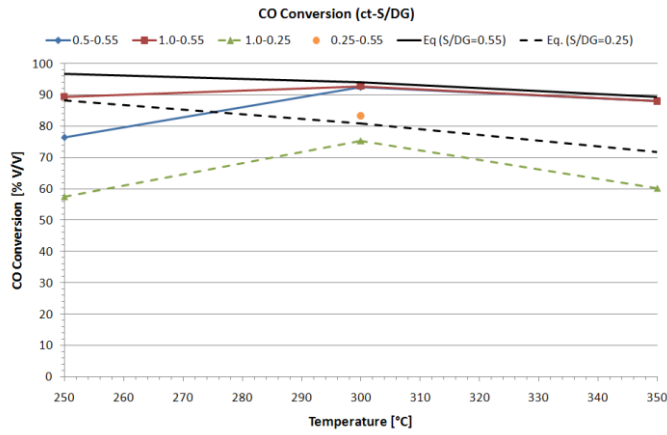
I precursori Ht mostrano dopo calcinazione interessanti proprietà:

- elevata area superficiale;
- proprietà basiche di Lewis;
- formazione di ossidi misti con cristalli di piccole dimensioni, stabili nei trattamenti termici e che per riduzione danno luogo a cristalli metallici piccoli e stabili termicamente;
- “memoria di forma”, cioè la possibilità di ricostruire la struttura originaria Ht in condizioni blande, mettendo a contatto il prodotto, dopo il trattamento termico, con una soluzione acquosa contenente i vari anioni.

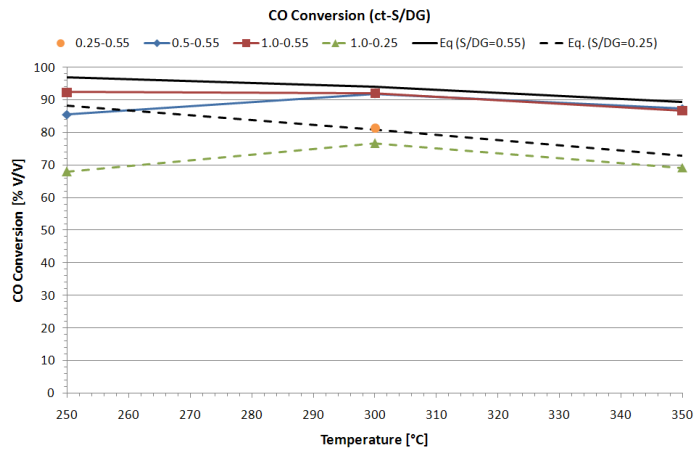
L'attività dei sistemi catalitici Cu/Zn/Al (ZAC) aumenta con il contenuto di Cu fino ad un valore massimo di 20 % p/p; un ulteriore incremento del contenuto di Cu porta



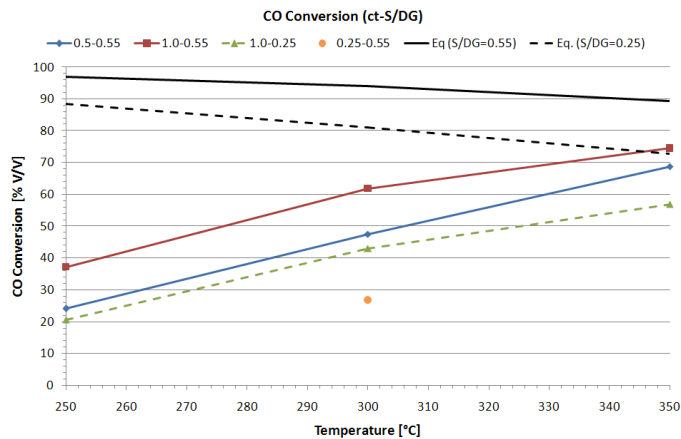
una diminuzione dell'attività, evidenziando l'importanza dell'interazione Cu/ZnO che favorisce la formazione di intermedi tipo formiato per spillover dal  $\text{Cu}^0$  allo ZnO (Fig. 3.20-3.22) [142].



**Fig. 3.20** Conversione del CO in funzione della temperatura per il catalizzatore Cu/Zn/Al con il 10% p/p di Cu (ZAC1c), per differenti rapporti S/DG e tempi di contatto [142].

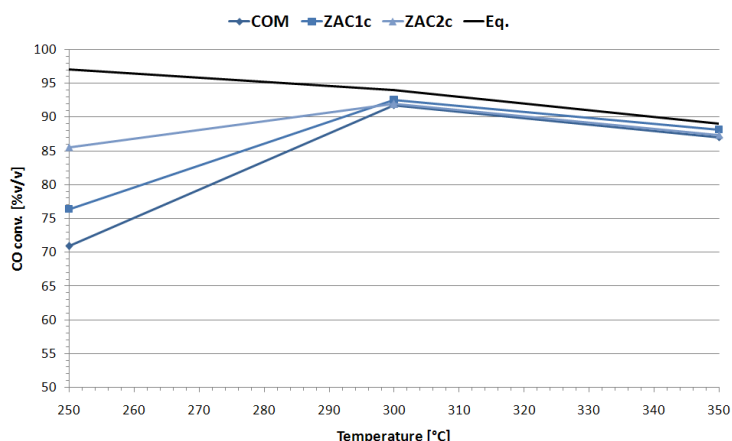


**Fig. 3.21** Conversione del CO in funzione della temperatura per il catalizzatore Cu/Zn/Al con il 20% p/p di Cu (ZAC2c), per differenti rapporti S/DG e tempi di contatto [142].



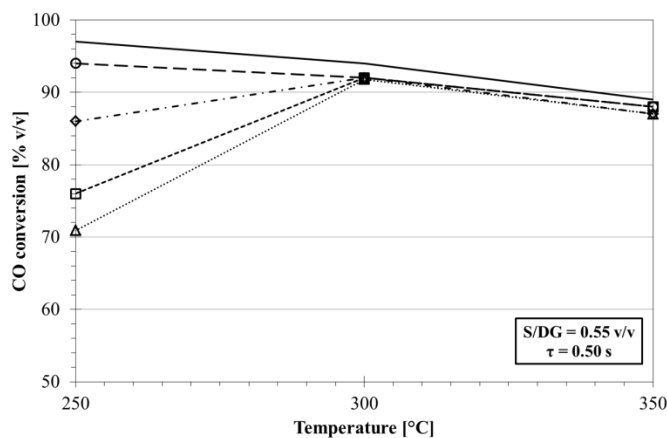
**Fig. 3.22** Conversione del CO in funzione della temperatura per il catalizzatore Cu/Zn/Al con il 30% p/p di Cu (ZAC3c), per differenti rapporti S/DG e tempi di contatto [142].

Confrontando i risultati ottenuti con quelli relativi ad un catalizzatore commerciale Cu/Zn/Cr largamente utilizzato negli impianti industriali, è possibile osservare valori di attività migliori, in particolare nelle condizioni LTS, soprattutto considerando che il tempo di contatto utilizzato nelle prove catalitiche è più basso rispetto a quelli comunemente usati a livello industriale (Fig. 3.23) [142].



**Fig. 3.23** Conversione del CO in funzione della temperatura per un catalizzatore commerciale Cu/Zn/Cr ed i catalizzatori ZAC1c e ZAC2c, rispettivamente con un contenuto di Cu pari al 10 ed al 20 % in p/p. Condizioni di reazione: S/DG = 0.55; tempo di contatto = 0.5 s. Sono anche riportati i valori della conversione all'equilibrio [142].

È stato inoltre ottimizzato il rapporto  $Me^{2+}/Me^{3+}$  al fine di aumentare l'attività, evidenziando a parità di contenuto di rame un ulteriore incremento di attività all'aumentare del contenuto di Al (con diminuzione del rapporto atomico  $Me^{2+}/Me^{3+}$  da 3 a 2) (Fig. 3.24). Questa attività ha portato al deposito di un brevetto industriale [143]. Il drogaggio con K porta ad un leggero aumento della conversione del CO e della selettività in  $H_2$ , inibendo le reazioni parassite [143].



**Fig. 3.24** Attività catalitica di alcuni catalizzatori Cu/Zn/Al (ZAC) e di un catalizzatore commerciale Cu/Zn/Cr ( $\Delta$ ); ZAC1 ( $\square$ ); ZAC2 ( $\diamond$ ); ZAC22 (rapporto atomico  $Me^{2+}/Me^{3+} = 2$ ) ( $\circ$ ); valori all'equilibrio (linea intera). Condizioni di reazione:  $H_2/CO/CH_4/CO_2 = 72.0/18.8/4.6/4.6$  v/v;  $P = 1.5$  MPa; S/DG = 0.55 v/v; tempo di contatto = 0.5 s) [143].

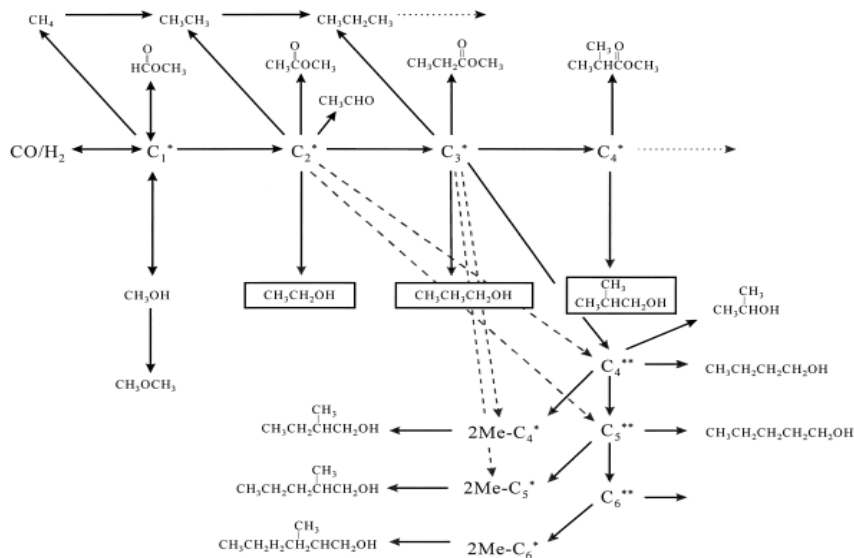
### 3.5.3 Formazione di sottoprodotti nella reazione WGS

Durante la reazione di WGS si può osservare la formazione di CH<sub>4</sub>, legata all'idrogenazione sia di CO che di CO<sub>2</sub> (Equazioni 3.22 e 3.23):



In condizioni HTS, è necessario operare con elevati valori di S/DG per evitare la sovra-riduzione esotermica dell'Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a Fe metallico e la formazione di carburi di Fe, che catalizzano la reazione di metanazione del CO e la reazione di Boudouard, che porta alla formazione di coke e quindi all'occlusione dei pori del catalizzatori [1,4,144].

Entrambe le reazioni di metanazione sono termodinamicamente favorite in condizioni LTS; essendo queste reazioni molto esotermiche possono causare un rapido e pericoloso aumento di temperatura, oltre che un indesiderato consumo di idrogeno. La formulazione dei catalizzatori risulta importante ai fini della selettività [1]. I catalizzatori a base di Cu sono molto attivi e non presentano un'elevata attività nella metanazione, ma possono favorire la formazione di MeOH e di alcoli superiori, nonché di idrocarburi in funzione dell'acidità del catalizzatore (Fig. 3.25) [145].



**Fig. 3.25** Reazioni nella formazione di metanolo, alcoli superiori ed idrocarburi [145].

I catalizzatori Cu/Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sono infatti i migliori per la sintesi di metanolo per idrogenazione di CO e CO<sub>2</sub> (Equazioni 3.24 e 3.25) e la loro attività è funzione della dispersione del Cu [145,146,147].





Il rapporto  $\text{H}_2/\text{CO}$  per la produzione sia di metanolo che di alcoli superiori da CO è 2:1 (Equazione 3.26); la formazione di alcoli superiori è favorita da elevate temperature e basse velocità spaziali [145].



Numerosi sono i meccanismi proposti per la sintesi del metanolo; gli intermedi di reazione nella sintesi del metanolo, formile e aldeidici, sono coinvolti anche nella sintesi di alcoli superiori [148,149], ciò suggerisce che la sintesi avvenga per coupling aldolico dell'intermedio C1 con gli altri intermedi aldeidici, seguito da parziale deidratazione e idrogenazione. Le reazioni proposte per la sintesi dell'etanolo sono tre [150]:

1) Sintesi diretta da  $\text{CO}/\text{H}_2$



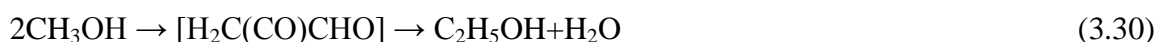
2) Omologazione del metanolo sono  $\text{CO}/\text{H}_2$



3) Coupling di due molecole di metanolo:



La reazione di coupling (3.30) è anche quella ipotizzata per la sintesi di alcol superiori [145]:



La sintesi di metanolo in condizioni LTS può essere ridotta drogando i catalizzatori a base di Cu con composti di metalli alcalini, in particolare di Cs o K [143,147]. Nei gas in ingresso al processo di WGS è possibile la presenza di  $\text{NH}_3$ , che proviene dal precedente processo di steam reforming del gas naturale, legata alla decomposizione dell' $\text{N}_2$  presente come impurezza nell'alimentazione (Equazione 3.31).



Nel processo di WGS, la presenza di ammoniaca porta alla formazione di metilammine: monometilammina (MMA), dimetilammina (DMA) e trimetilammina (TMA). In particolare, la formazione di questi sottoprodotti risulta favorita dalle elevate temperature e da catalizzatori molto attivi, mentre è sfavorita da bassi valori del rapporto S/DG [147].

Le ammine formate, insieme a MeOH ed agli alcoli ad alto peso molecolare sono raccolte nell'acqua non convertita. Per ottimizzare economicamente il processo l'acqua non reagita è riciclata nell'impianto di reforming a monte, dopo un eventuale strippaggio. Se la presenza di alcoli risulta limitata, in quanto soggetti a decomposizione a temperatura elevata, la presenza di metilammine può portare alla formazione di coke sul catalizzatore del reattore di pre-reforming, causandone la disattivazione.

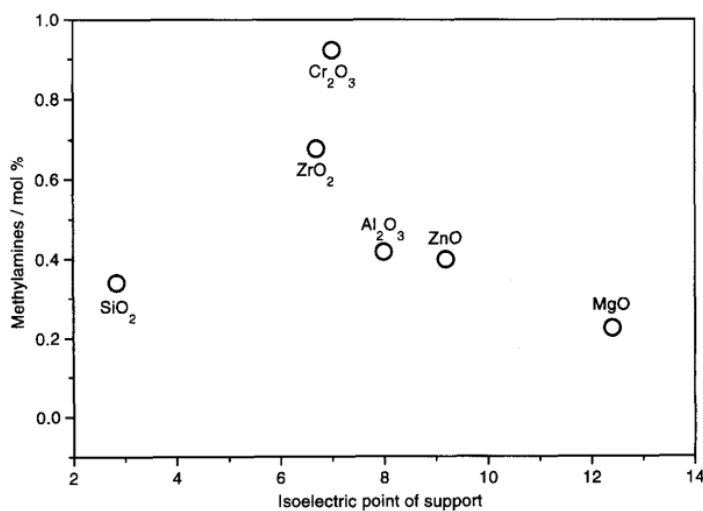
Le ammine alifatiche sono tra le specie chimiche più utilizzate nell'industria chimica, con una produzione globale di metilammine che supera le 800.000 t/anno, anche se la maggiore richiesta riguarda la DMA utilizzata come intermedio per la sintesi di solventi (dimetilformammide o dimetilacetammide), prodotti chimici per l'agricoltura, surfattanti e nel trattamento chimico delle acque. La MMA è utilizzata per la fabbricazione di solventi, insetticidi carbammati e tensioattivi, mentre la TMA viene utilizzata per produrre ammidi e resine a scambio ionico.

Storicamente l'MMA veniva prodotta in fase vapore per amminazione del metanolo con ammoniaca, mediante una variante del processo di Leonard [151]. La reazione è condotta in condizioni adiabatiche utilizzando un reattore a letto fisso ed un catalizzatore amorfo silice-allumina, operando a 400-420 °C ed a una pressione superiore a quella atmosferica, per favorire l'equilibrio tra MMA, DMA e TMA. La composizione nei prodotti dipende dal rapporto ammoniaca/metanolo; la selettività in DMA è la minore ed è pressoché indipendente dalle condizioni di reazione.

I reattori commerciali operano tipicamente con un rapporto molare ammoniaca/metanolo (N/C) di 1:4 [152]. La maggior parte dei processi di sintesi portano all'ottenimento di quantità delle diverse ammine (primarie, secondarie e terziarie) dipendenti dall'equilibrio termodinamico. Le reazioni coinvolte nel processo di formazione di metilammine da metanolo e ammoniaca sono riportate nella Tabella 3.4 [153]. La termodinamica favorisce la produzione di TMA, tanto da poterla identificare come un possibile indicatore della formazione complessiva delle metilammine.

Processo	Reazione	$\Delta G^\circ$ (Kcal/g mol)
Amminazione	$\text{MeOH} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{MMA} + \text{H}_2\text{O}$	-4,13
	$\text{MMA} + \text{MeOH} \rightleftharpoons \text{DMA} + \text{H}_2\text{O}$	-7,24
	$\text{DMA} + \text{MeOH} \rightleftharpoons \text{TMA} + \text{H}_2\text{O}$	-8,39
Disproporzionamento	$2\text{MMA} \rightleftharpoons \text{DMA} + \text{NH}_3$	-3,11
	$\text{MMA} + \text{DMA} \rightleftharpoons \text{TMA} + \text{NH}_3$	-4,15
	$2\text{DMA} \rightleftharpoons \text{TMA} + \text{MMA}$	-1,15
Formazione di DME (dimetiletere)	$2\text{MeOH} \rightleftharpoons \text{DME} + \text{H}_2\text{O}$	-3,95
Altro	$\text{DME} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{MMA} + \text{MEOH}$	-0,28

**Tabella 3.4** Valori di  $\Delta G^\circ$  per le reazioni di sintesi di metilammine da ammoniaca e metanolo [153]

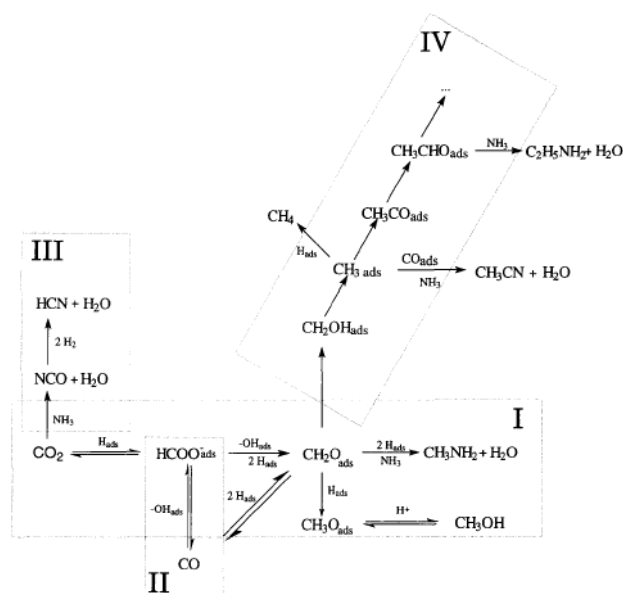


**Fig. 3.26** Attività catalitica a 573 K in funzione del punto isoelettrico del supporto. Condizioni di reazione: 3 g catalizzatore, 573 K, 0.6 MPa,  $150 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} \text{ CO}_2:\text{H}_2:\text{NH}_3 = 1:3:1$  [155].

I meccanismi di formazione delle metilammine possono variare in funzione del tipo di catalizzatore coinvolto e delle condizioni di reazione. Infatti, la formazione di metilammina da  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  e  $\text{NH}_3$  su catalizzatori a base di rame, per esempio  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , si verifica principalmente per reazione tra l'ammoniaca adsorbita sulla superficie del catalizzatore ed una specie intermedia di tipo aldeidico ottenuta per reazione diretta tra

CO<sub>2</sub> ed H<sub>2</sub>, senza alcun coinvolgimento del metanolo. La sequenza di reazioni avviene su siti attivi nella sintesi del metanolo, nella amminazione degli alcoli e nell'attivazione dell'ammoniaca, aventi adeguate proprietà acido/base, [154]. In funzione del supporto, si osservano differenti attività nella sintesi delle varie metilammine (Fig. 3.26) [155].

Nei catalizzatori con proprietà superficiali prevalentemente basiche (Cu/MgO o Cu/ZnO), l'ammoniaca non è adsorbita efficacemente, mentre i supporti acidi portano ad una distribuzione omogenea dell'NH<sub>3</sub> sulla superficie del catalizzatore, favorendo la formazione delle metilammine. In particolare, un'elevata area superficiale del Cu<sup>0</sup> e l'interazione tra il supporto e la fase metallica, combinata con un'adeguata acidità del supporto (γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) per l'attivazione dell'ammoniaca, giustificano l'elevata attività di catalizzatori Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nella formazione di metilammine [155]. In questo tipo di catalizzatori, la produzione di metanolo è fortemente inibita dalla presenza di ammoniaca, suggerendo che l'intermedio coinvolto nella formazione del metanolo reagisca con NH<sub>3</sub> formando le ammine. In particolare, studi sull'amminazione di alcoli alifatici con catalizzatori a base di Cu e sulla sintesi del metanolo a partire da CO<sub>2</sub>, suggeriscono che questo intermedio possa essere di tipo aldeidico e che la formazione di metilammine più metilate (DMA e TMA) avvenga rispettivamente a partire da MMA e DMA per reazione con l'intermedio aldeidico [156].

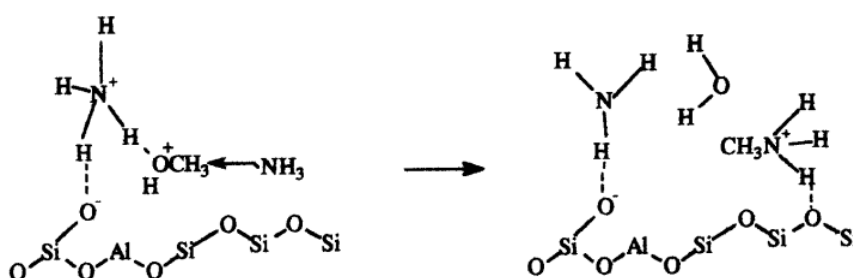


**Fig. 3.27** Reazioni osservate su vari catalizzatori Me/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> per la miscela CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub> [156].

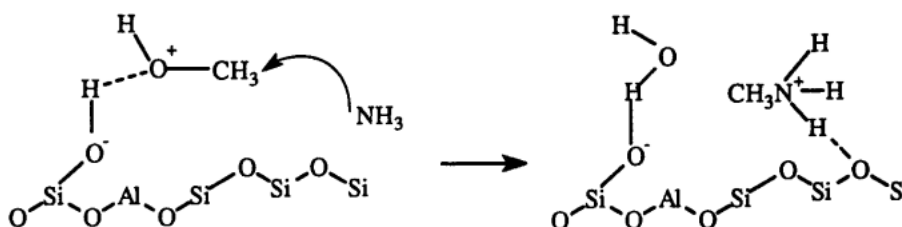
Per miscele CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> su catalizzatori a base di Cu, preparati a partire da una soluzione di nitrati, Al(OH)<sub>3</sub> e KOH, si osserva la combinazione di quattro diverse reazioni, che portano alla formazione di metanolo/metilammine (reazione I), CO

(reazione II), HCN (reazione III) e  $\text{CH}_4$ /prodotti Fischer-Tropsch (reazione IV) (Fig. 3.27) [156].

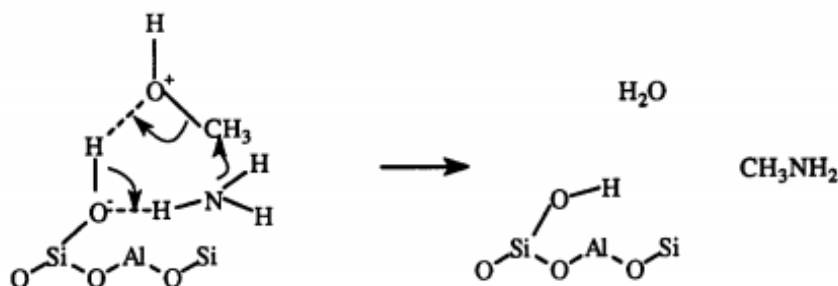
Le zeoliti sono impiegate per la sintesi delle metilammine, sfruttando la geometria dei canali presenti per favorire la formazione di MMA e DMA. Sulle zeoliti in forma acida (H-zeoliti) [153] l'ammoniaca protonata o le ammine ricoprono i siti acidi di Brönsted, favorendo differenti meccanismi di reazione che coinvolgono ioni ammonio o metilammonio. Il meccanismo più probabile per la formazione di metilammine è l'attacco  $\text{S}_{\text{N}}2$  da parte dell'ammoniaca debolmente adsorbita sul metanolo protonato; la fonte di protoni può essere sia lo ione ammonio (Fig. 3.28 e 3.29) che l'H-zeolite:



**Fig. 3.28** Attacco  $\text{S}_{\text{N}}2$  sul MeOH protonato da parte dell'ammoniaca debolmente adsorbita; fonte dell' $\text{H}^+$  è lo ione  $\text{NH}_4^+$  [153].



**Fig. 3.29** Attacco  $\text{S}_{\text{N}}2$  sul MeOH protonato da parte dell'ammoniaca debolmente adsorbita; fonte dell' $\text{H}^+$  è la H-zeolite [153].



**Fig. 3.30** Intermedio ciclico nella formazione di metilammine [153].



La stabilizzazione dell'intermedio ciclico reattivo porta alla formazione di metilammine (Fig. 3.30); se l'attacco coinvolge la MMA o DMA si ha la formazione di ammine superiori.

Sulle Na-zeoliti, il metanolo è maggiormente adsorbito dell'ammoniaca, mentre l'ossigeno è attivato come gruppo uscente dall'interazione con i cationi  $\text{Na}^+$  permettendo la formazione di metilammine ancora attraverso una reazione  $\text{S}_{\text{N}}2$ . Lo ione ammonio formato è stabilizzato dal reticolo (Fig 3.31), in quanto lo stato di transizione ciclico è sfavorito dalla possibile formazione di NaOH (Fig 3.32).

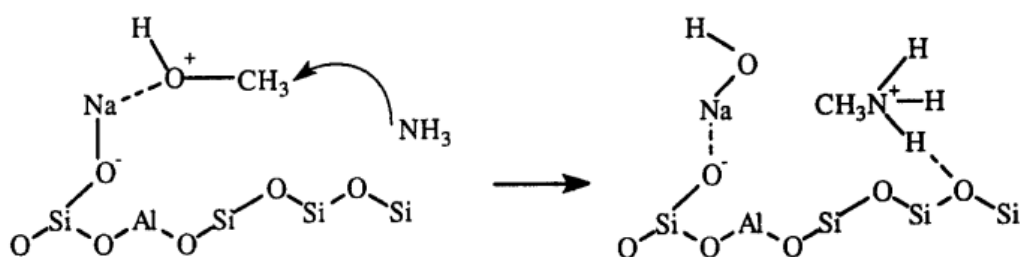


Fig. 3.31 Stabilizzazione reticolare dello ione ammonio [153].

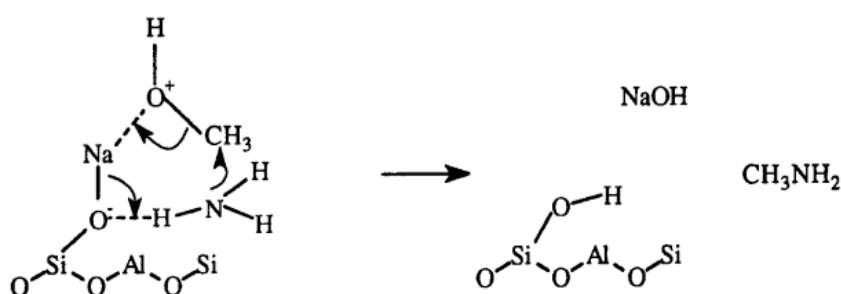


Fig. 3.32 Stato di transizione ciclico [153].

### 3.5.4 Disattivazione dei catalizzatori nella sintesi di metilammine

Sui catalizzatori zeolitici [157] è possibile osservare la formazione di complessi fortemente adsorbiti tra le ammine ed i siti acidi di Brønsted. A  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , le ammine iniziano a decomporsi portando alla formazione di depositi carboniosi (coke), con conseguente disattivazione del catalizzatore [157]. Nella produzione industriale di metilammina, la durata del catalizzatore è generalmente inferiore ai 2/3 mesi; la quantità di coke formata diminuisce al diminuire della temperatura di reazione, con un aumento del tempo di vita del catalizzatore. I composti aldeidici, in particolare la formaldeide, sono fondamentali nella formazione di coke e per la durata del catalizzatore, che può essere considerevolmente prolungata controllando la quantità di questi composti [158].

