

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

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

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Antonio Crimaldi

RELATORE

Chiar.mo Prof. Angelo Vaccari

CORRELATORE

Dr. Nicola Schiaroli

Dr. Carlo Lucarelli

Prof.ssa Sabrina Copelli

Prof. Giuseppe Fornasari

Abbreviazioni

BG – Biogas;

CB – Clean Biogas;

SR – Steam Reforming;

DR – Dry Reforming;

S/DR – Steam/Dry Reforming;

WGS – Water Gas Shift;

HTS – High Temperature Shift;

Ht – Hydrotalcite-type;

S/CH₄ – Rapporto molare vapore/metano;

S/DG – Rapporto molare vapore/gas secco;

XRD – X-Ray powder Diffraction;

TPR – Temperature Programmed Reduction;

TEM – Transmission Electron Microscope;

GHSV – Gas Hourly Space Velocity;

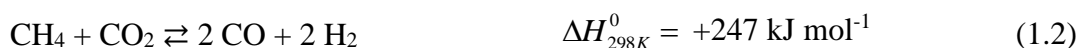
WHSV – Weight Hourly Space Velocity.

1. Introduzione e scopo del lavoro

L'esaurimento delle risorse fossili e l'incremento delle problematiche ambientali legate al rilascio di gas serra hanno contribuito allo sviluppo di processi alternativi allo steam reforming (SR, equazione 1.1) del gas naturale per la produzione di syngas ($\text{CO} + \text{H}_2$) e dei relativi derivati.



In questo contesto, il biogas (BG) è uno dei possibili candidati a sostituire il gas naturale nella produzione di syngas. Il BG è prodotto per digestione anaerobica di biomassa e/o rifiuti ed è composto, dopo purificazione, da una quantità circa equimolare di CH_4 e CO_2 . L'elevata quantità di CO_2 presente nel BG ne rende difficile la valorizzazione nelle condizioni usuali del processo di SR (grandi quantità di vapore che limitano la conversione della CO_2). Il Dry Reforming (DR, equazione 1.2) potrebbe essere la soluzione ottimale per produrre gas di sintesi a partire dal BG; tuttavia, questo processo presenta significative problematiche, come l'elevata endotermicità e la rapida disattivazione del catalizzatore (sintering e produzione di coke) che ne rendono difficoltoso lo sviluppo industriale.



La combinazione di SR e DR (S/DR), con l'aggiunta di una modesta quantità di vapore al processo di DR, può favorire la conduzione della reazione in condizioni più blande, limitando la disattivazione del catalizzatore.

Il presente lavoro di tesi ha avuto come scopo l'approfondimento di differenti aspetti del processo di S/DR per la produzione di syngas a partire dal BG, ponendo attenzione alla preparazione di nuovi catalizzatori meno costosi promossi da piccole quantità di Ir, in sostituzione del Rh utilizzato in precedenza [1]. Successivamente, è stata studiata la fattibilità energetica ed ambientale del processo di S/DR simulandone il funzionamento su scala industriale. Infine, nell'ipotesi di sviluppare un processo integrato con la reazione di Water Gas Shift (WGS) per incrementare la produzione di H_2 , è stata studiata la possibilità di migliorare le prestazioni di un catalizzatore sviluppato in precedenza [2], operante ad elevata temperatura (HTS) utilizzando nella sintesi un surfattante non ionico.

2. Parte sperimentale

Per i processi di S/DR ed HTS sono stati studiati catalizzatori a base di ossidi misti, preparati per calcinazione (a 900 e 550 °C, rispettivamente) dei corrispondenti precursori tipo idrotalcite (Ht) ottenuti per co-precipitazione ($T = 60$ °C; $\text{pH} = 10$ e 9 , rispettivamente). Nella reazione di S/DR sono stati provati catalizzatori Ni/Mg/Al promossi con piccole quantità di Ir [0,5 % (p/p) e 0,03 % (p/p)]. I catalizzatori sono stati denominati con la sigla $\text{XNiMgAlY}_{\text{IrZ}}$, dove **X** era la quantità di Ni [% (p/p)], **Y** il rapporto molare $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ (= 4) e **Z** la quantità di Ir [% (p/p)].

Per il catalizzatore di HTS, la procedura di sintesi prevedeva l'utilizzo di un surfattante non ionico che agiva come templante durante la co-precipitazione. Il catalizzatore è stato denominato con la sigla ZACXY_PFW, dove ZAC = Zn/Al/Cu, X era la quantità di Cu [X = 04 = 4 % (p/p)], Y il rapporto molare M^{2+}/M^{3+} (= 1), PF indicava la presenza del surfattante nella sintesi e W era la concentrazione della soluzione di surfattante (W = 0,20 g/mL).

