

POLITECNICO DI MILANO
Facoltà di Ingegneria dei Processi Industriali
Dipartimento di Energia
Corso di Laurea Specialistica in Ingegneria Chimica



**OSSIDAZIONE PARZIALE
E STEAM REFORMING DI PROPANO
SU CATALIZZATORI Rh/ α -Al₂O₃**

Relatore: Prof. Pio Forzatti
Correlatori: Prof. Alessandra BERETTA
Prof. Gianpiero GROPPI
Dr. Alessandro DONAZZI
Dr. Dario LIVIO

Tesi di Laurea Specialistica di:

Salvatore BELCASTRO **matr. 725171**
Davide PAGANI **matr. 735668**

Anno Accademico 2009/2010

INDICE

INTRODUZIONE	5
1 - STATO DELL'ARTE.....	7
1.1 Introduzione.....	7
1.2 Ossidazione Parziale Catalitica.....	8
1.3 Steam Reforming	11
1.4 Bibliografia	15
2 - DESCRIZIONE DELL'IMPIANTO DI PROVA E DELLE PROCEDURE SPERIMENTALI	17
2.1 Introduzione.....	17
2.2 Sezione di alimentazione	19
2.2.1 Alimentazione di acqua	21
2.3 Sezione di reazione	22
2.3.1 Forno e misure di temperatura	22
2.3.2 Reattore anulare.....	23
2.4 Sezione di analisi	26
2.4.1 Calibrazione del gascromatografo.....	27
2.5 Procedure sperimentali	29
2.5.1 Procedure di avviamento e prove di attività catalitica.....	29
2.5.2 Procedure di spegnimento dell'impianto.....	31
2.5.3 Elaborazione dei dati	31
2.5.4 Misura del profilo di temperatura.....	34
2.6 Descrizione delle condizioni operative degli esperimenti.....	36
2.6.1 Condizionamento standard	36
2.6.2 Prove di ossidazione parziale catalitica (CPO).....	38
2.6.3 Prove di steam reforming (SR).....	39
2.7 Bibliografia	41

3 - PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DEI CATALIZZATORI Rh/α-Al₂O₃.....	42
3.1 Introduzione.....	42
3.2 Preparazione dei catalizzatori a base di Rh supportato	43
3.2.1 Preparazione del supporto	43
3.2.2 Preparazione delle polveri catalitiche	44
3.2.3 Preparazione dello slurry catalitico	45
3.2.4 Preparazione del catalizzatore supportato	46
3.3 Tecniche e metodi di caratterizzazione dei catalizzatori.....	49
3.3.1 Diffrazione di raggi X (analisi XRD).....	49
3.3.2 Misure di area superficiale specifica (analisi BET).....	50
3.3.3 Misure del volume poroso specifico.....	52
3.3.4 Misure di Temperature Programmed Oxidation/Reduction e temperature Programmed Reduction (analisi TPO/TPR e TPR).....	53
3.3.5 Misure di dispersione mediante chemiosorbimento a pulsii.....	55
3.4 Bibliografia	61
 4 - INDAGINE CINETICA SU CATALIZZATORI Rh/α-Al₂O₃: CPO E SR DI C₃H₈.....	 62
4.1 Introduzione.....	62
4.2 Attivazione del propano con O ₂ e H ₂ O per la produzione di syngas	64
4.3 Condizioni operative delle prove	66
4.4 Risultati sperimentali delle prove di CPO	70
4.4.1 Attivazione con CH ₄	70
4.4.2 Riferimento con CH ₄	73
4.4.3 Riferimento con C ₃ H ₈	77
4.4.4 Test di CPO con C ₃ H ₈ : effetto della coalimentazione di H ₂ O.....	81
4.5 Risultati sperimentali delle prove di SR	84
4.5.1 Analisi termodinamica	84
4.5.2 Influenza delle condizioni operative.....	86
4.5.2.1 Transitori osservati nel passaggio da CPO e SR.....	87
4.5.2.2 Variazione dell'alimentazione di propano.....	90
4.5.3 Test di SR di C ₃ H ₈ : effetto della variazione di H ₂ O.....	91
4.5.3.1 Acqua prodotta su strato di Platino.....	91

4.5.3.2 H ₂ O prodotta in reattore indipendente.....	94
4.5.4 Test di SR di C ₃ H ₈ : effetto della variazione di C ₃ H ₈	96
4.5.5 Test di SR di C ₃ H ₈ : effetto della diluizione	98
4.6 Fenomeni di disattivazione	100
4.6.1 Influenza dell'esposizione ad elevata concentrazione di acqua	100
4.6.2 Influenza del tempo di esposizione a steam reforming	101
4.7 Studio qualitativo di altri effetti	105
4.7.1 Test di SR di C ₃ H ₈ : effetto della variazione della GHSV	105
4.7.2 Test di SR di C ₃ H ₈ : effetto della coalimentazione di CO	108
4.7.3 Test di SR di C ₃ H ₈ : effetto della coalimentazione di H ₂	112
4.8 Caratterizzazione delle polveri	114
4.9 Indagine cinetica su catalizzatore 4% Rh/ α -Al ₂ O ₃	117
4.10 Conclusioni	124
4.11 Bibliografia	126
5 – MODELLAZIONE DI PROCESSI DI CPO E SR SU CATALIZZATORI 2% Rh/α-Al₂O₃	128
5.1 Modello monodimensionale del reattore anulare	129
5.2 Schema cinetico delle reazioni.....	133
5.3 Adattamento del modello ai risultati sperimentali	137
5.4 Discussioni dei risultati e conclusioni	152
5.5 Bibliografia	158
CONCLUSIONI.....	159
INDICE DELLE FIGURE	163
INDICE DELLE TABELLE	166

INTRODUZIONE

Nel presente lavoro di tesi sono stati studiati i processi di ossidazione parziale catalitica e di steam reforming di propano per la produzione di H₂. Obiettivo dello studio è stato quello di ottenere indicazioni sulla cinetica del processo attraverso l'analisi di dati integrali di reattività in un microreattore anulare isoterma.

A questo scopo sono stati preparati, caratterizzati e condizionati catalizzatori a base di rodio supportati su α -Al₂O₃. Su di essi sono stati condotti esperimenti di ossidazione parziale e di steam reforming in un reattore anulare a basso tempo di contatto, affinché i dati fossero ottenuti in regime di controllo cinetico, lontano dall'equilibrio termodinamico, senza limitazioni diffusive e senza significative perdite di carico. Inoltre, l'efficiente dispersione del calore realizzata nel reattore per irraggiamento e l'utilizzo di miscele di reazione molto diluite in azoto (N₂ > 90% v/v), hanno facilitato l'ottenimento di condizioni quasi isoterme, che sono altrimenti difficilmente raggiungibili in tradizionali reattori catalitici a letto impaccato. Sulla scia dei risultati ottenuti con l'analisi cinetica condotta in precedenti lavori di ricerca, si è esteso il campo di indagine sperimentando condizioni operative non ancora indagate.

I dati sono stati analizzati quantitativamente attraverso la formulazione di opportune espressioni cinetiche per le reazioni coinvolte: ossidazione e steam reforming di propano, water gas shift e metanazione.

Nel capitolo 1 si presenta lo stato dell'arte dell'ossidazione parziale catalitica e steam reforming di idrocarburi leggeri, quali metano e propano.

Nel capitolo 2 è riportata una descrizione dell'impianto di prova e delle procedure sperimentali adottate, insieme ad una descrizione schematica delle condizioni operative degli esperimenti condotti.

Nel capitolo 3 sono descritti gli aspetti preparativi dei catalizzatori Rh/ α -Al₂O₃, approfondendo le fasi di preparazione del supporto e della sua caratterizzazione.

Nel capitolo 4 sono discussi, mediante l'analisi delle velocità intrinseche e delle curve di reazione, i risultati ottenuti dalle prove sperimentali di ossidazione parziale catalitica (CPO) e steam reforming (SR) di propano condotte su catalizzatori al 2% Rh/ α -Al₂O₃, discutendo anche dei problemi di disattivazione dei catalizzatori. Tali problemi sono stati anche indagati attraverso prove su un catalizzatore a più alto carico di rodio (4% Rh/ α -Al₂O₃).

Nel capitolo 5 infine, sono stati analizzati i risultati ottenuti attraverso un modello matematico, che incorpora lo schema cinetico della reazione di CPO di metano, ampliandolo mediante l'introduzione di bilanci per la specie C₃ e di cinetiche delle reazioni di CPO e SR di propano e metanazione da CO. Questa analisi ha permesso di valutare i parametri cinetici (energia di attivazione e fattore pre-esponenziale) per le reazioni coinvolte nel processo con soddisfacente adattamento ai dati sperimentali.

CAPITOLO 1

STATO DELL'ARTE

1.1 INTRODUZIONE

L'idrogeno oltre ad essere una fonte di energia, potrebbe essere considerato un mezzo per accumularla, un vettore di energia che potrebbe cambiare in futuro molti settori e, con la cella a combustibile, potrebbe rivoluzionare l'intero sistema energetico, sia come combustibile per applicazioni mobili sia per applicazioni fisse per produrre elettricità e calore. L'idrogeno è il più diffuso elemento nell'universo, ma sulla terra è combinato con altri elementi. È presente nell'atmosfera solo in piccolissima concentrazione perché per la sua leggerezza tende a sfuggire al campo gravitazionale e a disperdersi nello spazio. È invece relativamente abbondante in forma combinata, soprattutto come acqua e come composti organici (idrocarburi, biomasse).

La produzione di gas di sintesi, e quindi anche di idrogeno, al momento avviene principalmente per steam reforming di metano ed elettrolisi di acqua. Stante l'attuale sviluppo tecnologico, l'idrogeno può essere effettivamente utilizzato a fini energetici come combustibile; inoltre le pile a combustibile (fuel cell), attualmente in via di sviluppo, sono poi un modo alternativo per ottenere energia, sottoforma di elettricità, dall'ossidazione dell'idrogeno senza passare dalla combustione diretta. A causa dell'elevata efficienza di energia intrinseca delle pile a combustibile, la produzione di H₂ mediante trasformazione catalitica di combustibili fossili per le applicazioni on-board e on-site di fuel cell è diventata un'importante area di ricerca dal punto di vista catalitico. Questi tipi di applicazioni impongono apparecchiature di piccola e media scala: è

pertanto necessaria un'operazione di intensificazione di processo che non è perseguibile per semplice scale down delle tradizionali filiere produttive del gas di sintesi.

1.2 OSSIDAZIONE PARZIALE CATALITICA

Il processo di ossidazione parziale catalitica (Catalytic Partial Oxidation, CPO) rappresenta un'efficiente soluzione per la produzione di gas di sintesi, dal momento che presenta i seguenti vantaggi termodinamici [1]: l'ossidazione parziale catalitica è debolmente esotermica, il rapporto H_2/CO secondo la stechiometria di ossidazione parziale è pari a 2, la miscela gassosa dei prodotti di ossidazione parziale presenta un basso contenuto di CO_2 (specie che deve essere rimossa prima dell'utilizzo del gas di sintesi), la tecnologia di ossidazione parziale non necessita di ingenti quantitativi di vapore surriscaldato.

I primi studi sulla CPO sono stati pubblicati da Liander [2] nel 1929. Nel 1933 Padovani e Franchetti [3] sono riusciti a ottenere una conversione del metano prossima all'unità in un intervallo di temperatura compreso tra 850 e 950°C. Ulteriori studi [4] hanno mostrato problemi di formazione di nerofumo sul catalizzatore a base di Ni. A causa di tali problemi e del successo commerciale avuto dallo steam reforming, la ricerca si è fermata fino agli anni '70, quando studi di Huszar [5] hanno mostrato l'importanza dei fenomeni diffusivi nell'ossidazione parziale catalitica del metano. Questi studi hanno portato a concludere che la cinetica di produzione di gas di sintesi attraverso catalizzatori a base di Ni era limitata dalla diffusione di O_2 dal bulk del gas ai pori del catalizzatore. Negli anni '90 è stato dimostrato che la reazione può essere condotta senza la formazione di nerofumo su catalizzatori a base di metalli nobili, con conversioni prossime a quelle dettate dall'equilibrio termodinamico [6,7]. Come detto in precedenza le recenti applicazioni di H_2 e gas di sintesi impongono apparecchiature di piccola e media scala: è pertanto necessaria un'operazione di intensificazione di processo che non è perseguibile per semplice scale down delle tradizionali filiere produttive del gas di sintesi. Infatti, tali processi risultano o molto dispendiosi dal punto di vista energetico, e quindi per essere economici devono essere condotti in impianti di grossa taglia, o devono operare al di fuori dei limiti di sicurezza per un'applicazione di piccola scala. In quest'ottica, il processo di CPO è tornato all'attenzione della comunità scientifica: l'uso

di un catalizzatore selettivo, oltre a migliorare la selettività a H_2 e CO , consente di abbassare la temperatura di reazione, di usare aria al posto di ossigeno e di lavorare con reattori a basso tempo di contatto dell'ordine dei millisecondi. Data l'esotermicità della reazione si rende necessario un preriscaldamento della carica per garantire il funzionamento autotermico. Tutte queste caratteristiche sono infatti ideali per la produzione di gas di sintesi in reattori costruttivamente semplici e compatti. L'ossidazione parziale catalitica presenta tuttavia alcuni inconvenienti: la formazione di nerofumo (le condizioni operative sono favorevoli a reazioni di cracking), elevati quantitativi di azoto (50% circa) nella miscela dei prodotti, nel caso di utilizzo di aria come agente ossidante, e la possibilità di formazione di hot spot locali che possono danneggiare gravemente l'attività del catalizzatore per sinterizzazione [8].

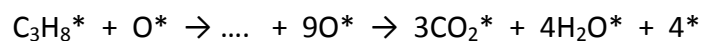
Attualmente, la ricerca per lo sviluppo di questo processo si è orientata verso:

- l'ottimizzazione del catalizzatore e del supporto;
- lo studio dei meccanismi di reazione;
- il design del reattore.

Un ulteriore aspetto di indagine riguarda l'estensione del processo di CPO a cariche idrocarburiche differenti dal gas naturale: in questo senso, il propano, combustibile rappresentativo del GPL, rappresenta un primo step verso idrocarburi di maggiore complessità. L'ossidazione parziale di propano a dare gas di sintesi non è stata studiata con lo stesso approfondimento dedicato al metano, ma in precedenti articoli [9] è stato sviluppato uno studio comparativo con lo scopo di chiarire i meccanismi coinvolti a seconda che fosse utilizzato come catalizzatore Rh o Pt. Lo studio è stato effettuato in un reattore isoterma a bassi tempi di contatto. L'indagine ha evidenziato che il Rh presenta una maggiore attività a dare gas di sintesi rispetto al Pt, che entrambi i metalli nobili hanno mostrato un aumento della selettività a syngas con l'incremento di temperatura e che la combustione totale risulta presente solo a basse temperature. L'ossidazione parziale di propano ha il vantaggio di essere più esotermica rispetto a quella del metano quindi applicazioni autotermiche sono di più facile realizzazione. Un limite potenziale consiste nell'impossibilità di eliminare le reazioni omogenee alle alte temperature necessarie per i reattori adiabatici, al contrario di quanto avviene per il

metano. Un ulteriore aspetto di criticità della reazione di CPO di propano è rappresentato dalla necessità di identificare adeguate condizioni di esercizio. In precedenti lavori [10], è stato condotto uno studio modellistico focalizzato sul comportamento termico di un reattore adiabatico di CPO alimentato a propano. Le simulazioni hanno evidenziato che miscele concentrate di C₃H₈/aria causano il raggiungimento di picchi di temperatura di superficie prossimi a 1200°C, che portano a una repentina disattivazione del catalizzatore. Nonostante lo studio della CPO di propano sia ancora in fase preliminare, si è ipotizzato il meccanismo di reazione che sembra essere dominante. Lo studio cinetico, eseguito impiegando un micro-reattore anulare isoterma che consente di operare in condizioni controllate, ha coinvolto l’analisi di diversi parametri critici della CPO, quali l’effetto del rapporto O₂/C₃H₈, l’effetto della GHSV (Gas Hourly Space Velocity) e l’effetto della concentrazione dei reagenti. Dalla discussione dei dati sperimentali è emerso che la reazione di ossidazione parziale di propano procede secondo un meccanismo indiretto-consecutivo, analogo a quello sviluppato in precedenti lavori per la CPO di metano [11] consistente in una sequenza di ossidazione e steam reforming.

In letteratura sono presenti diversi lavori che trattano in dettaglio la reazione di ossidazione totale di propano. In un recente studio, Marin e collaboratori [12], hanno identificato il modello cinetico più adeguato a descrivere la reazione di ossidazione totale di propano su catalizzatori a base di ossidi di rame e ceria. In questo studio si mette in evidenza come l’attivazione dell’alcano sia lo stadio cineticamente determinante (RDS) per la reazione di ossidazione totale:



L’ attivazione del propano prevede la reazione tra una molecola di alcano ed un atomo di ossigeno dissociato, entrambi adsorbiti sulla superficie del catalizzatore; è stato ipotizzato inoltre che le successive reazioni superficiali sono molto veloci e quindi non cineticamente rilevanti. Questo tipo di assunzioni porta ad una selezione delle espressioni cinetiche utilizzate, in particolare si è trovato che la cinetica che permette di descrivere al meglio i dati sperimentali è caratterizzata da una dipendenza di primo

ordine sulla concentrazione di propano e da un termine di inibizione dovuto all'assorbimento competitivo dell'acqua:

$$r = k_s \cdot \frac{K_{C_3H_8} \cdot p_{C_3H_8} \cdot \sqrt{K_{O_2} \cdot p_{O_2}}}{(1 + K_{C_3H_8} \cdot p_{C_3H_8} + \sqrt{K_{O_2} \cdot p_{O_2}} + K_{H_2O} \cdot p_{H_2O} + \sqrt{K_{H_2O} \cdot K_{diss,2} \cdot p_{H_2O}}) \cdot \sqrt[4]{K_{O_2} \cdot p_{O_2}} + K_{CO_2} \cdot p_{CO_2})^2}$$

Da uno studio micro cinetico condotto da Deshmukh & Vlachos [13] sulla combustione di metano e idrocarburi leggeri su Pt e Rh, è stata derivata una cinetica di ossidazione totale che risulta dipendente in maniera lineare dalla concentrazione dell'alcano, ed è inibita dall'assorbimento competitivo dell'ossigeno sulla superficie catalitica secondo l'espressione:

$$r_{CH_4} = \frac{K_{CH_4}^{ads} \cdot X_{CH_4}}{\left(1 + \sqrt{\frac{K_{O_2}^{ads} \cdot X_{O_2}}{K_{O_2}^{des}}}\right)^2}$$

Questa espressione cinetica mostra una certa dipendenza dal tenore di ossigeno del processo di ossidazione totale.

Al contrario studi effettuati da Hayes & Burch [14] mostrano come l'adsorbimento degli alcani sulla superficie catalitica è molto debole se confrontato con quello dell'ossigeno, ciò permette di ipotizzare una cinetica di attivazione del propano indipendente dalla concentrazione di ossigeno presente in alimentazione; tutto ciò è congruente con il quadro che prevede un elevato grado di ricoprimento della superficie catalitica da parte dell'ossigeno a bassa temperatura.

1.3 STEAM REFORMING

Il processo di steam reforming di gas naturale è ampiamente utilizzato nell'industria per la produzione di syngas. Viene normalmente utilizzato in impianti industriali di larga scala per un'efficiente ed economica produzione di idrogeno da destinarsi a numerose applicazioni, tra cui l'industria chimica di base e l'industria petrolifera.

La reazione di steam reforming di metano comprende due reazioni:

1) Steam Reforming di metano: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$

Questa prevede la reazione del metano con il vapore per la produzione di gas di sintesi, miscela principalmente costituita da idrogeno e monossido di carbonio. E' una reazione fortemente endotermica e viene quindi condotta a temperature elevate (750-800°C). In tali condizioni di lavoro, la reazione deve essere catalizzata (vengono utilizzati catalizzatori a base di Ni).

2) Reazione di Water Gas Shift: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$

In questa seconda reazione, il monossido di carbonio prodotto dalla prima reazione reagisce con vapore per formare idrogeno e anidride carbonica.

A livello industriale, il processo di steam reforming di gas naturale viene condotto in Reformers tubolari in cui è alloggiato il catalizzatore. In impianti di elevata potenzialità, i reformers moderni sono costituiti da centinaia di tubi riscaldati dall'esterno in forni (circa la metà del gas naturale alimentato all'impianto viene bruciato per fornire il calore necessario). Il catalizzatore normalmente impiegato è Ni/MgAl₂O₄: l'elemento attivo è Ni, che possiede una buona attività catalica se rapportata al relativo basso costo. Richiede comunque un elevato tempo di residenza (ordine di grandezza del secondo). Queste caratteristiche rendono il convenzionale Reforming con vapore su catalizzatori a base di Ni inadatto ad applicazioni di piccola scala, che richiedono un minor tempo di contatto. Sono attualmente in corso delle ricerche per lo sviluppo di metodi per il miglioramento delle prestazioni del processo che permettano di miniaturizzare l'impianto. Una delle soluzioni è utilizzare catalizzatori più attivi a base di metalli nobili.

La letteratura [15] e recenti studi condotti nei laboratori del Politecnico di Milano riportano che il Rh è un eccellente catalizzatore per steam reforming, Dry Reforming e ossidazione parziale catalizzata di CH₄, garantendo ottime conversioni ed elevate selettività ad idrogeno. I convenzionali Reformers possono essere sostituiti da reattori fino a mille volte più piccoli grazie all'utilizzo di catalizzatori a base di Rh. La stabilità e la selettività a idrogeno dei catalizzatori supportati a base di Rodio è stata studiata da Ruckenstein e Wang [16]. Questo articolo conclude sostenendo che ossidi irriducibili come MgO, γ-Al₂O₃, SiO₂, Y₂O₃, La₂O₃ sono supporti che presentano elevata stabilità dovuta a forti interazioni con il Rodio. La forte interazione metallo-supporto tra rodio e

allumina, inibisce la sinterizzazione e la crescita delle particelle del metallo sotto i 900°C [17]. Il catalizzatore Rh/ α -Al₂O₃ è risultato essere il più stabile tra quelli testati (Rh, Ru, Pd, Pt, Ni, Co) per la produzione di idrogeno da steam reforming [18].

Lo studio del processo di steam reforming è stato esteso a cariche idrocarburiche differenti dal gas naturale: in questo senso, il propano, combustibile rappresentativo del GPL, rappresenta un primo passo verso idrocarburi di maggiore complessità.