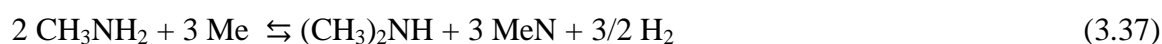
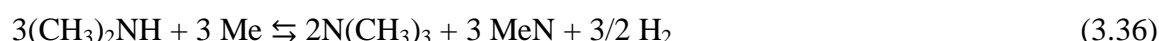
Per i catalizzatori metallici supportati è possibile definire i differenti meccanismi coinvolti nel processo di disattivazione, sempre attribuibile alla decomposizione delle ammine. Nei catalizzatori contenenti Ni, Co e Fe si possono verificare reazioni di idrocracking delle ammine (Equazioni 3.30 - 3.32; condizioni di reazione: 573 K, 0.6 MPa,  $150 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} \text{ CO}_2\text{:H}_2\text{:NH}_3 = 1\text{:}3\text{:}1$ ), sebbene il  $\text{CH}_4$  si formi prevalentemente per idrogenazione del  $\text{CO}_2$  [156]:



Usando la reazione di disproporzionazione dell'MMA e della DMA come test di riferimento, in caso di assenza di idrogeno, si possono osservare tre processi di disattivazione sulla superficie del catalizzatore metallico causati dalla formazione di:

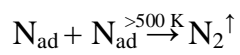
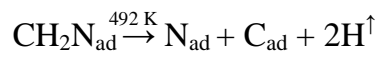
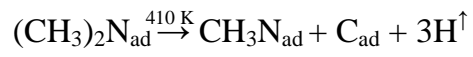
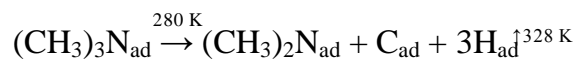
- nitruri metallici;
- carburi metallici;
- depositi carboniosi .

I calcoli termodinamici rivelano come una piccola pressione parziale di  $\text{H}_2$  sia sufficiente per evitare la formazione di nitruri, mentre la formazione di depositi carboniosi e/o carburi metallici si osserva solo con catalizzatori contenenti Ni o Co. Questi processi portano ad una disattivazione irreversibile dei catalizzatori (Equazioni 3.35 - 3.38) [159].



Numerosi lavori riportano l'interazione e la decomposizione di metilammine su specifiche superfici metalliche (Cu, Ni, Mo, Pt e Pd) [160,161,162,163,164,165]. In uno studio basato sulla teoria della densità funzionale (Density Functional Theory, DFT) della decomposizione della metilammina su Mo(100) [166] si ricava che le reazioni di decomposizione formano  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$  e C. Su Pt(III) è possibile adsorbire le molecole di TMA (85 K) attraverso il doppietto elettronico dell'N. A seguito di riscaldamento si osservano quattro fasi di decomposizione, a partire dalla sequenziale scissione del legame C = N. La deidrogenazione termina, a temperature superiori di 500 K, con la

formazione di C adsorbito sulla superficie del catalizzatore, secondo la seguente sequenza:



### 3.6 Bibliografia

---

- 1 M.V. Twigg, *Handbook of Catalyst*, Wolfe, London (UK), 1996.
- 2 G.C. Chinchin, P.J. Denny, J.R. Jennings, M.S. Spencer, *Appl. Catal.* **36** (1998) 1.
- 3 J.M. Moe, *Chem. Eng. Prog.* **58** (1962) 33.
- 4 P. de Molliens, in: *Traité Génie des Procédés*, Vol. J4080, Technique de l'Ingénieur, Paris (F), 1996, p 1.
- 5 C. Callaghan, I. Fishtik, R. Datta, M. Carpenter, M. Chmielewski, A. Lugo, *Surf. Sci.* **541** (2003) 21.
- 6 C.V. Ovesen, P. Stolze, J.K. Nørskov, C.T.A. Campbell, *J. Catal.* **134** (1992) 445.
- 7 C. Ratnasamy, J.P. Wagner, *Catal. Rev.* **51** (2009) 325.
- 8 C.V. Ovesen, B.S. Clausen, B.S. Hammershøi, G. Steffensen, I. Askgaard, T. Chorkendorff, J.K. Nørskov, P.B. Rasmussen, P. Stoltze, P. Taylor, *J. Catal.* **158** (1996) 170.
- 9 T. van Herwijnen, W.A. de Jong, *J. Catal.* **63** (1980) 83.
- 10 J.M. Campbell, J. Nakamura, C.T. Campbell, *J. Catal.* **136** (1992) 24.
- 11 T. Am Shido, A. Yamaguchi, K. Asakura, Y. Iwasawa, *J. Mol. Catal. A:Chemical* **16** (2000) 67.
- 12 T. Shido, Y. Iwasawa, *J. Catal.* **129** (1991) 343.
- 13 A.A. Gokhale, J.A. Dumesic, M.M. Mavrikakis, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 1402.
- 14 T. Shido, Y. Iwasawa, *J. Catal.* **136** (1992) 493.
- 15 N.A. Koryabkina, A.A. Phatak, W.F. Ruettinger, R.J. Farrauto, F.H. Rebeiro, *J. Catal.* **217** (2003) 233.
- 16 R.J. Madon, D. Braden, S. Kandoi, P. Nagel, M. Mavrikakis, J. a. Dumesic, *J. Catal.* **281** (2011) 1.
- 17 Q. Tang, Z. Chen, X. He, *Surf. Sci.* **603** (2009) 2138.
- 18 H. Nishimura, T. Yatsu, T. Fujitami, T. Uchijima, J. Nakamura, *J. Mol. Catal. A:Chemical* **155** (2000) 3.
- 19 L.I. Ilieva, D.H. Andreeva, A.A. Andreev, *Thermochim. Acta* **292** (1997) 169.
- 20 D. Tibiletti, A. Goguet, D. Reid, F.C. Meunier, R. Burch, *Catal. Today* **113** (2006) 94.
- 21 R. Burch, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8** (2006) 5483.
- 22 T. Shishido, M. Yamamoto, D. Li, Y. Tian, H. Morioka, M. Honda, T. Sano, K. Takehira, *Appl. Catal.* **A303** (2006) 62.

- 
- 23 N.E. Amadeo, M.A. Laborde, *Int. J. Hydr. Energy* **20** (1995) 949.
- 24 C. Rhodes, G.J. Hutchings, A.M. Ward, *Catal. Today* **23** (1995) 43.
- 25 J.L. Ayastuy, M.A. Gutiérrez-Ortiz, J.A. González-Marcos, A. Aranzabal, J.R. González-Velasco, *Ind. Eng. Chem. Res.* **44** (2005) 41.
- 26 R.J. Byron Smith, L. Muruganandam, S. Murthy Shekhar, *Comp. Chem. Eng.* **35** (2011) 2646.
- 27 D.S. Newsome, *Catal. Rev.* **21** (1980) 275.
- 28 E. Fiolitakis, H. Hofmann, *J. Catal.* **80** (1983) 328.
- 29 Y. Choi, H.G. Stenger, *J. Power Sources* **124** (2003) 432.
- 30 A.S. Augustine, Y.H. Ma, N.K. Kazantzis, *Int. J. Hydr. Energy* **36** (2011) 5350.
- 31 M.D. Falco, L. Marrelli, G. Iaquaniello, *Membrane Reactors for Hydrogen Production Processes*, Springer, London (UK), 2011.
- 32 M.D. Dolan, N.C. Dave, A.Y. Ilyushechkin, L.D. Morpeth, K.G. McLennan, *J. Membrane Sci.* **285** (2006) 30.
- 33 S. Tosti, *Int. J. Hydr. Energy* **35** (2010) 12650.
- 34 A. Brunetti, G. Barbieri, E. Drioli, *Chem. Eng. Sci.* **64** (2009) 3448.
- 35 A.L. Mejdell, H. Klette, A. Ramachandran, A. Borg, R. Bredesen, *J. Membr. Sci.* **307** (2008) 96.
- 36 G.Q. Lu, J.C. Diniz, M. Duke, S. Giessler, R. Socolow, R.H. Williams, T. Kreutz, *J. Coll. Interf. Sci.* **314** (2007) 589.
- 37 C. Martos, J. Dufour, A. Ruiz, *Int. J. Hydr. Energy* **34** (2009) 4475.
- 38 M.V. Twigg, *Catalyst handbook*, Wolfe, London (UK), 1989 – G.K. Reddy, P. Boolchand, P.G. Smirniotis, *J. Phys. Chem.* **C116** (2012) 11019.
- 39 A.M. Ward, S.A. Axon, P.J. Murray, WO Patent 03,022,427 (2003) assegnato a Johnson Matthey.
- 40 M.A. Edwards, D.M. Whittle, C. Rhodes, A.M. Ward, D. Rohan, M.D. Shannon, G.J. Hutchings, C.J. Kiely, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** (2002) 3902.
- 41 M.S. Batista, E.M. Assaf, J.M. Assaf, E.A. Ticianelli, *Int. J. Hydr. Energy* **31** (2006) 1204.
- 42 P.N. Hawker, *Hydr. Proc.* **61** (1982) 183.
- 43 G.K. Reddy, K. Gunasekara, P. Boolchand, P.G. Smirniotis, *J. Phys. Chem.* **C115** (2011) 920.
- 44 D.J. Borgas, G.W. Bridger, *Chem. Ind (London)* (1960) 1426.

- 
- 45 K. Babita, S. Sridhar, K.V. Raghavan, *Int. J. Hydr. Energy* **36** (2011) 6671.
- 46 G.K. Reddy, P.G. Smirniotis, *Catal. Lett.* **141** (2011) 27.
- 47 E.B. Quadro, M. de L.R. Dias, A.M.M. Amorim, M. do C. Rangel, *J. Braz. Chem. Soc.* **10** (1999) 51.
- 48 G.C. Chinchen, WO Patent A-0,062,410 (1982) assegnato a Imperial Chemical Industries Ltd.
- 49 G.C. Chinchen, M.S. Spencer, K.C. Waugh, D.A. Whan, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **83** (1987) 2193.
- 50 J. Tsagaroyannis, K.-J. Haralambous, Z. Loizos, G. Petroutsos, N. Spyrellis, *Mat. Lett.* **28** (1996) 393.
- 51 G.C. de Araújo, M. do Carmo Rangel, *Catal. Today* **62** (2000) 201.
- 52 K. Babita, S. Sridhar, K.V. Raghavan, *Int. J. Hydr. En.* **36** (2011) 6671.
- 53 X. Qi, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Ind. Eng. Chem. Res.* **43** (2004) 3055.
- 54 X. Wang, R.J. Gorte, J.P. Wagner, *J. Catal.* **212** (2002) 225.
- 55 Y. Wang, S. Liang, A. Cao, R.L. Thompson, G. Veser, *Appl. Catal.* **B99** (2010) 89.
- 56 J.Y. Lee, D.-W. Lee, K.-Y. Lee, Y. Wang, *Catal. Today* **146** (2009) 260.
- 57 S. Natesakhawat, X. Wang, L. Zhang, U.S. Ozkan, *J. Mol. Catal. A:Chemical* **260** (2006) 82.
- 58 L. Zhang, X. Wang, J.-M.M. Millet, P.H. Matter, U.S. Ozkan, *Appl. Catal.* **A351** (2008) 1.
- 59 L. Zhang, J.M. Millet, U.S. Ozkan, *Appl. Catal. A* **357** (2009) 66.
- 60 P. Gawade, B. Mirkelamoglu, B. Tan, U.S. Ozkan, *J. Mol. Catal. A:Chemical* **321** (2010) 61.
- 61 P. Gawade, B. Mirkelamoglu, B. Tan, L. Zhang, U. Ozkan, in *Conf. Proc.*, 09 AIChE, Tennessee (USA), 2009.
- 62 D.W. Jeong, V. Subramanian, J.O. Shim, W.J. Jang, *Catal. Lett.* **143** (2013) 438.
- 63 Z. Bao, W. Ding, Q. Li, *Int. J. Hydr. Energy* **37** (2012) 951.
- 64 Y. Choi, H.G. Stenger, *J. Power Sources* **124** (2003) 432.
- 65 K. Sekizawa, S.-Ichi Yano, K. Eguchi, H. Arai, *Appl. Catal.* **A169** (1998) 291.
- 66 R.T. Figueiredo, A.L.D. Ramos, H.M.C. de Andrade, J.L.G. Fierro, *Catal. Today* **107–108** (2005) 671.
- 67 T. Utaka, T. Takeguchi, R. Kikuchi, K. Eguchi, *Appl. Catal.* **A246** (2003) 117.

- 
- 68 M.J.L. Ginés, N. Amadeo, M. Laborde, C.R. Apesteguía, *Appl. Catal.* **A131** (1995) 283.
- 69 A.A.G. Lima, M. Nele, E.L. Moreno, H.M. Andrade, *Appl. Catal.* **A171** (1998) 31.
- 70 T. Shishido, S. Nishimura, Y. Yoshinaga, K. Ebitani, K. Teramura, *Catal. Comm.* **10** (2009) 1057.
- 71 S. Nishimura, T. Shishido, K. Ebitani, K. Teramura, T. Tanaka, *Appl. Catal.* **A387** (2010) 185.
- 72 Y. Tanaka, T. Utaka, R. Kikuchi, K. Sasaki, K. Eguchi, *Appl. Catal.* **A238** (2002) 11.
- 73 T. Tabakova, V. Idakiev, G. Avgouropoulos, *App. Cat.* **A451** (2013) 184-191.
- 74 G. Fierro, M.L. Jacono, M. Invers, P. Porta, F. Cioci, R. Lavecchia, *Appl. Catal.* **137** (1996) 327.
- 75 T.H. Fleisch, R.L. Mieville, *J. Catal.* **90** (1984) 165
- 76 P. Kowalik, W. Próchniak, M. Konkol, T. Borowiecki, *Applied Catalysis A, General* **423-424** (2012) 15-20
- 77 T. Shishido, M. Yamamoto, I. Atake, D. Li, Y. Tian, H. Morioka, M. Honda, T. Sano, K. Takehira, *J. Mol. Catal. A:Chemical* **253** (2006) 270.
- 78 K. Nishida, D. Li, Y. Zhan, T. Shishido, Y. Oumi, T. Sano, K. Takehira, *Appl. Clay Sci.* **44** (2009) 211.
- 79 L. Li, L. Song, H. Wang, C. Chen, Y. She, Y. Zhan, X. Lin, Q. Zheng, *Int. J. Hydr. Energy* **36** (2011) 8839.
- 80 Y. Amenomiya, I.A. Emesh, K. Oliver, G. Pleizie, *Proc. 9th Intern. Congress Catal.*, Chemical Institute of Canada, Ottawa, Canada (1988) 634.
- 81 D. Mendes, H. Garcia, V.B. Silva, L.M. Madeira, *Ind. Eng. Chem. Res.* **48** (2009) 430.
- 82 P. Djinović, J. Batista, A. Pintar, *Appl. Catal.* **A347** (2008) 23.
- 83 Y. Li, Q. Fu, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Appl. Catal.* **B27** (2000) 179.
- 84 L. Kundakovic, M. Flytzani-Stephanopoulos, *J. Catal.* **179** (1998) 203.
- 85 P.V.D.S. Gunawardana, H.C. Lee, D.H. Kim, *Int. J. Hydr. Energy* **34** (2009) 1336.
- 86 H.S. Potdar, D.W. Jeong, K.S. Kim, *Catal. Lett.* **141** (2011) 1268.
- 87 K.-Ran Hwang, J.-Soo Park, S.-Ki Ihm, *Int. J. Hydr. Energy* **36** (2011) 9685.
- 88 T. Tabakova, V. Idakiev, D. Andreeva, I. Mitov, *Appl. Catal.* **A202** (2000) 91.
- 89 D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, A. Andreev, *J. Catal.* **158** (1996) 354.

- 
- 90 D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, A. Andreev, R. Giovanoli, *Appl. Catal.* **A134** (1996) 275.
- 91 D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, R. Giovanoli, *Bulg. Chem. Comm.* **30** (1998) 64.
- 92 D. Andreeva, T. Tabakova, V. Idakiev, P. Christov, R. Giovanoli, *Appl. Catal.* **A169** (1998) 9.
- 93 D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, L. Ilieva, P. Falaras, A. Bourlinos, A. Travlos, *Catal. Today* **72** (2002) 51.
- 94 H. Sakurai, A. Ueda, T. Kobayashi, M. Haruta, *Chem. Comm.* (2012) 271.
- 95 M. Haruta, M. Daté, *Appl. Catal.* **A222** (2001) 427.
- 96 T.V. Choudhary, D.W. Goodman, *Top. Catal.* **21** (2002) 25.
- 97 J. Hua, K. Wei, Q. Zheng, X. Lin, *Appl. Catal.* **A259** (2004) 121.
- 98 N.A. Hodge, C.J. Kiely, R. Whyman, M.R.H. Siddiqui, G.J. Hutchings, Q.A. Pankhurst, F.E. Wagner, R.R. Rajaram, S.E. Golunski, *Catal. Today* **72** (2002) 133.
- 99 D. Andreeva, M. Kantcheva, I. Ivanov, L. Ilieva, J.W. Sobczak, W. Lisowski, *Catal. Today* **158** (2010) 69.
- 100 Q.-Q. Yu, Y.-Y. Dong, W.-P. Liao, M.-S. Jin, T. He, Z.-H. Suo, Ranliao Huaxue Xuebao, *J. Fuel Chem. Techn.* **38** (2010) 223.
- 101 D. Andreeva, I. Ivanov, L. Ilieva, M.V. Abrashev, R. Zanella, J.W. Sobczak, W. Lisowski, M. Kantcheva, G. Avdeev, K. Petrov, *Appl. Catal. A* **357** (2009) 159.
- 102 M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M.J. Genet, B. Delmon, *J. Catal.* **144** (1993) 175.
- 103 A. Luengnaruemitchai, S. Osuwan, E. Gulari, *Catal. Comm.* **4** (2003) 215.
- 104 S. Yang, Y. Zhan, C. Chen, Y. Cao, X. Lin, Q. Zheng, C. Xuebao, *Chinese J. Catal.* **30** (2009) 666.
- 105 J. Vecchietti, S. Collins, J. Delgado, M. Małecka, E. del Rio, X. Chen, S. Bernal, A. Bonivardi, *Top. Catal.* **54** (2011) 201.
- 106 B.S. Çağlayan, A.E. Aksoylu, *Catal. Comm.* **12** (2011) 1206.
- 107 V. Idakiev, T. Tabakova, K. Tenchev, *J. Porous Mater.* **19** (2012) 15.
- 108 H. Gunes, R. Yildirim, *Int. J. Chem. React. Eng.* **8** (2010) A157.
- 109 C.H. Kim, L.T. Thompson, *J. Catal.* **230** (2005) 66.
- 110 T. Tabakova, M. Manzoli, D. Paneva, F. Boccuzzi, V. Idakiev, I. Mitov, *Appl. Catal. B* **101** (2011) 266.



- 
- 111 T. Tabakova, G. Avgouropoulos, J. Papavasiliou, M. Manzoli, F. Boccuzzi, K. Tenchev, F. Vindigni, T. Ioannides, *Appl. Catal.* **B101** (2011) 256.
- 112 A. Luengnaruemitchai, S. Osuwan, E. Gulari, *Catal. Comm.* **4** (2003) 215.
- 113 R.L. Keiski, T. Salmi, *Appl. Catal.* **A87** (1992) 185.
- 114 S. Ratan, C.F. Vales, *Hydr. Proc.* **81** (2002) 57.
- 115 A. Faur Ghenciu, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **6** (2002) 389.
- 116 P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, *Catal. Today* **112** (2006) 49.
- 117 G. Kolb, H. Pennemann, R. Zapf, *Catal. Today* **110** (2005) 121.
- 118 S. Sharma, P.A. Deshpande, M.S. Hegde, G. Madras, *Ind. Eng. Chem. Res.* **48** (2009) 6535.
- 119 L. Sungkwang, B. Joongmyeon, K. Kihyun., *Int. J. Hydr. Energy* **34** (2009) 870.
- 120 A.L. Brenno, G. Camilla, S. Stefania, *Int. J. Hydr. Energy* **36** (2011) 7750.
- 121 J. Kugai, J.T. Miller, N. Guo, C. Song, *Appl. Catal.* **B105** (2011) 306.
- 122 C. Mei, Y. Yeung, S.C. Tsang, *J. Phys. Chem. C* **44** (2009) 6074.
- 123 C.M.Y. Yeung, S.C. Tsang, *J. Mol. Catal. A:Chemical* **322** (2010) 17.
- 124 P.A. Deshpande, G. Madras, *J. AIChE* **56** (2010) 2662.
- 125 M. Boaro, M. Vicario, J. Llorca, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, *Appl. Catal.* **B 88** (2009) 272.
- 126 D.-W. Jeong, H.S. Potdar, H.-S. Roh, *Catalysis Letters* **142** (2012) 439-444
- 127 D.-W. Jeong, H.S. Potdar, K.-Sun Kim, H.-Seog Roh, *Bull. Korean Chem. Soc.* **32** (2011) 3557
- 128 P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, *J. Catal.* **225** (2004) 327.
- 129 A. Gupta, M.S. Hegde, *Appl. Catal.* **B99** (2010) 279.
- 130 C.M. Kalamaras, P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, A.M. Efstathiou, *J. Catal.* **264** (2009) 117.
- 131 P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, *Appl. Catal.* **B101** (2011) 738.
- 132 N. Mahadevaiah, P. Singh, B.D. Mukri, S.K. Parida, M.S. Hegde, *Appl. Catal.* **B 108–109** (2011) 117.
- 133 L. Mendelovici, M. Steinberg, *J. Catal.* **96** (1985) 285.
- 134 S. Roy, M.S. Hegde, S. Sharma, N.P. Lalla, A. Marimuthu, G. Madras, *Appl. Catal.* **B84** (2008) 341.
- 135 P. Bera, K.C. Patil, V. Jayaram, G.N. Subbanna, M.S. Hegde, *J. Catal.* **196** (2000) 293.

- 
- 136 E.M. Fuentes, A. da Costa Faro Júnior, T. de Freitas Silva, J.M. Assaf, M. do C. Rangel, *Catal. Today* **171** (2011) 290.
- 137 C.-S. Chen, J.-H. Lin, T.-W. Lai, B.-H. Li, *J. Catal.* **263** (2009) 155.
- 138 A.R.S. Rad, M.B. Khoshgouei, S. Rezvani, A.R. Rezvani, *Fuel Proc. Techn.* **96** (2012) 9.
- 139 C.-S. Chen, J.-H. Lin, T.-W. Lai, *Chem. Comm.* **40** (2008) 4983.
- 140 F. Trifirò, A. Vaccari, In : *Comprehensive Supramolecular Chemistry* (J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, Eds.), Pergamon, Oxford (UK), 1996; Vol. 7, Cap. 8.
- 141 F. Cavani, F. Trifirò and A. Vaccari, *Catal. Today* **11** (1991) 173.
- 142 A. Venieri, Tesi di Laurea Magistrale, Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”, Università di Bologna (2013).
- 143 F. Basile, G. Brenna, R. Faure, G. Fornasari, D. Gary, A. Vaccari, *WO Patent* 079323 A1 (2013) assegnato a Air Liquide.
- 144 N.C. Schiødt, *US Patent* 8,119,099 B2 (2012) assegnato a Haldor Topsoe.
- 145 A.-M. Hilmen, M. Xu, M. J.L. Gines, E. Iglesia, *Appl. Catal.* **A169** (1998) 355-372
- 146 J.H. Flores , D.P.B. Peixoto , L.G. Appel , R.R. de Avillez , M.I. Pais da Silva, *Catal. Today* **172** (2011) 218.
- 147 H. Wanjek, C. Witte, M.J. Sprague, M. Irgang, W. Hoelderich, W.D. Mross, *US Patent* 5,128,307 (1992) assegnato a BASF.
- 148 Morgan, G. T., *Proc. Royal Soc. London* **A127** (1930) 246.
- 149 Morgan, G. T., Hardy, D. V. N., and Procter, R. H., *J. Soc. Chem. Ind.* (1932) 511T.
- 150 J. M. Campos-Martin, J. L. G. Fierro, A. Guerrero-Ruiz, R. G. Herman, K. Klier *J. Catal.* **163** (1996) 418.
- 151 The Leonard Process Co., *Hydr. Process.* **58** (1979) 19.
- 152 K.S. Hayes, *Applied Catalysis* **A221** (2001) 187–195
- 153 D. R. Corbin, S. Schwarz, G.C. Sonnichsen, *Catal. Today*, **37** (1997) 71.
- 154 S. M. Auner, S. V. Gredig, R. A. Köppel, A. Baiker, *J. Mol. Catal. A:Chemical* **141** (1999) 193.
- 155 S.V Gredig, R. Maurer, R.A. Koeppel, A. Baiker *J. Mol. Catal. A:Chemical* **127** (1997) 133.
- 156 S. V. Gredig, R. A. Koeppel, A. Baiker, *Appl. Catal.* **162** (1997) 249-260

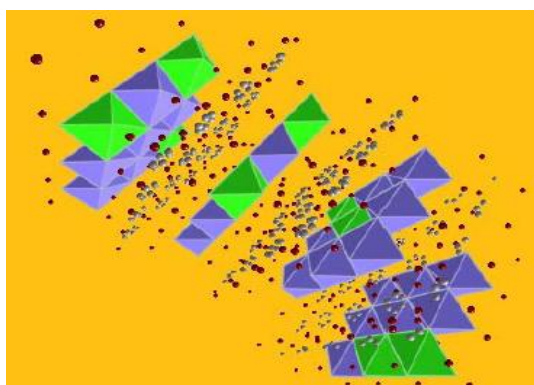
- 
- 157 H. Ernst, H. Pfeifer *J. Catal.* **136** (1992) 202-208
- 158 Y. Ashina, T. Fujita, K. Niwa, T. Inagaki, Y. Nikaido *US Patent* 5,068,442 (1991)  
assegnato a Nitto Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha.
- 159 A. Baiker, D. Monti, Y. S. Fan *J. Catal.* **88** (1984) 81-88
- 160 P. R. Davies, J. M. Keel *Surf. Sci.* **469** (2000) 204-213
- 161 S. Chalker, S. Haq, J.J. Birtill, T.S. Nurrey, R. Raval *Surf. Sci.* **600** (2006) 2364-  
2371
- 162 J. Liu, C. Lu, D. Du, Y. Guo *J. Nat. Gas Chem.* **21** (2012) 132-137
- 163 D. H. Kang, M. Trenary *Surf. Sci.* **519** (2002) 40-56
- 164 J. H. Liu, C. Q. Lv, Y. Guo, G. C. Wang *Surf. Sci.* **271** (2013) 291-298
- 165 J.J. Chen, N. Winograd *Surf. Sci.* **326** (1995) 285-300
- 166 C. Q. Lv, J. H. Liu, Y. Guo, G. C. Wang *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** (2012) 6869-  
6882



## 4 Parte sperimentale

### 4.1 Preparazione di precursori tipo idrotalcite (Ht)

Le argille anioniche tipo idrotalcite (Ht), note anche come idrossidi doppi lamellari (Layered Double Hydroxide o LDH), sono solidi a strati con formula generale  $[M^{2+}_{(1-x)}M^{3+}_x(OH)_2]^{b+} \cdot (A^{n-})_{b/n} \cdot m H_2O$  (Fig. 4.1). Sono caratterizzate da una distribuzione omogenea dei cationi nella struttura, hanno un costo contenuto di preparazione sia in laboratorio che industrialmente [1] e, come già illustrato nel paragrafo 3.5.2, mostrano dopo calcinazione proprietà molto interessanti [1,2,3,4].



**Fig. 4.1** Fase tipo idrotalcite [5].

Composti Ht contenenti carbonati come anioni interstiziali sono utili precursori di catalizzatori ottenuti per trattamento termico, dove le specie attive sono distribuite sia sulla superficie che all'interno del catalizzatore. I catalizzatori utilizzati in questo lavoro di tesi possono essere suddivisi in due principali categorie:

- Catalizzatori per HTS: un sistema Cu/Zn/Al preparato durante questo lavoro di tesi (Cat A) ed un analogo catalizzatore di riferimento preparato secondo un recente brevetto (Cat B) [6] (Tabella 4.1)
- Catalizzatori per MTS: un catalizzatore Cu/Zn/Al preparato durante questo lavoro di tesi (Cat 1) e due catalizzatori commerciali (Cat 2 e Cat 3) (Tabella 4.2).