I catalizzatori prima e dopo reazione sono stati caratterizzati tramite analisi XRD, porosimetriche, H₂-TPR, TEM e Raman. Le prove catalitiche sono state condotte in due differenti impianti di laboratorio (S/DR ed HTS), entrambi costituiti da un reattore tubolare a letto fisso (V_{cat.} = 1,5 cm³; W_{cat.} ≅ 1 g_{cat.}) operante in continuo, collocato all'interno di un forno verticale. I gas di processo uscenti dai due reattori sono stati analizzati mediante analisi gas-cromatografica on-line. I catalizzatori di S/DR sono stati studiati alimentando al reattore una miscela equimolare di CH₄ e CO₂, variando la temperatura (da 900 a 700 °C) ed il rapporto S/CH₄ (da 2,0 a 0,5), tenendo costante la pressione (5 bar) ed il valore della WHSV (50.000 mL·h⁻¹·g⁻¹). Alla fine di ciascun ciclo di prove, è stata ripetuta la prima prova (900 °C e S/CH₄ = 2,00) per valutare la disattivazione dei catalizzatori. Per il catalizzatore di HTS, le prove catalitiche sono state condotte alla pressione di 15 bar, variando la temperatura da 350 a 450 °C e il valore della WHSV da 16.400 a 4.100 mL·h⁻¹·g⁻¹, alimentando al reattore il vapore e un gas secco (DG o dry gas) con composizione: CO (28,70 %v/v), CH₄ (0,60 %v/v), CO₂ (11,70 %v/v) e H₂ (59,00 %v/v); le prove sono state realizzate mantenendo costante il rapporto S/DG (0,55). Analogamente a quanto già descritto, alla fine del ciclo di prove è stata valutata la percentuale di disattivazione del catalizzatore.

3. Risultati e discussione

Catalizzatori bimetallici Ni/Ir per lo Steam/Dry Reforming (S/DR)

La caratterizzazione fisica dei catalizzatori prima della reazione ha mostrato come i valori di area superficiale e la dimensione dei pori non appaiano influenzati dal contenuto di promotore; risultati analoghi sono osservabili dai diffrattogrammi, che non evidenziano sostanziali differenze di cristallinità fra i campioni calcinati. Le analisi H₂-TPR (Fig. 3.1), invece,

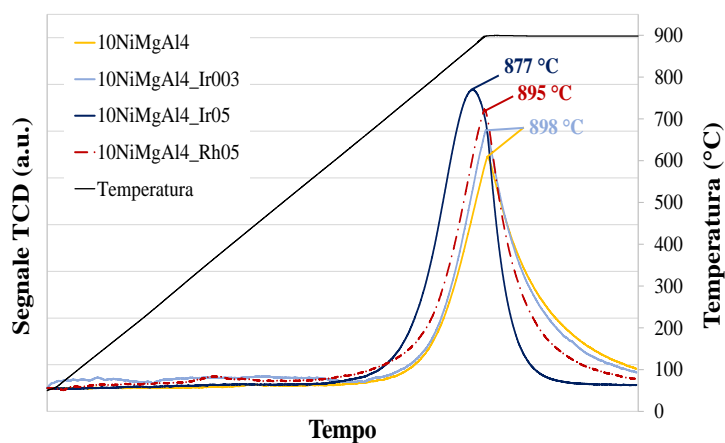


Figura 3.1 Profili H₂-TPR dei catalizzatori di S/DR promossi con Ir o Rh dopo calcinazione.

evidenziano come l'aggiunta dello 0,5 % (p/p) di Ir provochi un netto spostamento del picco di riduzione del NiO a temperatura inferiore (877 °C), sia rispetto al catalizzatore non promosso, 10NiMgAl4 (898 °C), assunto come riferimento, che al catalizzatore promosso dalla stessa quantità di Rh (895 °C), preso come confronto. L'incremento di riducibilità associato all'aumento del contenuto di promotore favorisce la dispersione della fase attiva dopo riduzione, con il centro della distribuzione statistica delle dimensioni delle particelle metalliche che passa da 16 nm per il catalizzatore non promosso, a 9 nm per il catalizzatore 10NiMgAl4_Ir05. I risultati delle prove catalitiche mostrano come l'aggiunta di quantità crescenti di Ir promuova l'attività catalitica, soprattutto alle più basse temperature investigate (700 e 800 °C) ed in difetto di vapore (Fig. 3.2a), osservando un andamento analogo per la conversione della CO₂ (Fig. 3.2b).