Di apprezzabile importanza è uno studio sullo steam reforming eseguito per diverse cariche idrocarburiche [19] su catalizzatori a base di rodio. Il lavoro comprende un'analisi delle conversioni degli alcani superiori presenti nel gas naturale e le potenziali reazioni in fase gas. I risultati degli esperimenti confermano che le conversioni e le selettività dei prodotti durante steam reforming di alcani dipendono dal rapporto S/C (steam to carbon) e dalla temperatura. Le conversioni dei reagenti aumentano con l'aumentare di S/C fino al raggiungimento dell'equilibrio termodinamico. Gli alcani superiori al metano sembrano reagire non solo sulla superficie catalitica ma anche in fase gas, ma tali reazioni sono poco significative nelle condizioni studiate. La produzione di idrogeno aumenta con l'aumentare di S/C e con la l'aumentare della lunghezza della catena idrocarburica.

Lo steam reforming di idrocarburi liquidi, come GPL, Jet Fuel e Diesel, a dare idrogeno per applicazioni on-board e on-site ha un'efficienza maggiore rispetto allo steam reforming di metano, in quanto presenta una più alta densità di energia, una maggiore sicurezza e inoltre una maggior praticità in fase di stoccaggio e trasporto. D'altro canto gli idrocarburi liquidi, a causa della maggior presenza di composti solforati, comportano problemi legati alla disattivazione dei catalizzatori. Questo problema è però superabile aggiungendo al supporto catalitico Ceria e Nichel [20]. La cinetica di steam reforming di propano a dare gas di sintesi, non è ben consolidata come per il metano, ma è ancora oggetto di studio in quanto risulta essere più complessa. In letteratura è presente un lavoro [20] in cui è stata studiata la reazione di steam reforming di propano; è stata poi formulata una legge cinetica e indagata l'influenza dell'aggiunta di Ceria e Nichel su un catalizzatore a base di Rh/ α -Al₂O₃. Lo svolgimento di diversi esperimenti ha dimostrato che la velocità di reazione di SR di propano dipende fortemente dalla pressione parziale di entrambi i reagenti. È stato formulata una legge cinetica del tipo Langmuir-Hinshelwood:

$$r = \frac{k \cdot K_1 \cdot P_{C_3H_8} \cdot K_2 \cdot P_{H_2O}}{(1 + K_1 \cdot P_{C_3H_8} + K_2 \cdot P_{H_2O})^2}$$

in cui:

- r è la velocità di reazione [mmol/(g_{cat}*s)]
- k è la costante di reazione [mmol/(g_{cat}*s)]
- $P_{C_3H_8}$ e P_{H_2O} sono le pressioni parziali di propano e vapore [atm]
- K_1, K_2 sono le costanti di adsorbimento rispettivamente di propano e vapore.

È stata inoltre calcolata tramite diagramma di Arrhenius, l’energia di attivazione della reazione: 67.7 kJ/mol. Questa risulta essere inferiore a quella di steam reforming di metano, può però essere ancora più bassa adottando un catalizzatore a base di Rh-Ce-Ni/ α -Al₂O₃. È stato ipotizzato che per i catalizzatori a base di Rh/ α -Al₂O₃ il Rodio fornisca i siti disponibili per l’adsorbimento e l’attivazione del propano, e l’allumina siti disponibili per l’adsorbimento e l’attivazione del vapore.

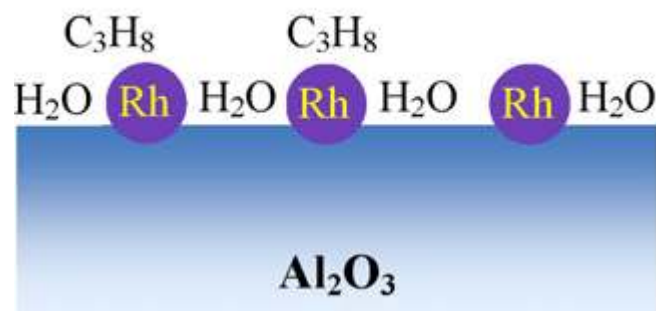


Figura 1.1 Possibile meccanismo di attivazione e adsorbimento di propano e vapore durante steam reforming di propano

Il nostro lavoro di tesi si pone come obiettivo quello di analizzare la reazione di steam reforming, attraverso una campagna di prove sperimentali, per tentare di riprodurre un meccanismo cinetico simile a quello realizzato in precedenza per il metano.

1.4 BIBLIOGRAFIA

- [1] A.P.E. York, T. Xiao, and M.L.H Green. *Brief overview of partial oxidation of methane to synthesis gas. Topics In Catalysis*, 22, 2003.
- [2] H. Liander. *Trans. Faraday Soc.*, 25:462, 1929.
- [3] C. Padovani and P. Franchetti. *Giorn. Chim. Ind. Applicata*, 15:429, 1933.
- [4] A M. Prettre, C. H. Eichner, and M. Perrin. *Catalytic oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen. Trans. Faraday Soc.*, 43:335–340, 1946 .
- [5] K. Huszar, G. Racz, and G. Szekely. *Investigation of the partial catalytic oxidation of methane. Acta Chimica Accademiac Scientiarum Hungaricae*, 70:287–299, 1971.
- [6] D. A. Hickman, E.A.Haupfear, and L. D. Schmidt. *Synthesis gas formation by direct oxidation of methane over Rh monoliths. Catalysis letters*, 17:223–237, 1993.
- [7] D.A Hickman and L.D. Schmidt. *Synthesis gas formation by direct oxidation of methane over Pt monoliths. Journal of Catalysis*, 138:267–282, 1992.
- [8] L. Maiocchi, *Ossidazione parziale di metano per la produzione del gas di sintesi su catalizzatori supportati a base di Rh. PhD thesis, Politecnico di Milano*, 1999.
- [9] A. Beretta and P. Forzatti. *Partial oxidation of light paraffins to synthesis gas in short contact-time reactors. Chemical Engineering Journal*, 99:219–226, 2004.
- [10] I. Tavazzi, A. Beretta, G. Groppi, A. Donazzi, M. Maestri, E. Tronconi, and P. Forzatti. *Catalytic partial oxidation of CH₄ and C₃H₈: experimental and modelling study of the dynamic and steady-state behaviuor of a pilot-scale reformer. In Studies in Surface Science and Catalysis (167)*, 2007.
- [11] I. Tavazzi, A. Beretta, G. Groppi, and P. Forzatti. *Development of a molecular kinetic scheme for methane partial oxidation over Rh/ α -Al₂O₃ catalyst, Journal of Catalysis*, 214:1–13, 2006.
- [12] M. Philippe Heynderickx, Guy B. Marin, *Kinetic modeling of the total oxidation of propane over CuO-CeO₂/ γ -Al₂O₃*, 2009.
- [13] S. R. Deshmukh, D. G. Vlachos, *A reduced mechanism for methane and one-step rate expression for fuel-lean catalytic combustion of small alkanes on noble metals, Combustion and flame*, 149: 366-383, 2007.
- [14] R. Burch, D. J. Crittle, M. J. Hayes, *C-H bond activation in hydrocarbon oxidation on heterogeneous catalyst, Catalysis today*, 47: 229-234, 1999.

- [15] Y. Wang, Y.H. Chin, R.T. Rozmiarek, B.R. Johnson, Y. Gao, J. Watson, A.Y.L. Tonkovich and D.P. Vander Wiel, *Highly active and stable Rh/ α -Al₂O₃ catalysts for methane steam reforming*, 2004.
- [16] E. Ruckenstein, H.Y. Wang, *J. Catal. A: Gen* 211 (2001) 53.
- [17] D.D. Beck, T.W. Capeheart, C.Wong, D.N. Belton, *J.Catal.* 144 (1993) 311.
- [18] T. Mizuno, T. Nakajima, *J. Chem. Eng. Jpn* 35 (5) (2002) 485.
- [19] Benjamin T. Schadel, Matthias Duisberg, Olaf Deutschmann, *Steam reforming of methane, ethane, propane, butane, and natural gas over a rhodium-based catalyst, Catalysis today*, 142: 42-51, 2009.
- [20] Yan Li, Xiaoxing Wang, Chao Xie and Chunshan Song, *Influence of ceria and nickel addition to alumina-supported Rh catalyst for propane steam reforming at low temperatures, Applied catalysis, general* 357: 213-222, 2009.

CAPITOLO 2

DESCRIZIONE DELL'IMPIANTO DI PROVA E DELLE PROCEDURE SPERIMENTALI

2.1 INTRODUZIONE

Nel presente capitolo viene descritto l'apparato strumentale utilizzato nella conduzione delle prove sperimentali. Le prove di attività catalitica descritte in questo lavoro di tesi sono state condotte su un impianto di laboratorio, interamente posto sotto cappa, il cui schema è riportato in figura 2.1. L'apparato sperimentale è costituito da tre sezioni, collegate tra loro mediante linee di acciaio di diametro nominale di $\frac{1}{4}$ pollice:

- sezione di alimentazione;
- sezione di reazione;
- sezione di analisi.

Si riportano le procedure sperimentali di gestione dell'impianto e di elaborazione dei dati e vengono descritte le condizioni operative delle differenti tipologie di prove sperimentali prese in considerazione in questo lavoro di tesi.

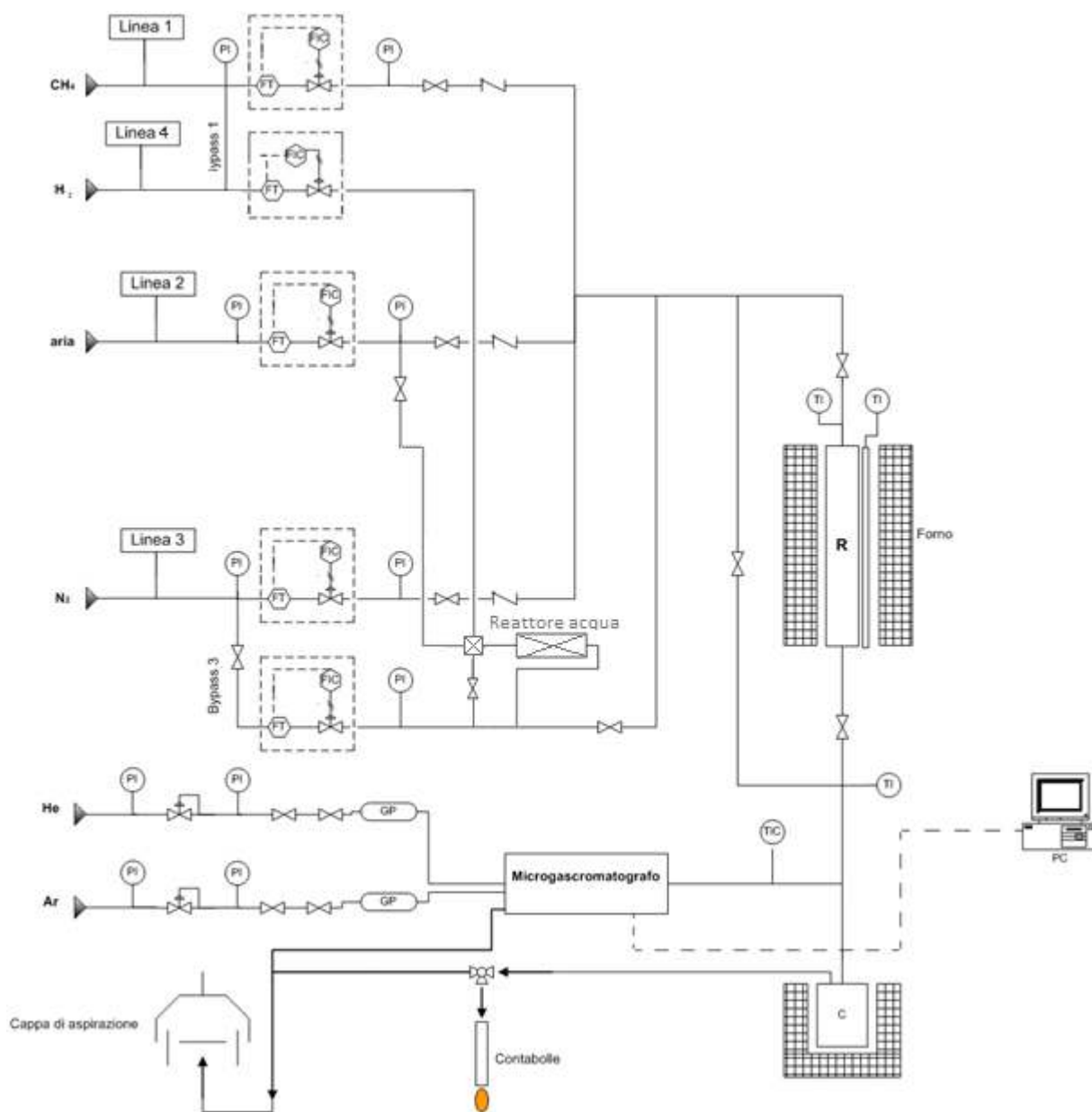


Figura 2.1 Schema dell'apparato sperimentale

2.2 SEZIONE DI ALIMENTAZIONE

La sezione di alimentazione è costituita da quattro linee principali in acciaio con le quali sono alimentati i reagenti:

- nella prima linea si alimenta metano o propano, a seconda della reazione oggetto di studio. I reagenti sono stoccati in bombole all'esterno del laboratorio in miscele di azoto;
- da una seconda linea esterna centralizzata viene alimentata aria, stoccata in bombola all'esterno del laboratorio. Questa può andare o direttamente al reattore principale o passare prima dal reattore per la sintesi dell'acqua;
- nella terza linea si alimenta azoto, proveniente da un serbatoio di azoto liquido situato all'esterno dell'edificio; mediante inserimento di un bypass (in figura 2.1 denominato bypass 3) anche questa può andare o direttamente al reattore principale o passare prima dal reattore per la sintesi dell'acqua;
- nella quarta linea si alimenta idrogeno, stoccata in una bombola vicino all'impianto, in complemento ad azoto; questa prima di raggiungere il reattore principale passa attraverso il reattore dell'acqua.

Esiste infine una quinta linea secondaria non sempre utilizzata che serve ad alimentare monossido di carbonio stoccato in bombola all'interno del laboratorio. Le bombole sono dotate di riduttori di pressione che consentono di decomprimere il gas dalla pressione di stoccaggio (120-200 bar) alla pressione di utilizzo delle prove sperimentali (3 bar).

Su ciascuna linea di trasporto dei gas dalle bombole all'impianto sono situati:

- valvole di intercettazione della linea di bassa pressione proveniente dalle bombole (poste in testa alle linee di alimentazione);
- manometro a molla Bourdon (fondi scala 6 bar);
- filtro a maglie metalliche (7 μm), per proteggere la strumentazione da impurezze eventualmente presenti nel flusso gassoso;
- regolatore e misuratore di portata;

- manometro a molla Bourdon (fondo scala 3 bar);
- valvola di intercettazione;
- valvola di non ritorno.

I regolatori massivi di flusso sono del tipo 5850S della ditta Brooks, con flusso nominale pari a:

- 50 Nml/min, calibrato sul metano o propano;
- 100 Nml/min, calibrato sull'aria;
- 700 Nml/min, calibrato sull'azoto;
- 200 Nml/min, calibrato sull'idrogeno,
- 50 Nml/min, calibrato sul monossido di carbonio.

Le linee di trasporto dell'idrocarburo e dell'aria sono dotate ciascuna di una linea di bypass sulla quale è posto un regolatore di portata con flusso nominale pari a 200 Nml/min. Le linee di bypass sono isolate tramite due valvole di intercettazione poste a monte e a valle del regolatore di portata posto su di esse.

Tutti i regolatori di portata sono collegati a una centralina a quattro canali del tipo 0154, sempre della ditta Brooks. Per ogni controllore di flusso è stato necessario ricavare una retta di calibrazione misurando, tramite un flussimetro a bolle, le portate di gas corrispondenti a valori di aperture del brooks crescenti; effettuando una regressione lineare dei punti misurati si ottengono pendenza e intercetta della retta cercata. La retta di calibrazione consente di ricavare l'apertura che il brooks considerato deve avere per garantire il passaggio della portata di gas desiderata. Un esempio di retta di calibrazione è riportata in figura 2.2.

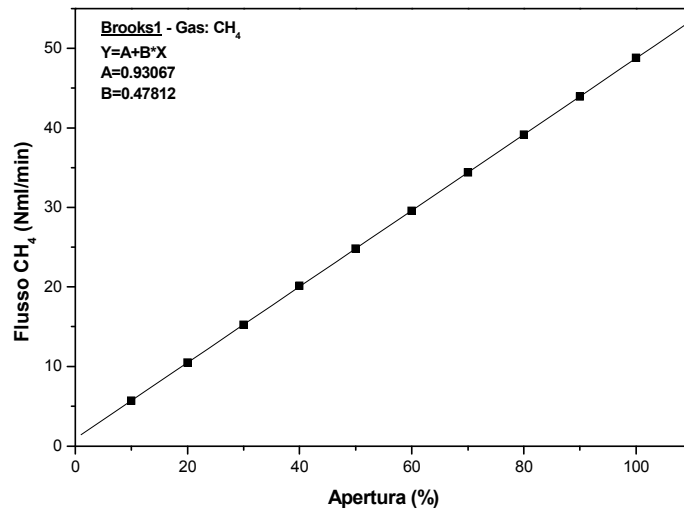
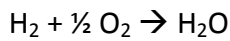


Figura 2.2 Esempio di retta di taratura di un brooks: (■) punto sperimentale portata vs. apertura del brooks; (—) retta di regressione sui dati sperimentali.

2.2.1 Alimentazione di acqua

È stato possibile produrre acqua all’interno del reattore direttamente su uno strato catalitico a base di platino, depositato sullo stesso tubo di allumina, 21 cm a monte dello strato di rodio, mediante la reazione di ossidazione di una miscela stechiometrica di H₂ e O₂, secondo la reazione:



Uno schema di tale configurazione è osservabile nella figura 2.3

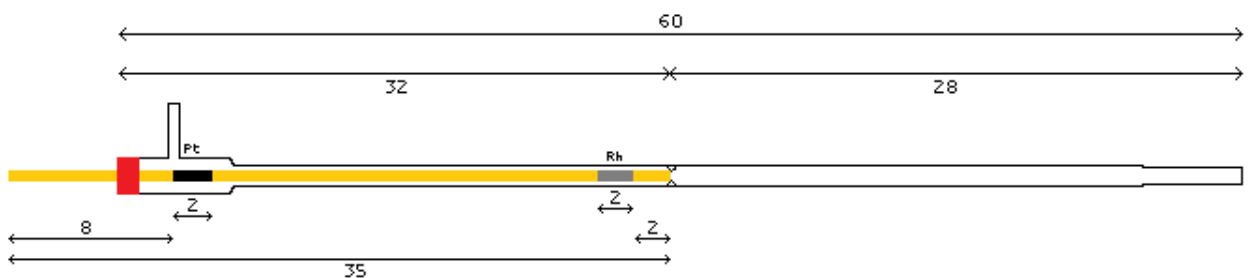


Figura 2.3 Schema del reattore anulare con strato di platino

L’acqua è stata alimentata successivamente in un reattore a letto impaccato, con le polveri dello slurry al 5% Pt/α-Al₂O₃, adibito alla sua sola sintesi. Le polveri a base di platino sono intervallate a monte e a valle da lana di quarzo, per evitare perdite di

catalizzatore. L'utilizzo di questo reattore ha dato modo di migliorare il controllo della quantità di acqua prodotta e di estendere il campo di sperimentazione anche ad alte concentrazioni.

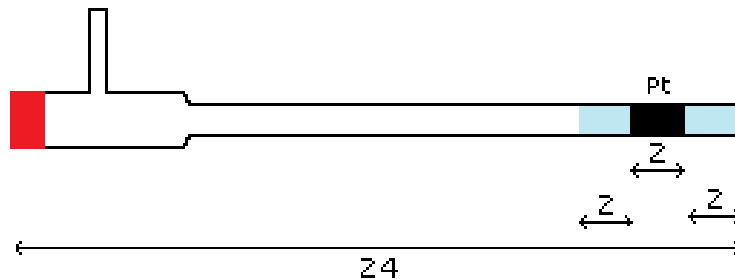


Figura 2.4 Schema del reattore per la sintesi di H₂O

2.3 SEZIONE DI REAZIONE

La sezione di reazione è costituita da un reattore di tipo anulare e dal forno ed è isolabile tramite una linea di bypass e due valvole di intercettazione a monte e a valle. Le linee di alimentazione e di bypass, i raccordi e le valvole a monte e a valle del reattore, sono riscaldate a 110°C mediante calze elettriche per evitare condensazione di acqua.

2.3.1 Forno e misure di temperatura

Il reattore è inserito all'interno di un forno cilindrico (modello TZF 12/38/400 Carbolite) avente diametro interno pari a 6 cm e lunghezza 45 cm. Il forno è riscaldato tramite tre resistenze elettriche indipendenti, controllate da tre regolatori con altrettante termocoppie di tipo N. Sul controllore centrale (*master*) viene impostato il valore di set point della temperatura del forno; sui due controllori laterali (*server*) viene impostata la differenza di set point rispetto al set point del master: è stato impostato un valore nullo a tale differenza in modo da garantire una temperatura il più uniforme possibile in tutto il forno.

All'interno di un tubo di mullite situato nel forno e del tubo ceramico su cui è depositato il catalizzatore vengono fatte scorrere due termocoppie di tipo K (lunghezza 60 cm,

diametro 1 mm) con lo scopo di rilevare l’andamento della temperatura lungo il forno e il profilo assiale di temperatura del reattore. Uno schema dell’apparato sperimentale per la misura delle temperature è riportato in figura 2.3.

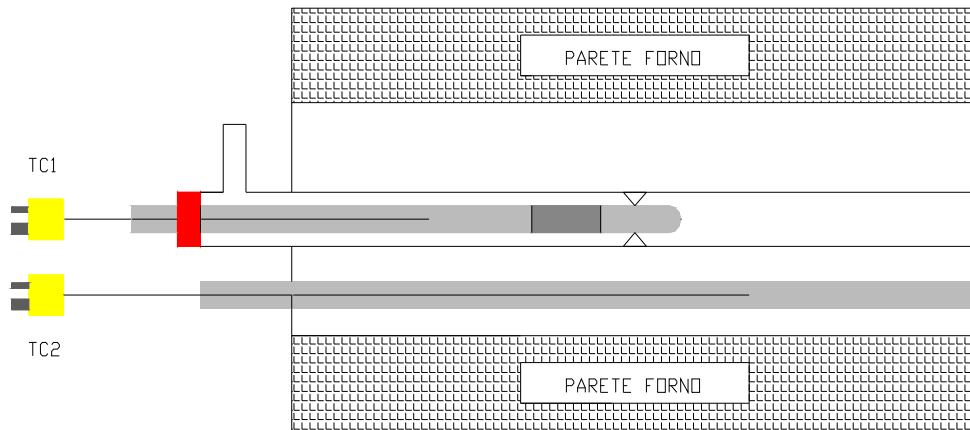


Figura 2.5 Sezione di reazione: forno, reattore, schema dell’apparato di misura delle temperature.