I precursori Ht dei catalizzatori Cu/Zn/Al,  $[Cu_xZn_{6-x}Al_2(OH)_{16}(A^{n-}) \cdot 4 H_2O]$ , sono stati preparati per co-precipitazione seguendo la procedura seguente [7]:

- Preparazione di una soluzione 2 M dei nitrati di Cu, Zn, Al, in acqua deionizzata, secondo la stabilita composizione;
- Preparazione una soluzione 1 M di  $NaHCO_3$ , in acqua deionizzata;
- La soluzione contenente i nitrati viene addizionata goccia a goccia alla soluzione dei carbonati, sotto forte agitazione magnetica, ad una temperatura di 60 °C e

mantenendo il pH costante ( $9,0 \pm 0,1$ ) con una soluzione di NaOH (3 M). Al termine dello sgocciolamento si mantiene il precipitato sotto agitazione a 60 °C e pH 9 per 45 min;

- Il precipitato viene quindi separato dalle acque madri per filtrazione sotto vuoto, lavato con abbondante acqua a 60 °C (500 mL/g<sub>HT</sub>) ed essiccato per 12 h a 70 °C;
- Il solido così ottenuto viene calcinato a 550 °C (10 °C/min) per 6 h;
- L'eventuale drogaggio con potassio viene effettuato sul calcinato per incipient wetness impregnation di una soluzione acquosa di K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, seguita da calcinazione a 550 °C per 2 ore.

Catalizzatore	Composizione	Concentrazione (% p/p)
Cat A	Zn	59
	Al	13
	Cu	2
	K	1
Cat B	Zn	44
	Al	20
	Cu	4
	K	2

**Tabella 4.1** Composizioni dei catalizzatori per HTS (ossigeno come complemento a 100).

Catalizzatore	Composizione	Concentrazione (% p/p)
Cat 1	Zn	43
	Cu	21
	Al	10
Cat 2	Zn	31
	Cu	26
	Al	19
Cat 3	Zn	26
	Cu	16
	Cr	32

**Tabella 4.2** Composizioni dei catalizzatori per MTS (ossigeno come complemento a 100).

## 4.2 Metodi di caratterizzazione chimico-fisica

### 4.2.1 Fluorescenza a raggi X (XRF)

La spettrofotometria XRF (X-ray fluorescence spectroscopy o X-ray fluorescence) è una tecnica di analisi non distruttiva che permette di conoscere la composizione elementare di un campione attraverso lo studio della radiazione di fluorescenza X. L'analisi quantitativa dei campioni calcinati è stata effettuata utilizzando lo strumento PANalytical Axios Advanced, dotato di sorgente di rodio e potenza di 4 KW.

### 4.2.2 Diffrazione a raggi X (XRD)

La natura della fase attiva e la sua evoluzione sono state determinate per diffrattometria ai raggi X (XRD). Le analisi XRD sulle polveri sono state effettuate con uno strumento Philips PW 1050/81 equipaggiato con un monocromatore in grafite per il raggio diffratto ed una sorgente PW 1710 (Cu K $\alpha$ ,  $\lambda = 0,15418$  nm) (Fig. 4.2). Le analisi sono state effettuate con una scansione  $2\theta$  uguale  $10 - 80^\circ$ , una variazione di angolo di  $0,1^\circ$  e un tempo di analisi di 2 sec per ogni punto acquisito.

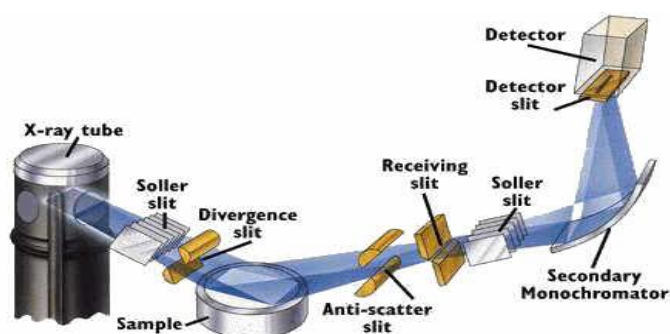


Fig. 4.2 Schema dello strumento per l'analisi XRD [8].

Le fasi presenti sono state identificate utilizzando la legge di Bragg (Equazione 4.1) (Figura 4.9) per calcolare il valore di  $d$ , confrontandoli poi con quelli riportati in letteratura [4,8] e presenti nel software: X'Pert Highscore. La dimensione delle particelle ( $D$ ) è stata calcolata utilizzando la formula di Debye-Scherrer (Equazione 4.2).

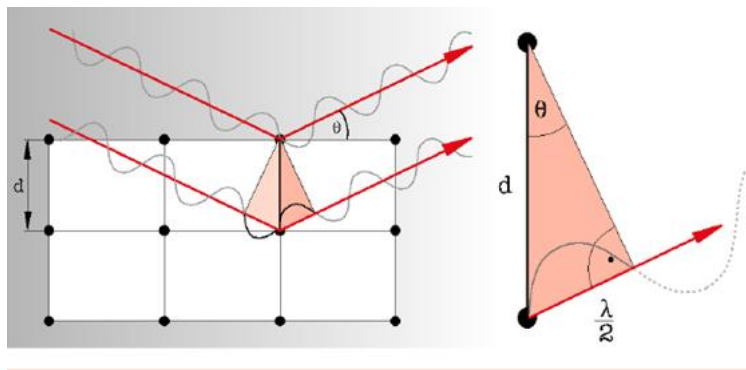
$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (4.1)$$

$$D = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.2)$$

dove:

- $n$  = ordine di riflessione (numero intero);

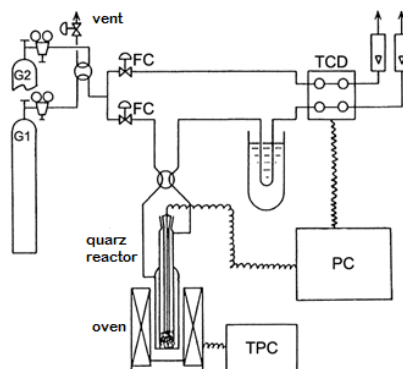
- $\lambda$  = lunghezza d'onda della radiazione incidente;
- $d$  = distanza interatomica fra due piani cristallini;
- $\theta$  = angolo di diffrazione;
- $k$  = costante adimensionale (fra 0,89 e 1,39) che dipende dalla geometria dello scattering dell'oggetto. Viene in genere assunta  $\approx 1$  perché per calcolarla esattamente occorrerebbe effettuare un "profile fitting" fra il diffrattogramma ottenuto e quello di un campione perfettamente cristallino;
- $\beta = B - b$  è l'ampiezza integrale di una riflessione situata ad un certo valore di  $2\theta$ ;  $B$  è l'ampiezza a metà altezza (FWHM), mentre  $b$  è la distorsione strumentale calcolata sulla base dell'FWHM ottenuta sempre nelle stesse condizioni per un materiale con dimensioni dei cristalli  $> 1000 \text{ \AA}$ .



**Fig. 4.3** Andamento del fenomeno di diffrazione dei raggi X [8].

#### 4.2.3 Riduzione (ossidazione) in programmata di temperatura (TPR/O)

I profili di ossidazione e riduzione sono stati eseguiti sui catalizzatori prima e dopo reazione utilizzando lo strumento TPD/R/O 1100 Catalytic Surface Analyzer della ThermoQuest, equipaggiato con un rivelatore TCD. All'interno del reattore in quarzo è stata caricata una quantità di campione di circa 0,03 g. (Fig. 4.4).



**Fig. 4.4** Schema dello strumento utilizzato per le analisi TPR/O.



Sui catalizzatori prima della reazione sono stati effettuati analisi TPR/TPO/TPR:

1. PRE-TRATTAMENTO: per rimuovere le eventuali molecole organiche adsorbite, il campione era pretrattato in una corrente di N<sub>2</sub> (20 mL/min) riscaldandolo da temperatura ambiente a 150 °C. Raggiunta questa temperatura, si manteneva in isoterma per 30 min.
2. RIDUZIONE: dopo il raffreddamento a 60 °C, si effettuava la riduzione utilizzando una miscela 5 % H<sub>2</sub>/Ar (20 mL/min), riscaldando fino a 550 °C (10 °C/min) e mantenendo quindi l'isoterma per 60 min. Per i catalizzatori per HTS il riscaldamento è stato spinto fino a 750°C (10 °C/min).
3. OSSIDAZIONE: dopo il raffreddamento a 60 °C, si effettuava l'ossidazione con una miscela 5 % O<sub>2</sub>/He (20 mL/min), riscaldando fino a 550 °C (10 °C/min) e mantenendo quindi l'isoterma per 60 min. Per i catalizzatori per HTS il riscaldamento è stato innalzato fino a 750°C (10 °C/min).

Sui catalizzatori scaricati dopo reazione sono stati effettuate analisi TPR:

1. PRE-TRATTAMENTO in una corrente di N<sub>2</sub> (20 mL/min) riscaldandolo da temperatura ambiente a 150 °C. Raggiunta questa temperatura, si manteneva in isoterma per 30 min raffreddando poi il campione a 60 °C.
2. RIDUZIONE: si utilizzava una miscela 5 % H<sub>2</sub>/Ar (20 mL/min), riscaldando fino a 550 °C (10 °C/min) e mantenendo quindi l'isoterma per 60 min. Per i catalizzatori per HTS il riscaldamento è stato innalzato a 750°C (10 °C/min).

#### 4.2.4 Analisi dell'area superficiale e della porosimetria

Le analisi porosimetriche sono state effettuate utilizzando un Micrometrics ASAP 2020 (Accelerated Surface Area Porosimetry Sistem). I campioni (circa 300 mg) sono stati dapprima degasati sottovuoto a 150 °C fino al raggiungimento e al mantenimento per 30 min di una pressione di 30 µm Hg. Dopo il pretrattamento, il campione è stato spostato nella sezione di analisi, dove l'assorbimento/desorbimento dell'azoto era condotto a -196 °C secondo una procedura che prevedeva l'acquisizione dei punti a determinate pressioni preimpostate. Si è utilizzata l'equazione BET per determinare l'area superficiale dei campioni, utilizzando l'isoterma di adsorbimento. Il volume e la distribuzione della dimensione dei pori sono stati calcolati utilizzando l'isoterma di desorbimento e l'equazione BJH [9]; la classificazione dei pori in funzione della dimensione è riportata in Tabella 4.3.

Tipologia	Dimensione (nm)	Analisi
Micropori	<2	Fisisorbimento di gas
Mesopori	2-50	Fisisorbimento di gas
Macropori	50-400	Fisisorbimento di gas
Macropori e vuoti interparticellari	>400	Intrusione di Hg

**Tabella 4.3** Classificazione della dimensione dei pori e l'appropriato metodo di analisi.

I risultati in termini di area superficiale, sono stati calcolati attraverso l'equazione BET.

L'equazione BET è lineare in un intervallo di pressione relativa compreso fra 0.05 e 0.35;  $V_m$  e  $C$  vengono calcolati dalla pendenza ( $C-1/V_mC$ ) e dall'intercetta ( $1/V_mC$ ) della retta. La superficie specifica ( $S_{BET}$  [ $m^2 g^{-1}$ ]) è calcolata utilizzando l'equazione 4.4.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (4.3)$$

$$S_{BET} = \frac{V_m}{V_0} N_A \frac{k}{g_{CAT}} \quad (4.4)$$

dove:

- $C = (E_1 - E_L/RT)$  è la costante BET;  $E_1$  è il calore di adsorbimento per il primo strato e  $E_L$  quello per gli altri strati, assunto uguale al calore di liquefazione;
- $P$  = pressione di equilibrio;
- $P_0$  = pressione di saturazione dell'adsorbato alla temperatura di adsorbimento;
- $V$  = quantità di gas adsorbito;
- $V_m$  = quantità di gas adsorbito dal monolayer;
- $V_0$  = volume molare di gas adsorbito;
- $N_A$  = numero di Avogadro  $6.0221418 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ;
- $k$  = fattore di conversione che tiene conto densità e del peso molecolare del gas adsorbito;
- $g_{CAT}$  = peso del campione.

## 4.3 Caratterizzazione dell'attività catalitica

### 4.3.1 Formatura del catalizzatore

Le polveri degli ossidi misti ottenuti per calcinazione dei precursori Ht erano pressate in un pasticcatore in acciaio inox (diametro della pasticca 20 mm e spessore 4 mm) sotto una pressione omogenea di 3,2 tonn/cm<sup>2</sup> per 15 min. La pasticca ottenuta era macinata e setacciata per ottenere pellets della dimensione di 30-40 mesh, scelta per ottimizzare il gradiente di temperatura radiale ed i fenomeni diffusivi ( $d_{reattore}/d_{CAT} \geq 5$ ).

### 4.3.2 Attivazione del catalizzatore

L'attivazione per riduzione dei catalizzatori MTS è stata effettuata utilizzando una miscela di H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> e regolando il quantitativo di H<sub>2</sub> per avere un massimo di temperatura di 220 °C. La pressione di N<sub>2</sub> era di 1,0 MPa, con una velocità spaziale del flusso gassoso in ingresso compresa fra 300 e 400 h<sup>-1</sup>. La tipica procedura era (Fig.4.5) [7]:

- 1) Si rimuove l'ossigeno dal reattore inviando un flusso di N<sub>2</sub> e scaldando il reattore a 175 °C (1 °C/min).
- 2) Una volta raggiunta la temperatura di 175 °C, si aggiungeva all'azoto un flusso di H<sub>2</sub> pari allo 1.2 % (v/v), mantenendo costante la temperatura in ingresso per 2 h.
- 3) Al termine delle 2 h, si incrementava la temperatura a 220 °C (1 °C/min), mantenendo la composizione della miscela H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> a 1.2 % (v/v).
- 4) Una volta raggiunta la temperatura di 220 °C, si aumentava la concentrazione di H<sub>2</sub> fino al 4,0 % (v/v), mantenendo costante la temperatura per le successive 20 h.
- 5) La riduzione si considerava conclusa quando il consumo di H<sub>2</sub> era inferiore allo 0,2 % (v/v) più di 2 h.

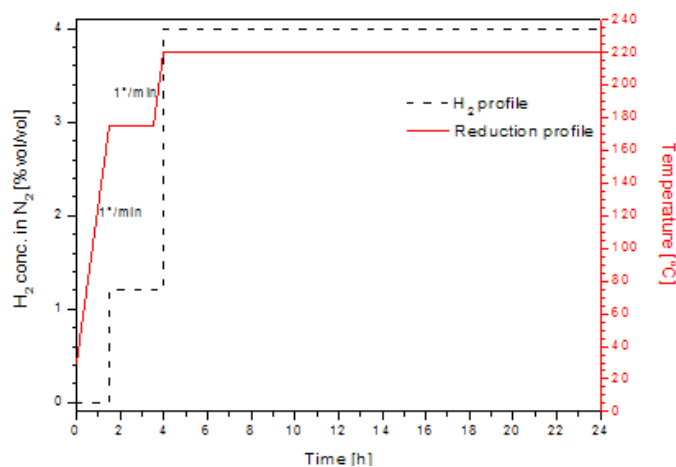


Fig. 4.5 Profili dell'attivazione per riduzione per i catalizzatori MTS.

Per i catalizzatori HTS è stata utilizzata anche una procedura di attivazione alternativa [6]:

- 1) Rimozione l'ossigeno dal reattore inviando un flusso di  $N_2$  (10 bar) e scaldando a  $275\text{ }^\circ\text{C}$  ( $50\text{ }^\circ\text{C/h}$ ).
- 2) Raggiunta la temperatura di  $275\text{ }^\circ\text{C}$ , si introduceva la miscela di reazione riscaldando fino a  $350\text{ }^\circ\text{C}$ .
- 3) A  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , si incrementava la pressione a 20 bar.

#### 4.3.3 Impianto di laboratorio

Le prove catalitiche sono stati effettuate utilizzando l'impianto da laboratorio descritto in figura 4.6. La sezione di alimentazione era composta da tre linee di gas indipendenti (per ottenere il DG) ed una linea per l'alimentazione dell'acqua. La velocità dei gas alimentati era controllata da thermal mass flow controllers (MFC), mentre l'acqua distillata era alimentata da una pompa HPLC. Prima di essere miscelata con i gas, l'acqua era riscaldata e vaporizzata per alimentare al reattore una miscela completamente in fase gas. Prima del reattore era presente un'ulteriore linea di by-pass che permetteva di analizzare il flusso in ingresso, senza che questo venisse a contatto con il catalizzatore, permettendo di conoscere sempre con accuratezza la composizione del DG.

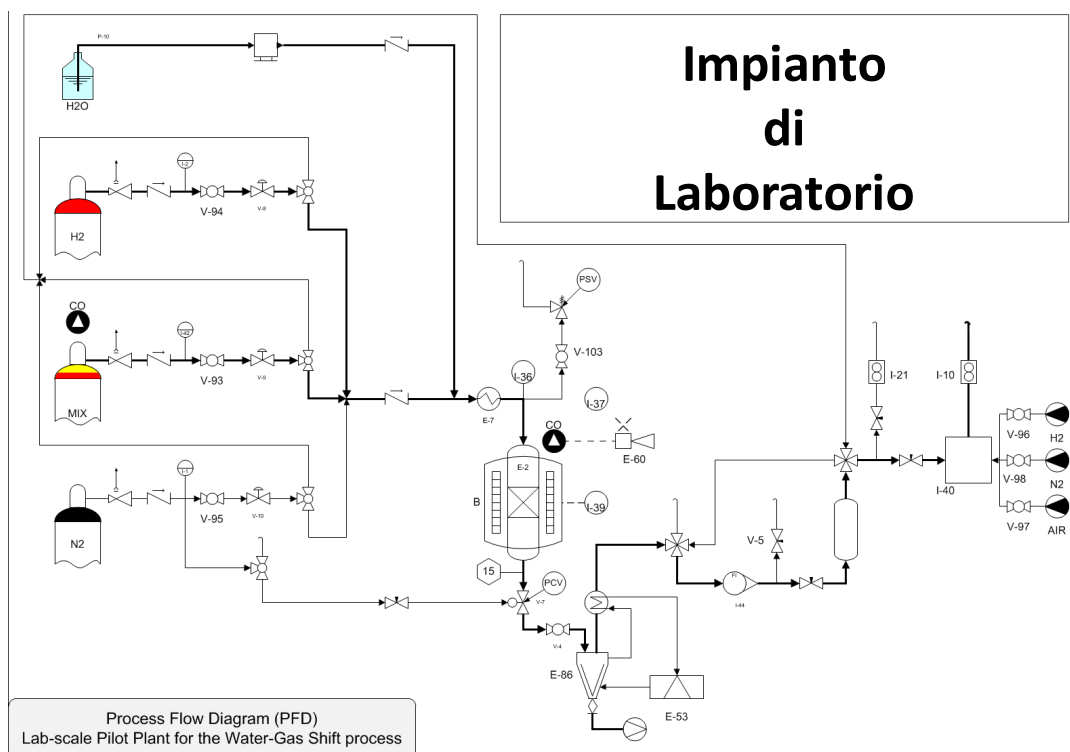
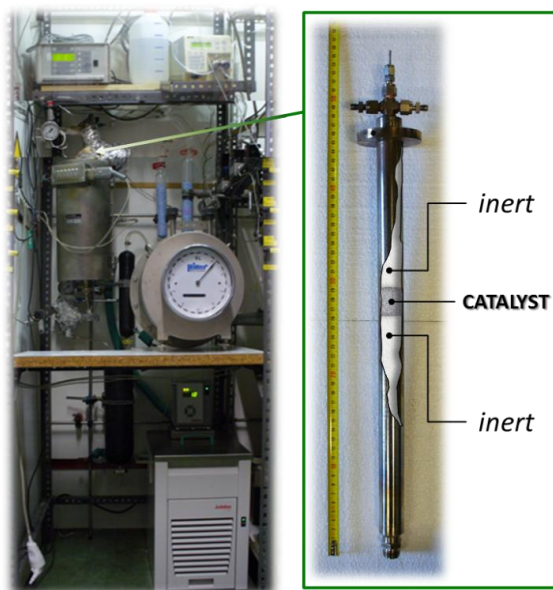


Fig. 4.6 Flow sheet dell'impianto da laboratorio.



**Fig. 4.7** Fotografia dell'impianto da laboratorio e del reattore tubolare.

La sezione di reazione era composta da un reattore tubolare a letto fisso, con diametro interno di 1.0 cm, posizionato verticalmente all'interno di un forno (Fig. 4.7). All'interno del reattore era inserita una termocoppia (cromel/alumel  $d = 0.8$  mm) per misurare il profilo di temperatura assiale. Il catalizzatore era collocato nella zona isoterma compresa fra due zone riempite con un inerte (corindone o  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Il reattore era di INCOLOY 800 HT (Cr = 19 – 23 %, Ni 30 – 35 %, Fe > 39.5 % ed un contenuto in carbonio pari allo 0.06 – 0.10 % p/p). La pressione era controllata da un controllore di pressione posto all'uscita del reattore, dopo il separatore gas/liquido.

All'uscita dal reattore il gas entrava in un separatore gas/liquido 0 °C per condensare il vapore non reagito; successivamente il flusso era misurato utilizzando un contalitri meccanico (WGM). I gas di sintesi erano infine essiccati attraverso una trappola riempita con Drierite 8 mesh ( $\text{CaSO}_4$  impregnato con un sale di Co come indicatore) per rimuovere i residui di acqua presenti nel gas. Infine, una valvola a spillo regolava il flusso di gas da inviare al gas cromatografo Perkin Elmer Autosystem XL per essere analizzato.

#### 4.3.4 Determinazione dell'attività catalitica

L'attività dei catalizzatori è stata valutata in funzione di differenti parametri operativi: pressione (P), temperatura in uscita dal letto catalitico ( $T_{\text{out}}$ ), rapporto vapore/gas secco (S/DG), tempo di contatto ( $\tau$ ) e composizione dell'alimentazione (Tabelle 4.4-4.7).

DG (in ingresso) [v/v]	H <sub>2</sub> /CO/CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> = 72/18,8/4,6/4,6
P [bar]	15
T <sub>out</sub> [°C]	350-400-450
S/DG [v/v]	0.55-0.65
τ [sec]	0.25-0.50-1,00

**Tabella 4.4** Condizioni operative utilizzate nelle prove catalitiche con i catalizzatori HTS.

DG(in ingresso) [v/v]	H <sub>2</sub> /CO/CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> = 72/18,8/4,6/4,6
P [bar]	15-20
T <sub>out</sub> [°C]	320-340
S/DG [v/v]	0,30-0,40
τ [sec]	3,0-6,0
NH <sub>3</sub> molar fraction	2,0+E-4

**Tabella 4.5** Condizioni operative utilizzate nelle prove catalitiche con i catalizzatori MTS.

Per i catalizzatori MTS, al fine di comprendere il meccanismo di formazione dei sottoprodotti, è stata condotta una serie di prove alimentando una soluzione acquosa contenente NH<sub>3</sub> e un'altra soluzione contenente una quantità equimolare di NH<sub>3</sub> e MeOH (4,81E-2 mol/L).

Prove	T [°C]	S/DG [v/v]	P [bar]	τ [sec]
<b>1</b>	320	0,30	15	3,0
<b>2</b>	320	0,30	<b>20</b>	3,0
<b>3</b>	<b>340</b>	0,30	15	3,0
<b>4</b>	320	<b>0,40</b>	15	3,0
<b>5</b>	320	0,30	15	<b>6,0</b>
<b>6</b>	320	0,30	<b>20</b>	<b>6,0</b>

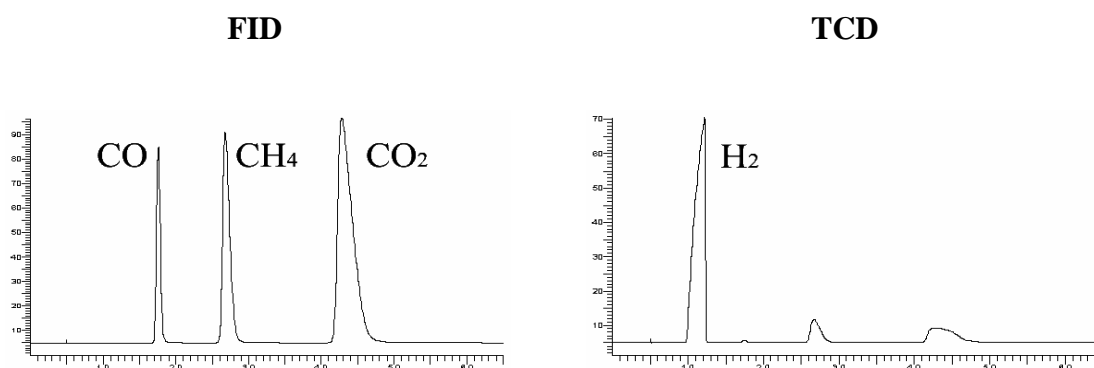
**Tabella 4.6** Condizioni operative utilizzate nei diversi test con i catalizzatori MTS.

Prove	T [°C]	S/DG [v/v]	τ [sec]
<b>1</b>	350	0.55	0.25
<b>2</b>	350	0.55	0,50
<b>3</b>	350	0.55	1.00
<b>4</b>	400	0.55	0,50
<b>5</b>	400	0.55	1.00
<b>6</b>	450	0.55	0.50
<b>7</b>	450	0.55	1.00
<b>8</b>	350	0.65	0.50
<b>9</b>	350	0.65	1.00
<b>10</b>	400	0.65	0.50
<b>11</b>	400	0.65	1.00
<b>12</b>	450	0.65	0.50
<b>13</b>	450	0.65	1.00

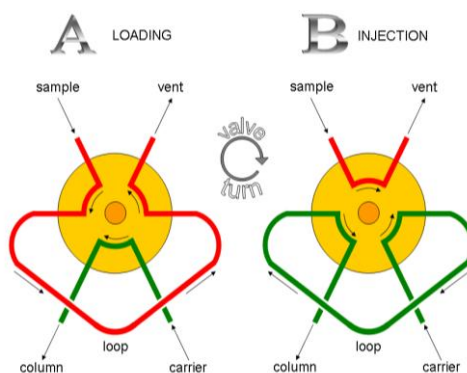
**Tabella 4.7** Condizioni operative utilizzate nei diversi test con i catalizzatori HTS.

#### 4.3.5 Analisi quali-quantitative

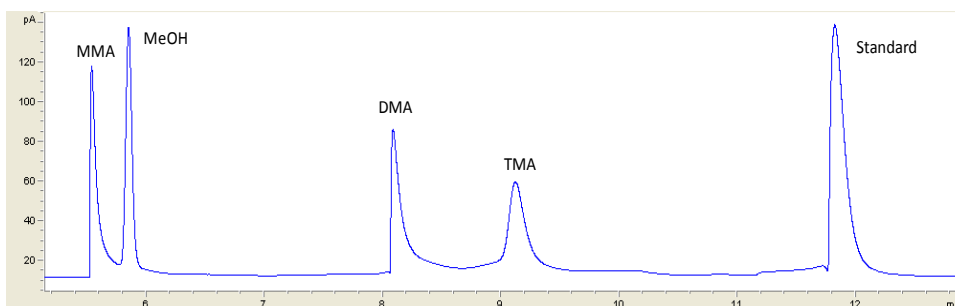
I gas prodotti erano analizzati utilizzando un gas cromatografo Perkin Elmer Autosystem XL, dotato di una colonna impaccata Carbosphere 80/100 (6 ft x 1/8 in di diametro esterno) in grado di separare H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, con una temperatura del forno di 120 °C. Per analizzare il quantitativo di H<sub>2</sub> è stato utilizzato un rivelatore TCD (gas di trasporto N<sub>2</sub>), mentre per CO, CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> è stato utilizzato un rivelatore FID preceduto da un metanizzatore (Fig. 4.8). Una valvola a 6 vie era utilizzata per iniettare in colonna un volume di gas costante, attraverso un loop campionatore di 1 mL (Fig. 4.9). Le portate dei gas in ingresso erano misurate utilizzando un flussimetro a bolle, mentre la corrente in uscita era misurata misuratori di portata (MFM).



**Fig. 4.8** Tipici cromatogrammi FID e TCD dei gas in uscita dal reattore.



**Fig. 4.9** Schema della valvola a 6 vie per l'iniezione del flusso nella colonna cromatografica: (A) fase di caricamento; (B) fase di iniezione.



**Fig. 4.10** Cromatogramma di una soluzione contenente Monometilammina (MMA), Dimetilammina (DMA), Trimetilammina (TMA) e metanolo (MeOH), utilizzando isopropilammina come standard interno.

Per analizzare i campioni acquosi condensati dopo reazione è stato utilizzato un Gas Cromatografo, 7890A GC Agilent, equipaggiato con una colonna CP-Volamine e corredato con un FID. I campioni sono stati conservati ad una temperatura di 3 °C riempiendo i porta-campioni (vials) in modo tale da evitare uno spazio di testa. I campioni sono stati conservati in un bagno di acqua e ghiaccio, per mantenere la stessa temperatura. I campioni sono stati preparati aggiungendo a 2 ml di soluzione 250µl di isopropilammina al 99% v/v come standard interno. In Figura 4.10 è riportato un esempio di cromatogramma, mentre le condizioni di analisi sono riportate in Tabella 4.8. La Tabella 4.9 riporta i limiti di rilevabilità per i sottoprodotti della reazione (alcoli e metilammine).