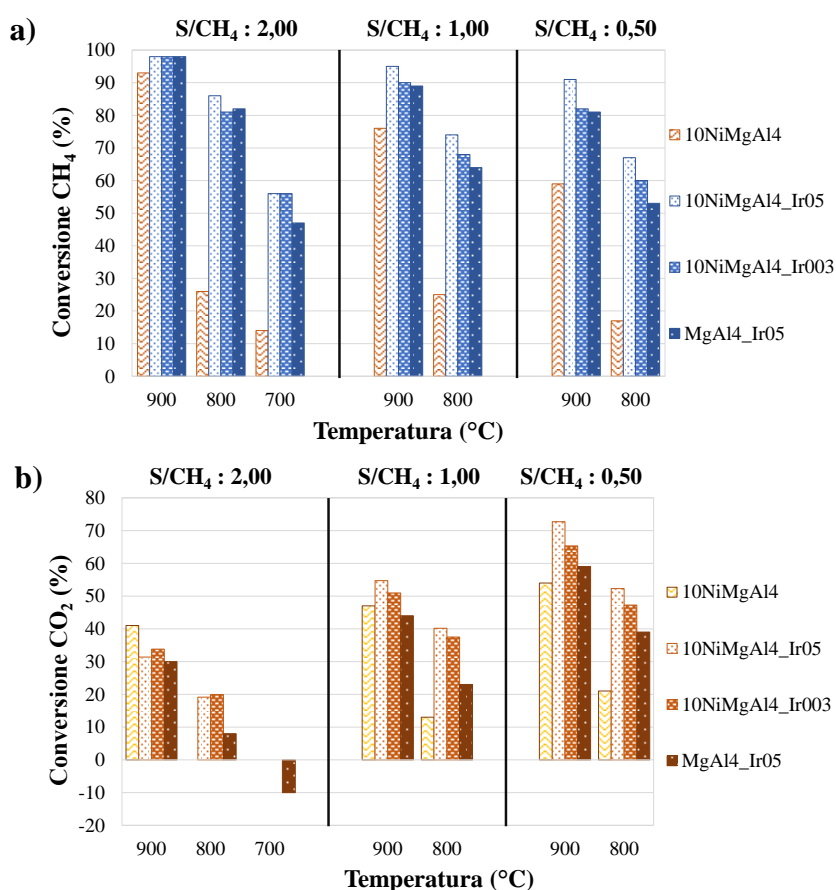


Figura 3.2 Conversione del CH₄ (a) e della CO₂ (b) in funzione del catalizzatore e delle condizioni di reazione.

Il confronto dei risultati ottenuti con i catalizzatori Ni/Ir con quelli dei catalizzatori Ni/Rh (Fig. 3.3 e 3.4) mostra come in presenza dello 0,5 % (p/p) di promotore, i valori di conversione di CH₄ e CO₂ siano analoghi in tutte le condizioni. Viceversa, differenze più marcate si riscontrano con i catalizzatori contenenti lo 0,03 % (p/p) di promotore, dove il catalizzatore Ni/Ir mostra un'attività più che doppia, soprattutto alle temperature inferiori e per valori del rapporto S/CH₄ = 1,0 e 0,5.

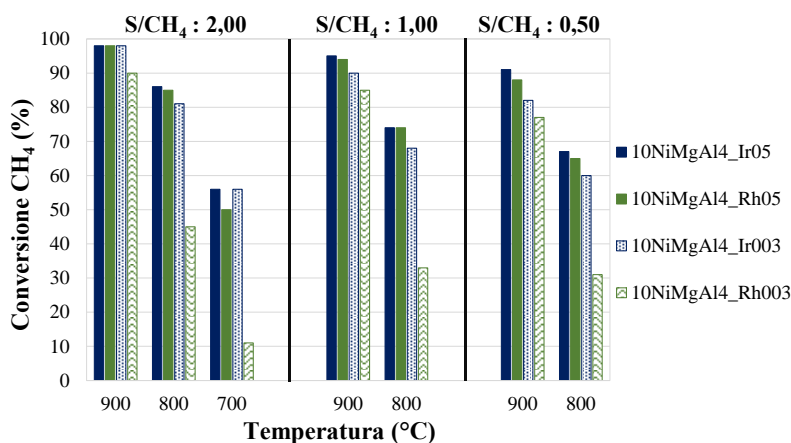


Figura 3.3 Conversione del CH₄ per i catalizzatori promossi con Ir o Rh in funzione delle condizioni di reazione.

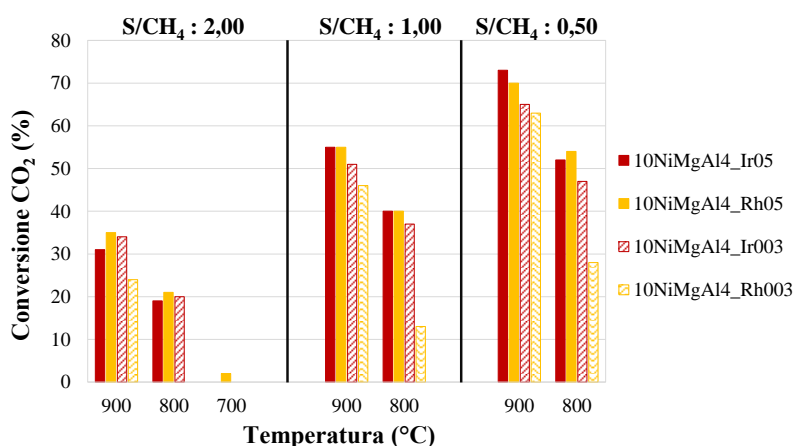


Figura 3.4 Conversione della CO₂ per i catalizzatori promossi con Ir o Rh in funzione delle condizioni di reazione.

Tabella 3.1 Percentuali di disattivazione in termini di perdita di conversione del CH₄ e della CO₂ per i catalizzatori con differenti contenuti di Ir o Rh.