Sulla linea che collega l’uscita dal reattore al vent è situata una valvola a tre vie che consente di inviare i gas di scarico non direttamente al vent ma ad un flussimetro a bolle per la misura delle portate. I gas in uscita dal flussimetro a bolle vengono scaricati in cappa.

2.3.2 Reattore anulare

Il reattore utilizzato nelle prove sperimentali è di tipo anulare. È costituito da un tubo ceramico di allumina su cui è depositato lo strato catalitico; il tubo ceramico viene posto in modo coassiale all’interno di un tubo di quarzo così da creare un condotto a sezione anulare attraverso il quale fluisce la miscela di reazione. Attraverso la procedura di dip-coating descritta in seguito si ottengono strati catalitici di peso variabile fra 2 e 10.

Lo schema del reattore anulare è mostrato in figura 2.4. Il diametro del tubo di quarzo è pari 5 mm mentre quello del tubino di allumina è di 4 mm; ne risulta un canale a sezione circolare dello spessore di 0.5 mm.

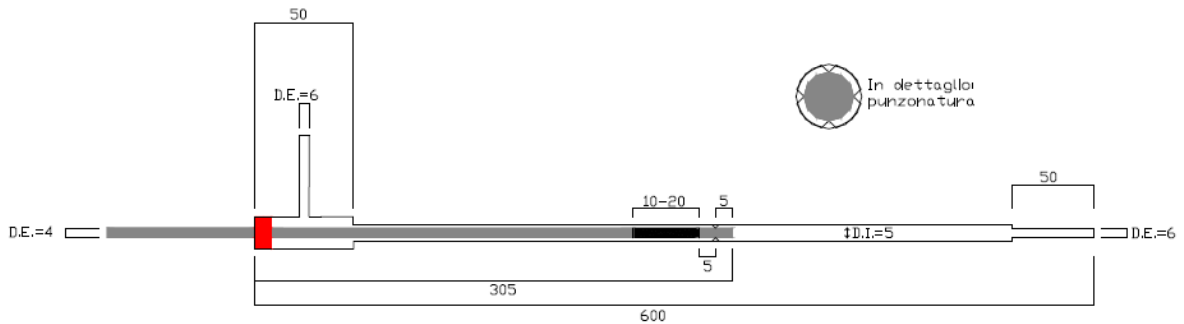


Figura 2.6 Schema del reattore anulare.

La scelta della tipologia di reattore è legata all’esigenza di studiare l’attività dei catalizzatori per l’ossidazione parziale di metano o propano nelle condizioni di interesse applicativo: alta velocità spaziale ed elevata temperatura [1]. L’uso dei convenzionali reattori a letto impaccato non consente infatti di operare in condizioni severe a causa dell’insorgere di forti limitazioni diffusive interne ed esterne, di gradienti assiali di temperatura molto pronunciati e di alte perdite di carico; inoltre la reazione raggiunge molto rapidamente l’equilibrio termodinamico. Tali limitazioni vengono superate grazie all’impiego del reattore anulare. Adottando un reattore anulare, il regime fluidodinamico in cui si opera è laminare e si possono considerare assenti le perdite di carico.

Grazie alla piccola quantità di catalizzatore utilizzata, è possibile raggiungere alte velocità spaziali (dell’ordine di 10^6 – 10^7 $\text{NI}/(\text{Kg}_{\text{cat}} \cdot \text{h})$) e di conseguenza ridurre il tempo di contatto dell’ordine del millisecondo. In questo modo diventa possibile studiare reazioni molto veloci o limitate da equilibrio: la reazione, operando ad alta GHSV, è lontana dalle condizioni di equilibrio anche a temperature molto elevate e la cinetica della reazione può essere studiata in un campo sperimentale molto ampio.

Strati catalitici sottili apportano anche altri vantaggi, per esempio, nella misura della temperatura superficiale del catalizzatore, altrimenti non osservabile direttamente. Se lo strato catalitico depositato sul tubino è sottile, infatti, si possono trascurare i gradienti radiali di temperatura e si può assumere l’equilibrio termico in direzione radiale: la temperatura letta dalla termocoppia interna al tubino risulta rappresentativa della temperatura superficiale del catalizzatore ed è pertanto possibile riferire le misure di conversione a tale valore. Per quanto riguarda l’influenza sulle limitazioni diffusive è

necessario distinguere tra quelle intrafasiche, ridotte in presenza di strati catalitici sottili, e quelle interfasiche, moderate riducendo opportunamente le dimensioni del condotto anulare (diametro idraulico tra 0.1-0.3 mm).

Uno strato catalitico sottile consente di smaltire per irraggiamento il calore generato dalla reazione, garantendo gradienti di temperatura assiali lungo il letto catalitico modesti se paragonati a quelli ottenibili in un reattore a letto impaccato e consentendo al reattore di lavorare in condizioni approssimativamente isoterme [2]. Il contenimento del ΔT sullo strato catalitico è garantito solo nei casi di elevata diluizione della miscela reagente con cui si opera nelle prove sperimentali (in condizioni standard le frazioni molari percentuali dei reagenti sono: 4% CH₄, 2.24% O₂ e 93.76% N₂) ossia quando l'azoto consente di limitare l'hot spot nel profilo di temperatura assiale sia perché introduce un volume addizionale su cui disperdere il calore di reazione, sia perché, grazie al suo elevato calore specifico, agisce da volano termico assorbendo calore senza che questo si traduca in un elevato innalzamento della temperatura.

Ultimo vantaggio del reattore anulare è l'analogia con i catalizzatori monolitici a nido d'ape, utilizzati nella pratica industriale: in entrambi i casi il catalizzatore viene ottenuto per deposizione di uno strato attivo su un supporto preformato con metodi di washcoating. La geometria del reattore anulare risulta quindi ben definita.

2.4 SEZIONE DI ANALISI

Per l'analisi dei reagenti e dei prodotti di reazione è stato utilizzato un microgascromatografo modello Agilent 3000 della Agilent Technologies.

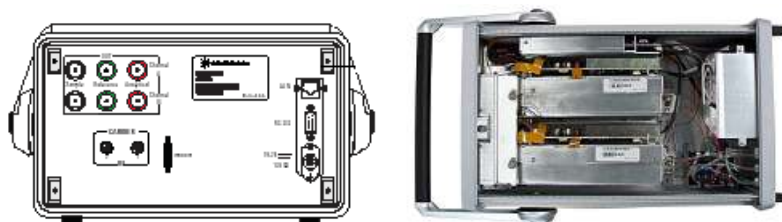


Figura 2.7 MicroGC: vista posteriore e superiore senza coperchio.

Il gascromatografo è dotato di due colonne capillari:

- la colonna A (Plot Q) utilizza come gas di trasporto He ed rileva la presenza di N_2 , O_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_3H_6 , C_3H_8 , C_2H_6 , H_2O ;
- la colonna B (setacci molecolari 5Å) utilizza come gas di trasporto Ar e separa H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , CO .

Le caratteristiche delle due colonne si differenziano per il tipo di analisi effettuata come riportato in tabella 2.1. Per il propano bisogna rilevare più componenti: sono quindi necessari un tempo di analisi e un tempo di iniezione differenti da quelli del metano.

I componenti della miscela separati dalle colonne del gascromatografo vengono rivelati da un rivelatore a conducibilità termica (TCD). Il TCD è costituito da un ponte di Wheatstone con due rami opposti lambiti dal gas di riferimento (He e Ar) e gli altri due dal gas di uscita dalla colonna. Quando dalla colonna escono componenti diversi dai gas di trasporto per effetto della diversa conducibilità termica, la temperatura dei filamenti lambiti cambia determinando una variazione della resistenza. Le variazioni uguali di resistenza su lati opposti sbilanciano il ponte, determinando un segnale elettrico che consente l'individuazione di un componente uscente dalla colonna. Il gas di trasporto non deve contenere impurezze per non alterare le analisi; per questo motivo sulle linee di trasporto di He e Ar sono state installate delle trappole per l'ossigeno e per l'acqua ed un filtro ($2 \mu m$) per trattenere le polveri eventualmente trascinate. I gas di trasporto,

stoccati in bombole all’esterno del laboratorio, sono utilizzati alla pressione di 5,5 bar come imposto dal costruttore per garantire il corretto funzionamento delle parti pneumatiche del gascromatografo che utilizzano i gas di trasporto come gas strumentali.

	Plot Q		Setacci molecolari 5 Å	
Tipo di colonna	Capillare		Capillare	
Lunghezza [m]	8		10	
Diametro [cm]	0.32		0.32	
Gas di trasporto	He		Ar	
T_{max} della colonna [°C]	160		180	
T colonna [°C]	70		90	
T iniettore [°C]	100		100	
Pressione [kPa]	140		200	
	Metano	Propano	Metano	Propano
Sensibilità del rivelatore	Standard	Superiore	Standard	Superiore
Tempo di iniezione [ms]	60	10	80	30
Tempo di analisi [s]	120	180	120	180

Tabella 2.1 Caratteristiche delle colonne del gascromatografo

2.4.1 Calibrazione del gascromatografo

Le analisi gascromatografiche forniscono come risultato un cromatogramma che riporta in ordinata il segnale di tensione in μV fornito dal TCD e in ascissa il tempo. Ciascun picco rappresenta un prodotto, ognuno caratterizzato da un diverso tempo di ritenzione, indipendente dalla concentrazione e dalla quantità del prodotto; l’area sottesa a ciascun picco è proporzionale alla quantità del prodotto. Per passare dalle aree dei picchi alle concentrazioni, traducendo le analisi in termini quantitativi, è necessario introdurre i fattori di risposta α_i relativi alla specie di riferimento di cui si conosce sempre il flusso di ingresso e il flusso di uscita (metodo dello standard interno).

Il fattore di risposta relativo alla specie generica i è definito come:

$$\alpha_i = \frac{\frac{Q_i}{Q_{N_2}}}{\frac{A_i}{A_{N_2}}}$$

Dove:

- Q_i, Q_{N_2} = flusso volumetrico rispettivamente del componente i e di N_2 ;
- A_i, A_{N_2} = area associata al picco del componente i e di N_2 , rispettivamente.

Il fattore di risposta di N_2 è per definizione unitario.

La colonna A non separa N_2 : sul cromatogramma si individua un unico picco relativo ad N_2, O_2 e CO . La colonna B è invece in grado di separare queste tre specie: si possono calcolare i rapporti relativi tra le tre specie e identificare la frazione dell’area del picco della colonna A che compete all’azoto ipotizzando che N_2, O_2 e CO abbiano un fattore di risposta uguale per entrambe le colonne. I fattori di risposta dei componenti separati dalla colonna A sono riferiti quindi a questo pseudo-picco di azoto.

I fattori di risposta determinati sperimentalmente per ciascuna specie mediante l’analisi di miscele calibrate e i tempi di ritenzione sono mostrati in tabella 2.2.

Specie	Colonna	Tempo di ritenzione [min]	α_i
CO₂	A	0.794	0.838
H₂O	A	1.482	2.000
C₂H₄	A	0.947	0.888
C₂H₆	A	1.050	0.777
C₂H₄O	A	1.300	0.777
C₃H₆	A	2.326	0.837
C₃H₈	A	2.500	0.634
H₂	B	0.522	0.088
O₂	B	0.652	0.840
N₂	B	0.798	1.000
CH₄	B	1.070	0.430
CO	B	1.497	1.039

Tabella 2.2 Tempi di ritenzione e fattori di risposta delle diverse specie relativi ad N_2

2.5 PROCEDURE SPERIMENTALI

2.5.1 Procedure di avviamento e prove di attività catalitica

La prima operazione dell'avviamento dell'impianto è l'accensione della cappa per l'aspirazione dei gas scaricati al vent. Si procede poi all'apertura delle bombole dei gas di alimentazione e di trasporto; i gas vengono regolati tramite i riduttori alla pressione di utilizzo di 3 bar per quelli di alimentazione e di 5.5 bar per quelli di trasporto.

Successivamente vengono aperte le valvole di intercettazione in testa all'impianto e si chiudono le valvole a monte e a valle del reattore in modo da bypassarlo, lasciandolo isolato in atmosfera d'azoto.

Si procede quindi all'accensione di tutti i controllori di temperatura, regolando i potenziometri in modo che il raggiungimento del set point non sia tale da causare sbalzi repentini di tensione che potrebbero bruciare le resistenze dei riscaldamenti. Anche il forno viene portato gradualmente alla temperatura di set point, impostando una scalata termica di 15°C/min, in modo da evitare shock termici sul tubino di allumina.

Vengono poi impostate le aperture percentuali sulla centralina dei regolatori di portata per poter fornire i flussi desiderati. Il calcolo delle aperture viene effettuato utilizzando un foglio di calcolo di Excel sul quale si imposta il peso del catalizzatore e la GHSV desiderata e si determina il flusso totale di alimentazione. Fissata poi la composizione della miscela reagente, si calcolano le portate relative alle singole specie e, grazie alle rette di calibrazione, le aperture dei brooks che consentono il passaggio di tali flussi.

Nelle prove effettuate, si presta particolare attenzione ad alimentare i reagenti in modo da mantenere sempre la miscela fuori dalla regione di esplosibilità. Per questo motivo, nelle prove standard di ossidazione parziale si alimenta prima l'azoto, poi l'idrocarburo (metano o propano) e infine l'aria. Si riporta in figura 2.8 il diagramma ternario dei limiti di esplosibilità della miscela utilizzata.

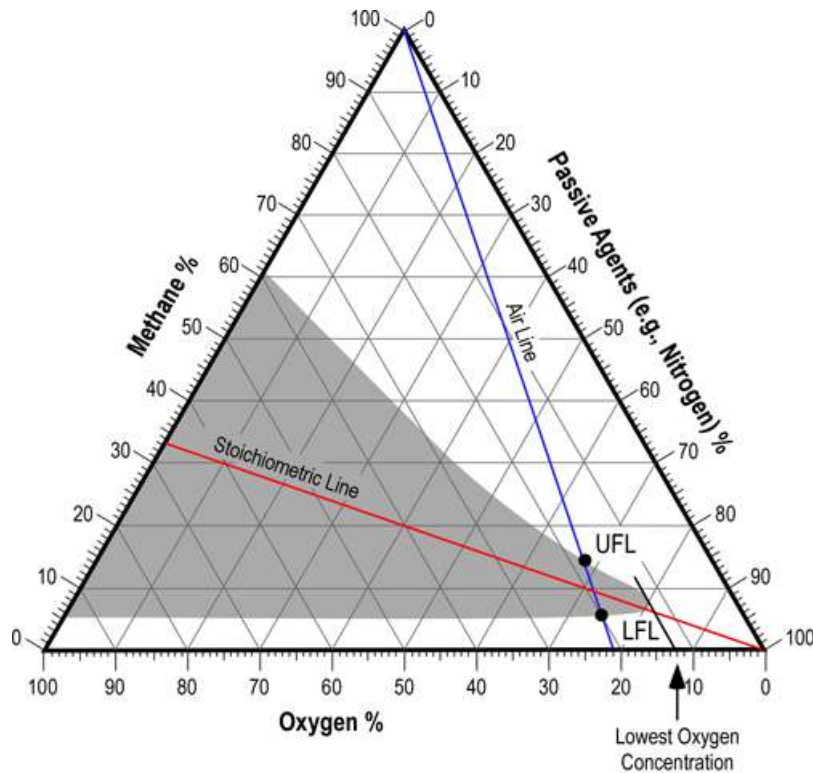


Figura 2.8 Limiti di infiammabilità per CH₄/O₂/N₂; T = 26°C; P = 1 atm.

Una volta aperte le valvole attraverso la centralina di controllo, per ciascuna specie viene misurato il flusso, espresso in Nml/min, tramite un flussimetro a bolle. Si procede infine all’accensione del gascromatografo e si trasferisce dal computer allo strumento il metodo preimpostato per le analisi. Lo strumento automaticamente regola le pressioni in testa alle colonne, accende tutte le resistenze, portando le colonne, gli iniettori e la pompa di aspirazione alle temperature impostate nel metodo. Infine si accendono i filamenti dei due TCD e si effettuano le prime analisi dei reagenti al fine di verificare la corrispondenza tra la composizione reale della miscela alimentata e quella teorica desiderata. Terminata l’analisi dell’alimentazione si aprono le valvole di intercettazione a monte e a valle del reattore, si chiude la valvola sulla linea di by-pass in modo da far fluire la miscela reagente nel reattore. Si attende il raggiungimento della temperatura di set point del forno per eseguire le prime prove di attività catalitica. Per le prove di ossidazione parziale e di reforming i test di attività sono eseguiti portando la miscela di reazione dalla temperatura iniziale di 300°C a quella finale di 850°C mediante incrementi di 50°C. In corrispondenza di ogni valore intermedio di temperatura, vengono eseguite le analisi gascromatografiche dei prodotti di reazione, fino all’ottenimento di dati stazionari e vengono rilevati i profili di temperatura lungo l’asse del reattore e del forno.

2.5.2 Procedure di spegnimento dell'impianto

Terminata ciascuna prova di attività catalitica si effettua lo spegnimento dell'impianto. Il primo step della procedura di spegnimento prevede di impostare il set point della temperatura del forno alla temperatura ambiente (20-25°C). Successivamente vengono spenti i flussi gassosi, prestando attenzione a seguire lo stesso ordine previsto nella procedura di accensione in modo di evitare di portare la miscela all'interno dei limiti di esplosibilità. Si spengono tutte le resistenze elettriche e si apre il bypass del reattore, lasciando fluire azoto per evitare eventuali ristagni di gas pericolosi all'interno dei volumi morti e pulire il reattore dai reagenti. Prima di chiudere il flusso d'azoto, si fa in modo di isolare il reattore e di lasciarlo in leggera sovrappressione di N₂ (1.5 bar circa). In seguito si chiudono le valvole sulle linee di alimentazione e quelle di intercettazione in testa all'impianto. Come ultima operazione si chiudono le bombole dei reagenti e si spegne la cappa. Il microgascromatografo viene lasciato acceso per tutta la settimana, come suggerito dal costruttore. Lo strumento viene spento solo se non devono essere eseguite prove il giorno successivo; in quest'ultimo caso viene trasferito dal computer al gascromatografo il metodo del software per lo spegnimento che arresta automaticamente i TCD e raffredda le colonne, gli iniettori e le pompe di aspirazione fino a 45°C. Raggiunta questa temperatura lo strumento viene spento, si chiudono le valvole di intercettazione in testa alle linee di alimentazione dei gas di trasporto e le bombole. Periodicamente viene effettuata la pulizia chimica delle colonne cromatografiche, sempre utilizzando un metodo presente nel software: le colonne vengono portate alle loro temperature massime e si lasciano fluire He e Ar per 8-12 ore, con i filamenti dei TCD accesi.

2.5.3 Elaborazione dei dati

I risultati di ogni analisi eseguita per via gascromatografica sono due cromatogrammi ottenuti rispettivamente dalla colonna Plot Q e dalla colonna Setacci molecolari 5Å. Un esempio di cromatogramma è riportato in figura 2.9.

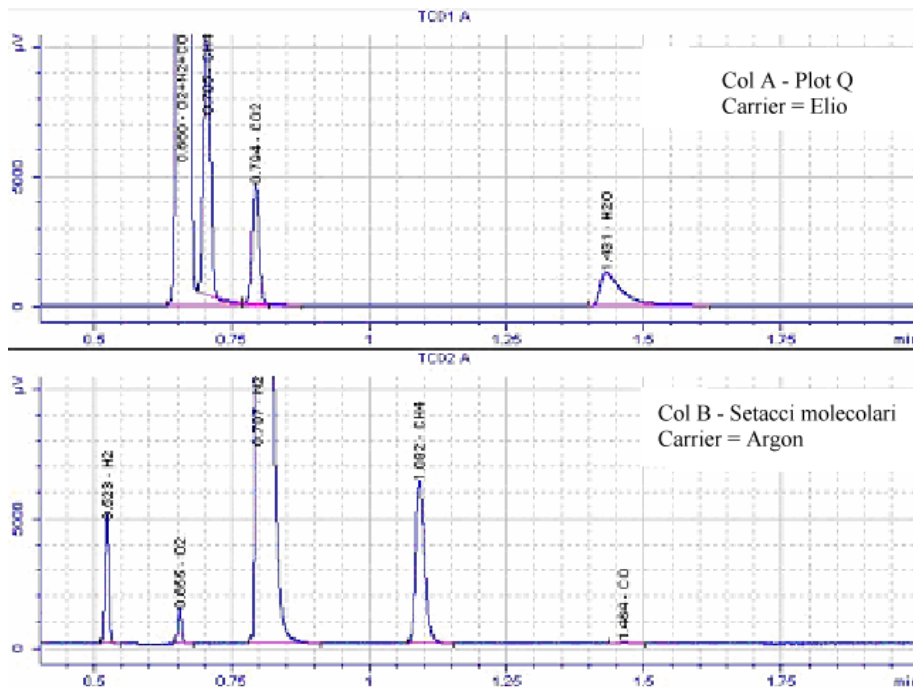


Figura 2.9 Esempio di cromatogramma

Il cromatogramma riporta in ascissa il tempo e in ordinata il segnale di tensione in μV , fornito dal TCD quando viene rilevata la presenza di una specie separata dalla colonna gascromatografica in corrispondenza di un determinato tempo di ritenzione. Ogni picco rappresenta una precisa specie ed è caratterizzato da un tempo di ritenzione, indipendente dalla concentrazione e dalla quantità della specie stessa, e da un’area, proporzionale alla quantità del prodotto i -esimo tramite il fattore di risposta α_i definito precedentemente. Grazie al software collegato al gascromatografo è possibile eseguire l’integrazione dell’area sottesa a ciascun picco, dopo aver posizionato manualmente le linee di base. I risultati qualitativi del cromatogramma possono essere trasformati in termini quantitativi una volta noti i fattori di risposta α_i e il flusso volumetrico di azoto Q_{N_2} , e una volta calcolate le aree dell’azoto e delle altre specie:

$$Q_i = \alpha_i \cdot Q_{N_2} \cdot \frac{A_i}{A_{N_2}}$$

con Q_i flusso volumetrico della specie i -esima in Nm^3/min .