<b>Temperatura Colonna(°C)</b>	<b>40</b>
<b>Pressione colonna (psi)</b>	9,396
<b>Gas di trasporto</b>	H <sub>2</sub>
<b>Temperatura iniettore (°C)</b>	250
<b>Rapporto di split</b>	50:1
<b>Temperatura FID (°C)</b>	300
<b>Portata H<sub>2</sub> (mL/min)</b>	30
<b>Portata Aria (mL/min)</b>	400
<b>Portata Makeup (N<sub>2</sub>) (mL/min)</b>	10

**Tabella 4.8** Condizioni per l'analisi dei campioni acquosi.

	<b>Limite di rilevabilità (ppm)</b>
<b>MeOH</b>	10
<b>EtOH</b>	10
<b>MMA</b>	1500
<b>DMA</b>	300
<b>TMA</b>	150

**Tabella 4.9** Limiti di rilevabilità per i sottoprodotti di reazione.



#### 4.3.6 Elaborazione dei dati

I dati ottenuti dall'analisi gas cromatografica dei gas dopo la reazione insieme all'acqua condensata, hanno permesso di calcolare la conversione ( $\chi$ ), la selettività (S), la resa ( $\gamma$ ) ed il bilancio di massa al carbonio ( $C_{OUT/IN}$ ) utilizzando le seguenti formule:

<b>Conversione del CO</b>
$\chi_{CO} = \frac{[CO]^{IN} - [CO]^{OUT}}{[CO]^{IN}} 100 = 1 - \frac{[CO]^{OUT}}{[CO]^{IN}} 100 = \left( 1 - \frac{\%CO^{OUT} F_{DG}^{OUT}}{\%CO^{IN} F_{DG}^{IN}} \right) 100$
<b>Conversione dell' H<sub>2</sub>O</b>
$\chi_{H_2O} = \frac{[H_2O]^{IN} - [H_2O]^{OUT}}{[H_2O]^{IN}} 100 = 1 - \frac{[H_2O]^{OUT}}{[H_2O]^{IN}} 100 = \left( 1 - \frac{V_{H_2O}^{OUT} 1,006}{F_{H_2O}^{IN} t_{FLUSSO}} \right) 100$
<b>Selettività</b>
$S_j = \frac{[j]}{[CO]^{IN} - [CO]^{OUT}} 100 = \frac{[j]^{OUT} - [j]^{IN}}{[CO]^{IN} - [CO]^{OUT}} 100$ $= \left( \frac{\%j^{OUT} F_{DG}^{OUT} - \%j^{IN} F_{DG}^{IN}}{\%CO^{IN} F_{DG}^{IN} - \%CO^{OUT} F_{DG}^{OUT}} \right) 100$ <p style="text-align: center;"><i>dove j = CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub></i></p>
<b>Resa in H<sub>2</sub></b>
$\gamma_{H_2} = \frac{[H_2]}{[CO]^{IN}} 100 = \frac{[H_2]^{OUT} - [H_2]^{IN}}{[CO]^{IN}} 100 = \left( \frac{\%H_2^{OUT} F_{DG}^{OUT} - \%H_2^{IN} F_{DG}^{IN}}{\%CO^{IN} F_{DG}^{IN}} \right) 100$ $\gamma_{H_2} = \frac{[H_2]}{[CO]^{IN}} 100 = \frac{[H_2]}{[CO]^{IN} - [CO]^{OUT}} \frac{[CO]^{IN} - [CO]^{OUT}}{[CO]^{IN}} 100 = \frac{\chi_{CO} S_{H_2}}{100}$
<b>Bilancio al C</b>
$\%C_{OUT/IN} = \frac{[CO]^{OUT} + [CH_4]^{OUT} + [CO_2]^{OUT}}{[CO]^{IN} + [CH_4]^{IN} + [CO_2]^{IN}} 100$ $= \left( \frac{\%CO^{OUT} + \%CH_4^{OUT} + \%CO_2^{OUT} F_{DG}^{OUT}}{\%CO^{IN} + \%CH_4^{IN} + \%CO_2^{IN} F_{DG}^{IN}} \right) 100$

---

### Nomenclatura

$\%CO^{IN}$ = percentuale di CO in ingresso	$\%CO^{OUT}$ = percentuale di CO in uscita
$\%CH_4^{IN}$ = percentuale di CH <sub>4</sub> in ingresso	$\%CH_4^{OUT}$ = percentuale di CH <sub>4</sub> in uscita
$\%CO_2^{IN}$ = percentuale di CO <sub>2</sub> in ingresso	$\%CO_2^{OUT}$ = percentuale di CO <sub>2</sub> in uscita
$\%H_2^{IN}$ = percentuale di H <sub>2</sub> in ingresso	$\%H_2^{OUT}$ = percentuale di H <sub>2</sub> in uscita
$F_{DG}^{IN}$ = flusso di Dry Gas	$F_{DG}^{OUT}$ = flusso di Dry Gas in uscita
$F_{H_2O}^{IN}$ = flusso di H <sub>2</sub> O in ingresso	$V_{H_2O}^{OUT}$ = volume di H <sub>2</sub> O in uscita
$t_{FLUSSO}$ = tempo del flusso	

#### 4.4 Bibliografia

---

- 1 F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, *Catal. Today* **11** (1991) 173.
- 2 J.I. Di Cosimo, V.K. Díez, M. Xu, E. Iglesia, C.R. Apesteguía, *J. Catal.* **178** (1998) 499.
- 3 M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, J. Primo, *J. Catal.* **151** (1995) 60.
- 4 K. Takehira, *Catal. Surv. Jpn* **6** (2003) 19.
- 5 V. Rives, *Layered Double Hydroxides: Present and Future*, Nova Publishers, 2001
- 6 N.C. Schiødt, US Patent 8,119,099 (2012) assegnato a Haldor Topsoe A/S
- 7 F. Basile, G. Brenna, R. Faure, G. Fornasari, D. Gary, A. Vaccari, WO 2013/079323 (2013) assegnato a Air Liquide.
- 8 H.P. Klug, L.E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures*, Wiley, New York (USA), 1974.
- 9 J.S. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, New York (USA), 1982.



## 5 Risultati e discussione

La prima parte di questo lavoro di tesi è stata focalizzata sullo sviluppo di catalizzatori per HTS, alternativi ai tradizionali sistemi a base di Fe/Cr, per ovviare alla possibile presenza di Cr (VI) ed alla riduzione della fase attiva ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), con conseguente diminuzione della resistenza meccanica nonché alla formazione di  $\text{CH}_4$ . Per evitare questo fenomeno, è necessario operare con elevati rapporti molari vapore/carbonio (S/C) nell'impianto di reforming o vapore/gas secco (S/DG) in quello di WGS, con conseguente aumento dei costi operativi [1,2,3]. È stato studiato il comportamento catalitico di un catalizzatore a base di Cu e drogato con K, preparato con una metodologia brevettuale per la preparazione di sistemi attivi a media temperatura [4], confrontandolo con un catalizzatore preparato in accordo ad un recente brevetto [5].

Nella seconda parte del lavoro di tesi si è invece studiata la formazione di sottoprodotti in condizioni MTS, investigando l'influenza della composizione del catalizzatore e delle condizioni di reazione. Catalizzatori a base di Cu possono infatti favorire la formazione di alcoli [6] e/o , come illustrato nei paragrafi 3.5.3 e 3.5.4, quella di mono-, di- e tri-metilammina in presenza di ammoniaca nell'alimentazione [7,8]. L'importanza di piccole quantità di ammine nell'acqua in uscita dall'impianto di WGS, è legata al fatto che, per ragioni economiche, essa è usualmente riciclata nel reattore di pre-reforming, favorendo la formazione di coke con conseguente disattivazione del catalizzatore.

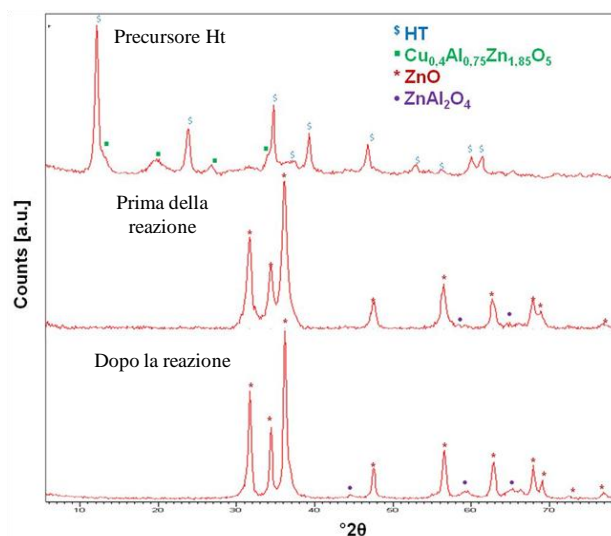
### 5.1 Catalizzatori per HTS

E' stato preparato un catalizzatore (Cat A), tipo Cu/Zn/Al [4], per co-precipitazione di un precursore idrotalcitico, calcinato ed impregnato con K, studiando l'attività in funzione dei parametri di reazione e della metodologia di attivazione. I risultati ottenuti sono stati confrontati con quelli ottenuti con un analogo catalizzatore preparato secondo un recente brevetto (Cat B) (Tabella 4.1) [5]. Il Cat A è stato attivato sia per riduzione in flusso di  $\text{H}_2/\text{N}_2$ , seguendo la procedura sviluppata per i catalizzatori MTS (paragrafo 4.3.2), che terminava a 220 °C, che una procedura alternativa, che utilizzava la miscela di reazione e terminava a 350 °C [5].

### 5.1.1 Caratterizzazione chimico-fisica dei catalizzatori

Il diffrattogramma RX del Cat A essiccato mostra la presenza di una fase tipo idrotalcite (Ht) e di un ossido misto Cu-Zn-Al (Fig. 5.1), che dopo calcinazione danno luogo principalmente ad una fase tipo ZnO, con una piccola presenza di ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Non sono state individuate invece fasi contenenti Cu, sia per la modesta quantità presente che per la loro elevata dispersione superficiale.

Dopo reazione, Cat A attivato con la miscela H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> fino a 220 °C, evidenzia le stesse fasi presenti prima della reazione, anche se il picco relativo alla fase ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> risulta più intenso, con un effetto attribuibile alla sinterizzazione e/o segregazione, legato all'elevata temperatura di reazione. I diffrattogrammi RX registrati sul Cat A attivato con la miscela di reazione fino a 350 °C non mostrano differenze rispetto a quelli ottenuti per il catalizzatore attivato in flusso di H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (Figura 5.1), evidenziando la presenza delle stesse fasi precedentemente descritte. Inoltre non si osserva una variazione importante del grado di cristallinità.



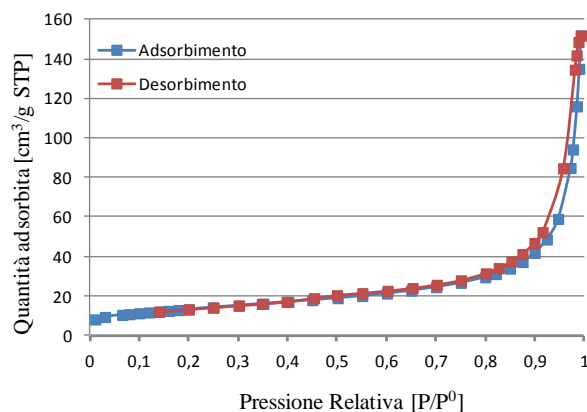
**Fig. 5.1** Diffrattogrammi RX di Cat A essiccato (precursore), prima e dopo reazione.

La Tabella 5.1 riporta i valori di area superficiale per Cat A, attivato con la miscela H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> fino a 220 °C, prima e dopo reazione per tempi differenti; è possibile osservare una diminuzione di area superficiale in funzione del tempo di reazione, attribuibile ai fenomeni di sinterizzazione/segregazione osservati nei diffrattogrammi RX. Viceversa, l'attivazione con la miscela di reazione sembra favorire una maggiore stabilità superficiale.

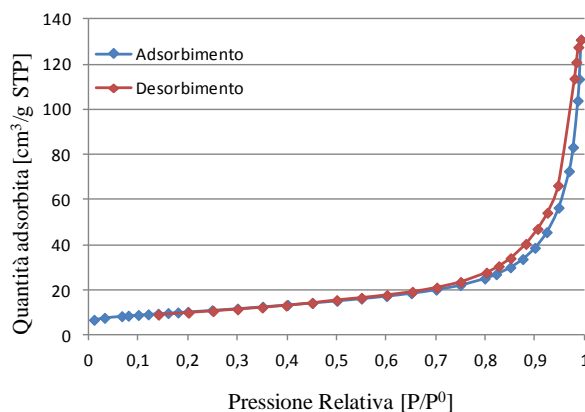
Cat A	Tempo di reazione (h)	SBET (m <sup>2</sup> /gCAT)
Prima della reazione	0	40
Dopo reazione (S/DG 0.55 e 0.65)	36.3	29
Dopo reazione (S/DG 0.65)	15.9	33
Dopo reazione (S/DG 0.55) *	28.0	35
Dopo reazione (S/DG 0.65) *	10.5	36

**Tabella 5.1** Area superficiale di Cat A prima e dopo reazione in funzione del tempo e della procedura di attivazione (\* attivazione con la miscela di reazione e fino a 350 °C).

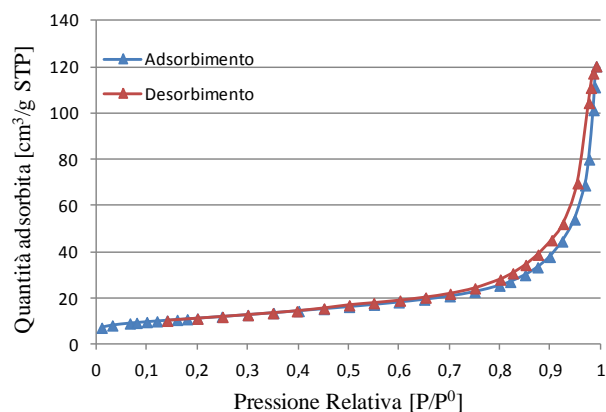
L'analisi porosimetrica di Cat A (attivato con la miscela H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> fino a 220 °C) prima e dopo reazione mostra la presenza di isoterme di tipo IV, secondo la classificazione IUPAC, con isteresi di tipo H4 (Fig. 5.2 – 5.4) indici della presenza di mesopori (20-500 Å) [9]. La determinazione della distribuzione dei pori utilizzando il metodo BJH (Fig. 5.5) mostra dopo reazione una diminuzione della porosità, in particolare dei pori di piccole dimensioni (50-60 Å) che collassano formando pori di dimensione maggiore (100 Å circa).



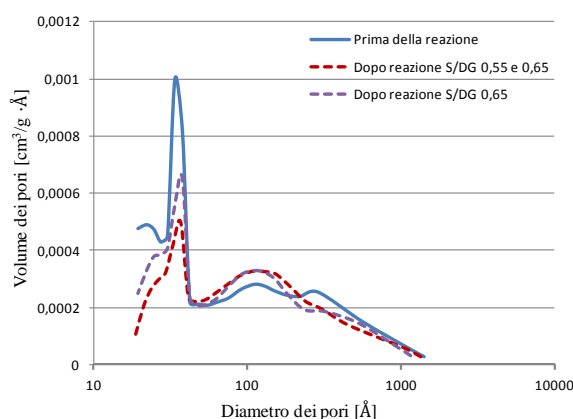
**Fig. 5.2** Isotherme di Cat A prima della reazione.



**Fig. 5.3** Isotherme di Cat A, attivato con una miscela H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> fino a 220 °C, dopo reazione con entrambi i valori di S/DG (36,3 h).

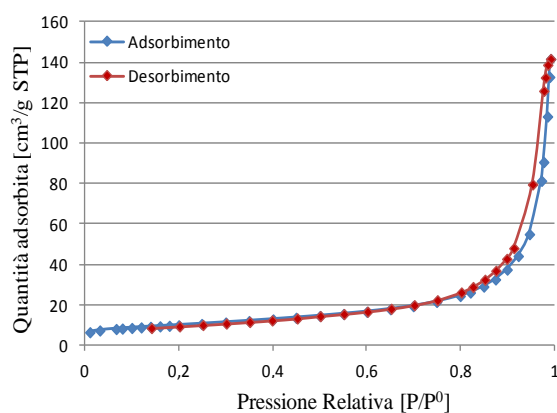


**Fig. 5.4** Isotherme di Cat A, attivato come sopra, dopo reazione con S/DG = 0,65 v/v (15,9 h).



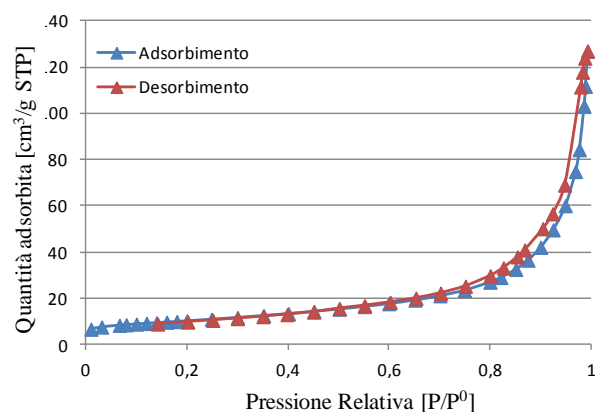
**Fig. 5.5** Distribuzione BJH dei pori per Cat A, attivato con una miscela  $H_2/N_2$  fino a 220 °C, prima e dopo differenti tempi e condizioni di reazione.

La procedura di attivazione non modifica la natura delle isoterme di adsorbimento, ancora di tipo IV con isteresi di tipo H4 (Fig. 5.6 e 5.7) né la distribuzione dei pori utilizzando il metodo BJH (Fig. 5.8), con ancora una diminuzione della porosità legata al collasso dei pori più piccoli.

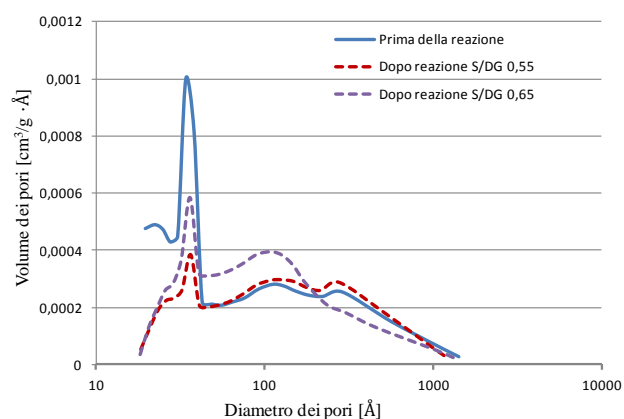


**Fig. 5.6** Isotherme di Cat A attivato con la miscela di reazione fino a 350 °C, dopo reazione con S/DG = 0,55 v/v (28,0 h di reazione).





**Fig. 5.7** Isotherme di Cat A, attivato come sopra, dopo reazione con S/DG = 0,65 v/v (10,5 h).



**Fig. 5.8** Distribuzione BJH dei pori per Cat A, attivato con la miscela di reazione fino a 350 °C, prima e dopo differenti tempi e condizioni di reazione.

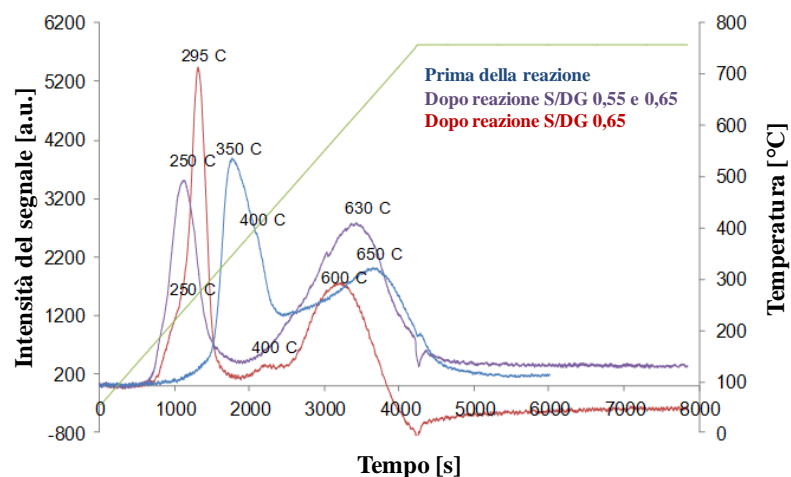
Per i catalizzatori a base di Cu è possibile ipotizzare la presenza di diverse specie di  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , con interazioni più a meno forti fra gli ossidi (Tabella 5.2) [10]. Alcuni autori [11,12,13,14,15] hanno attribuito la presenza di un unico picco allargato alla riduzione di CuO sia superficiale che strutturale in una fase mista CuO/ZnO, ipotizzando una forte interazione con il supporto. L'eventuale presenza di una spalla a più bassa temperatura, potrebbe essere attribuita alla formazione di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  come intermedio della reazione; infatti, la velocità di riduzione del  $\text{Cu}^{\text{I}}$  a  $\text{Cu}^0$  è solo lievemente inferiore a quella della riduzione del  $\text{Cu}^{\text{II}}$  a  $\text{Cu}^{\text{I}}$ , con l'apparire di conseguenza di un unico picco di riduzione allargato.

Specie	T [°C]	Descrizione	Riduzione
<b>CuO superficiale</b>	160-250	Piccole particelle altamente disperse	$\text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}$ $\text{Cu}^{\text{II}} \text{ o } \text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{Cu}^0$
<b>CuO</b>	250-330	CuO fortemente legato allo ZnO CuO strutturale	$\text{Cu}^{\text{II}} \text{ o } \text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{Cu}^0$
<b>Spinello di Cu</b>	400-600	Cu(II) nella matrice	$\text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cu}^0$

**Tabella 5.2** Riducibilità di specie contenenti Cu in funzione della temperatura [11,12,13,14,15].

Le curve delle analisi TPR di Cat A (Fig. 5.9) mostrano prima della reazione un picco a 350 °C con una spalla a 400 °C, attribuibili alla riduzione del CuO fortemente interagente con la matrice, mentre il successivo picco a 650 °C circa può essere attribuito a ioni  $\text{Cu}^{2+}$  presenti in una fase tipo spinello. Cat A, attivato con la miscela  $\text{H}_2/\text{N}_2$  e fino a 220 °C, mostra dopo le prove catalitiche effettuate con entrambi i valori di S/DG (36,3 h di reazione) uno spostamento del picco a più bassa temperatura da 350 a 250 °C, valore tipico della riduzione di CuO libero [11], mentre il picco a temperatura maggiore si sposta leggermente da 650 a 630 °C. Inoltre, l'area dei picchi si modifica nelle condizioni idrotermali di reazione, suggerendo una parziale migrazione degli ioni  $\text{Cu}^{\text{II}}$  dalla matrice ossidica alla fase tipo spinello.

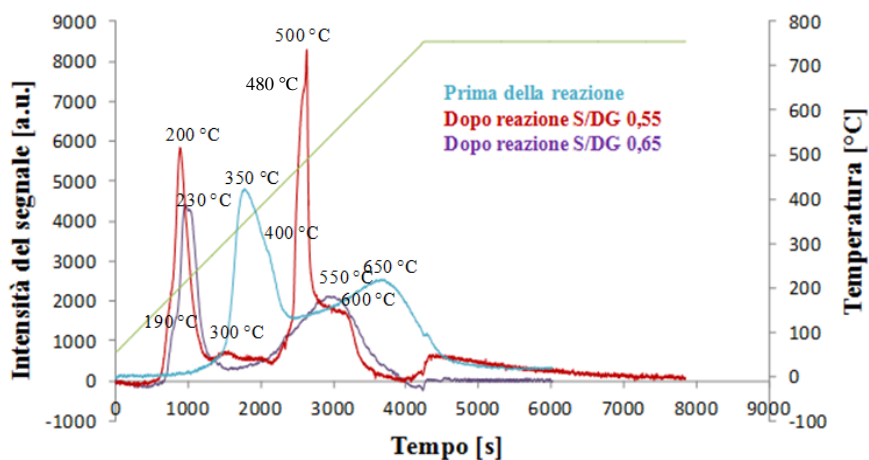
Cat A dopo le prove catalitiche con S/DG = 0,65 v/v (15,9 h di reazione) evidenzia un minore spostamento del primo picco, da 350 a 295 °C, con una piccola spalla a 250 °C, suggerendo la formazione di CuO più riducibile e di tracce di CuO libero. La temperatura del picco principale è intermedia tra quella del catalizzatore prima della reazione (350 °C) e quella del catalizzatore dopo le prove con entrambi i valori S/DG (250 °C), in accordo con il valore inferiore del tempo di reazione. Il picco a più alta temperatura si sposta a valori più bassi (600 °C), con una riduzione di intensità, suggerendo che in relazione al maggior contenuto di vapore, parte degli ioni  $\text{Cu}^{2+}$  contenuti nella fase tipo spinello segregano formando CuO fortemente interagente con la matrice (spalla a 400 °C).



**Fig. 5.9** Analisi TPR di Cat A prima e dopo reazione in differenti condizioni (attivazione con  $H_2/N_2$  fino a 220 °C).

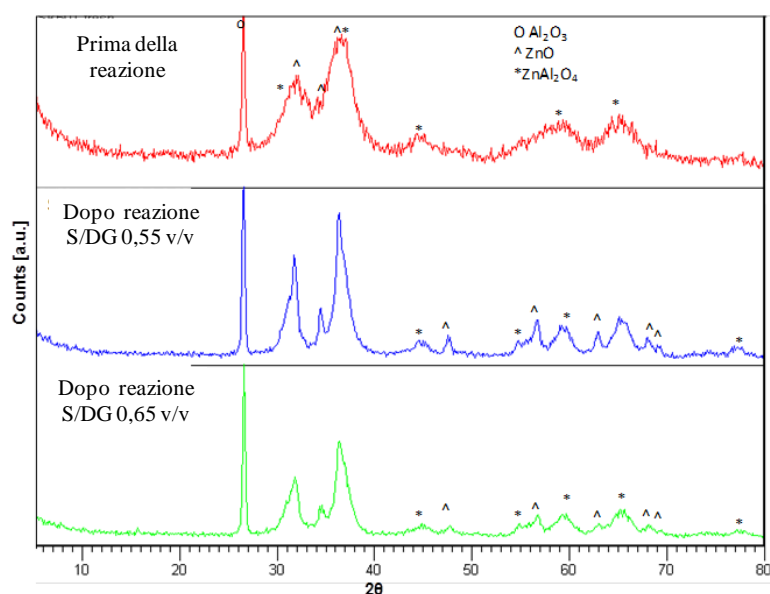
I termogrammi TPR di Cat A, attivato con la miscela di reazione fino a 350 °C (Fig. 5.10), mostrano dopo le prove catalitiche con un rapporto S/DG = 0,55 v/v (28,0 h di reazione) lo spostamento del picco a più bassa temperatura da 350 a 200 °C, valore tipico della riduzione di CuO libero e ben disperso, mentre il modesto picco a 300 °C indica la riduzione di CuO stabilizzato in una matrice ossidica. Il picco a 650 °C si sposta a 500 °C con una spalla pronunciata a 600 °C, indicando una maggiore riducibilità degli ioni  $Cu^{II}$  nella fase tipo spinello di Cu, correlabile alla procedura di attivazione.

Il campione utilizzato nelle prove catalitiche con un valore di S/DG= 0,65 v/v (10,5 h di reazione) mostra minori spostamenti, per il primo picco da 350 a 230 °C, con una piccola spalla a 190 °C, mentre il picco ad elevata temperatura si sposta a 550 °C. La minore riducibilità in queste condizioni può essere attribuita al minore tempo di reazione e/o ad un effetto di sinterizzazione legato alla maggiore quantità di vapore presente nella miscela di reazione.



**Fig. 5.10** TPR del Cat A prima e dopo reazione in differenti condizioni (attivazione con la miscela di reazione fino a 350 °C).

Per avere dati di validità più generale, è stato studiato anche un catalizzatore di riferimento (Cat B) preparato secondo una metodologia brevettuale ed attivato con la miscela di reazione e fino a 350 °C [5]. L'analisi XRD mostra come fasi principali prima della reazione  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZnO, oltre ad una piccola quantità di ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Fig. 5.11); le stesse fasi sono presenti dopo reazione, con un netto aumento della dimensione cristallina, più evidente nel campione analizzato dopo le prove catalitiche con S/DG = 0,55 v/v, probabilmente in relazione al maggiore tempo di reazione (28,9 rispetto a 15.3 h).



**Fig. 5.11** Diffratogrammi RX di Cat B prima e dopo reazione in differenti condizioni.

L'area superficiale BET del catalizzatore (Tabella 5.3), mostra un valore più elevato di quello di Cat A, che però diminuisce nettamente dopo reazione, soprattutto dopo le prove con un più elevato contenuto di vapore (S/DG = 0,65 v/v).

<b>Cat B</b>	<b>Tempo di reazione (h)</b>	<b>SBET (m<sup>2</sup>/gCAT)</b>
<b>Prima della reazione</b>	0	123
<b>Dopo reazione (S/DG 0.55)</b>	28.9	76
<b>Dopo reazione (S/DG 0.65)</b>	15.3	66

**Tabella 5.3** Area superficiale BET del Cat B, prima e dopo reazione nelle differenti condizioni

L'analisi porosimetrica prima e dopo reazione, mostra anche per Cat B isoterme di tipo IV, con isteresi di tipo H4 (Figura 5.12 – 5.14), indice della presenza di mesopori (20-500 Å) [9]. La distribuzione BJH del diametro dei pori (Fig. 5.15) non mostra

variazioni significative dopo reazione, che rimane centrata a 70 Å, mentre si ha una diminuzione del volume.