Disattivazione	10NiMgAl4	10NiMgAl4_Ir003	10NiMgAl4_Ir05	10NiMgAl4_Rh003	10NiMgAl4_Rh05
Conv. CH ₄	- 20 %	- 1 %	0 %	- 4 %	0 %
Conv. CO ₂	- 46 %	- 18 %	0 %	- 13 %	0 %

L'aumento della quantità di Ir o Rh incrementa la stabilità dei catalizzatori, annullando la disattivazione per i catalizzatori con lo 0,5 % (p/p) di promotore (Tabella 3.1). Per gli altri catalizzatori, la perdita di attività è attribuibile alla formazione di coke e alla sinterizzazione della fase attiva. Gli spettri Raman dei campioni dopo reazione hanno infatti confermato la presenza di specie carboniose e le distribuzioni dimensionali delle particelle metalliche ricavate dalle immagini TEM evidenziano uno spostamento della popolazione media a valori maggiori, con conseguente diminuzione dell'area superficiale metallica.

Confrontando le distribuzioni ottenute per i catalizzatori Ni/Ir con quelle ottenute in precedenza per i campioni Ni/Rh (Fig. 3.5), è possibile osservare come, a parità di concentrazione del promotore, l'Ir porti ad una distribuzione centrata a valori più elevati, evidenziando la necessità di una quantità

di promotore maggiore per favorire la dispersione della fase attiva. La distribuzione del campione contenente lo 0,5 % (p/p) di Ir, dopo reazione (Fig. 3.5, in alto), è simile a quella del campione contenente lo 0,03 % (p/p) di Rh (Fig. 3.6). Le differenze marcate riscontrate confrontando l'attività catalitica dei catalizzatori promossi con Ir o Rh non possono dunque essere attribuite solo all'effetto del promotore sulla dispersione della fase attiva. Le migliori prestazioni dei campioni contenenti Ir possono essere correlate alle proprietà elettroniche delle particelle di Ni⁰ contenenti piccole quantità di Ir, come mostrato precedentemente dalle analisi H₂-TPR (Fig. 3.1), che rivelano come una minore quantità di Ir sia sufficiente a promuovere la riduzione degli ioni Ni²⁺, con formazione di nanoparticelle metalliche molto attive nella reazione di S/DR.

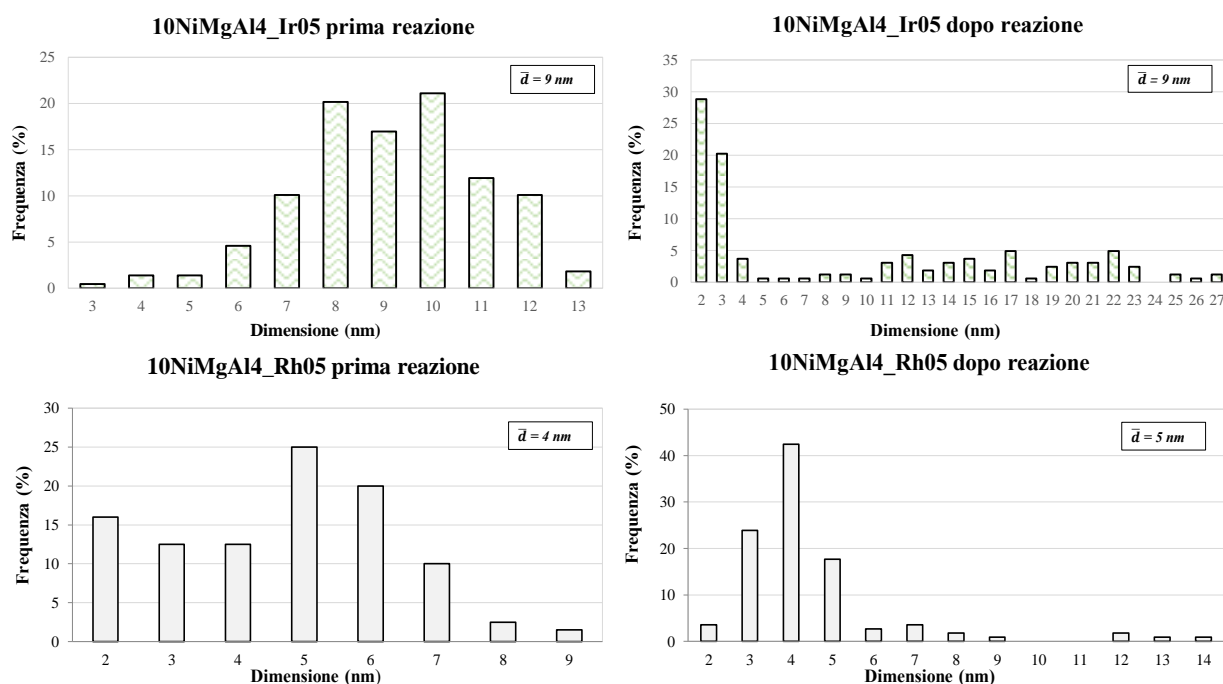


Figura 3.5 Distribuzioni statistiche delle particelle metalliche prima e dopo reazione per i catalizzatori promossi dallo 0,5 % (p/p) di Ir o Rh.