Una volta noti i flussi volumetrici di ciascuna specie è possibile calcolare le conversioni di metano, propano e ossigeno e la composizione della miscela uscente dal reattore. Le conversioni possono essere correlate direttamente alle aree, senza passare per il calcolo della composizione dei prodotti:

$$\chi_{\text{CH}_4} = 1 - \frac{Q_{\text{CH}_4}^{\text{out}}}{Q_{\text{CH}_4}^{\text{in}}} = 1 - \frac{\alpha_{\text{CH}_4} \cdot Q_{\text{N}_2} \cdot \frac{A_{\text{CH}_4}^{\text{out}}}{A_{\text{N}_2}^{\text{out}}}}{\alpha_{\text{CH}_4} \cdot Q_{\text{N}_2} \cdot \frac{A_{\text{CH}_4}^{\text{in}}}{A_{\text{N}_2}^{\text{in}}}} = 1 - \frac{\frac{A_{\text{CH}_4}^{\text{out}}}{A_{\text{N}_2}^{\text{out}}}}{\frac{A_{\text{CH}_4}^{\text{in}}}{A_{\text{N}_2}^{\text{in}}}}$$

$$\chi_{\text{O}_2} = 1 - \frac{Q_{\text{O}_2}^{\text{out}}}{Q_{\text{O}_2}^{\text{in}}} = 1 - \frac{\alpha_{\text{O}_2} \cdot Q_{\text{N}_2} \cdot \frac{A_{\text{O}_2}^{\text{out}}}{A_{\text{N}_2}^{\text{out}}}}{\alpha_{\text{O}_2} \cdot Q_{\text{N}_2} \cdot \frac{A_{\text{O}_2}^{\text{in}}}{A_{\text{N}_2}^{\text{in}}}} = 1 - \frac{\frac{A_{\text{O}_2}^{\text{out}}}{A_{\text{N}_2}^{\text{out}}}}{\frac{A_{\text{O}_2}^{\text{in}}}{A_{\text{N}_2}^{\text{in}}}}$$

Noti i flussi volumetrici in Nml/min si calcolano i flussi molari F_i per la generica specie i -esima in mol/min:

$$F_i = \frac{Q_i}{1000 \cdot 22.414}$$

Successivamente si calcolano le frazioni molari di ogni specie nella miscela a valle del reattore:

$$y_i = \frac{F_i}{\sum_{i=1}^{\text{NC}} F_i}$$

Si calcolano poi le selettività σ percentuali al carbonio e all’idrogeno:

$$\sigma_{\text{C}} = \frac{F_i^{\text{out}} \cdot n_{\text{C}_i} \cdot 100}{F_{\text{C}_{\text{convertiti}}}}$$

$$\sigma_{\text{H}} = \frac{F_i^{\text{out}} \cdot n_{\text{H}_i} \cdot 100}{F_{\text{H}_{\text{convertiti}}}}$$

Per verificare la bontà di ogni analisi sono stati definiti i bilanci atomici al carbonio, all’idrogeno e all’ossigeno:

$$\text{BC} = \frac{\sum F_i \cdot n_{\text{C}_i}}{F_{\text{C}_{\text{convertiti}}}}$$

$$\text{BO} = \frac{\sum F_i \cdot n_{\text{O}_i}}{F_{\text{O}_{\text{convertiti}}}}$$

$$\text{BH} = \frac{\sum F_i \cdot n_{\text{H}_i}}{F_{\text{H}_{\text{convertiti}}}}$$

dove :

- n_{C_i} = numero di atomi di carbonio della specie i -esima;
- n_{H_i} = numero di atomi idrogeno della specie i -esima;
- n_{O_i} = numero di atomi di ossigeno della specie i -esima;
- $F_{\text{C}_{\text{convertiti}}}$ = flusso molare di atomi di carbonio convertiti;

- $FH_{\text{convertiti}}$ = flusso molare di atomi di idrogeno convertiti;
- $FO_{\text{convertiti}}$ = flusso molare di atomi di ossigeno convertiti.

Ciascun bilancio è definito come il rapporto tra gli atomi di carbonio, ossigeno e idrogeno presenti nella miscela in uscita dal reattore e gli atomi di carbonio, ossigeno e idrogeno convertiti: i bilanci devono risultare unitari in quanto un bilancio maggiore di uno indica una sovrastima dei prodotti di reazione, mentre un bilancio inferiore all'unità è indicativo di una sovrastima della conversione o la formazione di nerofumo sul catalizzatore. In tutte le prove sperimentali sono stati ottenuti bilanci con un errore del $\pm 1-5\%$.

2.5.4 Misura del profilo di temperatura

Mediante l'ausilio di due termocoppie scorrevoli rispettivamente all'interno del tubino di allumina su cui è stato depositato il catalizzatore e all'interno del tubino di mullite situato nel forno, sono stati rilevati i profili di temperatura lungo il letto catalitico e lungo il forno durante ciascuna prova. Le termocoppie utilizzate sono del tipo K, lunghe 600 mm e di diametro 1 mm. Sono state fatte scorrere manualmente, misurando gli spostamenti tramite una scala graduata. La temperatura è stata misurata ogni 2 mm per tutta la lunghezza dello strato catalitico, mentre lontano dal letto le misure sono state effettuate ogni 2 cm. Le temperature rilevate dalle termocoppie vengono lette dal quadro elettrico, attendendo circa 30 secondi per la stabilizzazione del segnale.

Per ciascuna prova sperimentale sono stati valutati i seguenti parametri:

- la temperatura media del catalizzatore, ottenuta come media integrale delle temperature in corrispondenza del letto catalitico:

$$\bar{T} = \frac{\int T \cdot dx}{\int dx} \cong \frac{\sum T_i \cdot \Delta x_i}{L}$$

dove x è la coordinata assiale del reattore, L la lunghezza della strato catalitico e T_i la temperatura misurata in ogni intervallo di ampiezza Δx_i , pari a 2 mm lungo tutto il letto;

- la temperatura di uscita dal letto catalitico;

- il ΔT tra la temperatura del letto misurata in corrispondenza di ciascuna coordinata assiale del reattore e la temperatura del forno. Viene poi costruito un grafico che riporta tale ΔT in funzione della distanza dall’inizio del letto catalitico.

In figura 2.9 è riportato a titolo d’esempio il profilo di temperatura assiale nel reattore e nel forno in una prova standard di CPO. In figura 2.10 si riporta il $\Delta T = T_{\text{reattore}} - T_{\text{forno}}$ in funzione della distanza dall’inizio del letto catalitico.

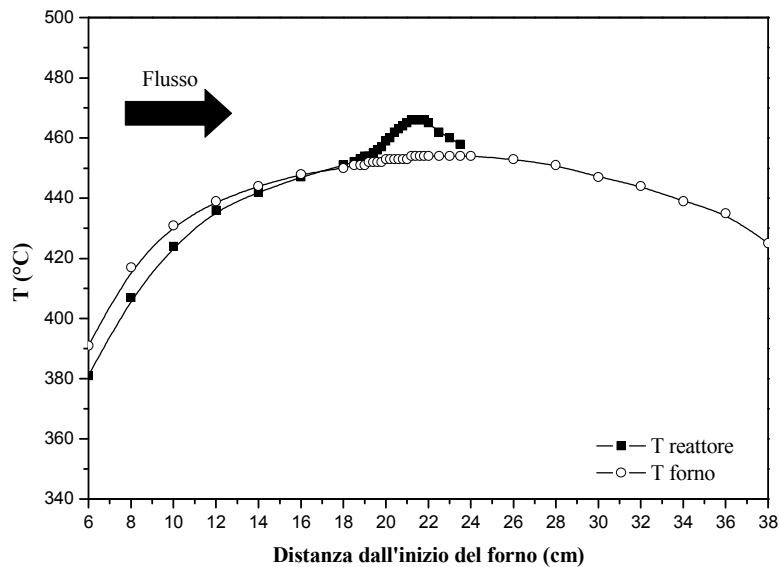


Figura 2.10 Profilo di temperatura assiale nel reattore e nel forno. Condizioni operative: $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 4/2$; $\text{GHSV} = 1.1 \cdot 10^6 \text{ NI/kg}_{\text{cat}}\text{h}$; $P = 1 \text{ atm}$; $T_{\text{set forno}} = 455^\circ\text{C}$

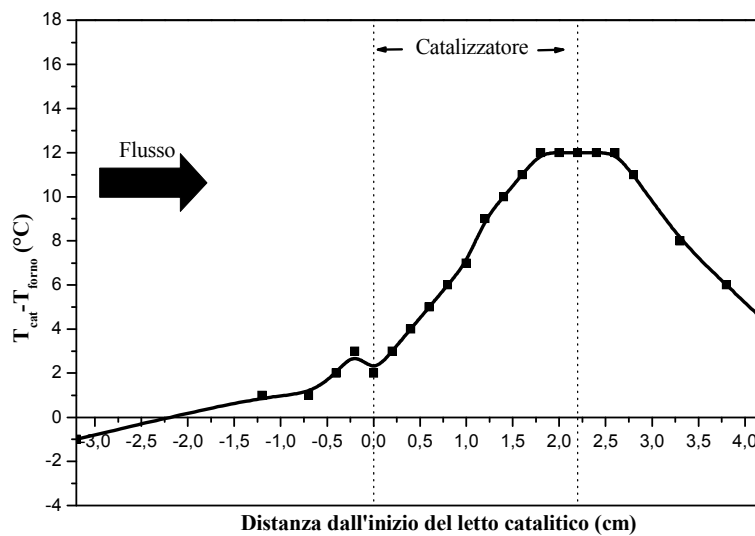


Figura 2.11 Profilo di temperatura assiale $\Delta T = T_{\text{reattore}} - T_{\text{forno}}$. Condizioni operative: $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 4/2$; $\text{GHSV} = 1.1 \cdot 10^6 \text{ NI/kg}_{\text{cat}}\text{h}$; $P = 1 \text{ atm}$; $T_{\text{set forno}} = 455^\circ\text{C}$

Una volta rilevato il profilo di temperatura e svolte le analisi con gascromatografo, si ottengono punti sperimentali di conversione dei reagenti e selettività verso i prodotti, in funzione della temperatura media del letto catalitico. L'operazione viene ripetuta in corrispondenza di ogni valore di temperatura di set del forno, variabile tra il valore iniziale e quello finale della scalata termica, ottenendo diversi punti sperimentali. Con i dati si costruiscono le curve di conversione dei reagenti e selettività ai prodotti, riferite alla temperatura media del letto. Gli andamenti di conversione e selettività vengono confrontati, per ogni prova, con gli andamenti previsti dall'equilibrio termodinamico.

2.6 DESCRIZIONE DELLE CONDIZIONI OPERATIVE DEGLI ESPERIMENTI

Nel presente paragrafo si riportano le condizioni operative delle prove sperimentali effettuate durante questo lavoro di tesi.

2.6.1 Condizionamento standard

La modalità di condizionamento standard consiste nel sottoporre il campione a set di prove successive in condizioni operative standard, fino al raggiungimento dell'attività catalitica stabile. Per ciascun set di prove le condizioni operative standard sono le seguenti:

- miscela di alimentazione costituita da CH_4 e O_2 , rispettivamente al 1% e 0.56% v/v (corrispondente a un rapporto O_2/CH_4 leggermente sovrastechiometrico), e da N_2 a complemento;
- GHSV a partire da $8 \cdot 10^5$ $\text{NI}/(\text{Kg}_{\text{cat}} \cdot \text{h})$ fino ad arrivare a $4 \cdot 10^6$ $\text{NI}/\text{Kg}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$, sufficientemente elevata da garantire uno scostamento significativo dall'equilibrio termodinamico anche ad alte temperature e ottenere un ampio campo di indagine degli effetti cinetici;
- pressione atmosferica;

- rampe successive di temperatura da 300°C a 850°C, con incrementi variabili tra 25°C e 50°C. Ciascun livello di temperatura viene raggiunto con velocità di 15°C/min e prevede una sosta di circa 30 minuti prima dello svolgimento delle analisi dei prodotti di reazione, affinché le prestazioni del catalizzatore si stabilizzino. In corrispondenza di ciascun livello di temperatura di set del forno, raggiunta la stabilità dei segnali, si esegue anche la misura del profilo di temperatura lungo lo strato catalitico.

Fenomenologia del condizionamento di catalizzatori

Secondo l'interpretazione data al condizionamento, le strutture in cui il rodio si organizza sulla superficie catalitica sono descrivibili attraverso quattro tipologie, i cui ruoli sono ampiamente dibattuti in letteratura.

Preliminari misure IR, non discusse in questo lavoro di tesi, indicano la presenza di atomi di rodio isolati scarsamente attivi in catalisi e non in grado di adsorbire dissociativamente né il monossido di carbonio né il metano. Il rilevamento di tali siti è reso più difficile dall'incapacità di chemisorbire H₂: per questo motivo non viene attribuito loro alcun ruolo fondamentale, se non quello di poter generare per aggregazione siti difettivi.

I clusters di rodio di dimensioni ridotte, e molto difettivi, sono invece considerati superattivi, perché in grado di dissociare e attivare sia CH₄, attraverso il legame C-H, sia CO, attraverso il legame C-O: a essi è attribuito un ruolo negativo, perché ritenuti responsabili della produzione di nerofumo.

I cristalliti di rodio più grossi, globalmente meno attivi dei clusters perché meno difettivi, sfavoriscono con più efficacia lo stadio di attivazione di CO rispetto a quello di attivazione del metano, data la minore structure sensitivity attribuita a quest'ultimo stadio. Pertanto, viene attribuito loro un ruolo positivo e centrale nel corretto svolgersi del ciclo di reazione.

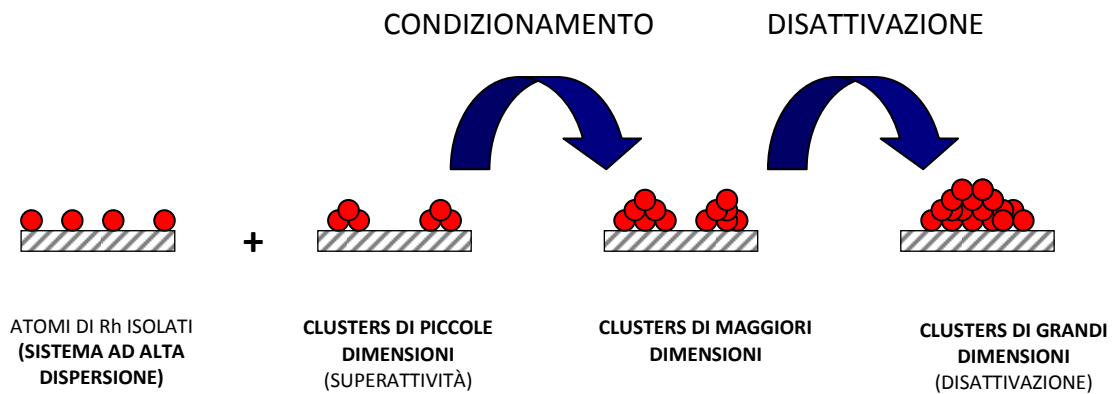


Figura 2.12 Schema del processo di condizionamento.

Infine, i grossi cristalliti di rodio sono via via meno attivi nella catalisi all’aumentare delle dimensioni. La coalescenza dei cristalliti più piccoli dà luogo a tali strutture, presenti in superficie quando si fa riferimento a campioni disattivati per sinterizzazione [3].

Come mostrato in figura 2.12, durante il condizionamento per set di prove successivi, l’azione combinata dell’alta temperatura e dell’atmosfera di reazione determinano la coalescenza degli atomi di rodio isolati e organizzati in piccoli clusters, presenti sulla superficie catalitica fresca, a favore di clusters di maggiori dimensioni, sui quali la formazione di nerofumo è sfavorita.

Per i sistemi catalitici ad alto carico si evidenzia un accrescimento delle particelle di rodio prima che l’attività si stabilizzi. Questo fa pensare che a più alti carichi, e maggiori diametri medi degli aggregati, è più probabile un certo grado di sinterizzazione delle particelle.

2.6.2 Prove di ossidazione parziale catalitica (CPO)

Le condizioni operative per una prova standard di CPO sono le seguenti:

- miscela di alimentazione costituita da CH_4 e O_2 , rispettivamente al 1 o 3% e 0.56 o 1.68% v/v (corrispondente a un rapporto O_2/CH_4 leggermente sovra stechiometrico), e da N_2 a complemento;
- miscela di alimentazione costituita da C_3H_8 e O_2 , rispettivamente al 1% e 1.68% v/v (corrispondente a un rapporto O_2/C leggermente sovra stechiometrico), e da N_2 a complemento;

- GHSV pari a $2 \cdot 10^6$ NI/kg_{cat}h;
- pressione atmosferica;
- rampe successive di temperatura da 300°C a 850°C, con incrementi variabili tra 25°C e 50°C. Ciascun livello di temperatura viene raggiunto con velocità di 15°C/min e prevede una sosta di circa 30 minuti, affinché le prestazioni del catalizzatore si stabilizzino e possano essere eseguite le analisi della miscela in uscita dal reattore.

Nell'ambito del lavoro di tesi, sono stati studiati gli effetti della variazione di diversi parametri sulla reattività del catalizzatore nei confronti dell'ossidazione parziale, come illustrato nei capitoli 3 e 4. Sono state effettuate prove di sensitività nei confronti dei seguenti parametri:

- temperatura, nel range 300-850°C;
- rapporto O₂/C, variato tra 0.4 e 2 nel caso di metano;
- rapporto O₂/C, variato tra 0.56 e 3 nel caso di propano;
- GHSV, variata tra $8 \cdot 10^5$ NI/(kg_{cat}*h) e $4 \cdot 10^6$ NI/kg_{cat}h;
- concentrazione di metano, compresa tra 1 e 4%;
- concentrazione di propano compresa tra 0.5 e 1.3%;

Tutte le prove sono state eseguite dopo aver sottoposto il catalizzatore a condizionamento standard per rampe successive.

2.6.3 Prove di steam reforming (SR)

Le condizioni operative tipiche per la prova di steam reforming sono le seguenti:

- miscela di alimentazione costituita da C₃H₈ dallo 0.5% all'1.3% v/v, H₂ e O₂ in quantità stechiometriche per la produzione della percentuale di acqua desiderata, e N₂ a complemento;

- alimentazione di 0.1% di H₂ in eccesso per assicurare la completa assenza di O₂ residuo;
- GHSV da $5 \cdot 10^5$ a $2 \cdot 10^6$ NI/(Kg_{cat}*h);
- pressione atmosferica;
- rampe successive di temperatura da 300°C a 850°C, con incrementi di 50°C. Ciascun livello di temperatura viene raggiunto con velocità di 15°C/min e prevede una sosta di circa 20 minuti, affinché le prestazioni del catalizzatore si stabilizzino e possano essere eseguite le analisi della miscela in uscita dal reattore.

2.7 BIBLIOGRAFIA

- [1] L. Lattuada, *Studio cinetico dell'ossidazione parziale di metano per la produzione di gas di sintesi su catalizzatori supportati a bassi tempi di contatto*, Tesi di Laurea presso il Politecnico di Milano, Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "G.Natta", A.A. 2002-2003.
- [2] A. Beretta, P. Baiardi, D. Prina, P. Forzatti, *Analysis of a catalytic annular reactor for very short contact times*, *Chem. Eng. Science*, 54, p. 765-773, (1999).
- [3] Z. Tian, O. Dewaele, G. B. Marin, *The state of Rh during the partial oxidation of methane into synthesis gas*, *Catalysis Letters*, 57, p. 9-17, (1999).

CAPITOLO 3

PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DEI CATALIZZATORI Rh/ α -Al₂O₃

3.1 INTRODUZIONE

Nel presente lavoro di tesi sono stati effettuati studi di attività su sistemi catalitici a base di rodio supportato su α -Al₂O₃. La scelta del rodio come fase attiva per l'ossidazione parziale di idrocarburi leggeri è dovuta all'elevata attività, alla stabilità nei confronti della volatilizzazione e alla minore tendenza a formare depositi carboniosi rispetto ad altri metalli nobili. Il supporto utilizzato è costituito dalla fase α dell'allumina; la scelta di tale fase è legata alla necessità di avere a disposizione un supporto stabile ad alta temperatura, e quindi in grado di non subire transizioni di fase. La bassa area superficiale dell' α -Al₂O₃, inoltre, consente al supporto di essere inerte nei confronti dell'inclusione del metallo, fenomeno che determinerebbe una diminuzione di Rh disponibile e quindi dell'attività catalitica.

Le polveri catalitiche preparate in questo lavoro di tesi hanno carichi di Rh nominali pari al 2% w/w in α -Al₂O₃. Nella prima parte di questo capitolo verranno descritti in dettaglio gli aspetti preparativi di tali sistemi, approfondendo le seguenti fasi operative:

- preparazione del supporto mediante calcinazione;
- preparazione delle polveri catalitiche mediante impregnazione dry;
- preparazione dello slurry catalitico mediante ball-milling;
- preparazione del catalizzatore supportato con tecnica dip-coating.

Dopo avere descritto le modalità di preparazione del sistema catalitico si discuterà approfonditamente delle tecniche e della caratterizzazione dei supporti. Verrà inoltre illustrata la preparazione dello slurry catalitico 5% Pt/ α -Al₂O₃, depositato nella parte iniziale del tubino ceramico o impaccato in un reattore a parte, con lo scopo di consentire un'agevole formazione di acqua per lo studio della reazione di steam reforming.

3.2 PREPARAZIONE DEI CATALIZZATORI A BASE DI RODIO SUPPORTATO

3.2.1 Preparazione del supporto

Il supporto di α -Al₂O₃ è stato preparato mediante calcinazione dell'allumina commerciale PURALOX Sba-200 (Sasol). Il materiale, così come è fornito dalla casa produttrice, è essenzialmente costituito da γ -Al₂O₃ (96,9%) con tracce di impurezze; l'area superficiale è pari a 202 m²/g.

Il batch di calcinazione è stato preparato a 1100°C. La fase γ -Al₂O₃ è stata calcinata eseguendo una scalata termica alla velocità di 1°C/min e un hold di 10 h una volta raggiunta la temperatura desiderata; al termine dell'hold il campione è stato raffreddato abbassando la temperatura alla velocità di 2°C/min fino a temperatura ambiente.

La scelta della temperatura di calcinazione è legata al fatto che a 1100°C la transizione di fase dell'allumina da γ a θ e infine ad α è completa. Infatti, i risultati delle calcinazioni della γ -Al₂O₃ eseguite a 1000°C, 1100°C e 1200°C, riportati in precedenti lavori di tesi, mostrano che all'aumentare della temperatura diminuisce l'area superficiale; le trasformazioni associate alla transizione di fase $\theta \rightarrow \alpha$ terminano oltre i 1100°C, indicando la completa transizione ad α -Al₂O₃.