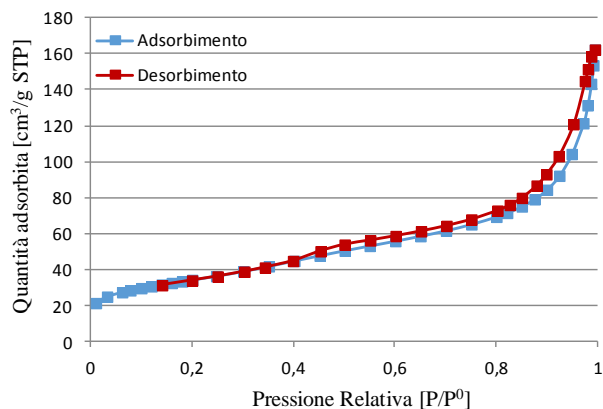


Fig. 5.12 Isotherma di Cat B, prima della reazione.

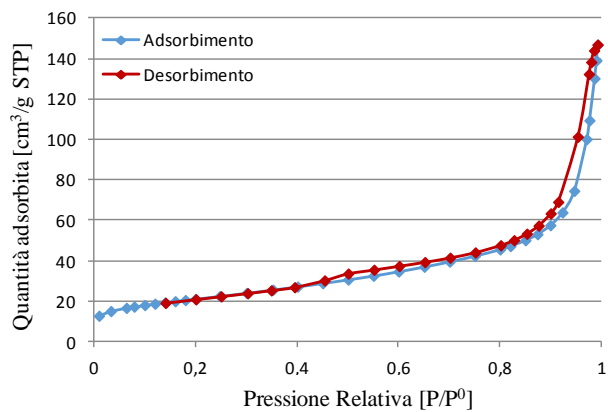


Fig. 5.13 Isotherma di Cat B, dopo reazione con S/DG = 0,55 (28,9 h).

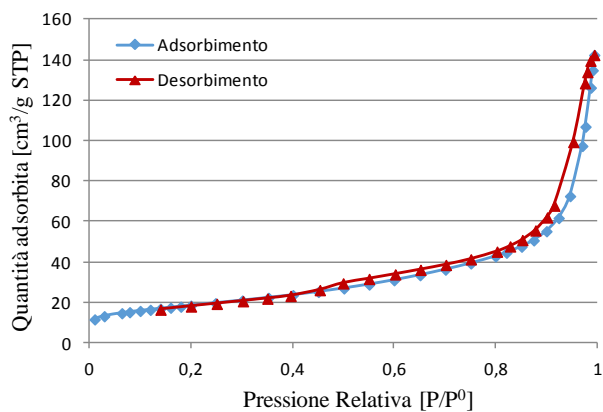
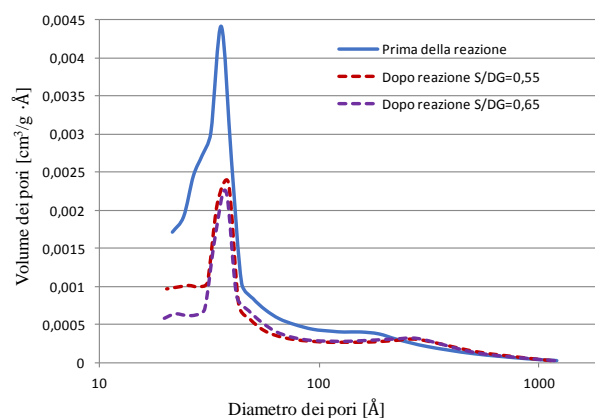


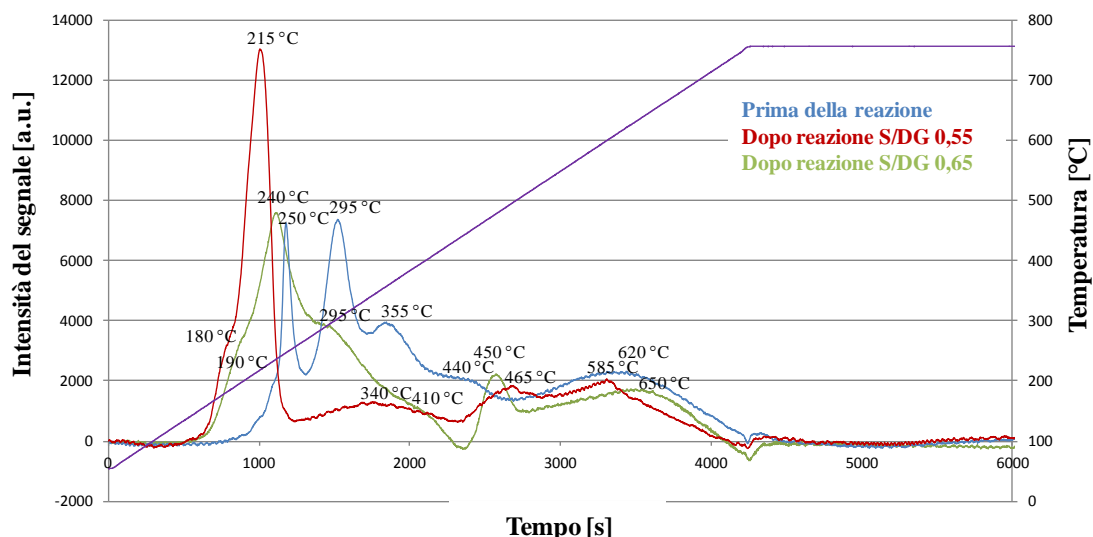
Fig. 5.14 Isotherma di Cat B, dopo reazione S/DG = 0,65 (15,3 h).



**Fig. 5.15** Distribuzione BJH dei pori per Cat B, prima e dopo differenti tempi e condizioni di reazione.

L'analisi TPR di Cat B prima della reazione (Fig. 5.16) mostra un primo picco a 250 °C attribuibile alla riduzione di CuO libero, mentre i successivi due picchi a 295 e 355 °C, possono essere attribuiti alla riduzione di CuO interagente con la matrice ossidica, considerato che un'elevata cristallinità può essere esclusa sulla base del diffrattogramma RX di figura 5.11. L'ultimo picco a 585 °C è attribuibile alla riduzione degli ioni Cu<sup>2+</sup> nella fasi di tipo spinello.

L'analisi TPR di Cat B dopo reazione con S/DG = 0,55 v/v (28,9 h di reazione) mostra uno spostamento dei picchi attribuibili alla riduzione del CuO a più bassa temperatura evidenziando una diminuzione dell'interazione tra CuO e la matrice ossidica. La spalla a 180 °C è attribuibile alla riduzione di particelle di CuO libero e molto disperso. Dopo reazione con S/DG = 0,65 v/v (15,3 h di reazione), l'analisi TPR mostra un picco principale a 240 °C, con due spalle a circa 295 e 410°C, attribuibili alla riduzione del CuO, sia libero che interagente con la matrice ossidica, con effetti legati sia al minor tempo di reazione che all'aumento del vapore nella miscela di reazioni. Infine, i picchi relativi alla fase mista di tipo spinello sono pressoché analoghi in tutti e tre i casi.

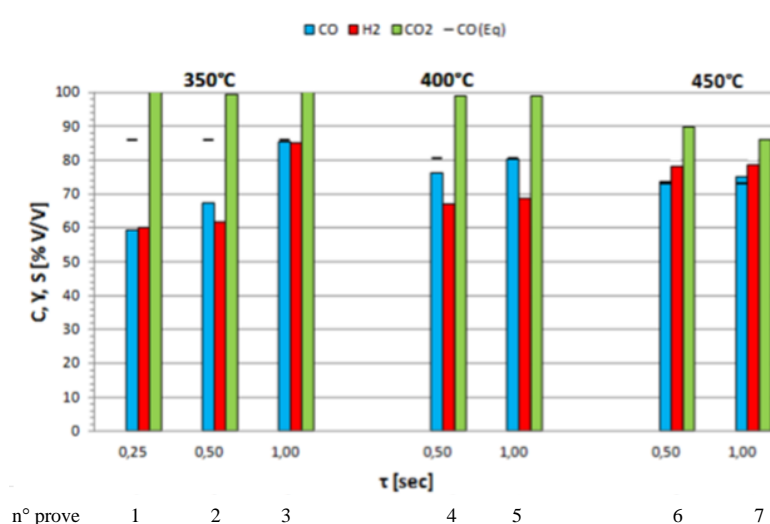


**Fig. 5.16** TPR del Cat B, prima e dopo reazione in differenti condizioni e tempi di reazione.

### 5.1.2 Attività catalitica

Con il Cat A attivato con la miscela  $H_2/N_2$  fino a 220 °C, sono state dapprima effettuate le prove con un rapporto  $S/DG = 0,55$  v/v (Fig. 5.17). A 350 °C, il catalizzatore presenta una modesta attività, raggiungendo la conversione di equilibrio solo per il valore più elevato del tempo di contatto ( $\tau = 1$  sec). Essendo il valore di conversione del CO per  $\tau = 0,25$  sec molto inferiore al valore di equilibrio, le ulteriori prove a temperatura maggiore sono state effettuate solo con  $\tau = 0,50$  e 1,00 sec. A 400 °C la conversione aumenta, essendo favorita la cinetica della reazione, anche se il valore di conversione all'equilibrio viene raggiunto ancora solo per  $\tau = 1,00$  sec; viceversa a 450 °C il valore di conversione all'equilibrio è raggiunto indipendentemente dal valore del tempo di contatto.

Le analisi effettuate sull'acqua in eccesso, condensata dopo reazione, mostrano una formazione contenuta di MeOH (Tabella 5.4), sempre inferiore a 70 mg/L.



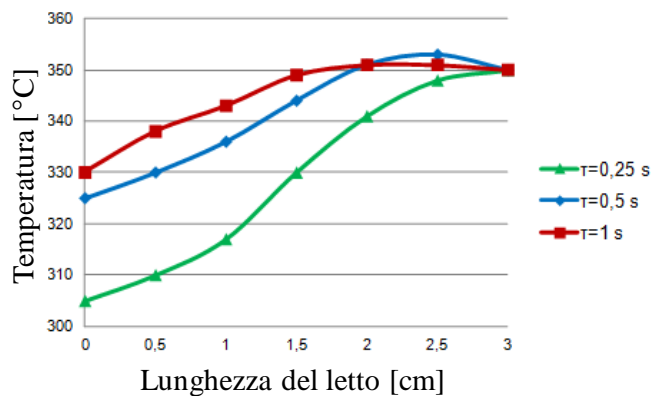
**Fig. 5.17** Attività di Cat A, attivato con la miscela H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> fino a 220 °C, ottenuta nelle prove con il rapporto S/DG = 0,55 v/v. (C = conversione del CO, Y = resa in H<sub>2</sub>; S = selettività in CO<sub>2</sub>).

I profili termici lungo il letto catalitico (Fig. 5.18 – 5.20) mostrano un aumento della temperatura dovuto all'esotermicità della reazione, che si incrementa con il valore di  $\tau$  in conseguenza dell'aumento della conversione di CO. A 400 °C ed ancor più a 450 °C, il massimo di temperatura si sposta nella parte centrale del letto, in conseguenza dell'aumento dell'attività del catalizzatore discussa in precedenza e della minore disponibilità di CO nella II parte del letto.

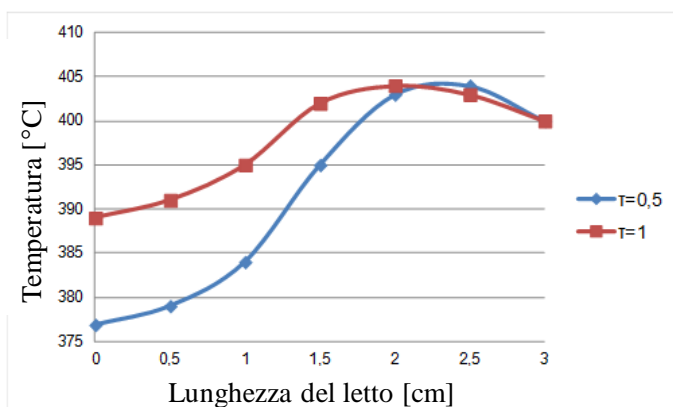
Prove	Quantità di MeOH (mg/L)
1	43
2	57
3	21
4	52
5	68
6	32
7	21

**Tabella 5.4** Quantità di MeOH nell'acqua in eccesso condensata dopo reazione per le prove con il rapporto S/DG = 0,55 v/v. (Numeri delle prove come in figura 5.17).

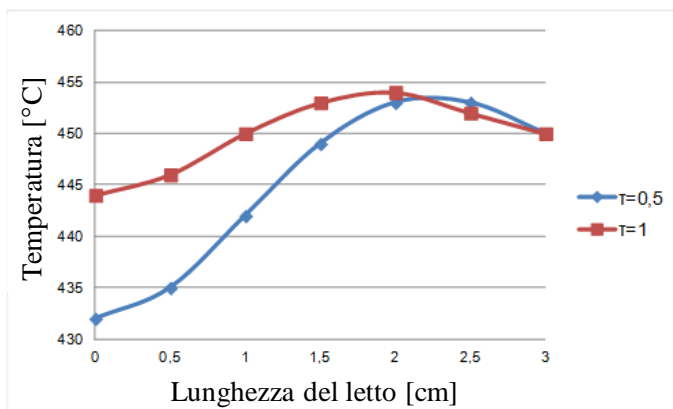




**Fig. 5.18** Profilo termico nel letto catalitico per le prove a 350 °C, con S/DG = 0,55 v/v.



**Fig. 5.19** Profilo termico nel letto catalitico per le prove a 400 °C, con S/DG = 0,55 v/v.

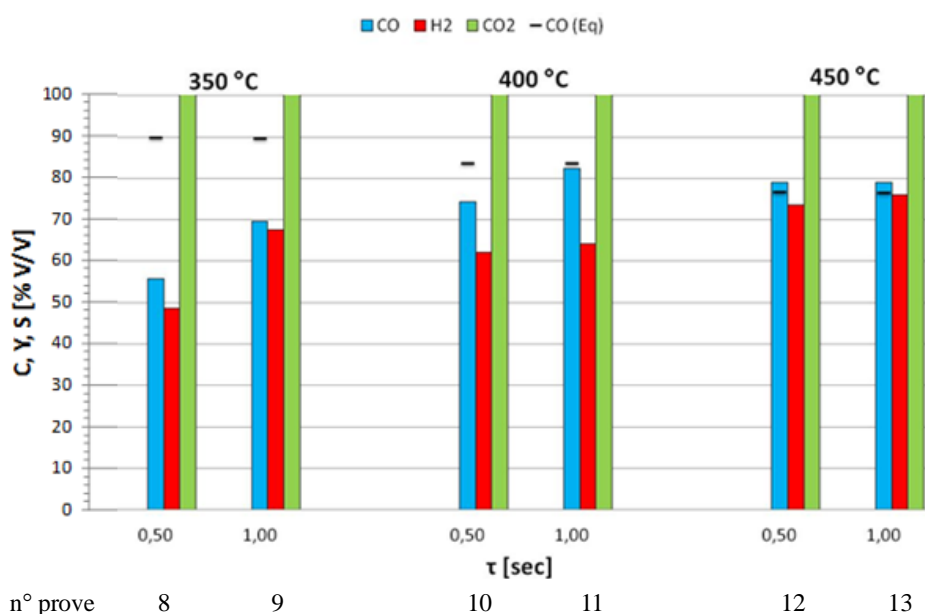


**Fig. 5.20** Profilo termico nel letto catalitico per le prove a 450 °C, con S/DG = 0,55 v/v.

Le prove catalitiche con un rapporto S/DG = 0,65 v/v mostravano un'attività del catalizzatore sorprendentemente inferiore a quella osservata nelle prove precedenti con il rapporto S/DG = 0,55 v/v, tenendo conto che il maggiore contenuto di vapore nella miscela di alimentazione avrebbe dovuto favorire la reazione. Questo risultato suggerisce che un eccesso di vapore, cioè condizioni idrotermali più spinte, possano modificare la fase attiva e portare alla disattivazione del catalizzatore. Pertanto, sono state ripetute le

prove con il rapporto S/DG = 0,65 v/v utilizzando una nuova aliquota di catalizzatore (Fig. 5.21). Tuttavia, anche in questo caso l'attività sia a 350 che a 400 °C rimane inferiore a quella osservata nelle corrispondenti prove con S/DG = 0,55 v/v, evidenziando un effetto negativo delle condizioni idrotermali su Cat A.

Le quantità di MeOH presenti nell'acqua in eccesso condensata dopo reazione (Tabella 5.5) sono circa la metà di quelle osservate nelle precedenti prove con S/DG = 0,55 v/v, in accordo con la minore attività del catalizzatore, aumentando con il tempo di contatto.

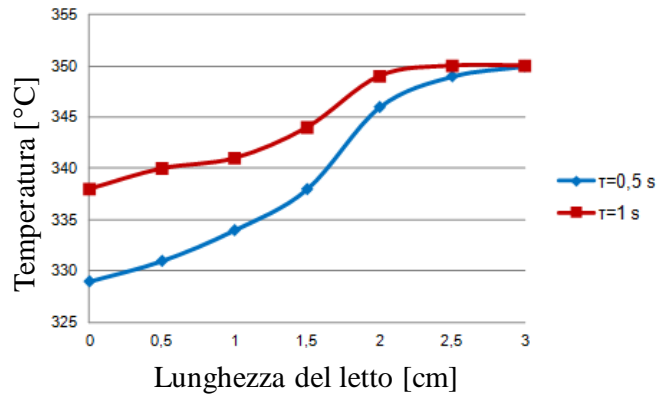


**Fig. 5.21** Attività di Cat A, attivato con la miscela H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> fino a 220 °C, ottenuta nelle prove con il rapporto S/DG = 0,65 v/v. (C = conversione del CO, Y = resa in H<sub>2</sub>, S = selettività CO<sub>2</sub>).

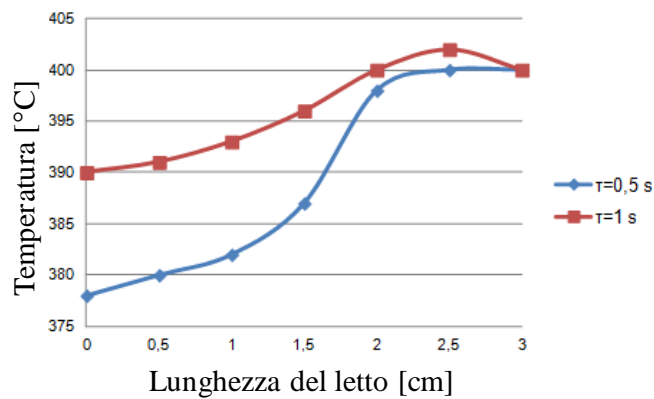
Prove	MeOH (mg/L)
8	25
9	28
10	25
11	35
12	17
13	25

**Tabella 5.5** Quantità di MEOH nell'acqua in eccesso condensata dopo reazione nelle prove con il rapporto S/DG = 0,65 v/v. (Numeri delle prove come in figura 5.21).

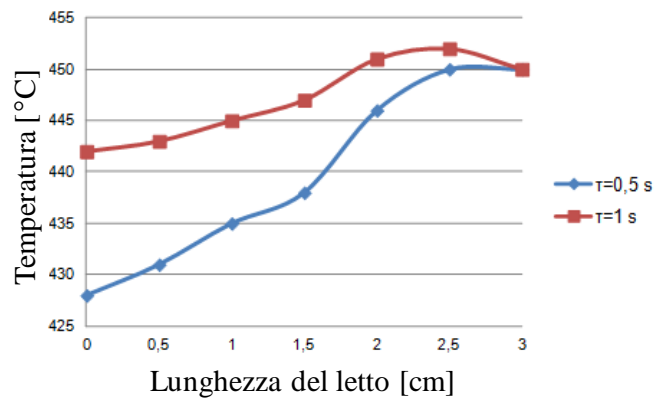
I profili termici nel letto catalitico (Fig. 5.22 -5.24) mostrano a 350 °C un andamento simile a quello registrato nella prova con S/DG = 0,55 v/v, mentre a 400 e 450 °C lo sviluppo di calore è inferiore a quello nel caso precedente, con il massimo spostato verso la fine del letto catalitico.



**Fig. 5.22** Profilo termico nel letto catalitico per le prove a 350 °C, con S/DG = 0,65 v/v.



**Fig. 5.23** Profilo termico nel letto catalitico a 400 °C, con S/DG = 0,65 v/v.

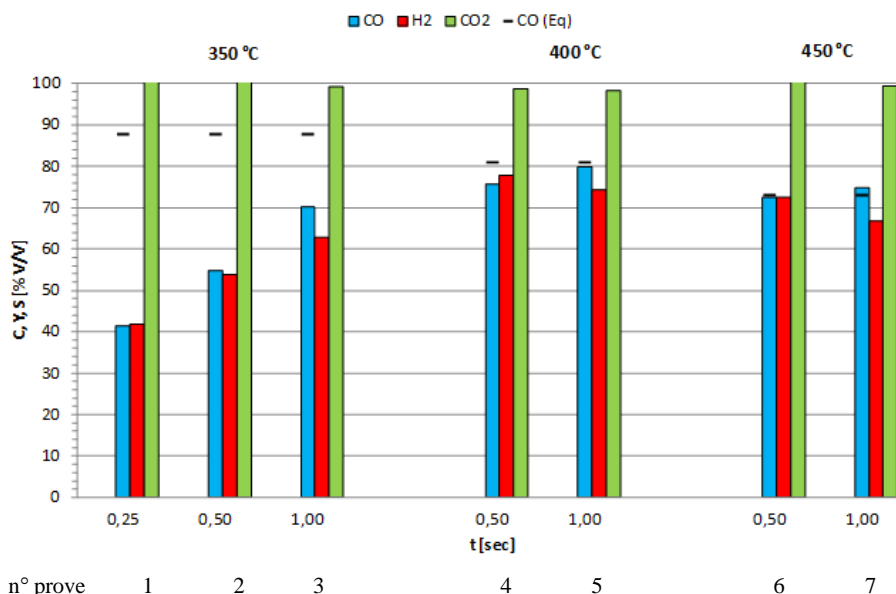


**Fig. 5.24** Profilo termico nel letto catalitico a 450 °C, con S/DG = 0,65 v/v.

Cat A, attivato con la miscela di reazione fino a 350 °C, è stato dapprima investigato con un rapporto S/DG = 0,55 v/v (Fig. 5.25), osservando un'attività inferiore a quella osservata nelle analoghe prove con Cat A attivato con la miscela H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> fino a 220 °C (Fig. 5.17). In particolare, a 350 °C non viene raggiunto l'equilibrio indipendentemente dal valore del tempo di contatto. L'aumento della temperatura favorisce la conversione del CO, raggiungendo il valore di equilibrio a 400 °C per  $\tau =$

1,00 sec ed a 450 °C per entrambi i valori del tempo di contatto, analogamente a quanto osservato nelle medesime condizioni per Cat A attivato a minore temperatura (Fig. 5.17).

Infine, ripetendo al termine delle prove quella nelle condizioni iniziali, si è osservata una diminuzione della conversione del CO del 17 % circa. Cat A attivato con la miscela di reazione fino a 350 °C, evidenzia concentrazioni di MeOH (Tabella 5.6) nettamente superiori a quelle riportate in precedenza per Cat A attivato in condizioni più blande (Tabella 5.4).



**Fig. 5.25** Attività di Cat A, attivato con la miscela di reazione fino a 350 °C, nelle prove con il rapporto S/DG = 0,55 v/v. (C = conversione del CO, Y = resa in H<sub>2</sub>, S = selettività CO<sub>2</sub>).

Prove	MeOH (mg/L)
1	30
2	63
3	178
4	111
5	144
6	70
7	81

**Tabella 5.6** Quantità di MeOH nell'acqua in eccesso condensata dopo reazione per le prove con il rapporto S/DG = 0,55 v/v. (Numeri come in figura 5.25)

I profili termici registrati per Cat A, attivato con la miscela di reazione fino a 350 °C, nelle prove con S/DG = 0,55 v/v (Fig. 5.26 – 5.28) sono simili a quelli registrati nelle analoghe prove con Cat A attivato ad una temperatura inferiore (Fig. 5.18 – 5.20), anche se si osservano incrementi inferiori di temperatura associabili alla minore conversione osservata.

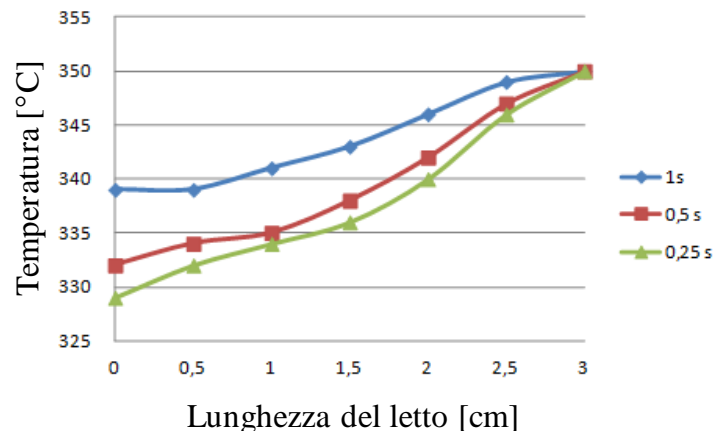


Fig. 5.26 Profilo termico nel letto catalitico a 350 °C, con S/DG = 0,55 v/v.

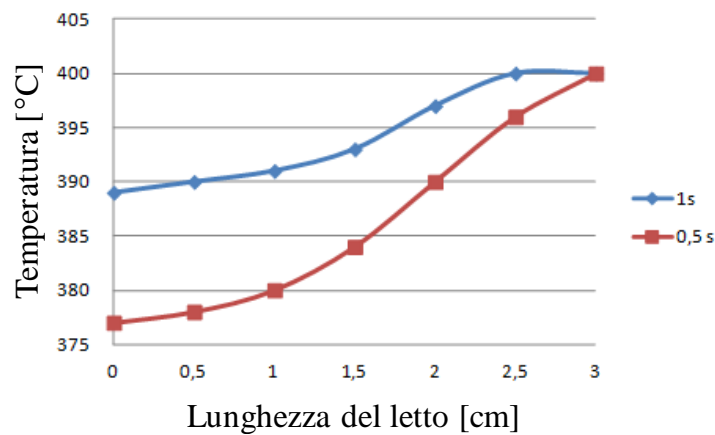


Fig. 5.27 Profilo termico nel letto catalitico a 400 °C, con S/DG = 0,55 v/v.

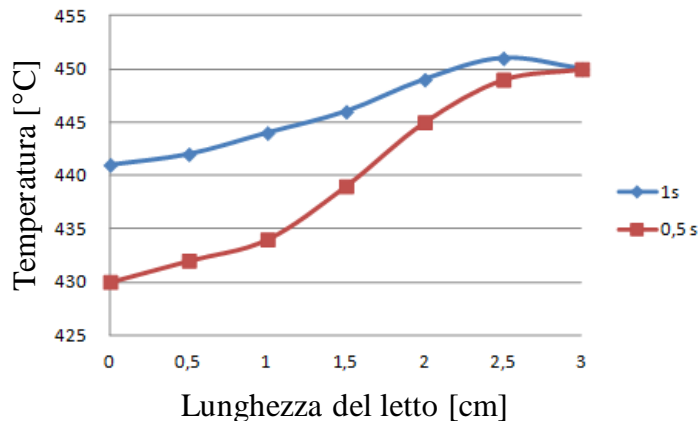


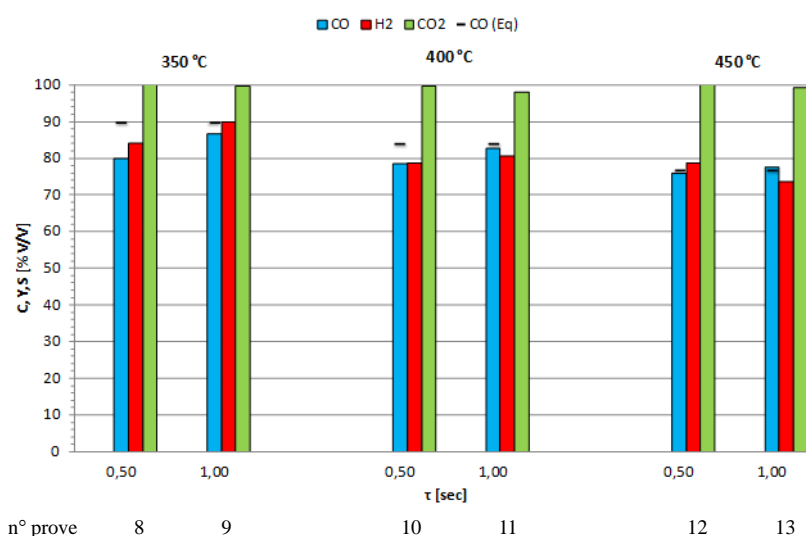
Fig. 5.28 Profilo termico nel letto catalitico a 450 °C, con S/DG = 0,55 v/v.