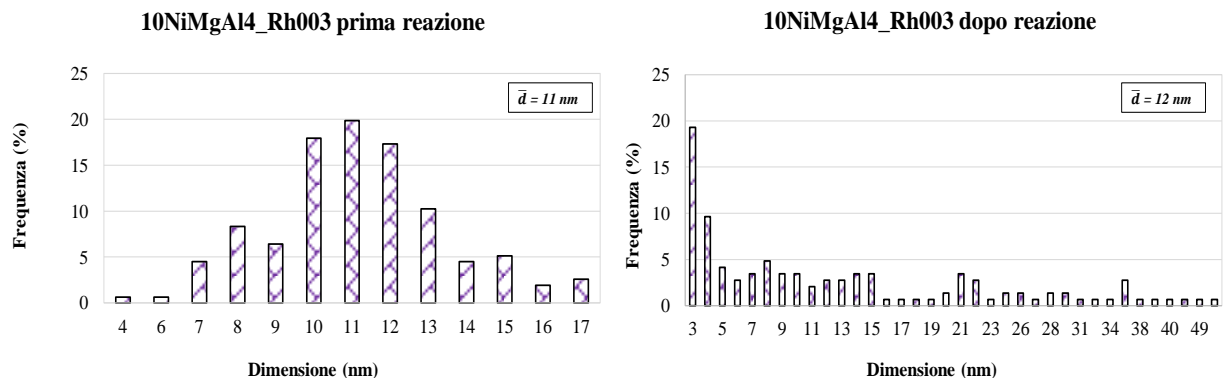


Figura 3.6 Distribuzioni statistiche delle particelle metalliche prima e dopo reazione per il catalizzatore 10NiMgAl4_Rh003.

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

Al fine di valutare l'impatto ambientale e la scalabilità del processo, è stato realizzato uno studio di LCA [3] basandosi sui risultati di una modellazione computazionale del processo. La simulazione è stata realizzata con il software *Aspen-Hysys*[®] (versione 7.3) partendo dai dati raccolti nell'impianto di laboratorio. L'elaborazione di questi dati ha permesso di ottenere un diagramma di flusso ottimizzato (Fig. 3.7), successivamente utilizzato per l'impostazione dei bilanci di materia ed energia.

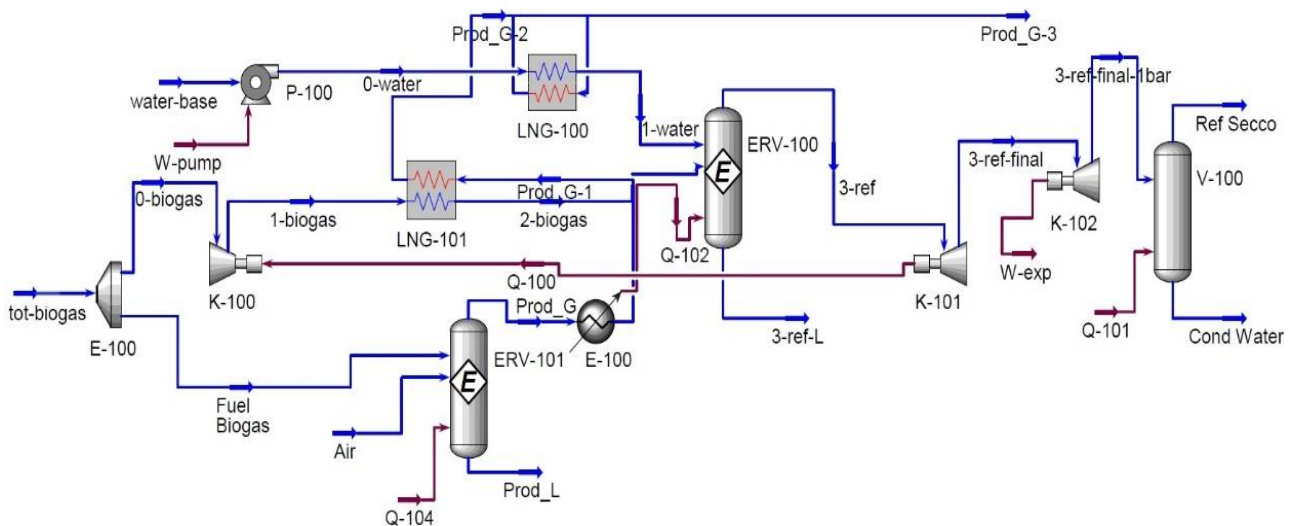


Figura 3.7 Diagramma di flusso ottimizzato per il processo di S/DR.

In questo diagramma di flusso, l'alimentazione di CB subisce inizialmente una ripartizione (E-100) che consente di inviarne una parte al reattore di combustione (ERV-101), il quale produce il calore necessario alla gestione dell'impianto. L'altra frazione di CB, dopo essere stata opportunamente compressa fino alla pressione di esercizio (K-100) e preriscaldata (LNG-101), viene inviata al reattore di S/DR (ERV-100), nel quale viene alimentato anche il vapore, ottenuto dalla completa evaporazione (LNG-100) di un flusso di acqua pressurizzato (P-100). I gas uscenti dal reattore di S/DR sono parzialmente decompressi (K-101) e l'energia recuperata (Q-100) viene utilizzata per la compressione del CB in ingresso al reattore (K-100). L'ulteriore decompressione (K-102) porta i gas parzialmente esausti a pressione atmosferica, mentre il passaggio di questi attraverso un condensatore (V-100) consente di rimuovere l'H₂O non convertita e ottenere il prodotto secco.