3.2.2 Preparazione delle polveri catalitiche

Le polveri catalitiche sono state preparate impregnando il supporto di α -Al₂O₃ con una soluzione di Rh(NO₃)₃ mediante la tecnica dell'impregnazione dry o incipiente bagnatura. Il precursore della fase attiva utilizzato è Rh(NO₃)₃ in soluzione acquosa. La tecnica dell'incipiente bagnatura consiste nell'impregnare goccia a goccia le polveri catalitiche con una soluzione (soluzione madre) costituita da un precursore termolabile del rodio, nel nostro caso Rh(NO₃)₃, e da un solvente sufficientemente volatile (H₂O). Il volume impregnante V_T deve essere uguale al volume totale dei pori V_P del supporto in modo da ottenere il completo riempimento del volume poroso. Si tratta di una tecnica molto delicata: utilizzare un volume impregnante maggiore al volume poroso porterebbe all'impregnazione esterna dei granuli e quindi all'attaccamento di diversi granuli, mentre un volume inferiore comporterebbe un'inefficace impregnazione dei pori avente un volume maggiore. In base ai grammi di polvere catalitica che si vogliono preparare, si calcolano i ml di soluzione madre impregnante necessari a riempire il volume dei pori:

$$V_T = V_P \cdot g_{\text{polvere}}$$

Per preparare una soluzione contenente la quantità di Rh che si desidera depositare è necessario calcolare quanti ml di precursore Rh(NO₃)₃ occorre prelevare:

$$g_{\text{Rh}} = \frac{\text{Carico}_{\text{Rh}} \cdot g_{\text{polvere}}}{1 - \text{Carico}_{\text{Rh}}}$$

$$\text{ml}_{\text{soluzione madre}} = \frac{g_{\text{Rh}}}{\text{Densità}_{\text{soluzione Rh(NO}_3)_3} \cdot \omega_{\text{Rh}}}$$

con ω_{Rh} uguale alla frazione massiva di Rh nella soluzione acquosa di Rh(NO₃)₃.

La quantità di precursore da prelevare va diluita e portata a un volume pari al volume di soluzione necessaria a riempire i pori, V_T. Dal momento che sono disponibili matracci solo di alcuni determinati volumi, la soluzione di Rh(NO₃)₃ prelevata viene diluita in un matraccio da 5 ml. Si definisce rapporto di diluizione R il rapporto tra il volume di soluzione impregnante necessaria a riempire i pori e il volume di precursore contenente i grammi di rodio desiderati:

$$R = \frac{V_T}{\text{ml}_{\text{soluzione Rh(NO}_3)_3}}$$

Affinché 5 ml di soluzione contengano il tenore di rodio desiderato occorre prelevare una quantità di precursore pari al rapporto tra i 5 ml e il rapporto di diluizione R. Si ottengono così 5 ml di soluzione madre. Dalla soluzione madre si preleva un volume pari a quello necessario per riempire completamente i pori del supporto. Tale quantità viene gocciolata sull'allumina fino a bagnatura incipiente; le basse quantità di rodio da depositare per realizzare catalizzatori contenenti la percentuale di metallo attivo desiderata hanno consentito di effettuare l'impregnazione in un solo passaggio. Le polveri catalitiche ottenute sono state essiccate in stufa a 110°C per 3 ore; durante questa fase avviene la deposizione del precursore all'interno dei pori per ricristallizzazione del soluto nella soluzione, resa sovrassatura dall'evaporazione del solvente.

3.2.3 Preparazione dello slurry catalitico

La procedura di preparazione dello slurry, messa a punto in un precedente lavoro di tesi, prevede l'utilizzo di un mulino a palle (ball-milling) per la macinazione e dispersione delle polveri catalitiche, mostrato in figura 3.1.

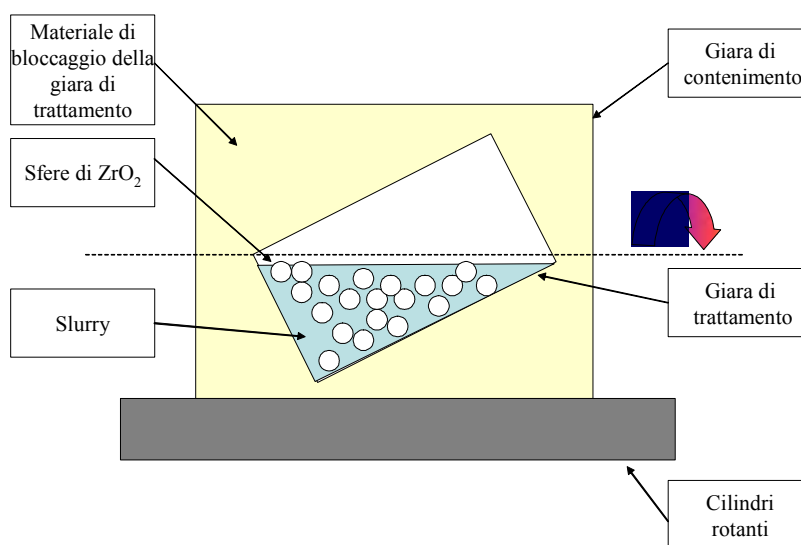


Figura 3.1 Schematizzazione di un ball-milling

Questo strumento consiste essenzialmente in due cilindri rotanti che mantengono in rotazione, alla velocità di qualche centinaio di giri al minuto, una giara di materiale plastico contenente gli elementi necessari alla preparazione dello slurry. Per ottenere la sospensione catalitica, la giara viene riempita con le polveri, acqua e acido nitrico, secondo una ricetta messa a punto in un precedente lavoro [4], ma qui modificata. La ricetta relativa a polveri catalitiche a base di rodio supportato su α -Al₂O₃ è la seguente:

- 1.7 mmoli di HNO₃ per grammi di polvere;
- 1.7 ml di acqua per g di polvere;
- un numero di sfere di ZrO₂ tale per cui il loro peso complessivo sia pari a 8 volte il peso della polvere.

La sospensione di polveri, acqua e acido nitrico viene trattata per 24 ore nel ball-milling.

3.2.4 Preparazione del catalizzatore supportato

Una volta ottenuto lo slurry catalitico si passa alla preparazione del catalizzatore supportato; ciò richiede la deposizione di un sottile strato catalitico su un tubino inerte di Al₂O₃ densa. Per ottenere uno strato della lunghezza desiderata (2 cm) e nella posizione desiderata (a 2 cm dal fondo del tubino), il tubino di allumina è stato ricoperto di teflon, lasciando scoperta solo la zona in cui si desidera l'adesione dello slurry, come mostrato in figura 3.2. Il tubino ceramico da porre all'interno del reattore anulare, prima di essere rivestito con la sospensione catalitica, subisce un pretrattamento che comporta la deposizione di un primo strato di Disperal®(Condea Chemie). Tale strato intermedio (primer) agisce da collante tra il tubino di allumina e lo strato catalitico depositato, consentendo di ottenere un materiale con elevate qualità di aderenza [4]. Per depositare lo slurry, il tubino è stato immerso nella soluzione ed estratto alla velocità costante di 8 cm/min, con tecnica denominata dip-coating. Per effettuare questa operazione, controllando la velocità di estrazione in modo da mantenerla costante, è stata utilizzata un'apposita apparecchiatura, mostrata in figura 3.2.

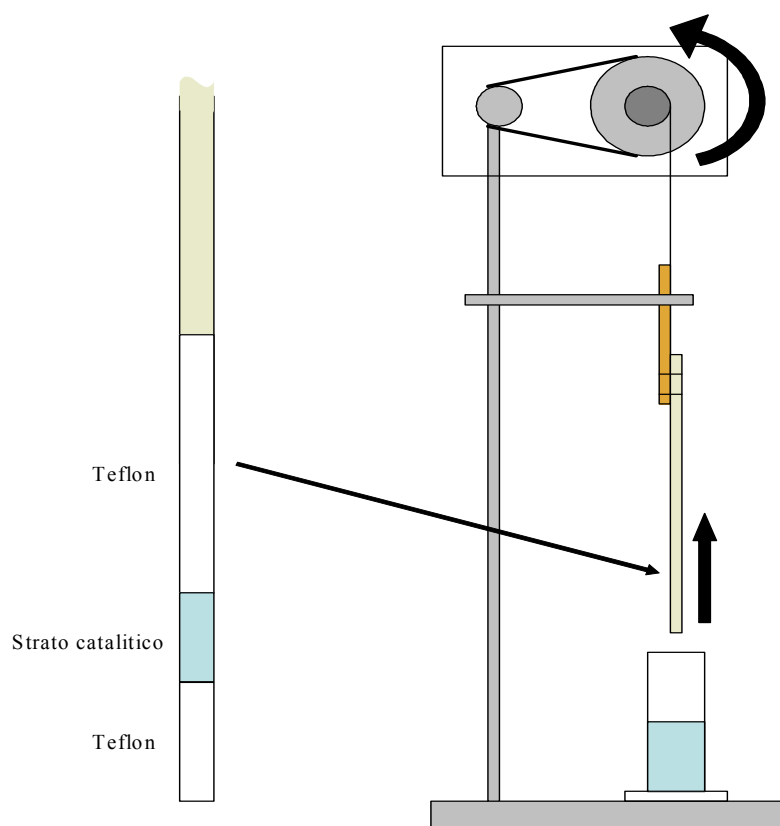


Figura 3.2 Schematizzazione dell'apparecchiatura per il dip- coating

Si tratta di un motore elettrico collegato a una puleggia mediante una cinghia di trasmissione. Alla puleggia sono collegati due dischi di alluminio di diverso diametro, che consentono di variare la velocità semplicemente spostando da una guida all'altra il cavo a cui è appeso il supporto da impregnare. Il controllo della velocità di estrazione è importante per ottenere strati catalitici di spessore sottile e omogeneo. Se la velocità di estrazione è mantenuta costante, la tecnica di deposizione consente di ottenere strati catalitici di spessore compreso tra 10 e 20 μm . I tubini, dopo la deposizione, subiscono un trattamento termico in stufa a 280°C (flash heating) per circa 5-10 min, in modo da fissare lo strato catalitico al supporto. Terminato il flash heating si procede alla determinazione del peso dello strato catalitico. Il peso dello strato è stato valutato per differenza tra il peso del supporto ceramico prima e dopo la deposizione. La misura è soggetta a incertezza poiché su un tubino, che pesa circa 14 g, sono depositati solo pochi milligrammi di catalizzatore.

In tabella 3.1 si riportano le misure di peso, densità e quantità di Rh nominale ed effettiva dello strato catalitico depositato per tutti i catalizzatori supportati preparati nel

presente lavoro di tesi. La quantità di Rh effettiva è risultato dell'analisi di assorbimento atomico. La lunghezza dello strato è costante e pari a 2 cm.

Sistema catalitico	Supporto	Temperatura [°C] calcinazione supporto	Fase attiva nominale [%]	Fase attiva effettiva [%]	Peso strato catalitico [mg]
Tubo 1	α -Al ₂ O ₃	1100	2	1.7	11.3
Tubo 2	α -Al ₂ O ₃	1100	2	1.7	16.9
Tubo 3	α -Al ₂ O ₃	1100	2	2.3	15.9
Tubo 4	α -Al ₂ O ₃	1100	2	2.3	6.3
Tubo 5	α -Al ₂ O ₃	1100	2	2.3	11.2

Tabella 3.1 Caratteristiche dei sistemi catalitici impiegati.

Lo strato di catalizzatore al 5% Pt/ α -Al₂O₃ è stato depositato sul tubo 1 e utilizzato soltanto per poche prove, prima di essere rimosso. La parte iniziale del tubino di allumina, ad una distanza di circa 7.5 cm, è stata ricoperta di teflon, lasciando scoperta solo una zona di 2 cm su cui si desidera depositare lo strato catalitico. Poiché la quantità di slurry prodotta non era sufficiente per l'adesione del catalizzatore tramite dip-coating, la deposizione è stata eseguita facendo gocciolare con una pipetta Pasteur lo slurry di Pt sul tubo per poi asciugarlo con un phon. Si è ottenuto però uno strato catalitico al 5% Pt/ α -Al₂O₃ con uno spessore non perfettamente omogeneo ma comunque idoneo per la sperimentazione.

3.3 TECNICHE E METODI DI CARATTERIZZAZIONE DEI CATALIZZATORI

In questo paragrafo si descrivono i metodi e risultati ottenuti dalla caratterizzazione dei catalizzatori. Si prenderanno in analisi:

- la caratterizzazione delle polveri di supporto, attraverso tecnica di diffrazione ai raggi X, analisi BET e porosimetria a mercurio;
- la caratterizzazione delle polveri di slurry essiccato opportunamente macinato, attraverso diffrattometria ai raggi X, e misure di dispersione per titolazione chimica.

3.3.1 Diffrazioni di raggi X (analisi XRD)

La composizione di fase dei campioni di α -Al₂O₃ è stata determinata mediante un diffrattometro per polveri a goniometro verticale Philips PW 1710, con le seguenti condizioni sperimentali:

- radiazione: CuK α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) filtrata con un filtro di Ni;
- intervallo di scansione: $2\theta = 10 - 70^\circ$;
- velocità di scansione: $0.05^\circ 2\theta/s$;
- tempo di conteggio: 12.5 s.

L'identificazione della fase è stata valutata mediante il confronto, con ricerca automatica, con spettri di libreria (JCPDS).

Le dimensioni medie dei cristalliti sono state calcolate mediante l'equazione di Scherrer [5]:

$$\tau = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\frac{\pi}{180} \cdot \cos\theta \cdot 2\Delta\theta}$$

con:

- τ = dimensione media dei cristalliti;
- $2\Delta\theta$ = larghezza a metà altezza del picco;
- λ = lunghezza d'onda della radiazione incidente;
- θ = angolo corrispondente al massimo del picco di diffrazione.

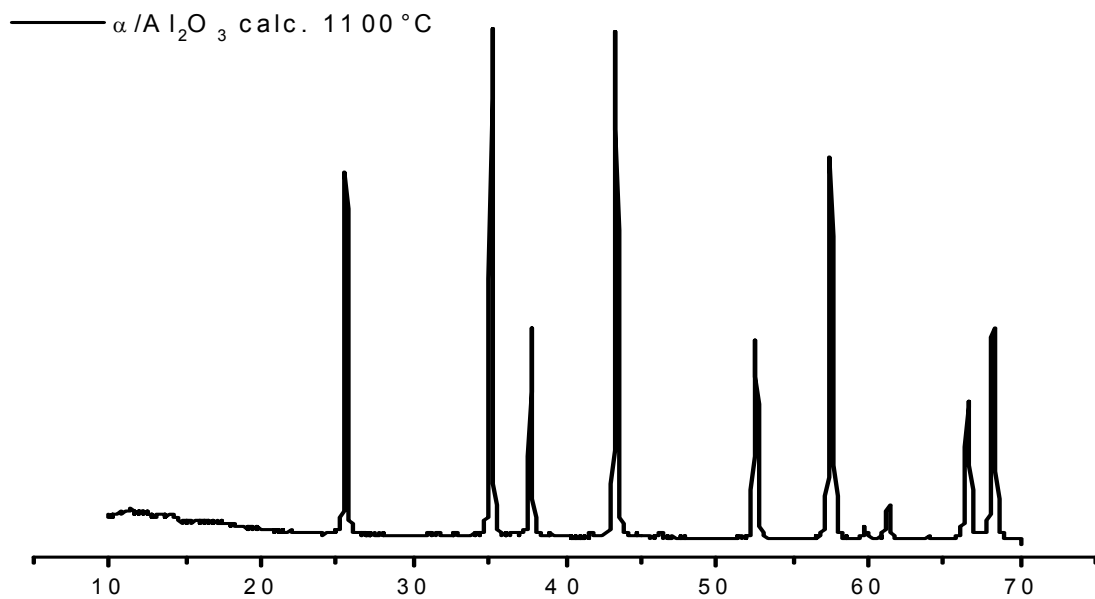


Figura 3.3 Diffrattogramma XRD relativo al batch di α -Al₂O₃ calcinata a 1100°C.

Dalla figura 3.3 è possibile osservare che tutti i picchi sono associati alla sola α -Al₂O₃ ed evidenziano il completamento della transizione di fase alla fase stabile desiderata.

3.3.2 Misure di area superficiale specifica (analisi BET)

Le misure di area superficiale specifica sono state effettuate con uno strumento Tristan della Micromeritics, utilizzando la tecnica BET di adsorbimento di N₂ alla temperatura di azoto liquido (77 K). La tecnica impiega N₂, che è in grado di adsorbirsi fisicamente sulla superficie catalitica. Essendo il fisisorbimento non specifico, esso interessa tutti i siti

presenti: risulta quindi possibile valutare l'area superficiale. Il numero di moli di azoto adsorbite aumenta all'aumentare della pressione e il legame tra le due grandezze costituisce l'isoterma di adsorbimento. I dati sperimentali (pressione-quantità adsorbita) sono ben descritti, per basse pressioni ($P < 0,35 P^0$), dall'isoterma BET:

$$\frac{n}{n_m} = \frac{C \cdot \frac{P}{P^0}}{\left(1 - \frac{P}{P^0}\right) \cdot \left[1 + (C-1) \cdot \frac{P}{P^0}\right]}$$

con:

- P^0 = tensione di vapore alla saturazione;
- n = moli di gas adsorbito per grammo di catalizzatore alla pressione P ;
- n_m = moli di gas adsorbito per grammo di catalizzatore corrispondenti alla formazione del primo monostrato;
- C = costante riferita alla differenza tra calore liberato dall'adsorbimento di una molecola di gas sulla superficie e calore liberato dall'adsorbimento su strati di molecole già adsorbite (condensazione).

L'isoterma BET tiene conto della formazione di più strati adsorbiti e del fatto che l'adsorbimento del gas sulla superficie a formare il primo strato libera più calore rispetto alla condensazione del gas su molecole già adsorbite, a formare strati successivi; il calore di adsorbimento sul primo strato è costante e non varia in funzione del grado di ricoprimento della superficie (superficie omogenea).

Per il calcolo dell'area superficiale è necessario ricavare dall'isoterma BET le moli n_m di azoto per grammo di catalizzatore adsorbite in corrispondenza del primo strato; nota l'area occupata da una molecola di azoto si calcola l'area specifica del catalizzatore:

$$\text{Area} = n_m \cdot \text{Area}_{N_2} \cdot N_{Av}$$

con:

- Area = area superficiale specifica, espressa in m^2/g_{cat} ;
- Area_{N_2} = area occupata da una molecola di azoto;
- N_{Av} = numero di Avogadro.

Nella tabella è riportata i risultati delle aree superficiali ottenute attraverso il metodo BET:

Supporto	Area superficiale [m ² /g _{cat}]
α -Al ₂ O ₃ , T _{calc.} = 1100°C	8.30

Tabella 3.2 Area superficiale relativa al batch di α -Al₂O₃.

3.3.3 Misure del volume poroso specifico

In questo paragrafo vengono descritte due tecniche per le misure di volume poroso: adsorbimento di acqua e porosimetria a mercurio.

Adsorbimento di acqua

L'adsorbimento di acqua sfrutta la tecnica del bagnamento incipiente. La misura è effettuata con una pipetta graduata, gocciolando acqua distillata su un campione di peso noto e mescolando continuamente il sistema con una spatola in modo da renderlo omogeneo. L'acqua gocciolata è adsorbita per capillarità entro i pori del materiale. Il completo riempimento dei pori è segnalato dall'agglomerazione della polvere, dovuta al velo d'acqua che si forma sulla superficie esterna delle particelle di polvere, una volta saturato il volume poroso. Il volume poroso è calcolato rapportando il volume di acqua utilizzato fino al bagnamento incipiente e il peso del campione:

$$V_{\text{poroso}} = \frac{V_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{peso}_{\text{polveri}}}$$

Con tale tecnica si ottiene un volume poroso pari a 0.20 cm³/g per il catalizzatore 2% Rh/ α -Al₂O₃.

Porosimetria a mercurio

La misura è stata effettuata utilizzando un porosimetro AutoPore IV 9500 VI. 05 della Micromeritics. Le condizioni sperimentali sono le seguenti:

- pretrattamento: vuoto fino a 5 psi a 5 psi/min e hold di 5 min a temperatura ambiente;
- analisi di bassa pressione: 50 - 900 μ mHg;

- analisi di alta pressione: 2 - 33000 psi.

La tecnica sfrutta la proprietà del mercurio di essere un liquido che non bagna, per cui occorre esercitare pressione per spingerlo all'interno dei pori. Si eseguono due pressurizzazioni: con la prima il mercurio entra negli spazi intraparticellari e rompe gli aggregati, mentre con la seconda penetra solamente nei pori. La pressione necessaria a spingere il mercurio in un poro è inversamente proporzionale al raggio del poro stesso, tramite la seguente relazione:

$$r_p = \frac{6300}{P}$$

con:

- P = pressione in atm;
- r_p = raggio del poro in Å.

Il risultato di tali misure è: 0.22 cm³/g per il batch di α -Al₂O₃ calcinata a 1100°C.

Risultati delle analisi

Per la preparazione dei catalizzatori tramite impregnazione dry è indispensabile conoscere con precisione il volume poroso delle polveri. Si è quindi deciso di utilizzare i risultati dell'assorbimento di acqua che sembrano essere più affidabili. Il volume poroso è quindi pari a 0.20 cm³/g per catalizzatore al 2% Rh/ α -Al₂O₃.

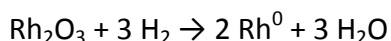
3.3.4 Misure di Temperature Programmed Oxidation/Reduction e Temperature Programmed Reduction (TPO/TPR e TPR)

Le analisi TPO/TPR sono state effettuate per verificare l'inerzia dell' α -Al₂O₃ nei confronti dell'inclusione del rodio, fenomeno osservato per la γ -Al₂O₃ dopo trattamento ossidante ad alta temperatura (Wong e McCabe, 1989). Lo strumento utilizzato è un TPD/R/O 1100 (Catalytic Surface Analyzer) della Thermo Electron Corporation. Gli step dell'analisi TPO/TPR sono i seguenti:

- ossidazione del campione (TPO) con O₂ al 2.06% in He (50 Ncc/min), con una rampa di riscaldamento a 7°C/min, da temperatura ambiente alla temperatura finale di 800°C, mantenuta per 1 h;

- raffreddamento del campione in corrente di He (50 Ncc/min) fino a temperatura ambiente;
- riduzione (TPR) con H₂ al 4.78% in Ar (50 Ncc/min), riscaldando da temperatura ambiente a 800°C alla velocità di 7°C/min.

Durante la TPO il rodio viene ossidato alla specie Rh₂O₃. La successiva TPR riduce il rodio ossido a rodio metallico, secondo la reazione:



Calcolando le moli di idrogeno consumate e dividendole per le moli totali di Rh presenti nel campione, si verifica che il rapporto H₂/Rh sia prossimo a 1.5, valore previsto dalla stechiometria della reazione precedente; valori significativamente inferiori sono indice di una probabile inclusione del rodio nel supporto. Valori che si scostano poco da 1.5 sono stati interpretati come indice della sottostima o della sovrastima del carico di rodio effettivo rispetto al nominale.

Il segnale dell'idrogeno in funzione del tempo, fornito dallo strumento di analisi, è espresso in mV; pertanto l'integrazione del picco di consumo di idrogeno fornisce un risultato in termini di mV·s. Per ottenere le moli di idrogeno è necessario eseguire un'accurata calibrazione dello strumento con campioni di CuO, in modo da ricavare il fattore di risposta espresso in (mmoli di H₂)/mVs. Il fattore di risposta utilizzato nella quantificazione del consumo di H₂ è pari a 2.61·10⁻⁷ (mmoli di H₂)/mVs; l'incertezza del fattore di risposta è prossima al 10%.