Sulla base della percentuale di disattivazione riportata in precedenza (17 % circa), le ulteriori prove con il rapporto S/DG = 0,65 v/v sono state eseguite con una nuova aliquota di Cat A, attivato ancora con la miscela di reazione fino a 350 °C.

Diversamente da quanto osservato con Cat A attivato in condizioni più blande (Fig. 5.21), in accordo con la stechiometria della reazione, l'incremento del contenuto di vapore nell'alimentazione favorisce la conversione del CO, anche se le condizioni di

equilibrio sono raggiunte a 400 °C solo per  $\tau = 1,00$  sec ed a 450 °C per entrambi i valori. Ripetendo al termine delle prove quella con le condizioni iniziali, si osserva una diminuzione del 57 % circa nella conversione del CO; pertanto si può ipotizzare che accanto ad un effetto positivo legato alla stechiometria della reazione, l'eccesso di vapore (cioè condizioni idrotermali più spinte) favoriscano la disattivazione di Cat A.

Infine, le quantità di MeOH nell'acqua in eccesso condensata dopo reazione (Tabella 5.7) sono in generale superiori a quelle ottenute nelle medesime condizioni per Cat A attivato in condizioni più blande.

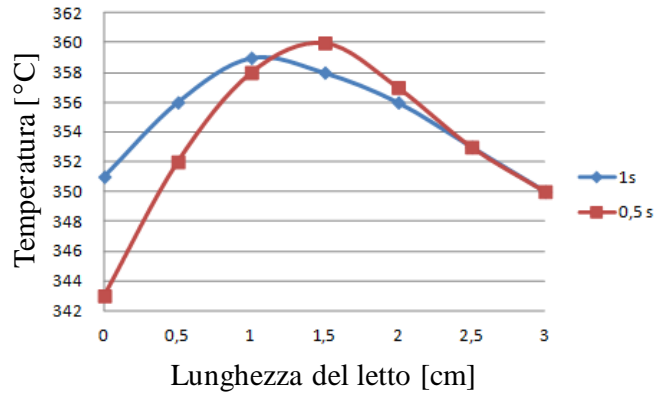


**Fig. 5.29** Attività di Cat A, attivato con la miscela di reazione fino a 350 °C, nelle prove con il rapporto S/DG = 0,65 v/v. (C = conversione del CO, Y = resa in H<sub>2</sub>, S = selettività in CO<sub>2</sub>).

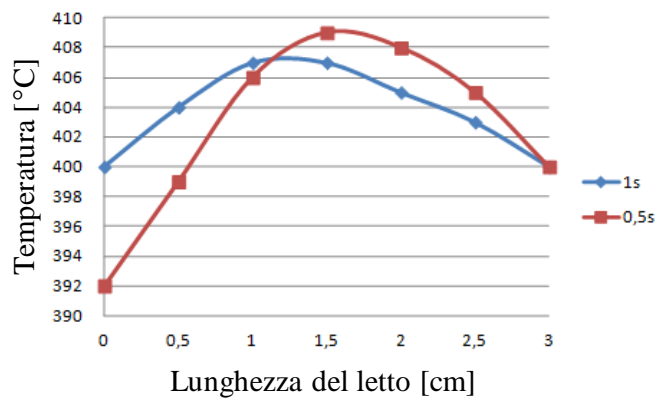
Prove	MeOH (mg/L)
8	92
9	117
10	74
11	48
12	29
13	21

**Tabella 5.7** Quantità di MeOH nell'acqua in eccesso condensata dopo reazione nelle prove con il rapporto S/DG = 0,65 v/v. (Numeri come in figura 5.29)

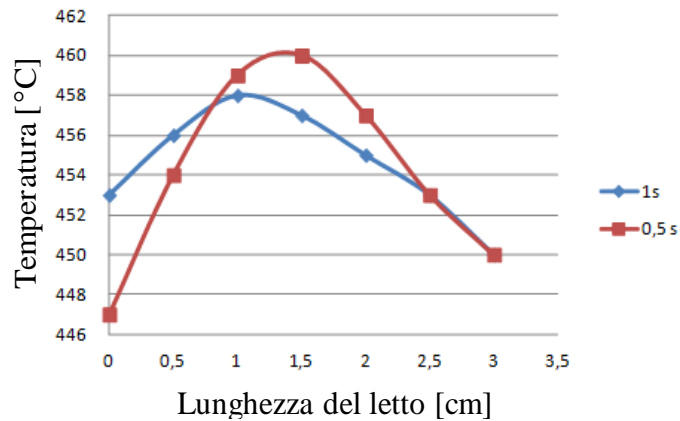
I profili termici nel letto catalitico di Cat A (Fig, 5.30 – 5.32) mostrano in tutti i casi un massimo al centro del letto catalitico, con un incremento della temperatura associabile all'aumento della conversione del CO, mentre la successiva diminuzione è attribuibile sia alla diminuzione della quantità di CO disponibile che alla disattivazione sopra riportata.



**Fig. 5.30** Profilo termico nel letto catalitico a 350 °C, con S/DG = 0,65 v/v.



**Fig. 5.31** Profilo termico nel letto catalitico a 400 °C, con S/DG = 0,65 v/v.

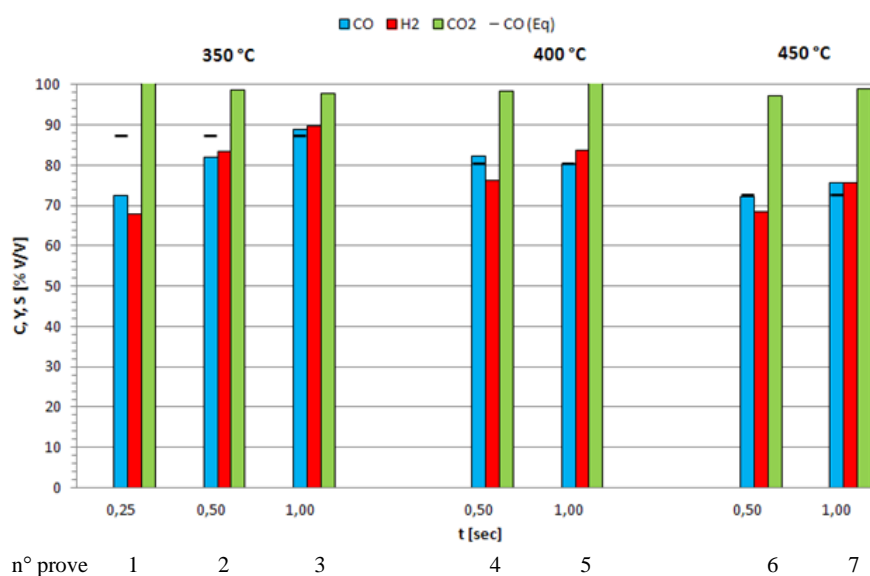


**Fig. 5.32** Profilo termico nel letto catalitico a 450 °C, con S/DG = 0,65 v/v.

Cat B, preparato secondo una procedura brevettuale ed attivato con la miscela di reazione fino a 350 °C [5], è stato dapprima investigato con un rapporto S/DG = 0,55 v/v. (Fig. 5.33) evidenziando un'attività catalitica più elevata rispetto a quella di Cat A, raggiungendo la conversione di equilibrio a 400 °C per entrambi i valori del tempo di contatto. Al termine delle prove, è stata ripetuta la prova nelle condizioni iniziali

osservando una diminuzione della conversione del CO del 6% circa, evidenza di una maggiore stabilità rispetto a Cat A (disattivazione 17 % circa).

Le quantità di MeOH nell'acqua in eccesso condensata in uscita dal reattore, sono per Cat B (Tabella 5.8) circa 5 o 6 volte maggiori di quelle ottenute con Cat A nelle stesse condizioni (Tabella 5.6), probabilmente in funzione del maggior contenuto di Cu nel catalizzatore, con conseguente maggiore attività anche nella sintesi di alcoli [16].



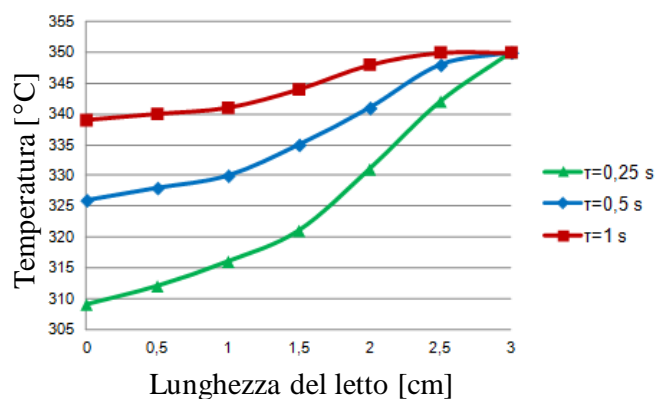
**Fig. 5.33** Attività di Cat B, attivato con la miscela di reazione fino a 350 °C, nelle prove con il rapporto S/DG = 0,55 v/v. (C = conversione del CO, Y = resa in H<sub>2</sub>, S = selettività in CO<sub>2</sub>).

Prove	MeOH (mg/L)
1	200
2	250
3	370
4	149
5	192
6	158
7	208

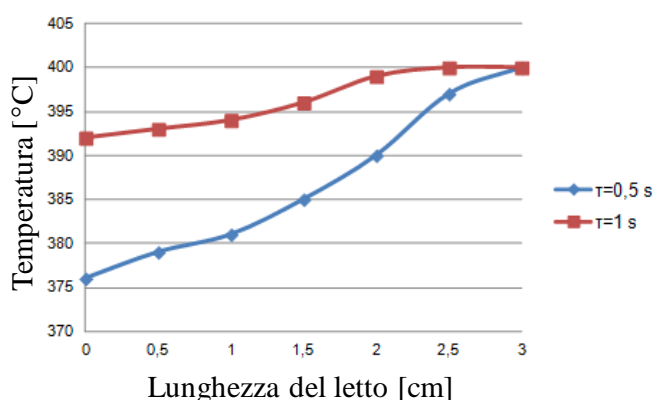
**Tabella 5.8** Quantità di MeOH nell'acqua in eccesso condensata dopo le prove con il rapporto S/DG = 0,55 v/v. (Numeri come in figura 5.33)

I profili termici in funzione della temperatura di reazione per Cat B nelle prove con il rapporto S/DG = 0,55 v/v (Fig. 5.34 - 5.36) sono simili tra loro e con quelli registrati nelle medesime condizioni per Cat A.

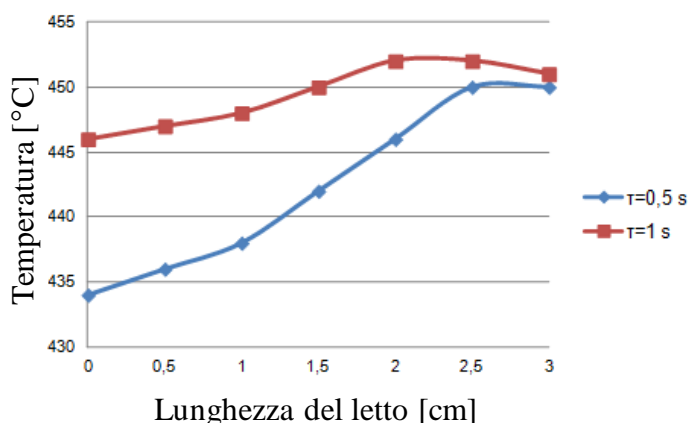




**Fig. 5.34** Profilo termico nel letto catalitico a 350 °C, con  $S/DG = 0,55$  v/v.



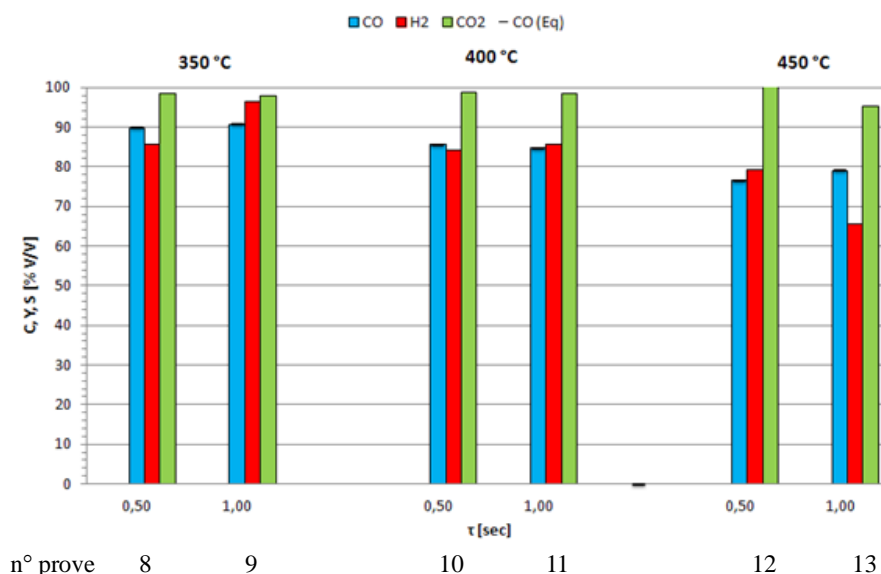
**Fig. 5.35** Profilo termico nel letto catalitico a 400 °C, con  $S/DG = 0,55$  v/v.



**Fig. 5.36** Profilo termico nel letto catalitico a 450 °C, con  $S/DG = 0,55$  v/v.

Nonostante la minore disattivazione citata in precedenza, per avere un confronto attendibile con Cat A, le successive prove con il rapporto  $S/DG = 0,65$  v/v sono state eseguite su una nuova aliquota di Cat B, attivandola sempre con la miscela di reazione fino a 350 °C. In questo caso, i valori di equilibrio sono raggiunti in tutte le condizioni (Fig. 5.37), evidenza di un'elevata attività; in linea con la stechiometria della reazione, l'aumento del contenuto di vapore nella miscela, comporta un aumento della conversione

del CO. Ripetendo al termine delle prove, la prova nelle condizioni iniziali si è osservata una diminuzione della conversione del CO del 16 % circa. Pertanto, anche in questo caso Cat B mostra una maggiore stabilità rispetto a quella osservata in Cat A nelle medesime condizioni. Anche con il rapporto S/DG = 0.65 v/v (Tabella 5.9), Cat B forma quantità maggiori di MeOH di quelle ottenute con Cat A (Tabella 5.7), anche se si osserva una diminuzione rispetto ai valori ottenuti con il rapporto S/DG = 0,55 v/v (Tabella 5.8), in accordo con l'aumento della resa in H<sub>2</sub> e della selettività in CO<sub>2</sub>.

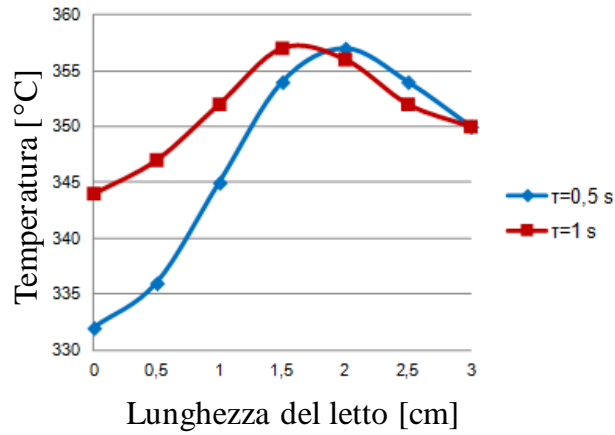


**Fig. 5.37** Attività di Cat B, attivato con la miscela di reazione fino a 350 °C, nelle prove con il rapporto S/DG = 0,65 v/v. (C = conversione del CO, Y = resa in H<sub>2</sub>, S = selettività in CO<sub>2</sub>).

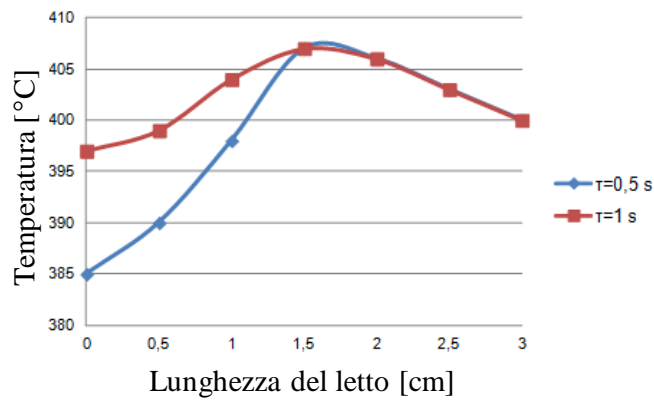
Prove	MeOH (mg/L)
<b>8</b>	238
<b>9</b>	236
<b>10</b>	100
<b>11</b>	68
<b>12</b>	39
<b>13</b>	74

**Tabella 5.9** Quantità di MeOH nell'acqua in eccesso condensata dopo le prove con un il rapporto S/DG = 0,65 v/v (Numeri come in figura 5.37).

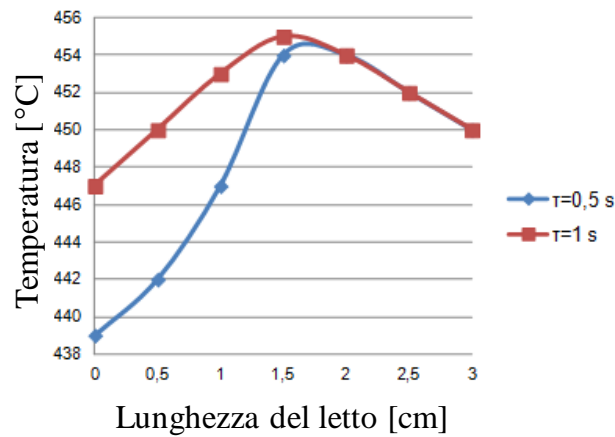
I profili termici nel letto catalitico, registrati per le differenti temperature di reazione (Fig. 5.38 - 5.40), mostrano andamenti simili tra loro ed analoghi a quelli riportati per Cat A nelle medesime condizioni, con il valore massimo al centro del letto catalitico. In questo caso, la minore disattivazione porta ad una minore diminuzione della temperatura.



**Fig. 5.38** Profilo termico nel letto catalitico a 350 °C, con  $S/DG = 0,65$  v/v.



**Fig. 5.39** Profilo termico nel letto catalitico a 400 °C, con  $S/DG = 0,65$  v/v.



**Fig. 5.40** Profilo termico nel letto catalitico a 450 °C, con  $S/DG = 0,65$  v/v.

### 5.1.3 Confronto tra i catalizzatori per water gas shift ad alta temperatura (HTS)

Il catalizzatore Cat A, sviluppato in questo lavoro di tesi, attivato in condizioni più blande (miscela H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> e fino a 220 °C) raggiunge l'equilibrio solo per i valori più elevati del tempo di contatto e della temperatura. Contrariamente a quanto atteso sulla base della stechiometria della reazione, aumentando il valore del rapporto S/DG si osserva una diminuzione dell'attività catalitica, evidenziando come un maggiore contenuto di vapore, cioè condizioni idrotermali più spinte portino ad una parziale disattivazione del campione. L'attivazione in condizioni più drastiche (miscela di reazione e fino a 350 °C) provoca una diminuzione della conversione del CO con il rapporto S/DG = 0,55 v/v rispetto alle prove precedenti, mentre aumentando il contenuto di vapore (S/DG = 0,65 v/v) si rileva un aumento di attività catalitica. Questo aumento di attività può essere correlato alla maggiore riducibilità sia del Cu libero che di quello presente nella fase tipo spinello nel campione attivato in condizioni più drastiche, come evidenziato dall'analisi TPR (Fig. 5.10). Tuttavia, più delle condizioni di attivazione, il tempo complessivo di reazione sembra avere un ruolo rilevante sulle proprietà superficiali (Tabella 5.1), con una minore stabilità nelle condizioni di reazione, attribuibile al minore contenuto di M<sup>3+</sup> nella formulazione (Tabella 4.1).

Il catalizzatore Cat B, preparato in accordo con un recente brevetto [5], mostra un'elevata attività catalitica, in particolare per il più elevato valore del rapporto S/DG (0,65 v/v), per il quale raggiunge i valori di conversione del CO all'equilibrio in tutte le condizioni investigate. In generale, Cat B risulta più attivo di Cat A, in particolare alle temperature inferiori, mentre aumentando la temperatura i due catalizzatori mostrano attività comparabili. La maggiore attività di Cat B può essere correlata al maggiore contenuto di Cu (Tabella 4.1). Cat B è più stabile nelle condizioni di reazione, con valori di area superficiale che si mantengono maggiori dopo reazione (Tabella 5.3); la maggiore stabilità nelle condizioni di reazione può essere attribuita al maggiore contenuto di Al presente.

Infine, i due catalizzatori sono stati studiati, dopo attivazione con la miscela di reazione fino a 350 °C, operando in condizioni simili a quelle riportate per i processi industriali di WGS ad elevata temperatura [17] (Tabella 5.10), osservando attività comparabili, con valori leggermente superiori per Cat B, in termini di conversione e di selettività in H<sub>2</sub>, evidenziando come le prove effettuate nel corso di questo lavoro di tesi fossero più idonee ad evidenziare differenze di attività fra i campioni.

Parametri	Cat A	Cat B
Conversione del CO (eq) (% v/v)	76	76
Conversione del CO (% v/v)	75	77
Resa in H <sub>2</sub> (% v/v)	73	79
Selettività in CO <sub>2</sub> (% v/v)	93	92
Conversione dell'H <sub>2</sub> O (% v/v)	15	19
Conc. MeOH (mg/L)	126	193

**Tabella 5.10** Attività dei due catalizzatori, attivati con la miscela di reazione fino a 350 °C, operando in condizioni simili a quelle riportate per i processi industriali di WGS ad elevata temperatura [T = 430 °C; P = 20 bar;  $\tau$  = 3,00 sec; S/DG = 0.55 v/v; composizione del gas secco (DG, % v/v): H<sub>2</sub> = 75.0; CO = 16.8; CO<sub>2</sub> = 4.1; CH<sub>4</sub> = 4.1] [17].

## 5.2 Catalizzatori per MTS

Lo studio è stato focalizzato sull'effetto della composizione del catalizzatore e delle condizioni operative (S/DG, T e P) sulla formazione in condizioni MTS di sottoprodotti (alcoli ed ammine), potenziali responsabili della disattivazione del catalizzatore nel reattore di steam reforming, in seguito al ricircolo dell'acqua condensata all'uscita del reattore di MTS. Sono stati confrontati tre catalizzatori Cu/Zn/M (M = Al o Cr) (Tabella 4.2): un catalizzatore Cu/Zn/Al (Cat 1) ottenuto per calcinazione di un precursore idrotalcitico [18,4] e due analoghi catalizzatori commerciali, largamente utilizzati negli impianti industriali di MTS [Cu/Zn/Al (Cat 2) o Cu/Zn/Cr (Cat 3)]. Prima delle prove catalitiche i catalizzatori erano attivati in flusso di H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> fino a 220 °C.

### 5.2.1 Caratterizzazione chimico-fisica dei catalizzatori

Il diffrattogramma RX del Cat 1 essiccato (Fig. 5.41) mostra la presenza di una fase tipo idrotalcite (Ht), che, dopo calcinazione, dà luogo essenzialmente ad una fase tipo ZnO. Dopo reazione Cat 1 evidenzia un netto aumento di cristallinità, con la presenza oltre alla fase tipo ZnO, anche di ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e Cu<sup>0</sup>; la presenza di Cu metallico può essere attribuita ad una maggiore dimensione delle particelle, con la conseguente solo parziale riossidazione superficiale dopo reazione.

Il diffrattogramma RX di Cat 2 prima della reazione (Fig. 5.42) evidenzia la presenza di CuO, ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, assieme ad una piccola quantità di grafite utilizzata come lubrificante nella fase di formatura per estrusione; dopo reazione si

osserva un minore incremento di cristallinità rispetto al caso precedente, con la presenza delle stesse fasi presenti prima della reazione oltre a quella di  $\text{Cu}^0$ .

Infine, l'analisi XRD di Cat 3 (Fig. 5.43), sia prima che dopo reazione, mostra la presenza di  $\text{CuO}$  e di minori quantità di  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CrO}$  e grafite, senza variazioni importanti della cristallinità dopo reazione né formazione di  $\text{Cu}^0$ , evidenziando una maggiore capacità del Cr come stabilizzante termico, con una riduzione della segregazione/sinterizzazione del Cu metallico e la sua completa riossidazione a  $\text{CuO}$  dopo reazione.

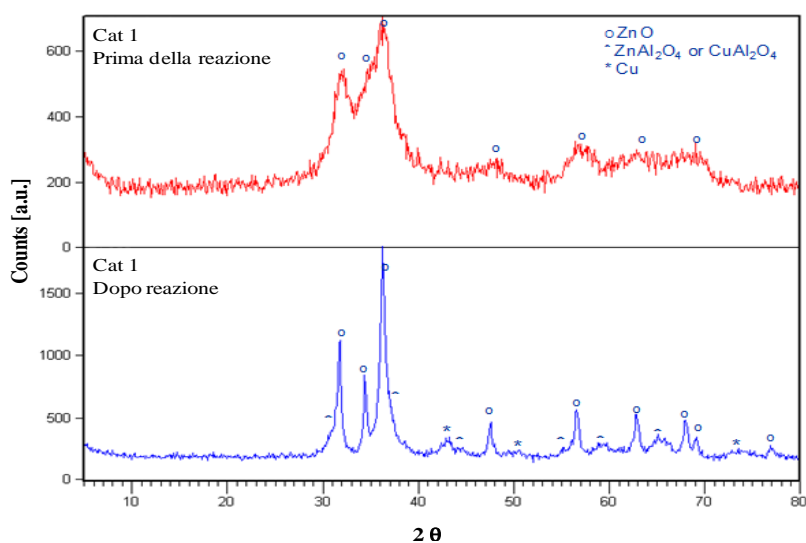


Fig. 5.41 Diffattogrammi RX di Cat 1 prima e dopo reazione.

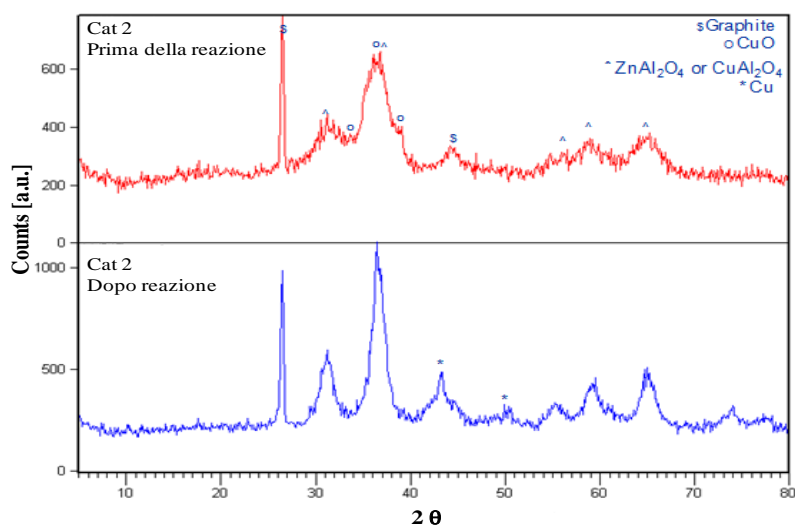
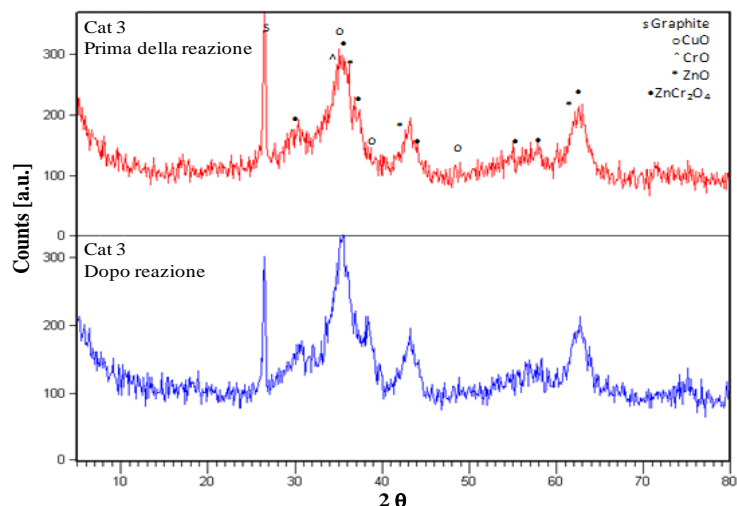


Fig. 5.42 Diffattogrammi RX di Cat 2 prima e dopo reazione.