Una volta ottenuto il diagramma di flusso ottimizzato, è stato impostato il bilancio di materia per le reazioni coinvolte ed effettuato un calcolo delle energie in gioco nel processo. Per la valutazione di più scenari, i calcoli sono stati reiterati a bassa ed alta pressione (5 e 30 bar), ipotizzando in entrambi i casi il raggiungimento dell'equilibrio termodinamico. I risultati ottenuti per le due simulazioni, in termini di portate molari e potenze termiche, sono mostrati nelle Tabelle 3.2 e 3.3.

Tabella 3.2 Confronto delle portate molari dei flussi circolanti nell'impianto di S/DR operante in differenti condizioni.

<i>Flussi</i>	Portate molari (mmol/h)	
	<i>(900 °C, 5 bar, S/CH₄ = 2,00)</i>	<i>(950 °C, 30 bar, S/CH₄ = 2,50)</i>
<i>Biogas Flow</i>	1,269	1,269
<i>Biogas Fuel</i>	1,431	1,531
<i>Water base</i>	1,269	1,586
<i>Air</i>	6,650	7,200
<i>Dry Products</i>	3,030	2,971
<i>Water</i>	$7,667 \cdot 10^{-1}$	1,077
<i>Off-gas</i>	8,081	8,731

Tabella 3.3 Confronto delle potenze calcolate per le principali apparecchiature previste nello schema di impianto.

<i>Apparecchiature/Flussi</i>	<i>Q fornita</i>	<i>Q necessaria</i>	<i>Q fornita</i>	<i>Q necessaria</i>
	<i>(kJ/h)</i>	<i>(kJ/h)</i>	<i>(kJ/h)</i>	<i>(kJ/h)</i>
	<i>(900 °C, 5 bar, S/CH₄ = 2,00)</i>		<i>(950 °C, 30 bar, S/CH₄ = 2,50)</i>	
<i>Reattore S/DR (ERV-100)</i>	0,6589	0,1638 (900 °C)	0,7125	0,1596 (950 °C)
<i>Compressore (K-100)</i>	0,008042	n.d.	0,02061	n.d.
<i>Pompa (P-100)</i>	$1,2103 \cdot 10^{-5}$	n.d.	$1,0966 \cdot 10^{-4}$	n.d.
<i>Scambiatore di calore (LNG-100)</i>	0,3964	0,03917 (750 °C)	0,4266	0,0266 (750 °C)
<i>Scambiatore di calore (LNG-101)</i>	0,4951	0,0987 (900 °C)	0,5529	0,1263 (950 °C)
<i>Turbina (K-101)</i>	-0,008042	n.d.	-0,02061	n.d.
<i>Turbina (K-102)</i>	-0,02989	n.d.	-0,05514	n.d.
<i>Condensatore (V-100)</i>	-0,1084	n.d.	-0,1023	n.d.
<i>Off-gas (Q_{out})</i>	0,3572	n.d.	0,400	n.d.

I valori delle portate molari calcolati per le due simulazioni, a bassa ed alta pressione, evidenziano il maggior consumo di risorse per il processo condotto ad elevata pressione, associato all'aumento delle quantità di CB e aria da inviare al reattore di combustione e della quantità di H₂O da alimentare al reattore di S/DR. I principali vantaggi del processo ad elevata pressione sono però evidenziati dalle potenze termiche fornite e utilizzate dalle principali apparecchiature previste nell'impianto ottimizzato (Tabella 3.3). La quantità aggiuntiva di CB bruciato nella configurazione ad alta pressione si traduce in una quantità di calore generato maggiore. La richiesta energetica del reattore di S/DR (ERV-100) non cambia significativamente tra le due simulazioni, così come il fabbisogno energetico degli scambiatori di calore presenti; questo comporta la produzione di fumi di combustione (Off-gas) con un contenuto termico più elevato, che negli impianti industriali (come quelli nei quali solitamente si trovano le unità di SR) può essere recuperato efficacemente.

I risultati ottenuti dalle simulazioni hanno fornito le informazioni necessarie per il consecutivo studio di LCA [3], realizzato prendendo come riferimento il processo ATR, attualmente considerato quello maggiormente sostenibile dal punto di vista ambientale ed energetico per la produzione di gas

di sintesi [4]. Per il confronto dei processi sono stati calcolati gli impatti ambientali utilizzando due differenti parametri: *Cumulative Energy Demand* (CED) e *Carbon Footprint* (CFP). I risultati del confronto sono mostrati in figura 3.8.