Per quanto riguarda le misure TPR, lo strumento utilizzato è lo stesso delle analisi TPO/TPR; cambiano le modalità operative. Mentre le analisi TPO/TPR prevedono tre step (TPO, raffreddamento e TPR), le misure TPR richiedono solo l'ultimo stadio, le cui condizioni operative sono elencate a inizio paragrafo.

Le misure TPR sono state eseguite con lo scopo di studiare la decomposizione del precursore e la riducibilità del rodio sulla superficie catalitica. Dal consumo di idrogeno gassoso l'analisi consente di stimare le temperature di inizio e fine della riduzione.

3.3.5 Misure di dispersione mediante chemisorbimento a pulsii

La tecnica di chemisorbimento si basa sulla capacità di alcuni gas di adsorbirsi chimicamente su superfici metalliche. Nota la stechiometria di reazione e la quantità di gas chemisorbita è possibile calcolare la dispersione del metallo sul supporto nell'ipotesi di inerzia di quest'ultimo. L'utilizzo di differenti tecniche di chemisorbimento consente di avere più misure incrociate sulla base delle quali effettuare dei confronti.

Le analisi di chemisorbimento sono state condotte mediante adsorbimento a pulsii sulla superficie metallica: si inviano pulsii a concentrazione costante e con volume fissato, intervallati in modo regolare da una purga con gas inerte (carrier) avente lo scopo di eliminare le specie eventualmente fisisorbite. L'analisi si interrompe quando la superficie catalitica è satura, cioè quando non cambia la risposta dello strumento e l'area sottesa dai pulsii raggiunge un valore asintotico.

La tecnica di chemisorbimento a pulsii rispetto al chemisorbimento statico, presenta i seguenti vantaggi:

- Analisi molto veloci e semplici
- Riduzione dei fenomeni di fisisorbimento

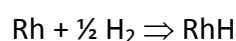
Lo strumento impiegato per tali analisi deve essere dotato di un sistema di iniezione, grazie al quale il gas che deve chemisorbirsi ("titolante") è introdotto a pulsii in un flusso di carrier inerte prima di entrare nel reattore. La scelta del gas e del carrier deve garantire una buona distinzione del segnale rilevato dal TDC; è altresì importante che i gas abbiano un'elevata purezza. Il segnale elettrico che il TCD rileva, consiste in un tracciato a picchi proporzionali alla quantità di gas non adsorbita sul catalizzatore, che viene ricondotta attraverso un'opportuna calibrazione dell'area sottesa dal picco stesso. Confrontando tali valori con i picchi ad asintoto, indicativi della superficie di catalizzatore satura di molecole di gas, è possibile calcolare la dispersione del metallo sul supporto, intesa come quantità di atomi di metallo attivi nel chemisorbimento del gas titolante rispetto alla quantità totale di metallo presente.

La dispersione del rodio sul supporto, definita come numero di atomi di rodio disponibili su numero di atomi di rodio totali presenti nel campione in esame, è stata valutata mediante tecniche di chemisorbimento di H₂, titolazione con O₂/H₂ e chemisorbimento di CO [9].

Chemisorbimento di H₂

La tecnica del chemisorbimento di idrogeno è utilizzata per determinare la dispersione della fase attiva sul supporto e si basa sulla capacità di alcuni gas di essere chemisorbiti dalla superficie metallica. Nota la stechiometria di adsorbimento e la quantità di gas chemisorbita, si calcolano le moli di elemento attivo disponibile e quindi, rapportandole alle moli totali presenti nel campione, la dispersione del metallo sul supporto.

Le prove di chemisorbimento qui presentate sono state realizzate con l'adsorbimento a pulsali di H₂. La stechiometria utilizzata per il calcolo della dispersione prevede un rapporto H/Rh pari a 1, secondo la reazione:



Con questa tecnica si inviano pulsali di gas a concentrazione costante sulla superficie, intervallati da una purga con gas inerte per eliminare le specie eventualmente fisisorbite. L'analisi si interrompe quando la superficie catalitica è satura, cioè quando non cambia la risposta dello strumento; la differenza tra i pulsali a regime e quelli in transitorio di adsorbimento è proporzionale alla quantità di H₂ consumato e quindi alla superficie metallica disponibile al chemisorbimento. Le misure di chemisorbimento a pulsali di idrogeno prevedono una fase di pretrattamento del campione con riduzione in situ e una successiva fase di analisi, con iniezione dei pulsali sul campione, mantenuto a temperatura desiderata.

Le misure di chemisorbimento a pulsali di idrogeno prevedono una fase di pretrattamento del campione con riduzione in situ e una successiva fase di analisi, con iniezione dei pulsali sul campione, mantenuto a temperatura desiderata. La procedura è la seguente:

- pretrattamento: il campione (circa 150 mg) viene riscaldato in corrente di H₂ puro (50 Nml/min) da 30°C a 500°C con velocità di riscaldamento di 10°C/min. Raggiunti 500°C, viene mantenuto 60 minuti in corrente di H₂. In seguito, il campione viene raffreddato in He fino a 450°C e mantenuto in temperatura e

corrente di He per 60 minuti. Al termine del secondo hold, la valvola di testa viene chiusa e il raffreddamento operato nel forno attraverso iniezione di aria compressa;

- analisi: viene inviato un treno di pulsii (25 o 30) con volume di 0.961 ml contenenti H₂ al 4.87% in Ar. Il flusso del carrier è 20 Nml/min. L'intervallo di tempo fra i pulsii è pari a 10 minuti. L'analisi si interrompe quando la superficie è satura, ovvero quando tutti i pulsii sono a regime: se l'analisi procede correttamente, l'area sottesa dai pulsii a regime è pari all'area sottesa da ciascuno dei pulsii della prova in assenza di catalizzatore (bianco), in cui tutto l'idrogeno alimentato non viene adsorbito ed esce dal sistema.

Le prove di chemisorbimento sono effettuate utilizzando un TPD/R/O (Catalytic surface analyzer) della Thermo Electron Corporation, composto da:

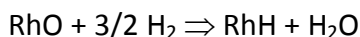
- reattore: è una provetta in quarzo munita di due posizioni. La posizione chiusa permette la pulizia delle linee evitando che il campione entri in contatto con l'aria; quella aperta consente il passaggio di gas nel reattore;
- forno;
- loop di campionamento per il pulso di H₂ (0.264 ml o 0.961 ml);
- rivelatore TCD.

Le rampe di temperatura, l'acquisizione dei dati e il calcolo della dispersione del metallo sono gestiti dallo strumento. L'idrogeno in uscita dal reattore è rivelato tramite un TCD, che produce un tracciato a picchi, la cui area è proporzionale alla quantità di H₂ uscente dal reattore. I primi picchi hanno area inferiore agli ultimi perché parte dell'idrogeno è chemisorbito; quando tutti i picchi sono a regime la superficie è satura e si termina la prova (in genere 25 pulsii). La differenza tra i picchi a regime e quelli non a regime è proporzionale alla quantità di H₂ consumata: nota la stechiometria di adsorbimento, si può procedere al calcolo della dispersione.

Titolazione con O₂/H₂

La titolazione con O₂/H₂ ha lo stesso scopo del chemisorbimento di H₂ ma, rispetto a quest'ultimo, fornisce un metodo più robusto per determinare la dispersione del rodio sul supporto. La procedura [7] prevede l'iniziale adsorbimento dell'ossigeno sul metallo

ridotto, secondo la stechiometria O/Rh = 1. Successivamente si effettua la titolazione con idrogeno dell'ossigeno chemisorbito, secondo la reazione di seguito riportata:



Inviando impulsi di idrogeno a volume noto e interrompendo l'analisi quando i impulsi sono a regime, si calcola la quantità di idrogeno consumato per titolare l'ossigeno adsorbito, in moli, in modo del tutto analogo al caso del chemisorbimento di H₂. Dalla stechiometria della reazione si calcolano le moli di rodio disponibili e quindi la dispersione. La titolazione con O₂/H₂ presenta alcuni vantaggi rispetto al chemisorbimento di H₂:

- per ogni atomo di rodio vengono consumati tre atomi di idrogeno della fase gassosa (stechiometria H/Rh = 3/1), permettendo di ottenere una maggiore sensibilità dell'analisi e una misura con un minore margine di errore;
- il metodo non richiede l'accurata preparazione della superficie catalitica richiesta nel caso del chemisorbimento di idrogeno e risulta più robusto, perché meno sensibile a eventuali infiltrazioni di aria.

Gli step della titolazione con O₂/H₂ sono i seguenti:

- riscaldamento da temperatura ambiente alla temperatura di 150°C, alla velocità di 10°C/min con hold di 30 min in flusso di He (50 cm³/min NTP);
- riduzione in H₂ puro (50 cm³/min NTP), riscaldando fino a 500°C alla velocità di 10°C/min ed effettuando un hold di 1 h;
- purga in He (50 cm³/min NTP) a 500°C per 1 h;
- raffreddamento in He (50 cm³/min NTP) fino temperatura ambiente;
- chemisorbimento di O₂ (2,06% di O₂ in He, 50 cm³/min NTP) a temperatura ambiente: si effettua 1 h di hold per consentire la completa saturazione della superficie;
- purga in He (50 cm³/min NTP) a temperatura ambiente per 1 h;
- impulsi di chemisorbimento di H₂ (4,78% di H₂ in Ar, 30 cm³/min NTP) a temperatura ambiente: circa 10-20 impulsi con loop di campionamento di 0.961 cm³.

Chemisorbimento di CO

Per le prove di chemisorbimento di CO è necessario un test preliminare di calibrazione del loop di campionamento. Dopo aver effettuato delle prove di pulsioni manuali di aria tramite una siringa per gas, viene scelto un loop con volume di 0.961 cm³. È stata utilizzata aria come gas perché presenta un valore di conducibilità termica confrontabile con quella del monossido di carbonio. Variando il volume di gas iniettato e valutando la risposta dello strumento si è cercato il miglior compromesso fra quantità di gas immesso e intensità del segnale rilevato dal TCD rispetto al rumore di fondo.

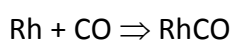
La procedura di pretrattamento prevede le seguenti operazioni:

- Purga con He (50 Ncc/min) a temperatura ambiente per 30 minuti;
- Riscaldamento con H₂ puro (50 Ncc/min) fino a 500°C attraverso una rampa di 10°C/min;
- Purga con H₂ puro (50 Ncc/min) per 60 minuti a 500°C;
- Raffreddamento con He (50 Ncc/min) fino a 450;
- Purga con He (50 Ncc/min) per 60 minuti a 450°C;
- Raffreddamento con He (50 Ncc/min) fino a 40°C;
- Purga in flusso di He (50 Ncc/min) per 90 minuti a temperatura ambiente.

La procedura di analisi prevede le seguenti operazioni:

- Pulizia delle valvole e delle linee di connessione con flusso di He (20 Ncc/min);
- Apertura manuale della valvola di testa del reattore (operazione visualizzata a video);
- Stabilizzazione dei filamenti e del segnale del TCD con flusso di He (20 Ncc/min) della durata di 15 minuti.
- Treno di pulsioni di CO (5.03% in He) in flusso di He come carrier (20 Ncc/min).

La stechiometria di adsorbimento ipotizzata è:



Calcolo della dispersione

Per entrambe le tecniche utilizzate il calcolo della dispersione di rodio prevede diversi stadi. Da ciascun cromatogramma, integrando l'area di ogni picco e facendo la differenza tra l'area dei picchi a regime e l'area dei picchi in transitorio di chemisorbimento, si ottiene la quantità di idrogeno chemisorbito:

$$\mu\text{mol}_{\text{H}_2} = \frac{\sum (A - A_i)}{A} \cdot \frac{v_L}{22.414}$$

con:

- A = area dei picchi a regime;
- A_i = area dei picchi non a regime;
- v_L = volume del loop di campionamento per il pulso di H₂ (0.264 ml).

Sulla base della stechiometria di chemisorbimento è possibile calcolare le μmol di Rh superficiale. Nel caso di chemisorbimento a pulsii di H₂, caratterizzato dalla stechiometria H:Rh = 1:1 (Wong e McCabe, 1989), si utilizza la relazione:

$$\mu\text{mol}_{\text{Rh}} = \mu\text{mol}_{\text{H}_2} \cdot 2$$

Nel caso di titolazione con O₂/H₂, se si assume una stechiometria di chemisorbimento H:Rh = 3:1, è possibile calcolare le μmol di Rh superficiale con la relazione:

$$\mu\text{mol}_{\text{Rh}} = \mu\text{mol}_{\text{H}_2} \cdot \frac{2}{3}$$

Infine, noto il peso del campione e il carico di rodio presente, è possibile valutare la dispersione della fase attiva, definita come rapporto tra le moli di rodio disponibili e le moli di rodio totali presenti nel campione:

$$\% \text{Rh}_{\text{sup.}} = \frac{\mu\text{mol}_{\text{Rh}}}{\text{peso} \cdot \frac{\text{carico}}{100}} \cdot \text{PM}_{\text{Rh}} \cdot 100$$

con:

- peso = peso del campione;
- carico = percentuale di rodio nel campione;
- PM_{Rh} = peso molecolare del rodio.

3.4 BIBLIOGRAFIA

- [1] K. H. Hofstad, J. H. B. J. Hoebink, A. Dolmen, G. B. Marin, *Partial oxidation of methane to synthesis gas over rhodium catalyst*, *Catalysis Today*, 40, p. 157-170, (1998).
- [2] E. Ruckenstein, H. Y. Wang, *Oxidation of methane to synthesis gas over γ -Al₂O₃ supported rhodium catalysts*, *Catalysis Letters*, 59, p. 121-127, (1999).
- [3] J. B. Claridge, M. L. H. Green, S. C. Tsang, A.P.E. York, A. T. Ashcroft, P. D. Battle, *A study of carbon deposition on catalysts during the partial oxidation of methane to synthesis gas*, *Catalysis Letters*, 22, p. 299-305, (1993).
- [4] M. Valentini, *Deposizione di strati catalitici a base di γ -Al₂O₃ e ZrO₂ su supporti ceramici e metallici per applicazioni industriali*, *Tesi di Dottorato presso il Politecnico di Milano, Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "G.Natta", Dottorato di Ricerca in Chimica Industriale e Ingegneria Chimica, XIV Ciclo, A.A. 1998-2001.*
- [5] H. P. Klung, L. E. Alexander, *X-ray diffraction procedures*, Ed. John Wiley & Sons Ltd, (1974).
- [6] N. Mazzoleni, V. Spadazzeschi, *Studio cinetico del processo di ossidazione parziale di CH₄ per la produzione di H₂: catalizzatori Rh/ α -Al₂O₃ ad alto carico*, *Tesi di Laurea Specialistica presso il Politecnico di Milano, Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "G. Natta", A.A. 2005-2006.*
- [7] J. E. Benson, M. Boudart, *Hydrogen-oxygen titration method for the measurement of supported platinum surface areas*, *Journal of Catalysis*, 4, p. 704-710, (1965).
- [8] C. Wong, R. W. McCabe, *Effect of high temperature oxidation and reduction of the structure and activity of Rh/Al₂O₃ and Rh/SiO₂ catalysts*, *Journal of Catalysis*, 119, p. 47-64, (1989).
- [9] A. Bossi, *Misure di dispersione di metalli su catalizzatori di Rh/ α Al₂O₃ mediante chemiosorbimento di CO*, *Tesi di Laurea presso il Politecnico di Milano, Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "G. Natta", A.A. 2006-2007.*

CAPITOLO 4

INDAGINE CINETICA SU CATALIZZATORI

Rh/ α -Al₂O₃: CPO E SR DI C₃H₈

4.1. INTRODUZIONE

Gli esperimenti su catalizzatori 2% Rh/ α -Al₂O₃ trattati in questo capitolo sono stati effettuati in un reattore anulare che offre grande flessibilità in termini di estensione del campo operativo e garantisce di lavorare in condizioni quasi isoterme rendendo più rigorosa l'indagine cinetica. Nel presente capitolo sono stati analizzati gli effetti della variazione di alcuni parametri operativi nella reazione di SR di propano, riprendendo ed estendendo studi precedenti riguardanti la CPO del propano.

In precedenti lavori [1], è stato condotto uno studio modellistico sul comportamento termico di un reattore adiabatico di CPO alimentato a propano. Le simulazioni hanno evidenziato che miscele concentrate di C₃H₈/aria causano il raggiungimento di picchi di temperatura di superficie superiori ai 1000 °C, che secondo l'esperienza portano a una repentina disattivazione del catalizzatore. In altri lavori di ricerca era stata poi svolta un'indagine cinetica preliminare al fine di pervenire a una interpretazione del processo di ossidazione parziale catalitica del propano e metano eseguite su catalizzatore a base di Rh/ α -Al₂O₃, con un carico nominale di rodio del 2% w/w. Si era soprattutto cercato di confrontare i risultati sperimentali con propano con quelli del metano per confermare l'esistenza di un'analogia del meccanismo di ossidazione parziale dei due combustibili. In un precedente lavoro di tesi [2] è stato studiato il comportamento

cinetico del processo di ossidazione parziale catalitica del propano analizzando l'effetto della variazione di alcuni importanti parametri operativi quali la velocità spaziale, l'effetto dei tenori di ossigeno e propano e la loro diluizione in azoto. Da risultati sperimentali, ottenuti in regime differenziale, si è concluso che la reattività del propano nell'ossidazione totale è spiegata da una cinetica del tipo:

$r = k_{ox} \cdot p_{C_3H_8}^\alpha \cdot p_{O_2}^\beta$ con $\beta=0$, (ossia una dipendenza di ordine zero rispetto all'ossigeno) e $\alpha \leq 1$ (ossia un ordine complessivo di reazione inferiore a uno).

infatti la turnover frequency, ovvero le velocità di conversione del propano e di produzione di H₂ e CO_x per miscela propano/aria aumentano solo debolmente al crescere della concentrazione dei reagenti. All'aumentare della velocità spaziale, ovvero al diminuire del tempo di contatto, e a pari temperatura la selettività di H₂ e CO diminuisce. Questo andamento è consistente con l'ipotesi che H₂O e CO₂ siano prodotti primari e H₂ e CO prodotti secondari. Tra 400-700°C si è osservata la formazione di CH₄ con andamenti, in funzione delle condizioni operative, congruenti con l'equilibrio termodinamico di metanazione e quindi congruenti con vie di formazione eterogenee; invece per T>650°C la produzione di metano si discosta dagli andamenti previsti dalla termodinamica ed è quindi indice della presenza di reazioni in fase omogenea. La formazione ad alta temperatura di CH₄, quando osservata, è infatti sempre accompagnata da contemporanea formazione di C₂H₄ e C₃H₆.

Il nostro lavoro ha come obiettivo quello di completare i risultati ottenuti nel lavoro di tesi precedente [2,3] riguardante la CPO di propano, replicandone alcuni effetti, e inoltre vuole estendere il campo di indagine anche allo steam reforming, analizzando gli effetti della variazione di parametri operativi quali la temperatura, la concentrazione dei reagenti, la velocità spaziale, la coalimentazione di H₂ e CO. Inoltre, sono stati eseguiti dei test di CPO di C₃H₈ coalimentando H₂O e dei test di CPO di riferimento, utili per verificare l'eventuale perdita di attività del catalizzatore.

4.2. ATTIVAZIONE DEL PROPANO CON O₂ ED H₂O PER LA PRODUZIONE DI SYNGAS

Lo studio della CPO e dello SR di propano su Rh non è stato ancora ben consolidato, in precedenti lavori si è ipotizzato un meccanismo di reazione che sembra essere dominante [2,3]. Lo studio cinetico, eseguito impiegando il microreattore anulare isoterma che consente di operare in condizioni controllate, ha coinvolto l'analisi di diversi parametri critici fra cui l'effetto della GHSV e della concentrazione dei reagenti. Dall'analisi dei dati sperimentali è emerso che le reazioni di ossidazione parziale e steam reforming di propano procedono secondo un meccanismo indiretto-consecutivo, analogo a quello evidenziato per il processo di ossidazione parziale di metano [1,4]. In base alla distribuzione dei prodotti è possibile quindi associare per ogni campo di temperatura alcune specifiche reazioni:

1. Per T=300÷450°C, avviene solo per quanto riguarda la CPO, la seguente reazione:



2. Per T=450÷700°C, si possono osservare le seguenti reazioni:



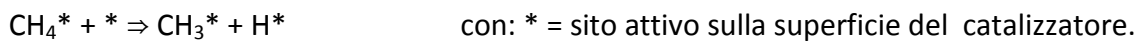
3. Per T > 650°C si hanno le reazioni omogenee di pirolisi e pirolisi ossidativa del propano:



I prodotti formati si possono suddividere in due categorie:

- le specie le cui produttività hanno un andamento tendente a quello previsto dall'equilibrio termodinamico. Questi prodotti si formano dalle reazioni catalitiche sul Rodio e sono H₂, CO, H₂O, CO₂ e CH₄ (quest'ultimo solo fino ad una temperatura di 650–700°C).
- le specie cineticamente controllate le cui produttività sarebbero nulla rispetto all'equilibrio termodinamico. Questi sottoprodotti derivano tipicamente dalle reazioni omogenee di pirolisi del propano e sono CH₄ (a partire da una temperatura di 650°C), C₂H₄ e il C₃H₆.

I dati sperimentali che erano stati raccolti hanno evidenziato che l'ossidazione del propano è più veloce di quella del metano. Diversi studi di letteratura [6] concordano nell'indicare l'adsorbimento dissociativo del metano come lo stadio controllante per la rottura del primo legame C-H:



La maggior reattività potrebbe far pensare che anche nell'attivazione del propano sia cineticamente determinante la rottura di un primo legame C-H, legame che nella molecola del propano è più debole che nella molecola del metano [6,7], oppure che l'attivazione del propano avvenga per iniziale rottura di un legame C-C. La produzione di syngas, da propano, ad elevate temperature potrebbe poi coinvolgere frammenti CH_x ed intermedi ad un atomo di C analoghi a quelli coinvolti nella CPO del metano.

4.3. CONDIZIONI OPERATIVE DELLE PROVE

Per lo studio della reazione di ossidazione parziale catalitica e per i test di steam reforming di propano sono stati impiegati cinque tubi con catalizzatore a base di Rh/ α -Al₂O₃. I primi due sono stati preparati da un primo slurry avente carico effettivo di Rh pari a 1.7% w/w, mentre i tubi 3, 4, 5 sono stati preparati da un secondo slurry con carico di Rh effettivo pari a 2.3% w/w. I carichi effettivi sono stati determinati mediante assorbimento atomico su campioni di slurry essiccati.