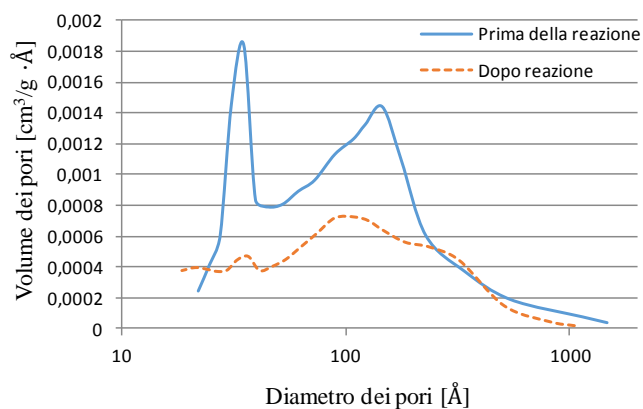
**Fig. 5.43** Diffratogrammi RX di Cat 3 prima e dopo reazione.

L'analisi BET (Tabella 5.11) prima e dopo reazione, mostra per Cat 1 e Cat 2 una diminuzione di area superficiale del 20 % circa, mentre per Cat 3 si osserva viceversa un incremento 26 %, in accordo con i valori di porosità sotto riportati.

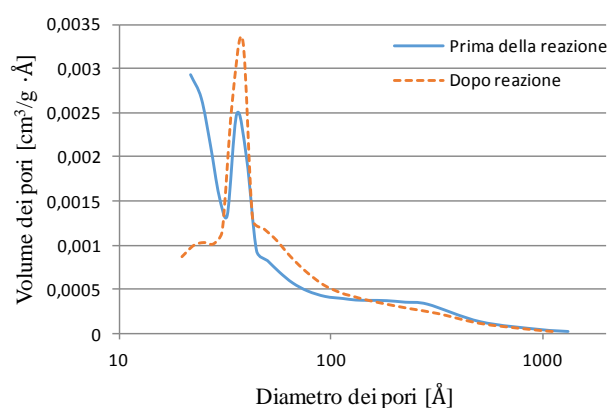
L'analisi porosimetrica sui catalizzatori prima e dopo reazione, mostra in tutti i casi la presenza di isoterme di tipo IV, con isteresi di tipo H4, indice della presenza di mesopori (20-500 Å) [9]. La determinazione della distribuzione dei pori con il metodo BJH (Fig. 5.44 - 5.46) mostra per Cat 1 dopo reazione una diminuzione complessiva della porosità, con un collasso parziale dei pori di dimensioni inferiori. Per Cat 2 si osserva una generale aumento della porosità, con viceversa una netta diminuzione dei pori con diametro inferiore a 20-30 Å. Infine, Cat 3 mostra un generale aumento della porosità, in particolare dei pori con dimensioni inferiori, in accordo con i valori di area superficiale riportati in Tabella 5.14.

Catalizzatori	$S_{BET}$ ( $m^2/g_{CAT}$ )	$S_{BET}$ ( $m^2/g_{CAT}$ )
	prima della reazione	Dopo reazione
<b>Cat 1</b>	86	65
<b>Cat 2</b>	117	96
<b>Cat 3</b>	75	102

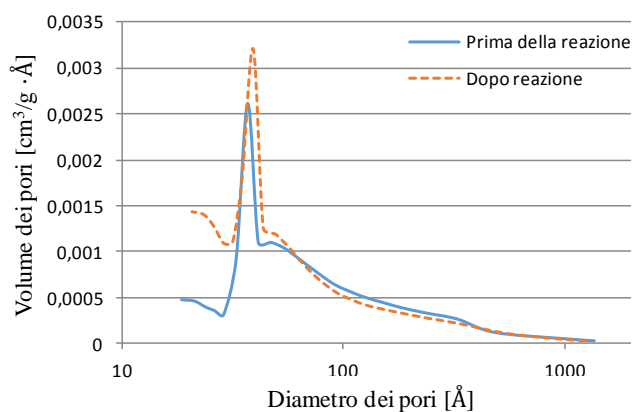
**Tabella 5.11** Area superficiale dei catalizzatori studiati, prima e dopo reazione.



**Fig. 5.44** Distribuzione BJH dei pori per Cat 1 prima e dopo reazione.



**Fig. 5.45** Distribuzione BJH dei pori per Cat 2 prima e dopo reazione.

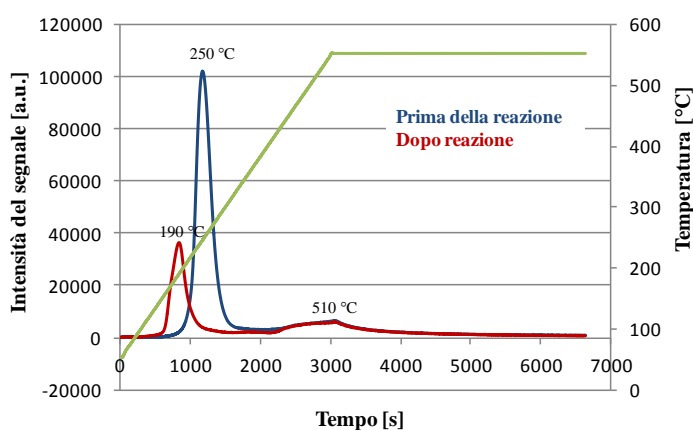


**Fig. 5.46** Distribuzione BJH dei pori per Cat 3 prima e dopo reazione.

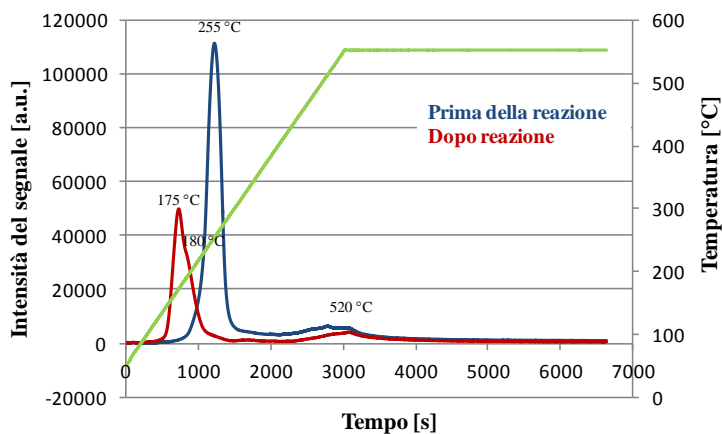
L'analisi TPR (Fig. 5.47 - 5.49) mostra per tutti i catalizzatori prima della reazione un picco tra 250 e 255 °C, tipico della riduzione di CuO solo parzialmente interagente con la matrice ossidica, ed un secondo picco a 510-520 °C correlato con la riduzione di ioni Cu<sup>II</sup> presenti in fasi tipo spinello. Dopo reazione Cat 1 e Cat 2, mostrano uno spostamento del picco a bassa temperatura a valori inferiori (rispettivamente 190 °C per Cat 1 e 175 °C, con una spalla a 180 °C, per Cat 2) evidenziando la formazione di CuO



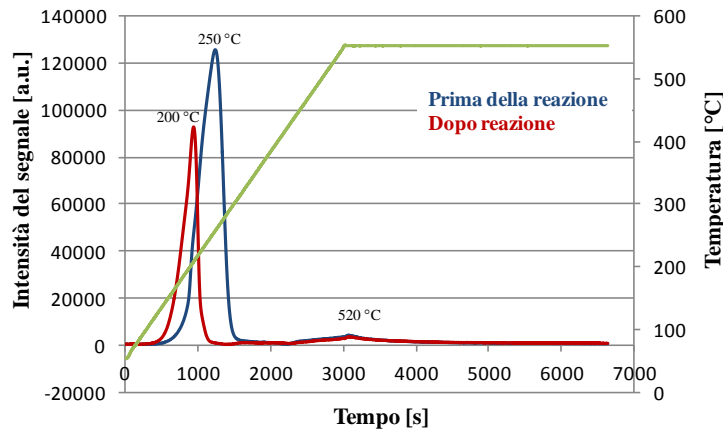
libero e più facilmente riducibile, legato alla solo parziale riossidazione del  $\text{Cu}^0$  dopo reazione, in accordo con l'intensità inferiore rispetto a quella degli analoghi picchi prima della reazione. Questo effetto non si osserva per Cat 3, dove il picco a 250 °C si sposta dopo reazione a 200 °C, con un'intensità maggiore di quelle riportate per i precedenti catalizzatori, in accordo con l'ipotesi di una minore segregazione/sinterizzazione del  $\text{Cu}^0$  legata alla presenza di Cr, con la completa riossidazione a  $\text{CuO}$  dopo reazione, avanzata sulla base dei diffrattogrammi RX. Per tutti i catalizzatori i picchi relativi alla riduzione degli ioni  $\text{Cu}^{\text{II}}$  presenti nelle fasi tipo spinello non evidenziano apprezzabili variazioni fra prima e dopo reazione.



**Fig. 5.47** Analisi TPR di Cat 1 prima e dopo reazione.



**Fig. 5.48** Analisi TPR di Cat 2 prima e dopo reazione.

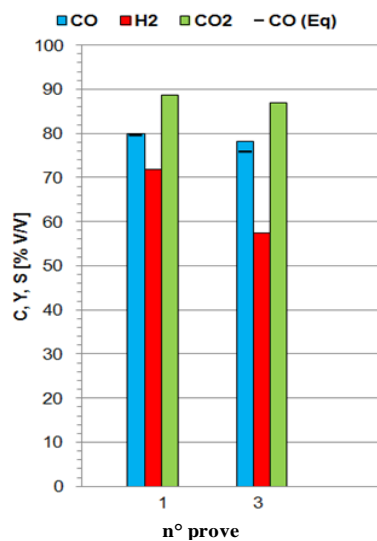


**Fig. 5.49** Analisi TPR di Cat 3 prima e dopo reazione.

## 5.2.2 Attività catalitica

### 5.2.2.a Alimentazione di acqua demineralizzata (DMW)

Sui catalizzatori, attivati con la miscela  $H_2/N_2$  fino a 220 °C, sono state dapprima eseguite due prove a 320 e 340 °C alimentando DMW, per valutare l'attività di riferimento in assenza di  $NH_3$  e/o MeOH nell'alimentazione. Il catalizzatore preparato in laboratorio [18,4] (Cat 1) raggiunge ad entrambe le temperature i valori di conversione del CO all'equilibrio (Fig. 5.50); tuttavia l'aumento della temperatura comporta una diminuzione di circa 10 punti percentuali della resa in  $H_2$ , in accordo con la termodinamica della reazione. Infine, l'aumento della temperatura diminuisce di circa il 50% la formazione di alcoli, spostando l'equilibrio della reazione verso la decomposizione (Tabella 5.12).

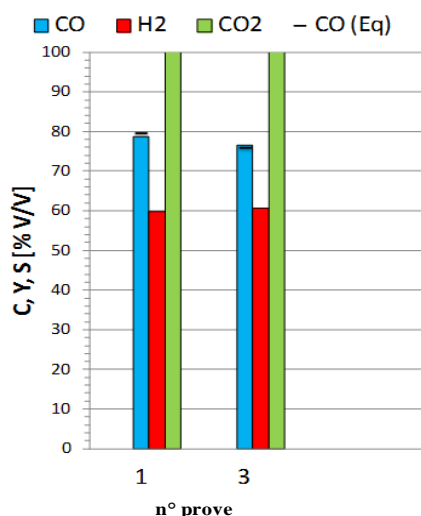


**Fig. 5.50** Attività di Cat 1 in funzione della temperatura alimentando acqua demineralizzata (DMW) (C = conversione del CO, Y = resa in  $H_2$ , S = selettività in  $CO_2$ ).

Prove	1 (320°C) DMW	3 (340°C) DMW
Conversione del CO (eq) (% v/v)	80	76
Conversione del CO (% v/v)	80	78
Resa in H <sub>2</sub> (% v/v)	72	57
Selettività in CO <sub>2</sub> (% v/v)	91	87
Conc. MeOH (ppm)	1,09 E4	5,6 E3
Conc. EtOH (ppm)	1,0 E2	0,5 E2

**Tabella 5.12** Attività di Cat 1 alimentando DMW e concentrazioni di alcoli presenti nell'acqua in eccesso condensata dopo reazione. (Numeri delle prove come in Fig. 5.50).

Anche il catalizzatore commerciale Cat 2 (contenente Al) raggiunge i valori di conversione del CO all'equilibrio per entrambe le temperature (Fig. 5.51), ma in questo caso si osserva un valore della selettività in H<sub>2</sub> a 320 °C (60 % circa) nettamente inferiore a quello ottenuto con Cat 1, che non si modifica con la temperatura. Infine, con Cat 2 non si osserva la formazione di EtOH, mentre la concentrazione di MeOH nell'acqua in eccesso condensata dopo reazione si riduce ancora del 50% all'aumentare della temperatura (Tabella 5.13).



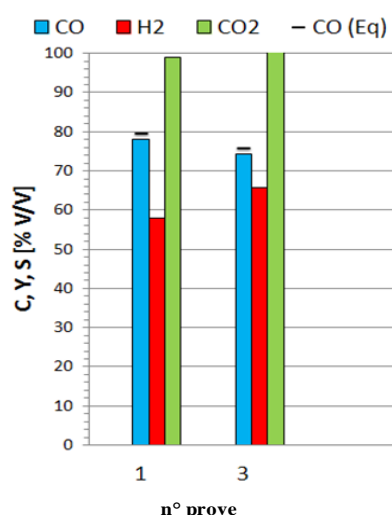
**Fig. 5.51** Attività di Cat 2 in funzione della temperatura alimentando acqua demineralizzata (DMW) (C = conversione del CO, Y = resa in H<sub>2</sub>, S = selettività in CO<sub>2</sub>).

Prove	1 (320°C) DMW	3 (340°C) DMW
Conversione del CO (eq) (% v/v)	80	76
Conversione del CO (% v/v)	79	77
Resa in H <sub>2</sub> (% v/v)	60	61
Selettività in CO <sub>2</sub> (% v/v)	100	102
Conc. MeOH (ppm)	3,4 E3	1,7 E3

**Tabella 5.13** Attività di Cat 2 alimentando DMW e concentrazione di MeOH nell'acqua in eccesso condensata dopo reazione. (Numeri delle prove come in Fig. 5.51).

Infine, il catalizzatore commerciale Cat 3 (contenente Cr) mostra un comportamento simile a quello di Cat 2, raggiungendo sempre i valori di conversione del CO all'equilibrio, ma con una selettività del 60% circa per entrambe le temperature. Differentemente da quanto osservato nei casi precedenti, con Cat 3 l'aumento della temperatura non influenza significativamente la formazione di MeOH, che rimane pressoché costante (Tabella 5.14).

Complessivamente, Cat 1 favorisce una maggiore formazione di alcoli, incluso l'EtOH: questo effetto può essere attribuito ad una maggiore basicità, associata al maggiore contenuto di Zn, con una stabilizzazione dei possibili intermedi tipo formiato [19,20,21]. Il diverso effetto della temperatura sulla sintesi di MeOH può essere attribuito alle differenti specie contenenti Cu presenti nei catalizzatori, in accordo con i risultati dell'analisi diffrattometrica RX.



**Fig. 5.52** Attività di Cat 3 in funzione della temperatura alimentando acqua demineralizzata (DMW) (C = conversione del CO, Y = resa in H<sub>2</sub>, S = selettività in CO<sub>2</sub>).

Prove	1 (320°C) DMW	3 (340°C) DMW
Conversione del CO (eq) (% v/v)	80	77
Conversione del CO (% v/v)	78	74
Resa in H <sub>2</sub> (% v/v)	60	66
Selettività in CO <sub>2</sub> % v/v	99	106
Conc. MeOH (ppm)	5,8 E3	5,6 E3

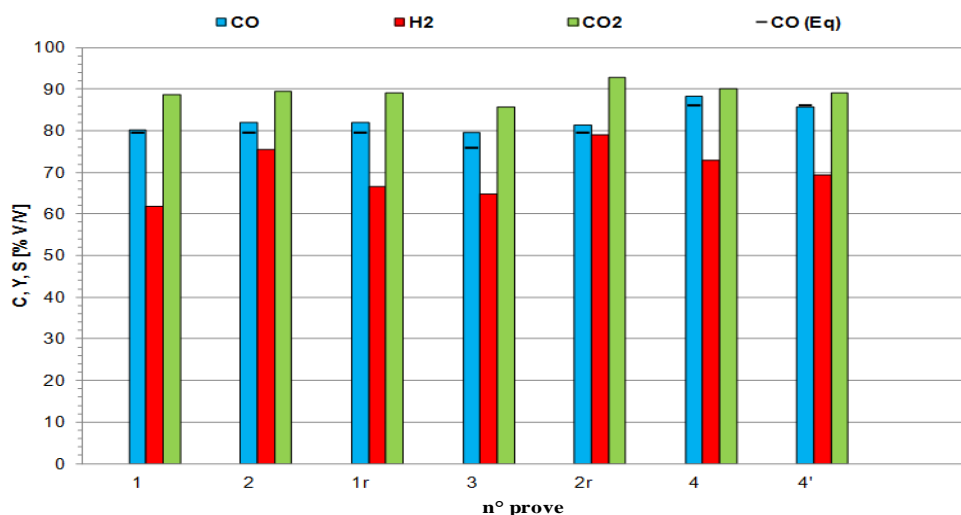
**Tabella 5.14** Attività di Cat 3 ottenuta alimentando DMW e concentrazione di MeOH nell'acqua in eccesso condensata dopo reazione. (Numeri delle prove come in Fig. 5.52).

### 5.2.2.b Alimentazione di una soluzione acquosa di $NH_3$

Sulle stesse porzioni di catalizzatori, è stata studiata l'attività in funzione dei parametri di reazione, alimentando una soluzione acquosa di  $NH_3$  ( $8,18E-1$  g/L). Con la soluzione acquosa di  $NH_3$ , l'incremento del rapporto vapore/gas secco (S/DG) da 0,3 a 0,4 v/v porta ad un aumento della frazione molare di  $NH_3$ ; pertanto le prove 4 e 4' sono state eseguite con S/DG = 0,4 v/v mantenendo costante nel primo caso la concentrazione della soluzione (**8,18 E-1** g/L, pari ad una frazione molare  $2,67 E-4$ ) e nel secondo la frazione molare in ingresso al reattore (**2,0 E-4** pari ad una concentrazione della soluzione =  $6,61 E-1$  g/L). Per valutare possibili disattivazioni al variare dei parametri di reazione, sono state ripetute alcune prove di controllo, indicate con la lettera "r". Infine, per tutti i catalizzatori i valori della **prova 1** sono stati presi come valori di riferimento per valutare l'influenza dei parametri di reazione sull'attività catalitica.

Nelle prove con il catalizzatore preparato in laboratorio (Cat 1) la conversione del CO all'equilibrio è raggiunta per tutte le condizioni di reazione (Fig. 5.53); la presenza di  $NH_3$  nell'alimentazione comporta una diminuzione della formazione di alcoli, probabilmente associata alla formazione di ammine, in particolare TMA (Tabella 5.15). Confrontando i risultati della prova di controllo 1r con quelli della prova 1 (medesime condizioni di reazione) si osserva sorprendentemente un aumento della concentrazione di TMA, risultato confermato ripetendo la prova con una nuova porzione di catalizzatore (Tabella 5.16). Si può ipotizzare che l'acqua demineralizzata (DMW) ossidi il  $Cu^0$  superficiale a  $Cu^{\delta+}$  [22], sfavorendo la formazione di ammine, in particolare TMA. Viceversa, la presenza di  $NH_3$ , riduce il potere ossidante dell'alimentazione, favorendo la presenza di  $Cu^0$  sulla superficie, che interagisce con l' $NH_3$  favorendo la formazione di TMA.

L'aumento della pressione da 15 a 20 bar comporta un incremento della concentrazione dei sottoprodotti, mentre quello della temperatura da 320 a 340 °C esplica un effetto opposto. Confrontando i risultati della prova di controllo 2 con quelli della prova 2r (medesime condizioni di reazione) si osserva una leggera diminuzione delle concentrazioni dei sottoprodotti, attribuibile ad una parziale disattivazione del catalizzatore. Infine, aumentando il rapporto S/DG, si osserva una diminuzione della concentrazione di alcoli e TMA, indipendentemente dal valore della frazione molare di  $NH_3$  (prove 4 e 4').



**Fig. 5.53** Attività di Cat 1 alimentando una soluzione acquosa di  $\text{NH}_3$ . (C = conversione del CO, Y = resa in  $\text{H}_2$ , S = selettività in  $\text{CO}_2$ ).

Prove	1 + $\text{NH}_3$	2 + $\text{NH}_3$	1r + $\text{NH}_3$	3 + $\text{NH}_3$	2r + $\text{NH}_3$	4 + $\text{NH}_3$	4' + $\text{NH}_3$
Pressione (bar)	15	20	15	15	20	15	15
Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	320	320	320	340	320	320	320
S/DG (v/v)	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,40	0,40
$\tau$ (sec)	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Concentrazione di $\text{NH}_3$ (g/L)	8,18 E-1	8,18 E-1	8,18 E-1	8,18 E-1	8,18 E-1	8,18 E-1	6,61 E-1
Frazione molare di $\text{NH}_3$	2,00 E-4	2,00 E-4	2,00 E-4	2,00 E-4	2,00 E-4	2,67 E-4	2,00 E-4
Conv. del CO (eq) (% v/v)	80	80	80	76	80	88	86
Conv. del CO (% v/v)	80	82	82	79	81	73	86
Resa in $\text{H}_2$ (% v/v)	61	75	67	67	79	73	69
Sel. in $\text{CO}_2$ (% v/v)	89	89	89	86	93	89	89
MeOH (ppm)	7,84 E3	8,90 E3	8,99 E3	5,26 E3	8,02 E3	3,23 E3	2,95 E3
EtOH (ppm)	0,39 E2	0,51 E2	0,26 E2	0,43 E2	0,37 E2	< l.r.	< l.r.
MMA (ppm)	< l.r.	< l.r.	< l.r.	< l.r.	< l.r.	< l.r.	< l.r.
DMA (ppm)	< l.r.	< l.r.	< l.r.	< l.r.	< l.r.	< l.r.	< l.r.
TMA (ppm)	1,9 E2	4,3 E2	3,8 E2	2,9 E2	3,8 E2	1,8 E2	< l.r.

**Tabella 5.15** Attività di Cat 1 alimentando una soluzione acquosa di  $\text{NH}_3$  e concentrazioni dei sottoprodotti nell'acqua in eccesso condensata dopo reazione. (Numeri delle prove come in figura 5.53; l.r. = limite di rilevabilità).

Prove	1* +DMW	3* +DMW	1*+ NH <sub>3</sub>
Pressione (bar)	15	15	15
Temperatura (°C)	320	340	320
S/DG (v/v)	0,30	0,30	0,30
$\tau$ (sec)	3,0	3,0	3,0
Concentrazione di NH <sub>3</sub> (g/L)	8,18E-1	8,18E-1	8,18E-1
Frazione molare di NH <sub>3</sub>	2,00 E-4	2,00 E-4	2,00 E-4
Conversione del CO (eq) (% v/v)	80	76	80
Conversione del CO (% v/v)	80	79	83
Resa in H <sub>2</sub> (% v/v)	72	62	74
Selettività in CO <sub>2</sub> (% v/v)	96	90	90
Conc. MeOH (ppm)	5,8 E3	7,0 E3	5,7 E3
Conc. EtOH (ppm)	0,5 E2	0,5 E2	0,4 E2
Conc. TMA (ppm)	< l.r.	< l.r.	2,0 E2

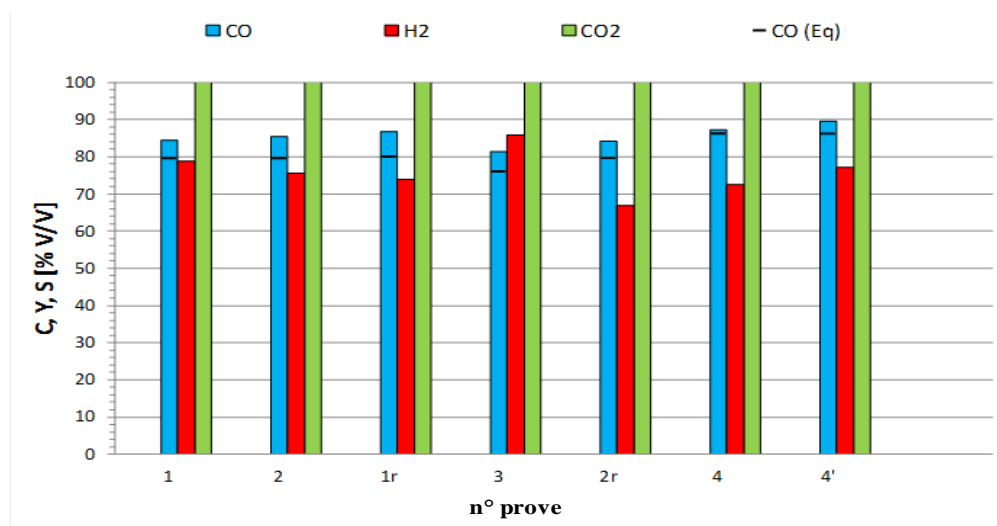
**Tabella 5.16** Attività di Cat 1 ottenuta con una nuova porzione di catalizzatore, alimentando una soluzione acquosa di NH<sub>3</sub> e concentrazioni dei sottoprodotti nell'acqua in eccesso condensata dopo reazione. (l.r. = limite di rilevabilità).

Prove	5 (6s/15b)	6 (6s/20b)
Conversione del CO (eq) % v/v	80	80
Conversione del CO % v/v	82	81
Resa in H <sub>2</sub> % v/v	69	65
Selettività in CO <sub>2</sub> % v/v	90	92
Conc. MeOH (ppm)	1,32 E4	1,26 E4
Conc. TMA (ppm)	4,5 E2	6,9 E2

**Tabella 5.17** Attività di Cat 1 alimentando una soluzione acquosa di NH<sub>3</sub> e concentrazioni dei sottoprodotti nell'acqua in eccesso condensata dopo reazione.

In generale, l'incremento della produzione di alcoli comporta un parallelo aumento nella formazione di TMA. L'incremento del tempo di contatto porta per Cat 1 ad un aumento dei sottoprodotti, indipendentemente dal valore della pressione (Tabella 5.17).

Nelle prove effettuate con il catalizzatore commerciale contenente Al (Cat 2) si osservano, ad eccezione della prova 4, leggeri superamenti dei valori della conversione del CO all'equilibrio (Fig. 5.54), che possono essere attribuiti alla formazione delle metilammine [23], sia considerando il meccanismo via CO che quello via MeOH. A differenza di quanto osservato nelle prove con Cat 1, si nota un aumento di MeOH in seguito dell'aggiunta di NH<sub>3</sub> nell'alimentazione. Diversamente da quanto visto in precedenza nelle prove effettuate con il Cat 1, l'aumento della produzione MeOH non è accompagnato dalla formazione di TMA (Tabella 5.18).



**Fig. 5.54** Attività di Cat 2 alimentando una soluzione acquosa di  $\text{NH}_3$ . (C = conversione del CO, Y = resa in  $\text{H}_2$ , S = selettività in  $\text{CO}_2$ ).

Prove	1 + $\text{NH}_3$	2 + $\text{NH}_3$	1r + $\text{NH}_3$	3 + $\text{NH}_3$	2r + $\text{NH}_3$	4 + $\text{NH}_3$	4' + $\text{NH}_3$
Pressione (bar)	15	20	15	15	20	15	15
Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	320	320	320	340	320	320	320
S/DG (v/v)	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,40	0,40
$\tau$ (sec)	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Concentrazione di $\text{NH}_3$ (g/L)	8,18 E-1	8,18 E-1	8,18 E-1	8,18 E-1	8,18 E-1	8,18 E-1	6,61 E-1
Frazione molare di $\text{NH}_3$	2,00 E-4	2,00 E-4	2,00 E-4	2,00 E-4	2,00 E-4	2,67 E-4	2,00 E-4
Conv. del CO (eq) (% v/v)	80	80	80	76	80	86	86
Conv. del CO (% v/v)	84	85	87	81	84	87	90
Resa in $\text{H}_2$ (% v/v)	79	75	74	86	67	72	77
Selettività in $\text{CO}_2$ (% v/v)	105	100	105	105	105	105	101
Conc.MeOH (ppm)	4,0 E3	6,2 E3	2,8 E3	3,7 E3	9,6 E3	2,0 E3	2,2 E3
Conc.MMA (ppm)	< l.r.	< l.r.	< l.r.	< l.r.	< l.r.	< l.r.	< l.r.
Conc.DMA (ppm)	< l.r.	< l.r.	< l.r.	< l.r.	< l.r.	< l.r.	< l.r.
Conc. TMA (ppm)	< l.r.	6,5 E2	< l.r.	< l.r.	1,5 E3	3,5 E2	< l.r.

**Tabella 5.18** Attività di Cat 2 alimentando una soluzione acquosa di  $\text{NH}_3$  e concentrazioni dei sottoprodotti nell'acqua in eccesso condensata dopo reazione. (Numeri come nella Fig. 5.54; l.r. = limite di rilevabilità).