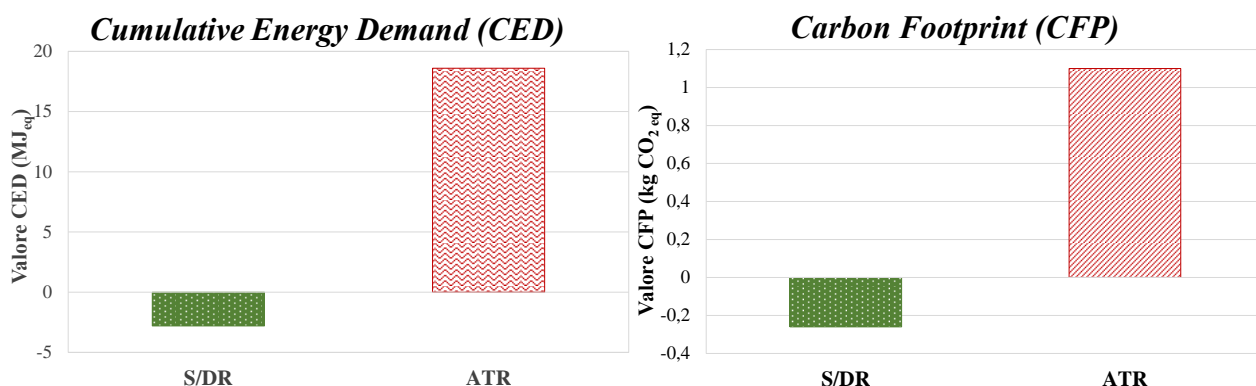


Figura 3.8 Parametri CED e CFP per i processi di S/DR e ATR per la produzione di 1 Nm³ di syngas

Come si può osservare, l'analisi fornisce un risultato analogo per entrambi i parametri, con valori negativi (impatti evitati) per il processo di S/DR. Questo è comprensibile considerando che, nella configurazione ipotizzata, l'utilizzo di una parte del CB per la produzione dell'energia necessaria all'impianto permette di minimizzare il consumo delle risorse fossili attualmente utilizzate, valorizzando in maniera più efficace la materia prima rinnovabile.

Sintesi di un nuovo catalizzatore Zn/Al/Cu per High Temperature-Water Gas Shift (HTS):

In questa parte del lavoro è stato studiato il miglioramento di un catalizzatore precedentemente sviluppato [2], preparandolo per co-precipitazione in presenza di un surfattante non ionico agente da templante (ZAC041_PFO,20), e provandolo nelle condizioni di HTS per confrontare le sue prestazioni con quelle del catalizzatore preparato con il metodo convenzionale (ZAC041). Le prove sono state finalizzate a valutare la possibilità di sfruttare il processo di HTS per convertire la corrente in uscita dal processo di S/DR del CB aumentando la resa in H₂.

Il campione ZAC041_PFO,20, prima e dopo calcinazione (Fig. 3.9), mostra distribuzioni della porosità simili, suggerendo un'elevata stabilità termica associata alla presenza di un cospicuo numero di pori di maggiori dimensioni (meso e macropori), più stabili e meno propensi al collasso. Il catalizzatore di riferimento, invece, evidenzia dopo calcinazione un'elevata presenza di mesopori con diametro inferiore a 60 nm.

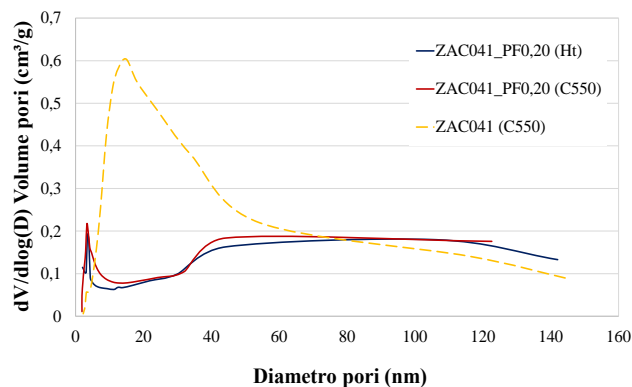


Figura 3.9 Distribuzioni porosimetriche per il catalizzatore ZAC041_PFO,20, prima e dopo calcinazione, e del catalizzatore di riferimento ZAC041

Le differenze tra i valori di area superficiale per i due catalizzatori calcinati ($97 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$ per il nuovo catalizzatore, contro i $73 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$ di quello di riferimento) sono giustificabili assumendo la presenza di una certa quantità di micropori legati all'utilizzo del surfattante nella sintesi del catalizzatore ZAC041_PF0,20, non osservabili nell'analisi porosimetrica.

Le differenti proprietà morfologiche introdotte nella sintesi influenzano la riducibilità della fase attiva, come riscontrato dalle analisi H_2 -TPR (Fig. 3.10). L'uso del surfattante nella preparazione favorisce la formazione di particelle di Cu^0 più attive alle temperature del processo ($350 - 450 \text{ }^\circ\text{C}$), provocando lo spostamento del segnale di riduzione del primo picco ad una temperatura inferiore di circa $40 \text{ }^\circ\text{C}$ rispetto al riferimento. Viceversa, gli ioni Cu^{2+} presenti nello spinello CuAl_2O_4 sono più stabili e si riducono in entrambi i casi a temperature superiori a quella massima di reazione ($450 \text{ }^\circ\text{C}$). Il risultato di queste differenze è una migliore attività del nuovo catalizzatore, specialmente a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ e per valori della $\text{WHSV} = 8.200$ e $4.100 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ (Fig. 3.11).