In tutti gli esperimenti si è lavorato a pressione atmosferica, in un intervallo di temperatura tra 300°C e 850°C, e con miscele diluite in azoto. Il riassunto delle prove svolte (in ordine cronologico), è riportato nella tabella sottostante che comprende il numero della prova e del tubo, il peso di catalizzatore depositato, il tipo di esperimento effettuato (attivazione, riferimento, CPO, SR, prove isoterme) e le condizioni operative.

Run	Tubo	CaricoCat mg	Tipo	NI/(Kg _{cat} *h) GHSV	% CH ₄	% C ₃ H ₈	% O ₂	% H ₂ O	% H ₂	% CO
01	1	11,3	ATT	8,00e5	4,00	0,00	2,20	0,00	0,00	0,00
02	1	11,3	ATT	8,00e5	4,00	0,00	2,20	0,00	0,00	0,00
03	1	11,3	ATT	8,00e5	4,00	0,00	2,20	0,00	0,00	0,00
04	1	11,3	ATT	8,00e5	4,00	0,00	2,20	0,00	0,00	0,00
05	1	11,3	RIF	2,00e6	1,00	0,00	0,56	0,00	0,00	0,00
06	1	11,3	SR	2,00e6	0,00	1,00	0,00	8,00	0,00	0,00
07	1	11,3	SR	2,00e6	0,00	1,00	0,00	6,00	0,00	0,00
08	1	11,3	SR	2,00e6	0,00	1,00	0,00	4,00	0,00	0,00
09	1	11,3	RIF	2,00e6	0,00	1,00	1,70	0,00	0,00	0,00
10	1	11,3	ISOT	2,00e6	0,00	0,50	0,00	2,3,4,5	0,00	0,00
11	1	11,3	ISOT	2,00e6	0,00	1,00	0,00	2,3,4,5	0,00	0,00
12	1	11,3	SR	2,00e6	0,00	1,00	0,00	4,00	0,00	0,00
13	1	11,3	CPO	2,00e6	0,00	1,00	1,70	0,00	0,00	0,00
14	1	11,3	CPO	2,00e6	0,00	1,00	1,70	0,00	0,00	0,00
15	1	11,3	ISOT	2,00e6	0,00	0,5-1,3	0,00	4,00	0,00	0,00

Capitolo 4 – Indagine cinetica su catalizzatori Rh/ α -Al₂O₃: CPO e SR di C₃H₈

Run	Tubo	mg	Tipo	NI/(Kg _{cat} *h)	%	%	%	%	%	%
		CaricoCat		GHSV	CH ₄	C ₃ H ₈	O ₂	H ₂ O	H ₂	CO
16	1	11,3	ISOT	2,00e6	0,00	0,5-1,3	0,00	4,00	0,00	0,00
17	1	11,3	ISOT	2,00e6	0,00	0,5-1,3	0,00	4,00	0,00	0,00
18	1	11,3	ISOT	2,00e6	0,00	0,5-1,3	0,00	4,00	0,00	0,00
19	1	11,3	ISOT	2,00e6	0,00	0,5-1,3	0,00	4,00	0,00	0,00
20	1	11,3	ISOT	2,00e6	0,00	0,5-1,3	0,00	4,00	0,00	0,00
21	1	11,3	ISOT	2,00e6	0,00	0,5-1,3	0,00	4,00	0,00	0,00
22	1	11,3	CPO	2,00e6	0,00	1,00	1,70	0,00	0,00	0,00
23	1	11,3	CPO	2,00e6	0,00	1,00	1,70	0,00	0,00	0,00
24	1	11,3	CPO	2,00e6	0,00	1,00	1,70	0,00	0,00	0,00
25	1	11,3	CPO	2,00e6	0,00	1,00	1,70	0,00	0,00	0,00
26	1	11,3	SR	2,00e6	0,00	0,60	0,00	4,00	0,00	0,00
27	1	11,3	SR	2,00e6	0,00	0,70	0,00	4,00	0,00	0,00
28	1	11,3	SR	2,00e6	0,00	0,90	0,00	4,00	0,00	0,00
29	1	11,3	SR	2,00e6	0,00	0,60	0,00	4,00	0,10	0,00
30	2	16,9	ATT	8,00e5	4,00	0,00	2,20	0,00	0,00	0,00
31	2	16,9	ATT	8,00e5	4,00	0,00	2,20	0,00	0,00	0,00
32	2	16,9	ATT	8,00e5	4,00	0,00	2,20	0,00	0,00	0,00
33	2	16,9	ATT	8,00e5	4,00	0,00	2,20	0,00	0,00	0,00
34	2	16,9	RIF	2,00e6	3,00	0,00	1,68	0,00	0,00	0,00
35	2	16,9	RIF	2,00e6	0,00	1,00	1,70	0,00	0,00	0,00
36	2	16,9	CPO	2,00e6	0,00	1,00	1,70	1,00	0,00	0,00
37	2	16,9	CPO	2,00e6	0,00	1,00	1,70	2,00	0,00	0,00
38	2	16,9	CPO	2,00e6	0,00	1,00	1,70	0,1,2	0,00	0,00
39	2	16,9	CPO	2,00e6	0,00	0,50	0,85	2,00	0,00	0,00
40	2	16,9	CPO	2,00e6	0,00	1,00	1,70	0,50	0,00	0,00
41	2	16,9	SR	2,00e6	0,00	1,00	0,00	4,00	0,00	0,00
42	2	16,9	SR	2,00e6	0,00	1,00	0,00	4,00	0,00	0,00
43	2	16,9	SR	2,00e6	0,00	1,00	0,00	4,00	0,00	0,00
44	2	16,9	CPO	2,00e6	0,00	1,00	1,70	0,00	0,00	0,00
45	3	15,9	ATT	8,00e5	4,00	0,00	2,20	0,00	0,00	0,00
46	3	15,9	ATT	8,00e5	4,00	0,00	2,20	0,00	0,00	0,00
47	3	15,9	ATT	8,00e5	4,00	0,00	2,20	0,00	0,00	0,00
48	3	15,9	ATT	8,00e5	4,00	0,00	2,20	0,00	0,00	0,00

Capitolo 4 – Indagine cinetica su catalizzatori Rh/ α -Al₂O₃: CPO e SR di C₃H₈

Run	Tubo	mg		NI/(Kg _{cat} *h)	%					
		CaricoCat	Tipo		GHSV	CH ₄	C ₃ H ₈	O ₂	H ₂ O	H ₂
49	3	15,9	RIF	2,00e6	3,00	0,00	1,68	0,00	0,00	0,00
50	3	15,9	RIF	2,00e6	0,00	1,00	1,68	0,00	0,00	0,00
51	3	15,9	CPO	2,00e6	0,00	1,00	1,70	0,00	0,00	0,00
52	4	6,3	ATT	8,00e5	4,00	0,00	2,20	0,00	0,00	0,00
53	4	6,3	ATT	8,00e5	4,00	0,00	2,20	0,00	0,00	0,00
54	4	6,3	ATT	8,00e5	4,00	0,00	2,20	0,00	0,00	0,00
55	4	6,3	ATT	8,00e5	4,00	0,00	2,20	0,00	0,00	0,00
56	4	6,3	ATT	8,00e5	4,00	0,00	2,20	0,00	0,00	0,00
57	4	6,3	RIF	2,00e6	3,00	0,00	1,68	0,00	0,00	0,00
58	4	6,3	RIF	2,00e6	0,00	1,00	1,70	0,00	0,00	0,00
59	4	6,3	CPO	2,00e6	3,00	0,00	0,56	0,00	0,00	0,00
60	4	6,3	CPO	2,00e6	0,00	1,00	1,70	0,00	0,00	0,00
61	4	6,3	SR	2,00e6	0,00	0,50	0,00	3,00	0,00	0,00
62	4	6,3	SR	2,00e6	0,00	0,50	0,00	6,00	0,00	0,00
63	4	6,3	SR	2,00e6	0,00	0,50	0,00	4,00	0,00	0,00
64	4	6,3	SR	2,00e6	0,00	0,50	0,00	3,00	0,00	0,00
65	4	6,3	CPO	2,00e6	0,00	1,00	1,70	0,00	0,00	0,00
66	4	6,3	CPO	8,00e5	4,00	0,00	2,20	0,00	0,00	0,00
67	4	6,3	CPO	2,00e6	3,00	0,00	1,68	0,00	0,00	0,00
68	4	6,3	CPO	2,00e6	3,00	0,00	1,68	0,00	0,00	0,00
69	4	6,3	CPO	2,00e6	0,00	1,00	1,70	0,00	0,00	0,00
70	4	6,3	CPO	1,00e6	0,00	1,00	1,70	0,00	0,00	0,00
71	4	6,3	SR	1,00e6	0,00	0,50	0,00	3,00	0,00	0,00
72	4	6,3	SR	2,00e6	0,00	0,50	0,00	3,00	0,00	0,00
73	4	6,3	SR	5,00e5	0,00	0,50	0,00	3,00	0,00	0,00
74	4	6,3	SR	1,00e6	0,00	1,00	0,00	6,00	0,00	0,00
75	4	6,3	SR	1,00e6	0,00	0,25	0,00	1,50	0,00	0,00
76	4	6,3	SR	2,00e6	0,00	0,50	0,00	3,00	0,50	0,00
77	4	6,3	SR	2,00e6	0,00	0,50	0,00	3,00	0,00	0,00
78	4	6,3	SR	1,00e6	0,00	0,50	0,00	3,00	1,00	0,00
79	4	6,3	SR	1,00e6	0,00	0,50	0,00	3,00	0,50	0,00
80	4	6,3	CPO	1,00e6	0,00	0,50	0,00	3,00	0,00	0,00
81	4	6,3	RIF	2,00e6	3,00	0,00	1,68	0,00	0,00	0,00

Run	Tubo	mg	Tipo	NI/(Kg _{cat} *h)	%	%	%	%	%	%
		CaricoCat		GHSV	CH ₄	C ₃ H ₈	O ₂	H ₂ O	H ₂	CO
82	2	16,9	ATT	8,00e5	4,00	0,00	2,20	0,00	0,00	0,00
83	2	16,9	ATT	8,00e5	4,00	0,00	2,20	0,00	0,00	0,00
84	2	16,9	RIF	2,00e6	0,00	1,00	1,70	0,00	0,00	0,00
85	5	11,2	ATT	8,00e5	4,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
86	5	11,2	ATT	8,00e5	4,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
87	5	11,2	ATT	8,00e5	4,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
88	5	11,2	ATT	8,00e5	4,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
89	5	11,2	RIF	2,00e6	3,00	0,00	1,68	0,00	0,00	0,00
90	5	11,2	RIF	2,00e6	0,00	1,00	1,70	0,00	0,00	0,00
91	5	11,2	SR	2,00e6	0,00	0,50	0,00	3,00	0,00	0,00
92	5	11,2	SR	2,00e6	0,00	0,65	0,00	3,00	0,00	0,00
93	5	11,2	SR	2,00e6	0,00	0,80	0,00	3,00	0,00	0,00
94	5	11,2	SR	2,00e6	0,00	0,50	0,00	3,00	0,00	0,00
95	5	11,2	SR	2,00e6	0,00	0,50	0,00	3,00	0,00	0,50
96	5	11,2	SR	2,00e6	0,00	0,50	0,00	3,00	0,00	1,00
97	5	11,2	SR	2,00e6	0,00	0,50	0,00	3,00	0,00	0,00
98	5	11,2	SR	2,00e6	0,00	0,25	0,00	1,50	0,00	0,00
99	5	11,2	SR	2,00e6	0,00	0,75	0,00	4,50	0,00	0,00
100	5	11,2	SR	2,00e6	0,00	0,50	0,00	3,00	0,00	0,00
101	5	11,2	CPO	2,00e6	0,00	1,00	1,70	0,00	0,00	0,00
102	5	11,2	CPO	2,00e6	0,00	1,00	1,70	0,00	0,00	0,00

Tabella 4.1 Elenco delle prove svolte su catalizzatori 2% Rh/ α -Al₂O₃.

4.4. RISULTATI SPERIMENTALI DELLE PROVE DI CPO

Studi e prove sperimentali svolte in passato hanno dimostrato che esiste un fenomeno di condizionamento del catalizzatore. Per questo motivo le prime prove effettuate, dopo aver montato il reattore anulare nel forno, sono proprio quelle di condizionamento per verificare l'attività e soprattutto la stabilità del catalizzatore. Per quanto riguarda le prove di CPO di metano esiste una procedura standardizzata, ormai ben collaudata, per il raggiungimento di condizioni stabili di attività. Invece per le prove di CPO e SR di propano tale procedura è ancora in fase di studio. Le operazioni di condizionamento, che sono state svolte in questo lavoro, prevedono la ripetizione di prove standard di attivazione con miscele di CH₄/O₂/N₂ a GHSV=8*10⁵ $\frac{Nl}{kg_{cat}\cdot h}$ fino al raggiungimento di una condizione stabile. A queste seguono prove di riferimento con CH₄/O₂/N₂ e con C₃H₈/O₂/N₂ a velocità spaziale più elevata, GHSV=2*10⁶ $\frac{Nl}{kg_{cat}\cdot h}$, per verificare l'attività del catalizzatore in condizioni più lontane dall'equilibrio e per poter relazionare i livelli di attività del catalizzatore appena montato con quelli precedenti. Solo dopo questa serie di operazioni si procede con le prove sperimentali di nostro interesse. Prima di passare all'indagine dello SR di propano, principale oggetto di studio del presente lavoro, sono stati anche eseguiti dei test di CPO di propano, coalimentando acqua.

4.4.1 Attivazione con metano

Il fenomeno di condizionamento varia a seconda del carico di Rh. Studi precedenti [8] di caratterizzazione hanno evidenziato che nei catalizzatori a basso carico di Rh l'esposizione ad alta temperatura in atmosfera di reazione, modifica la struttura superficiale delle particelle di rodio generando un appiattimento delle superfici, con conseguente diminuzione del numero di siti difettivi isolati e aumento della selettività del catalizzatore. Nei catalizzatori ad alto carico di Rh ($\geq 2\%$) invece il condizionamento si ritiene sia associato ad una parziale riorganizzazione delle particelle di Rh che tendono ad uniformarsi, crescendo in dimensioni, con modesta perdita di area superficiale attiva con un conseguente calo dell'attività rispetto a quella di partenza [9].

Le prove di attivazione di tutti i catalizzatori utilizzati sono state eseguite in condizioni standard: CH₄=4%, O₂=2.2%, GHSV=8*10⁵ $\frac{Nl}{kg_{cat}\cdot h}$. Gli esperimenti sono stati ripetuti fino al raggiungimento di un valore stabile delle conversioni. Il rapporto tra ossigeno e carbonio è stato mantenuto costante e pari a $\frac{O_2}{C} = 0.56$, valore leggermente sovra-stechiometrico rispetto alla reazione di ossidazione parziale per sfavorire la formazione di nerofumo:



Nella figura 4.1 vengono riportati i valori di conversione del metano durante l'attivazione dei primi 5 tubi. Dai grafici si può notare che per tutti i tubi escluso il primo, che mantiene valori di attività pressoché costanti nelle quattro prove di attivazione, le conversioni di metano hanno una certa diminuzione dopo la prima rampa. Ciò è dovuto, come detto in precedenza, alla variazione della struttura superficiale del metallo disperso, causato da fenomeni di sinterizzazione, con perdita quindi di area superficiale. Questo effetto è particolarmente evidente a basse temperature, nella fase di ossidazione infatti la dipendenza dell'attività dalla struttura superficiale è molto più marcata.

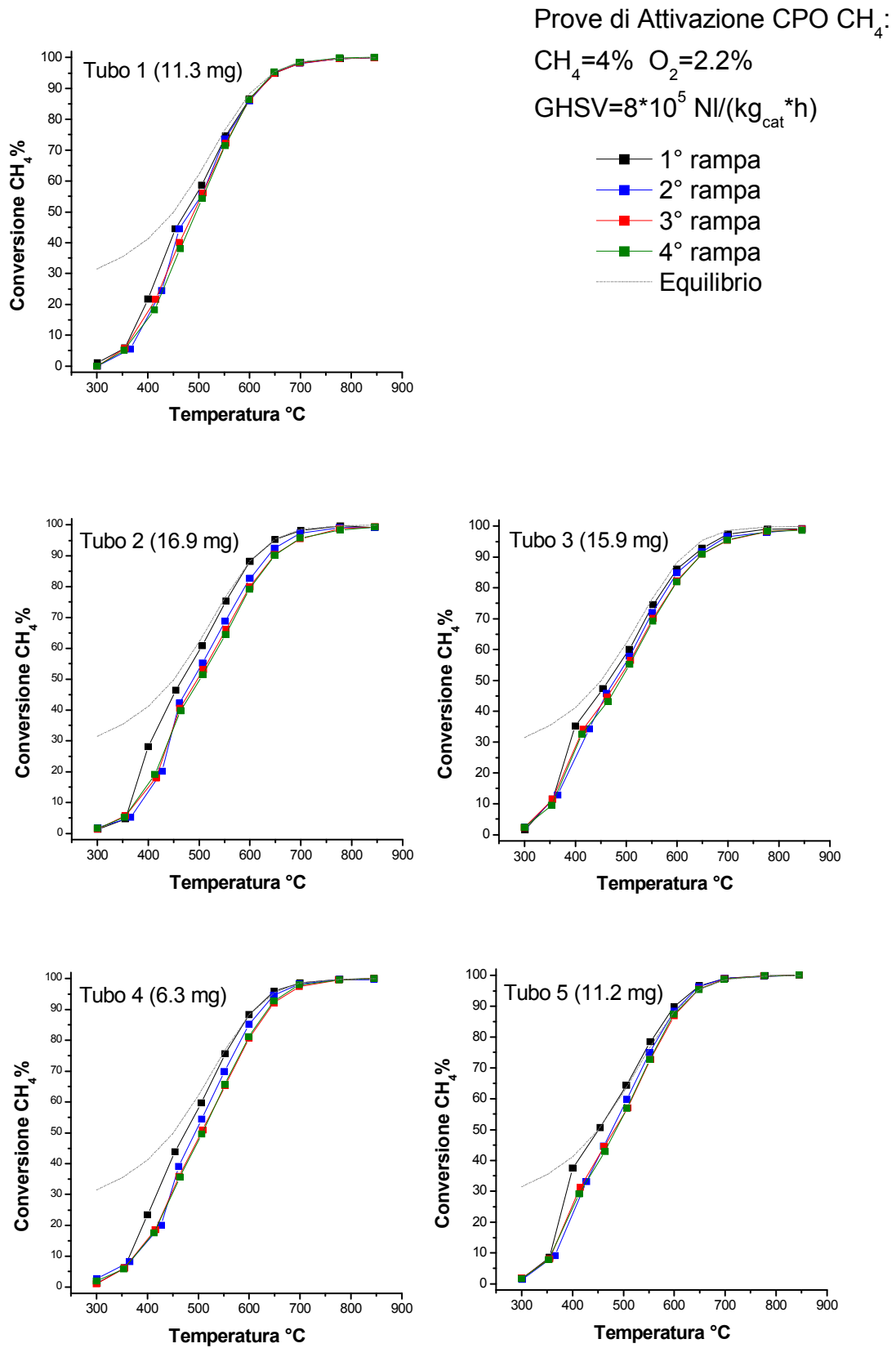


Figura 4.1 Attivazione dei tubi 1,2,3,4 e 5: conversioni di CH₄

4.4.2 Riferimento con metano

Dopo aver svolto le prove di attivazione sono state eseguite quelle di riferimento. Queste avvengono in condizioni operative cineticamente più significative e servono a fornire una prima indicazione sul livello di attività del catalizzatore e a paragonare questo con catalizzatori precedenti. La composizione iniziale dei reagenti alimentati non è stata la stessa per tutti e cinque i tubi. Le condizioni operative sono state scelte per poter confrontare i risultati ottenuti con il lavoro di tesi precedente [2].

Per i tubi 1 e 5, aventi una quantità di catalizzatore e quindi uno spessore dello strato praticamente identico, sono state svolte prove in CH₄=1%, O₂=0.56%, GHSV=2*10⁶ $\frac{NL}{kg_{cat}\cdot h}$, mentre per i tubi 2, 3, e 4 sono state svolte prove in CH₄=3%, O₂=1.7%, GHSV=2*10⁶ $\frac{NL}{kg_{cat}\cdot h}$.

La figura 4.2 mostra i risultati delle prove di riferimento in CH₄ svolte sui tubi 1 e 5. Si nota che nonostante questi abbiano lo stesso carico di Rh nominale e pressochè la stessa quantità di catalizzatore depositata hanno portato a valori di conversione dei reagenti leggermente diversi. Questo perché in realtà, come è stato riscontrato dalle analisi delle polveri del catalizzatore, i valori del carico di Rh effettivamente depositato nei due slurry sono: 1.7% nel primo (tubo 1) e 2.3% nel secondo (tubo 5).