Prove	5 (6s/15b)	6 (6s/20b)
Conversione del CO (eq) (% v/v)	79,7	79,6
Conversione CO (% v/v)	85,0	84,7
Resa in H <sub>2</sub> % v/v	72,8	82,7
Selettività in CO <sub>2</sub> % v/v	92,1	97,9
Conc.MeOH (ppm)	3,3 E3	5,1 E3
Conc.MMA (ppm)	< l.r	< l.r.
Conc.DMA (ppm)	< l.r.	< l.r
Conc.TMA (ppm)	3,4 E2	5,5 E2

**Tabella 5.19** Attività di Cat 2 alimentando una soluzione acquosa di NH<sub>3</sub> e concentrazioni dei sottoprodotti nell'acqua in eccesso condensata dopo reazione. (l.r. = limite di rilevabilità).

Aumentando la pressione da 15 a 20 bar (Tabella prove 1 e 2) , si nota un aumento del contenuto di MeOH e TMA, in accordo con quanto riportato in precedenza, mentre l'aumento della temperatura diminuisce leggermente il contenuto di MeOH; il contenuto di TMA resta invece al di sotto il limite del rilevabilità e non è quindi possibile apprezzarne una variazione.

Incrementando il rapporto S/DG (Tabella 5.20, prove 4 e 4') si osserva un andamento analogo a quello ottenuto innalzando la temperatura; l'aumento della frazione molare di NH<sub>3</sub> (prova 4') contrasta la formazione di MeOH, con un corrispondente incremento di quella di TMA. Le prove di controllo mostrano una generale diminuzione della produzione di sottoprodotti. Infine, l'aumento del tempo di contatto (Tabella 5.19), diversamente da quanto osservato per Cat 1, porta ad una generale diminuzione della produzione di sottoprodotti.

Le prove con il catalizzatore commerciale contenente Cr (Cat 3) mostrano, con l'eccezione della prova a 340 °C (Tabella 5.20, prova 3), un leggero superamento della conversione del CO all'equilibrio, anche in questo caso, attribuibile alla presenza delle reazioni di formazione delle ammine. Come osservato in precedenza, la presenza di NH<sub>3</sub> nell'alimentazione porta ad una diminuzione della produzione di MeOH, con formazione TMA già nella prova 1.

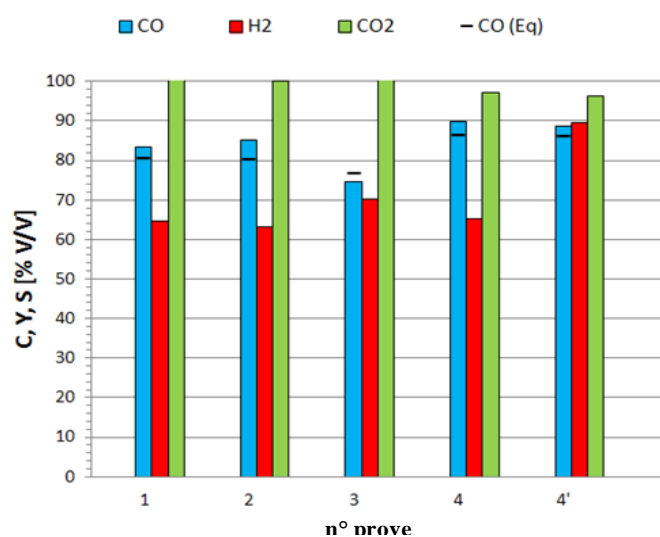
L'aumento della pressione porta ad un aumento della produzione di MeOH, mentre sorprendentemente, il contenuto di TMA rimane costante. L'aumento della temperatura da 320 a 340 °C ha un effetto opposto con la concentrazione di MeOH che rimane costante, mentre diminuisce quella di TMA. Tuttavia, non è possibile definire se questo risultato sia attribuibile ad una minore formazione di ammine o ad una differente distribuzione, essendo il contenuto di MMA e DMA inferiore ai limiti di rilevabilità.

Infine, la variazione del rapporto S/DG porta ad una diminuzione generale di

sottoprodotti, con la concentrazione di TMA sempre inferiore al limite di rilevabilità

Prove	1 +NH <sub>3</sub>	2 +NH <sub>3</sub>	3 +NH <sub>3</sub>	4 +NH <sub>3</sub>	4' +NH <sub>3</sub>
Pressione (bar)	15	20	15	15	15
Temperatura (°C)	320	320	340	320	320
S/DG (v/v)	0,30	0,30	0,30	0,40	0,40
$\tau$ (sec)	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Concentrazione di NH <sub>3</sub> (g/L)	8,18 E-1	8,18 E-1	8,18 E-1	8,18E-1	6,61E-1
Frazione molare di NH <sub>3</sub>	2,00 E-4	2,00E-4	2,00E-4	2,67E-4	2,00E-4
Conversione del CO (eq) (% v/v)	80	80	77	87	87
Conversione del CO (% v/v)	83	85	75	90	89
Resa in H <sub>2</sub> (% v/v)	65	63	70	65	90
Selettività in CO <sub>2</sub> (% v/v)	105	100	109	97	96
Conc. MeOH (ppm)	3,7 E3	5,9 E3	3,7 E3	2,7 E3	1,9 E3
Conc. MMA (ppm)	< l.r	< l.r	< l.r	< l.r	< l.r
Conc. DMA (ppm)	< l.r	< l.r	< l.r	< l.r	< l.r
Conc. TMA (ppm)	4,5 E2	4,5 E2	3,6 E2	< l.r	< l.r

**Tabella 5.20** Attività di Cat 3 alimentando una soluzione acquosa di NH<sub>3</sub> e quantità di sottoprodotti nell'acqua in eccesso condensata dopo reazione. (Numeri come in Fig. 5.55, l.r. = limite di rilevabilità).



**Figura 5.55** Attività di Cat 3 alimentando una soluzione acquosa di NH<sub>3</sub>. (C = conversione del CO, Y = resa in H<sub>2</sub>, S = selettività in CO<sub>2</sub>).

### *5.2.2.c Alimentazione di una soluzione acquosa di NH<sub>3</sub> e metanolo (MeOH)*

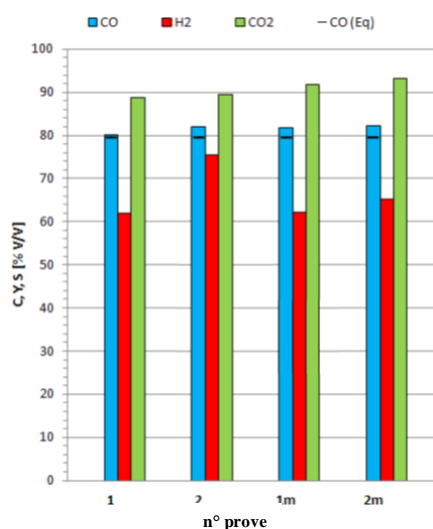
I risultati precedenti avevano evidenziato una possibile correlazione fra la formazione di alcoli e quella di ammine; pertanto per meglio comprendere il meccanismo di formazione delle metilammine sono state effettuate ulteriori prove alimentando una soluzione acquosa equimolare di NH<sub>3</sub> e MeOH (4,81E-2 mol/L), operando a 15 e 20 bar.. I risultati, indicati con la lettera “**m**”, sono stati confrontati con le analoghe prove effettuate alimentando una soluzione acquosa contenente solo NH<sub>3</sub> (Fig. 5.56 – 5.58; Tabelle 5.23 – 5.24).

Per tutti i catalizzatori studiati si osservano valori di conversione del CO superiori a quelli della conversione all' equilibrio, attribuibili alla presenza delle reazioni di formazione di metilammine, senza differenze significative in funzione della composizione dell'alimentazione.

Nelle prove effettuate con Cat 1 (Fig. 5.56 e Tabella 5.21), la presenza ulteriore di MeOH porta a variazioni modeste del contenuto di sottoprodotti nell'acqua condensata dopo reazione, suggerendo che la maggior parte del MeOH introdotto con l'alimentazione acquosa decomponga nell'ambiente di reazione a CO e H<sub>2</sub>, con un contributo ridotto nella formazione di TMA, Analogamente a quanto osservato nelle prove effettuate alimentando la soluzione acquosa contenente solo NH<sub>3</sub>, passando da 15 a 20 bar si osserva un incremento della formazione di sottoprodotti.

Anche nelle prove effettuate con Cat 2 (Tabella 5.22) l'aggiunta di MeOH comporta solo un modesto incremento del suo contenuto nell'acqua condensata dopo reazione contenuto di TMA portando però alla formazione di TMA a 15 bar. L'aumento della pressione porta anche in questo caso ad un incremento della formazione sia di MeOH che di TMA.

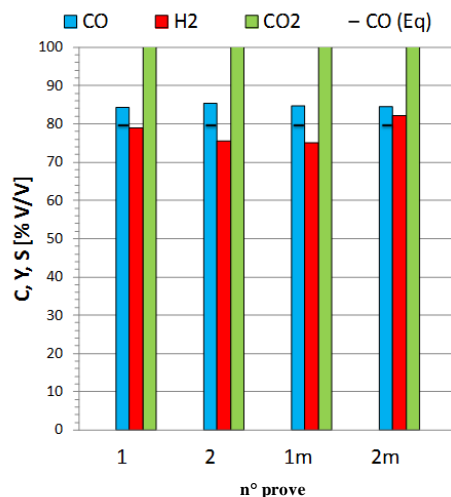
La presenza ulteriore di MeOH nell'alimentazione nelle prove con Cat 3 (Tabella 5.23) esplica un effetto significativamente inferiore nella formazione di TMA, che a 15 bar rimane inalterata. L'aumento della pressione porta ad un andamento simile a quello osservato per Cat 1 con un modesto incremento della produzione di sottoprodotti. In generale si può osservare come l'attività nella sintesi di sottoprodotti appaia più influenzata dalla composizione del catalizzatore, che non da quella dell'alimentazione, con un effetto della pressione simile per tutti i catalizzatori.



**Fig. 5.56** Attività di Cat 1 alimentando una soluzione acquosa equimolare di  $\text{NH}_3$  e MeOH. (C = conversione del CO, Y = resa in  $\text{H}_2$ , S = selettività in  $\text{CO}_2$ ).

Prove	1 (320°C/15b) +NH <sub>3</sub>	2 (320°C/20b) +NH <sub>3</sub>	1m +NH <sub>3</sub> & MeOH	2m +NH <sub>3</sub> & MeOH
Conversione del CO (eq) (% v/v)	80	80	80	80
Conversione CO (% v/v)	80	82	82	82
Resa in H <sub>2</sub> (% v/v)	61	75	62	53
Selettività in CO <sub>2</sub> (% v/v)	89	89	92	93
Conc. MeOH (ppm)	7,84 E3	8,90 E3	7,75E3	9,78E3
Conc. EtOH (ppm)	0,39 E2	0,51 E2	0,71E2	0,52E2
Conc. MMA (ppm)	< l.r.	< l.r.	< l.r.	< l.r.
Conc. DMA (ppm)	< l.r.	< l.r.	< l.r.	< l.r.
Conc. TMA (ppm)	1,9 E2	4,3 E2	2,2 E2	3,7 E2

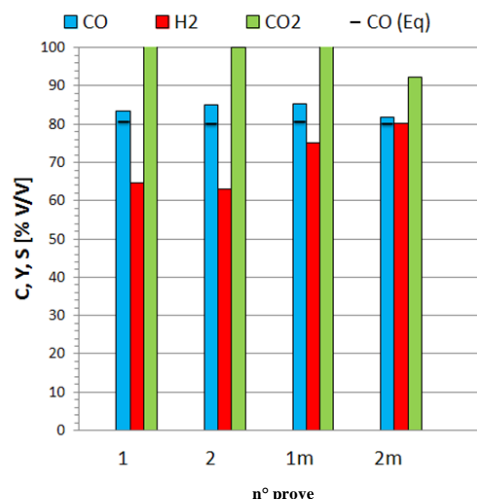
**Tabella 5.21** Attività di Cat 1 ottenuta alimentando una soluzione acquosa equimolare di  $\text{NH}_3$  e MeOH e concentrazioni dei sottoprodotti nell'acqua in eccesso condensata dopo reazione. (Numeri delle prove come in Fig. 5. 56; l.r. = limite di rilevabilità).



**Fig. 5.57** Attività di Cat 2 alimentando una soluzione acquosa equimolare di  $\text{NH}_3$  e MeOH. (C = conversione del CO, Y = resa in  $\text{H}_2$ , S = selettività in  $\text{CO}_2$ ).

Prove	1 (320°C/15b) +NH <sub>3</sub>	2 (320°C/20b) +NH <sub>3</sub>	1m +NH <sub>3</sub> & MeOH	2m +NH <sub>3</sub> & MeOH
Conversione CO (eq) (% v/v)	80	80	80	80
Conversione CO (% v/v)	84	85	85	85
Resa in H <sub>2</sub> (% v/v)	80	75	75	82
Selettività in CO <sub>2</sub> (% v/v)	105	100	105	104
Conc. MeOH (ppm)	4,0 E3	6,2 E3	4,0 E3	8,0 E3
Conc. MMA (ppm)	< l.r.	< l.r.	< l.r.	< l.r.
Conc. DMA (ppm)	< l.r.	< l.r.	< l.r.	< l.r.
Conc. TMA (ppm)	< l.r.	6,5 E2	3,0 E2	1,1 E3

**Tabella 5.22** Attività di Cat 2 alimentando una soluzione acquosa di  $\text{NH}_3$  e MeOH e quantità di sottoprodotti nell'acqua in eccesso condensata dopo reazione. (Numeri delle prove come in Fig. 5. 57; l.r. = limite di rilevabilità).



**Fig. 5.58** Attività di Cat 3 alimentando una soluzione acquosa equimolare di NH<sub>3</sub> e MeOH. (C = conversione del CO, Y = resa in H<sub>2</sub>, S = selettività in CO<sub>2</sub>).

Prove	1 (320°C/15b) +NH <sub>3</sub>	2 (320°C/20b) +NH <sub>3</sub>	1m +NH <sub>3</sub> & MeOH	2m +NH <sub>3</sub> & MeOH
Conversione del CO (eq) (% v/v)	80	80	80	80
Conversione del CO (% v/v)	83	85	85	82
Resa in H <sub>2</sub> (% v/v)	65	63	75	80
Selettività in CO <sub>2</sub> (% v/v)	105	100	105	92
Conc. MeOH (ppm)	3,7 E3	5,9 E3	5,0 E3	9,2 E3
Conc. MMA (ppm)	< l.r.	< l.r.	< l.r.	< l.r.
Conc. DMA (ppm)	< l.r.	< l.r.	< l.r.	< l.r.
Conc. TMA (ppm)	4,5 E2	4,5 E2	4,9 E2	7,0 E2

**Tabella 5.23** Attività di Cat 3 alimentando una soluzione acquosa di NH<sub>3</sub> e MeOH e quantità di sottoprodotti nell'acqua in eccesso condensata dopo reazione. (Numeri delle prove come in Fig. 5. 58; l.r. = limite di rilevabilità).

### 5.2.3 Confronto tra i catalizzatori per water gas shift a media temperatura (MTS)

La presenza di modeste quantità di NH<sub>3</sub> nell'alimentazione acquosa porta alla formazione di metilammine (mono- o MMA, di- o DMA e trimetilammina o TMA) ed a variazioni nella formazione di MeOH rispetto ai valori osservati alimentando acqua demineralizzata (DMW). La Tabella 5.24 riporta le variazioni delle quantità dei sottoprodotti (MeOH e TMA) nell'acqua in eccesso condensata dopo reazione in funzione delle variazioni dei parametri operativi (**P**ressione, **T**emperatura, rapporto **S/DG** e tempo di contatto  $\tau$ ). Le variazioni sono riferite ai risultati ottenuti nella prima

prova effettuata con la soluzione acquosa di  $\text{NH}_3$  (prova 1r per Cat 1) (Condizioni operative:  $320^\circ\text{C}$ , 15 bar, rapporto vapore/gas secco o  $\text{S/DG} = 0,30$  v/v e  $\tau = 0,3$  sec) .

L'aumento della pressione a 20 bar porta ad un incremento della formazione di MeOH per tutti i catalizzatori, mentre l'effetto nella sintesi produzione di TMA è differente, con un aumento per il catalizzatori contenenti Al (Cat 1 e Cat 2), mentre quello contenente Cr non mostra variazioni significative. Anche aumentando la temperatura, i due catalizzatori contenenti Al presentano un comportamento analogo, con diminuzione della formazione di sottoprodotti; viceversa, Cat 3 mostra invece una diminuzione della formazione di TMA, mentre il contenuto di MeOH resta pressoché invariato. Queste differenze dei comportamento suggeriscono un possibile ruolo della composizione del sistema catalitico sul meccanismo di formazione dei sottoprodotti. In particolare, solo Cat 1 e Cat 2 mostrano dopo reazione la presenza di Cu metallico, che può essere identificato come la fase attiva nella formazione delle ammine.

L'effetto dell'aumento del rapporto  $\text{S/DG}$  da 0,3 a 0,4 v/v è analogo per tutti i catalizzatori, evidenziando come l'incremento del contenuto di vapore nell'alimentazione inibisca le reazioni secondarie di sintesi di alcoli o metilammine, con un effetto più marcato per i sistemi contenenti Al (Cat 1 e Cat 2). Infine, l'incremento del tempo di contatto a 6,0 sec., studiato solo per questi due ultimi sistemi, ha un effetto complesso in funzione sia della composizione del catalizzatore che della pressione di esercizio. A bassa pressione, porta con Cat 1, (sviluppato in questo lavoro di tesi) all'aumento della formazione sia di metilammine che di MeOH, mentre con Cat 2 comporta la diminuzione del MeOH. Il contemporaneo aumento del tempo di contatto e della pressione comporta per Cat 1 un ulteriore aumento della formazione dei sottoprodotti, mentre per Cat 2 si osserva una globale diminuzione.

Complessivamente, Cat 1 mostra una minore tendenza a formare TMA, con contenuti abbastanza costanti in funzione dei parametri operativi, senza che si osservi mai il superamento del valore di conversione del CO all'equilibrio, differentemente dalle prove con i due catalizzatori commerciali Cat 2 e Cat 3. Allo stesso tempo però, si osserva un aumento del contenuto di MeOH e la formazione anche di EtOH, che può essere attribuita alla maggiore basicità legata al maggior contenuto di Zn presente come ZnO .

Parametri operativi	Catalizzatore	Cu/Zn/M M <sup>3+</sup>	MeOH	TMA
↑ P	Cat 1	Al	↑	↑
	Cat 2	Al	↑	↑
	Cat 3	Cr	↑	↔
↑ T	Cat 1	Al	↓	↓
	Cat 2	Al	↓	< l.r.
	Cat 3	Cr	↔	↓
↑ S/DG	Cat 1	Al	↓	↓
	Cat 2	Al	↓	< l.r.
	Cat 3	Cr	↓	↓
↑ τ (15 bar)	Cat 1	Al	↑	↑
	Cat 2	Al	↓	↑
↑ τ (20 bar)	Cat 1	Al	↑	↑
	Cat 2	Al	↓	↓

**Tabella 5.24** Variazioni delle quantità di sottoprodotti nell'acqua in eccesso condensata dopo reazione in funzione dei parametri operativi alimentando una soluzione acquosa di NH<sub>3</sub>. (↑ = incremento dei sottoprodotti; ↓ = diminuzione dei sottoprodotti; ↔ = assenza di rilevanti variazioni; < l.r = inferiore al limite di rilevabilità).

Per entrambi i catalizzatori commerciali si osserva il superamento del valore della conversione del CO all'equilibrio, con quantità di MeOH simili. La produzione di TMA ha invece andamenti differenti: Cat 2 è più sensibile alla variazione dei parametri di reazione rispetto a Cat 3. Inoltre, solo per Cat 2 è possibile evidenziare una correlazione tra i contenuti di MeOH e TMA. Tuttavia, l'interpretazione degli andamenti delle metilammine non è semplice, poiché la TMA può essere ottenuta sia direttamente che attraverso la formazione di MMA e della DMA, che non sono determinate in relazione ai limiti di rilevabilità.

Nelle prove effettuate alimentando una soluzione equimolare di NH<sub>3</sub> e MeOH (4,81E-2 mol/L), tutti i catalizzatori mostrano valori di conversione del CO superiori a quelli all'equilibrio, correlabile all'aumento del contenuto di TMA, soprattutto nelle prove a 20 bar. Questo incremento della formazione di TMA non è però proporzionale alla quantità di MeOH aggiunta nell'alimentazione acquosa, confermando come la formazione di metilammine coinvolge il MeOH sia solo una delle reazioni possibili; inoltre, il MeOH nelle condizioni di reazione può decomporsi, essendo la sua formazione una reazione all'equilibrio.



### 5.3 Bibliografia

---

- 1 S. Winter-Madsen, H. Olsson, *Hydrocarbon Engineering* **12** (2007) 37-40.
- 2 K. Babita, S. Sridhar, K.V. Raghavan, *Int. J. Hydr. Energy* **36** (2011) 6671.
- 3 G.K. Reddy, P.G. Smirniotis, *Catal. Lett.* **141** (2011) 27.
- 4 F. Basile, G. Brenna, R. Faure, G. Fornasari, D. Gary, A. Vaccari, *WO 2013/079323* (2013) assegnato a Air Liquide.
- 5 N.C. Schiødt, *US Patent* 8,119,099 B2 (2012) assegnato a Haldor Topsoe.
- 6 A.-M. Hilmen, M. Xu, M. J.L. Gines, E. Iglesia, *Appl. Catal.* **A169** (1998) 355-372.
- 7 S. V. Gredig, R. A. Koeppel, A. Baiker, *Appl. Catal.* **162** (1997) 249-260.
- 8 D. R. Corbin, S. Schwarz, G.C. Sonnichsen, *Catal. Today*, **37** (1997) 71.
- 9 IUPAC Reporting physisorption data for gas/solid systems, *Pure Appl. Chem.* **57** (1985) 603.
- 10 Y. Okamoto, K. Fukino, T. Imanaka, S. Teranishi, *J. Phys. Chem.* **87** (1983) 3740.
- 11 W. R. A. M. Robinson, J. C. Mol, *Appl. Catal.* **60** (1990) 61.
- 12 G. L. Castiglioni, A. Vaccari, G. Fierro, M. Inversi, M. Lo Jacono, G. Minelli, I. Pettiti, P. Porta, M. Gazzano, *Appl. Catal.*, **123** (1995) 123.
- 13 J. Als-Nielsen, G. Grübel, B. S. Clausen, *Nucl. Instr. Methods Phys. Res.* **B 97** (1995) 522.
- 14 T. L. Reitz, P. L. Lee, K. F. Czaplewski, J. C. Lang, K. E. Popp, H. H. Kung, *J. Catal.* **199** (2001) 193.
- 15 H. P. Klug, L. E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures*, Wiley, New York (USA), 1974.
- 16 A.-M. Hilmen, M. Xu, M. J.L. Gines, E. Iglesia, *Appl. Catal.* **A169** (1998) 355-372.
- 17 M.V. Twigg, *Catalyst handbook*, Wolfe, London (UK), 1989.
- 18 A. Venieri, Tesi di Laurea Magistrale, Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari", Università di Bologna (2013).
- 19 Morgan, G. T., *Proc. Royal Soc. London* **A127** (1930) 246.
- 20 Morgan, G. T., Hardy, D. V. N., and Procter, R. H., *J. Soc. Chem. Ind.* (1932) 511T.
- 21 J. M. Campos-Martín, J. L. G. Fierro, A. Guerrero-Ruiz, R. G. Herman, K. Klier *J. Catal.* **163** (1996) 418.
- 22 M. S. Spencer *Catal. Lett.* **60** (1999) 45-49
- 23 S. V. Gredig, R. A. Koeppel, A. Baiker, *Applied Catalysis* **162** (1997) 249-260.



## 6 Conclusioni

La reazione di Water Gas Shift (WGS) è utilizzata industrialmente per incrementare la quantità di  $H_2$  nel gas di sintesi in uscita dal reattore di Steam Reforming (SR). Il presente lavoro di tesi è stato focalizzato su due aspetti rilevanti del processo: il primo riguarda l'interesse nella sostituzione dei catalizzatori commerciali a base di Fe/Cr nella reazione ad alta temperatura (HTS), per evitare la formazione di cromo (VI) e favorire l'economia del processo, eliminando la necessità di operare con un eccesso di vapore per evitare formazione di  $Fe^0$  che catalizza le reazioni di metanazione e di Boudouard. Il secondo riguarda i parametri che condizionano la formazione di sottoprodotti (alcoli ed ammine) con i catalizzatori a base di Cu, operando a media temperatura (MTS) in presenza di tracce di ammoniaca. L'acqua in uscita dall'impianto di WGS, contenente piccole quantità di ammine, è industrialmente riciclata nel reattore di SR, favorendo la formazione di coke con conseguente disattivazione del catalizzatore.

Utilizzando una metodologia di preparazione ottimizzata in precedenza per i catalizzatori per MTS [1], si è sviluppata una composizione originale per HTS (Cat A), confrontandone le prestazioni con quelle di un analogo catalizzatore preparato secondo un recente brevetto (Cat B) [2]. È stato evidenziato il ruolo chiave della procedura di attivazione del catalizzatore (composizione della miscela gassosa e temperatura); con la stessa attivazione, confrontando i due catalizzatori in condizioni prossime a quelle industriali [3] si è osservata un'attività solo leggermente inferiore per il catalizzatore sviluppato in questo lavoro di tesi (Cat A), che presentava però una minore stabilità specialmente ad elevati rapporti vapore/gas secco (S/DG). Sulla base dei dati di caratterizzazione prima e dopo reazione, la minore attività, in particolare alle temperature inferiori, di Cat A può essere attribuita al minore contenuto di Cu, nonché alla sua riducibilità, mentre la sua minore stabilità nelle condizioni di reazione può essere correlata al contenuto inferiore di Al, che stabilizza termicamente il catalizzatore.

Nella seconda parte del lavoro si è studiato il comportamento catalitico di tre catalizzatori per MTS, un catalizzatore Cu/Zn/Al (Cat 1) preparato durante questo lavoro di tesi, ottenuto per calcinazione di un precursore idrotalcitico [1], e due catalizzatori commerciali: Cu/Zn/Al (Cat 2) e Cu/Zn/Cr (Cat 3). È stata studiata l'influenza della composizione del catalizzatore e delle condizioni di reazione (S/DG, T, P,  $\tau$  e composizione dell'alimentazione) sulle reazioni secondarie di formazione di metilammine ed alcoli. Confrontando l'attività ottenuta alimentando una soluzione di  $NH_3$  con quella ottenuta

alimentando acqua demineralizzata, si è osservato come l'aumento della pressione favorisca sempre la formazione di MeOH, mentre quella di trimetilammina (TMA) aumenti per i catalizzatori contenenti Al (Cat 1 e Cat 2), rimanendo costante per il catalizzatore contenente Cr (Cat 3). L'aumento della temperatura porta ad una diminuzione della formazione di tutti i sottoprodotti per i catalizzatori contenenti Al, mentre per Cat 3 la diminuzione interessa solo la TMA. Queste differenze di comportamento evidenziano il ruolo della composizione del catalizzatore nella formazione dei sottoprodotti, considerato che solo Cat 1 e Cat 2 mostrano dopo reazione la presenza di Cu metallico, che può essere identificato come la fase attiva nella formazione delle metilammine.

L'effetto dell'aumento del rapporto S/DG, è analogo per tutti i catalizzatori, evidenziando come l'incremento del contenuto di vapore nell'alimentazione inibisca le reazioni secondarie, con un effetto più marcato per i sistemi contenenti Al. L'aumento del tempo di contatto, studiato solo per i sistemi contenenti Al, porta per Cat 1 all'aumento della formazione sia di TMA che di MeOH, indipendentemente dalla pressione, mentre con Cat 2 si osserva sempre un effetto opposto. Infine, alimentando una soluzione equimolare di  $\text{NH}_3$  e MeOH, i tre catalizzatori mostrano un aumento del contenuto di TMA, soprattutto incrementando la pressione, suggerendo il coinvolgimento del MeOH nella formazione di TMA.

Confrontando i due catalizzatori contenenti Al (i più interessati dal punto di vista industriale) si osserva come Cat 1 formi il più elevato contenuto in MeOH assieme a piccole quantità di EtOH; questa maggior attività nella formazione di alcoli può essere attribuita alla maggiore basicità collegata al contenuto più elevato di ZnO, essendo inoltre meno influenzato dai parametri di reazione nella sintesi di TMA. Infine, Cat 2 presenta una diretta correlazione tra la produzione di MeOH e quella di TMA, risultando inoltre più sensibile alle variazioni dei parametri di reazione.

## 6.1 Bibliografia

---

- 1 F. Basile, G. Brenna, R. Faure, G. Fornasari, D. Gary, A. Vaccari, *WO 079,323* (2013) assegnato a Air Liquide.
- 2 N.C. Schiødt, *US Patent 8,119,099 B2* (2012) assegnato a Haldor Topsoe.
- 3 M.V. Twigg, *Catalyst handbook*, Wolfe, London (UK), 1989.