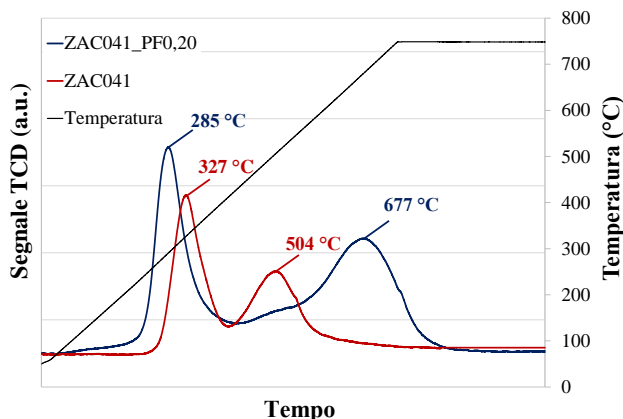


Figura 3.10 Profili H_2 -TPR dei due catalizzatori messi a confronto.

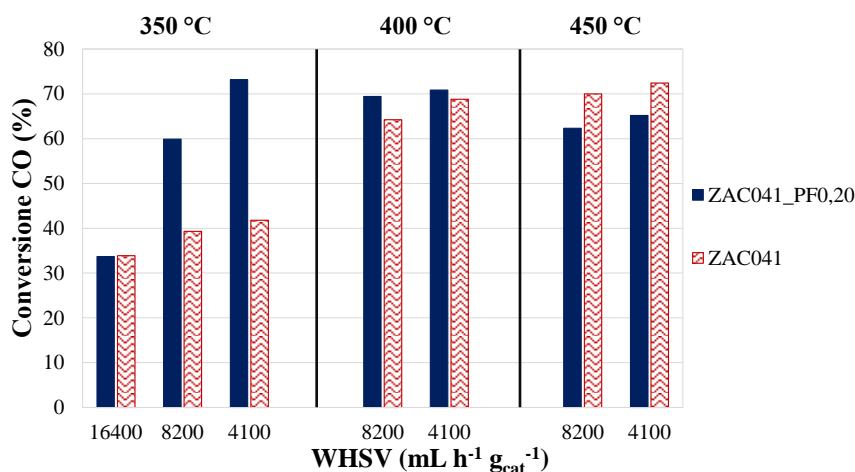


Figura 3.11 Conversioni del CO per i due catalizzatori di HTS in funzione delle condizioni di reazione.

Tuttavia, la prova di disattivazione evidenzia una maggiore perdita di attività per il catalizzatore ZAC041_PF0,20, che mostra, dopo l'intero ciclo di prove, un'attività simile a quella del catalizzatore di riferimento. Le analisi porosimetriche dei due catalizzatori confrontati dopo reazione mostrano risultati simili ($63 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$ per lo ZAC041_PF0,20 e $66 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$ per il riferimento), permettendo di attribuire la notevole perdita di attività nel nuovo catalizzatore al collasso di una buona parte dei micropori presenti dopo calcinazione, meno stabili alle maggiori temperature di reazione.

4. Conclusioni

Il processo combinato di Steam/Dry Reforming (S/DR) approfondito in questo lavoro di tesi si è rivelato una valida alternativa per la produzione di gas di sintesi ($\text{CO} + \text{H}_2$) a partire dal clean biogas (CB) rispetto allo steam reforming (SR) del gas naturale, consentendo la valorizzazione di una materia prima rinnovabile e potenzialmente illimitata.

La preparazione di nuovi catalizzatori di S/DR, con la sostituzione del Rh con un metallo di transizione caratterizzato da proprietà chimico-fisiche analoghe ed un costo inferiore come l'Ir, ha permesso di ottenere, a parità di quantità di promotore, materiali più attivi ed ugualmente stabili, grazie all'effetto dell'Ir sulle proprietà delle particelle bimetalliche formate.

La realizzazione di uno studio di fattibilità energetica e di sostenibilità ambientale, effettuato simulando il processo di S/DR su scala industriale e in differenti condizioni operative, ha evidenziato come la combustione di una frazione del CB in ingresso per la generazione del calore necessario alla gestione delle apparecchiature dell'impianto sia in grado di abbassare i costi energetici, evitando l'impiego delle fonti fossili attualmente utilizzate negli impianti industriali di SR.

Infine, la possibilità di integrare un'unità di WGS a valle dell'impianto di S/DR per aumentare la produzione di H_2 a partire dal CB è stata dimostrata sviluppando un catalizzatore Zn/Al/Cu con migliorate proprietà morfologiche e strutturali, associate ad una maggiore attività catalitica, soprattutto a $350\text{ }^\circ\text{C}$ ed elevati tempi di contatto.

Bibliografia

- [1]. Schiaroli, N., Lucarelli, C., Sanghez del Luna, G., Fornasari, G., Vaccari, A., *Appl. Cat. A*, 582 (2019), 117087;
- [2]. Faure, R., Fornasari, G., Gary, D., Lucarelli, C., Schiaroli, N., Vaccari, A., *Eur. Patent* 3.254.760 A1 (2017);
- [3]. Pellini, B., Tesi L.M., Università di Bologna (2019);
- [4]. Battista, F., Montenegro Camacho, Y.S., Hernández, S., Bensaid, S., Herrmann, A., Krause, H., Trimis, D., Fino, D., *J. of Hydr. En.*, 42(19) (2017), 14030 – 14043.