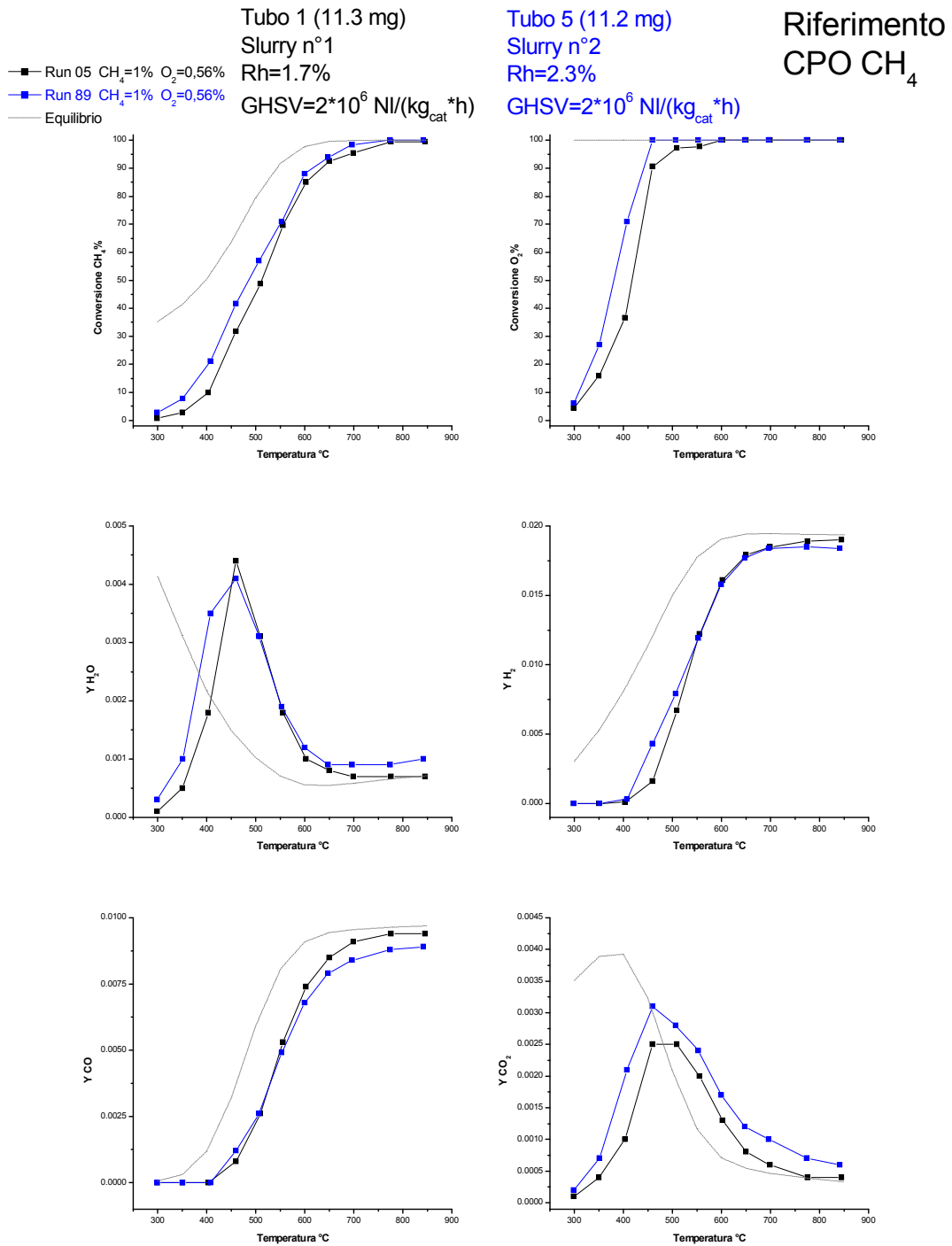


Figura 4.2 Riferimento in CH₄ dei tubi 1 e 5

Nella figura 4.3 sono rappresentati i risultati delle prove di riferimento in CH₄ riguardanti i tubi 3, 4, e 5. In essa risulta evidente la maggior attività del tubo 3 nella regione di ossidazione (300-450°C) ma una scarsa attività in quella di reforming. Le basse conversioni ad alte temperature potrebbero essere sintomatiche della presenza di limitazioni diffusive sul consumo di metano. In particolare si può vedere come ad alte temperature la conversione di metano non raggiunga mai quella di equilibrio. Una possibile causa di questa diversità può essere dovuto al posizionamento non corretto del tubino nel reattore: è infatti necessario che il tubino sia ben centrato e fissato nel reattore anulare. È noto in letteratura che la presenza di eccentricità diminuisce drasticamente il valore del coefficiente di scambio materiale sul gas [10].

Tubo 2 (16.9 mg)

Slurry n°1

Rh=1.7%

GHSV=2*10⁶ NI/(kg_{cat}*h)

Tubo 3 (15.9 mg)

Slurry n°2

Rh=2.3%

GHSV=2*10⁶ NI/(kg_{cat}*h)

Tubo 4 (6.3 mg)

Slurry n°2

Rh=2.3%

GHSV=2*10⁶ NI/(kg_{cat}*h)

Riferimento
CPO CH₄

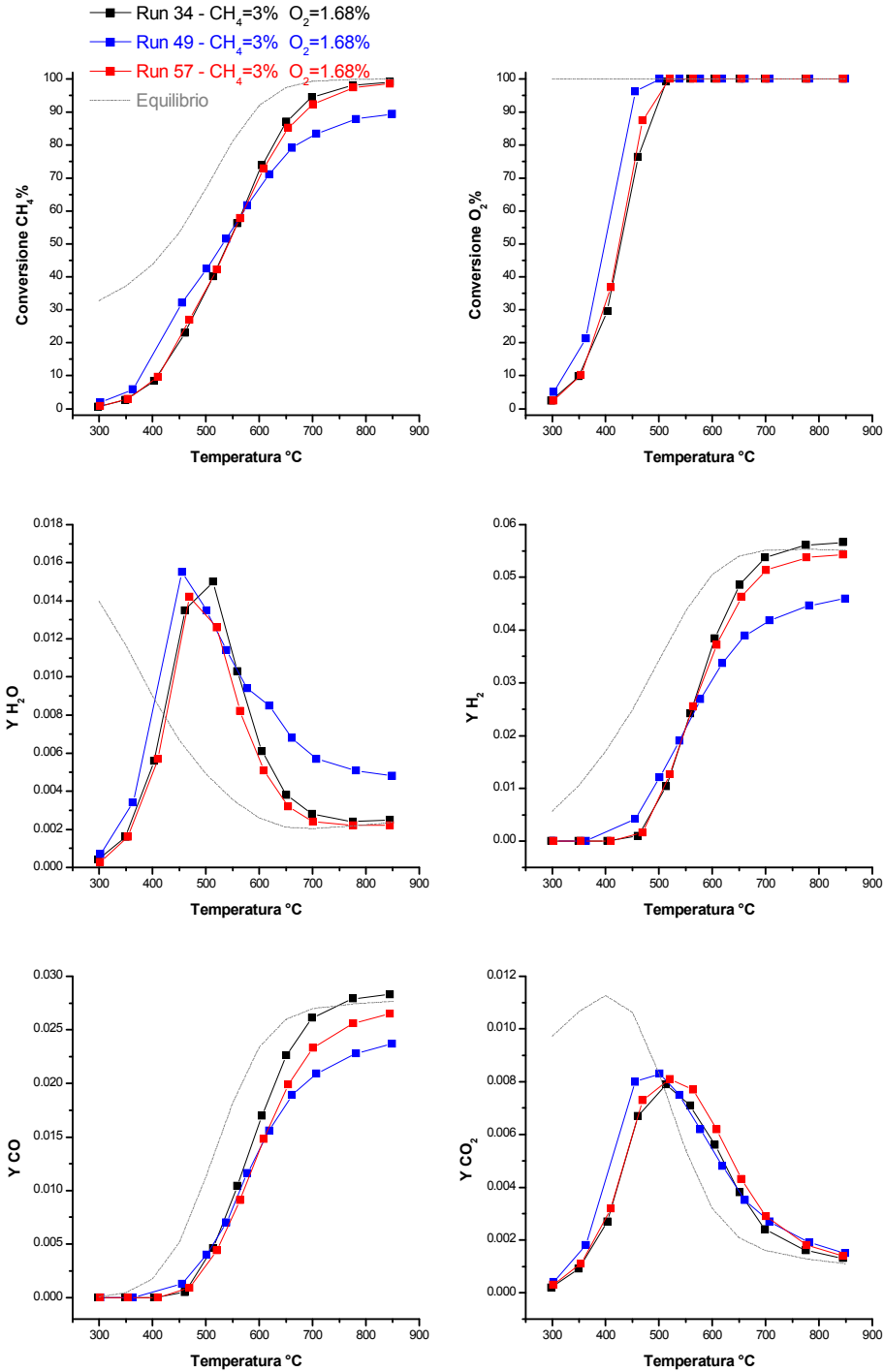


Figura 4.3 Riferimento in CH₄ dei tubi 2,3 e 4

4.4.3 Riferimento con propano

Dopo il condizionamento dei tubi e i rispettivi riferimenti in metano sono state eseguite delle rampe di riferimento anche in propano. Periodicamente sono state anche eseguite nuove prove di riferimento per verificare l'eventuale perdita di attività del catalizzatore. Le condizioni operative utilizzate per tutte le prove di riferimento sono: C₃H₈=1.0%, O₂=1.68%, GHSV=2*10⁶ $\frac{NI}{kg_{cat}\cdot h}$. Tali condizioni operative sono state scelte per mantenere la stessa concentrazione di ossigeno e di carbonio atomico con i riferimenti in metano. La composizione dell'alimentazione è caratterizzata da elevata diluizione, per garantire la minimizzazione dei gradienti di temperatura, e da rapporto O₂/C=0.56 come nelle prove con metano.

Nelle figure 4.4 e 4.5 sono riportati i risultati ottenuti per i 5 tubi. I riferimenti in propano sono stati eseguiti anche per i tubi 2 e 3 nonostante le basse conversioni ottenute ad alte temperature nei riferimenti in metano.

Osservando la conversione del propano si nota come i tubi 2 e 3 non raggiungano mai l'equilibrio termodinamico, comportamento già visibile nei riferimenti in metano. Si è ritenuto che le basse conversioni di CH₄ e C₃H₈ per i due tubi fossero indice di un'anomalia nelle geometrie dei tubi ceramici impiegati come supporto e pertanto sono stati poco utilizzati. Proprio per questo sul tubo 2, non essendo particolarmente attivo per la reazione di steam reforming, sono state eseguite solo le prove di CPO di propano coalimentando H₂O, mentre il tubo 3 è stato subito scartato dopo le rampe di condizionamento e riferimento. Si nota inoltre che per questi due tubi la produzione di gas di sintesi è inferiore rispetto agli altri, mentre è maggiore quella dei prodotti di combustione totale: CO₂ ed H₂O. L'andamento della formazione di CH₄ risulta essere qualitativamente simile per tutti i tubi. Infine come conferma del fatto il tubo 3 sia poco adatto allo steam reforming, è stato pure graficato l'andamento della massima differenza di temperatura tra forno e reattore, si nota un picco di temperatura notevolmente superiore agli altri, indice del fatto che le reazioni di ossidazione hanno il sopravvento su quelle di reforming.

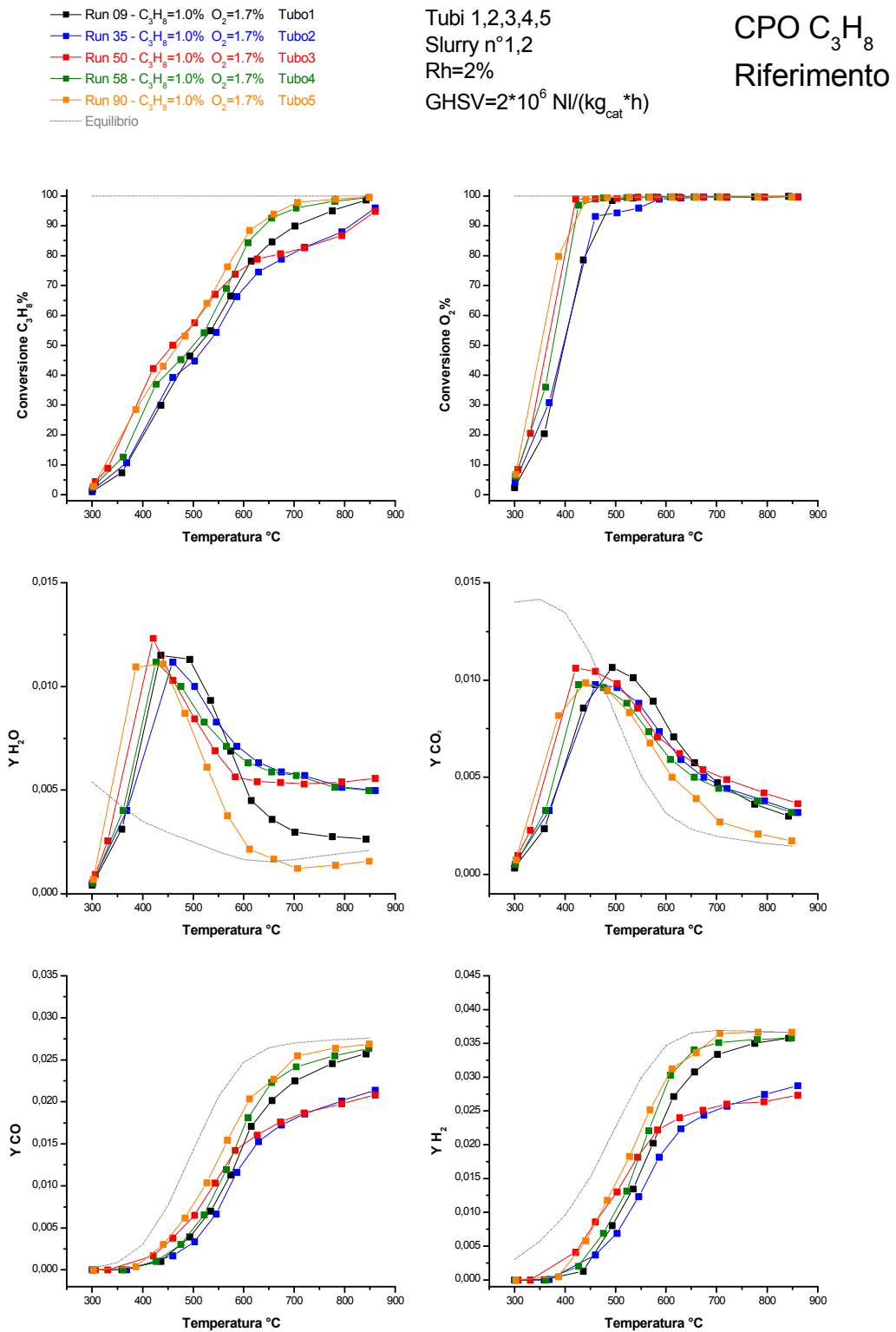


Figura 4.4 Riferimento in C₃H₈ per i tubi 1, 2, 3, 4 e 5 (1/2)

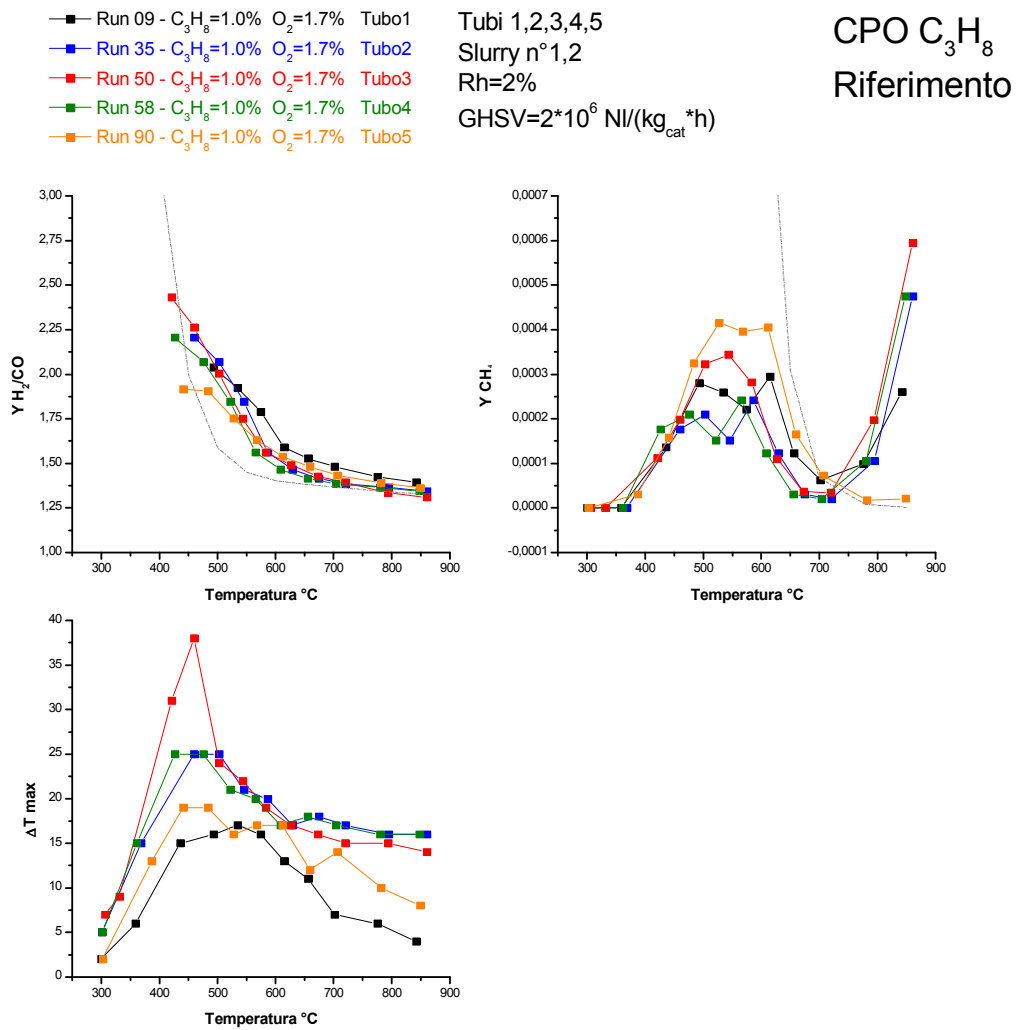


Figura 4.5 Riferimento in C₃H₈ per i tubi 1, 2, 3, 4, 5 (2/2)

Infine nella figura 4.6 sono stati messi a confronto i tubi 4 e 5, ovvero quelli maggiormente adatti allo steam reforming, con quello realizzato dai tesisti precedenti che hanno studiato la ossidazione parziale di propano [2]. Gli andamenti delle curve sembrano essere piuttosto simili, ciò porta a concludere che esiste una discreta riproducibilità per quanto riguarda la CPO di propano.

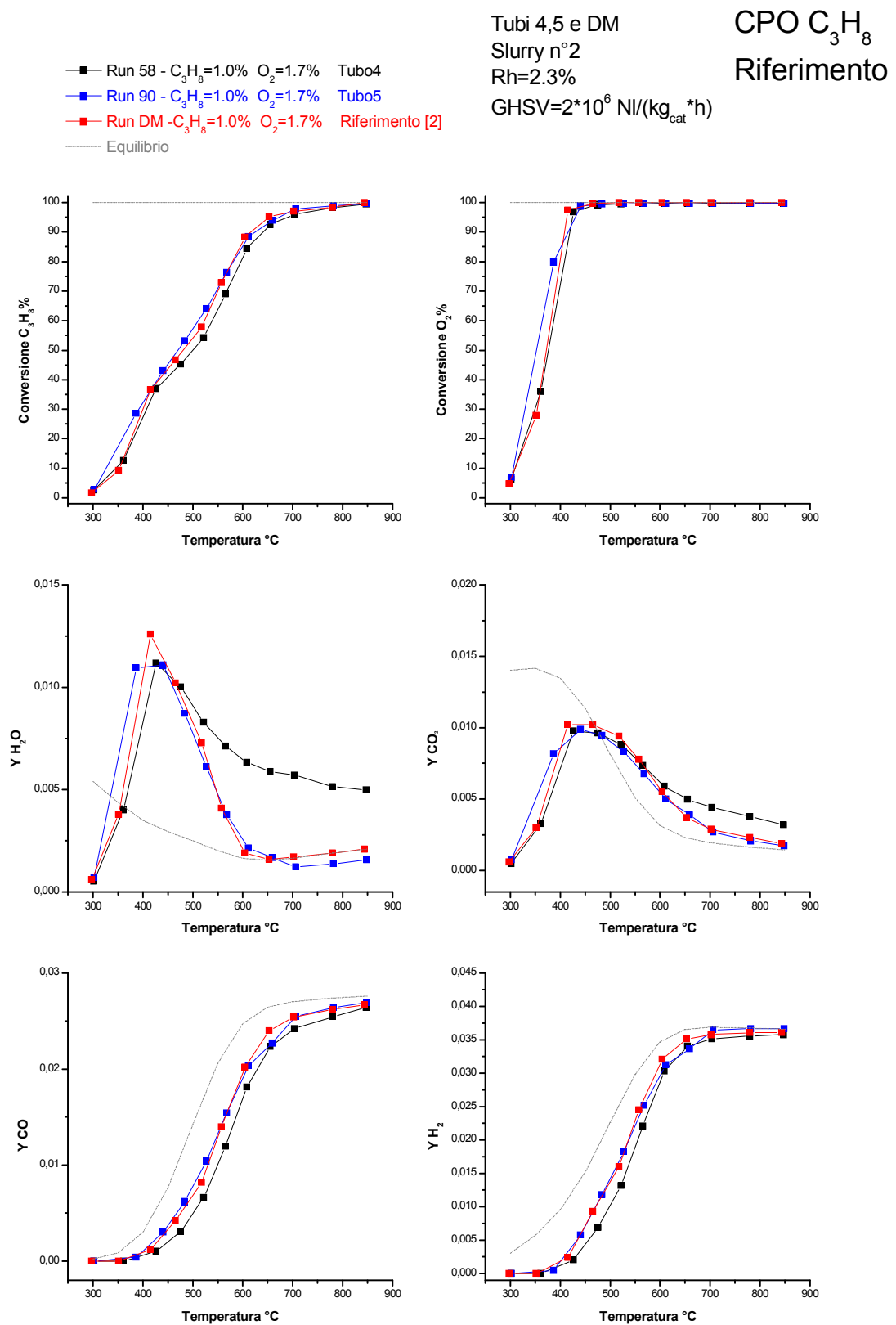


Figura 4.6 Riferimento in C₃H₈: confronto tra tubi 4,5 con lavoro di tesi precedente [2]

4.4.4 Test di CPO C₃H₈: effetto della coalimentazione di H₂O

In questa sezione è stato indagato l'effetto della coalimentazione di acqua nelle prove di ossidazione parziale catalitica di propano. Questo set di prove è stato eseguito sul tubo 2, variando la concentrazione di H₂O. Esperimenti condotti durante il lavoro di tesi precedente [2] avevano suggerito che l'ordine di reazione della reazione di ossidazione rispetto al propano fosse inferiore ad uno ($r_{ox} = k \cdot P_{C_3H_8}^\alpha$ con $\alpha < 1$). Abbiamo qui voluto verificare se l'ordine di reazione fosse influenzato da eventuali adsorbimenti competitivi dal prodotto di reazione H₂O.

Variazione di H₂O

Mantenendo costanti le concentrazioni di propano e ossigeno è stato studiato l'effetto della coalimentazione di acqua sulla reazione di ossidazione parziale catalitica. I valori testati, si riferiscono alle prove 35, 36, 37 e i corrispondenti valori delle alimentazioni sono: C₃H₈=1% e O₂=1.7% costanti per le tre prove mentre l'H₂O viene coalimentata rispettivamente a 0%, 1% e 2%.

Nella figura 4.7 sono diagrammati reagenti e prodotti di ossidazione totale in un campo di temperatura interessante per l'osservazione della reazione di ossidazione totale: 300-550°C. Le conversioni di C₃H₈ e O₂ sono inferiori in presenza di acqua e conseguentemente la formazione dei prodotti di ossidazione totale, CO₂ e H₂O, appare sfavorita dalla presenza di acqua. Sembrerebbe quindi esserci un effetto di rallentamento delle reazioni in presenza di coalimentazione di H₂O. Si osservi che la conversione del reagente limitante (l'ossigeno) è diminuita fino a dieci punti percentuali. L'effetto di inibizione è molto evidente confrontando la rampa di riferimento con quella con 1% di acqua in alimentazione. È meno evidente l'effetto per un ulteriore incremento della % di acqua. Un effetto molto simile è stato osservato da Marin e collaboratori [11] studiando l'ossidazione di propano su catalizzatori a base di ossidi metallici (CuO-CeO₂) ed è stato spiegato come adsorbimento competitivo di H₂O sull'adsorbimento di C₃H₈.

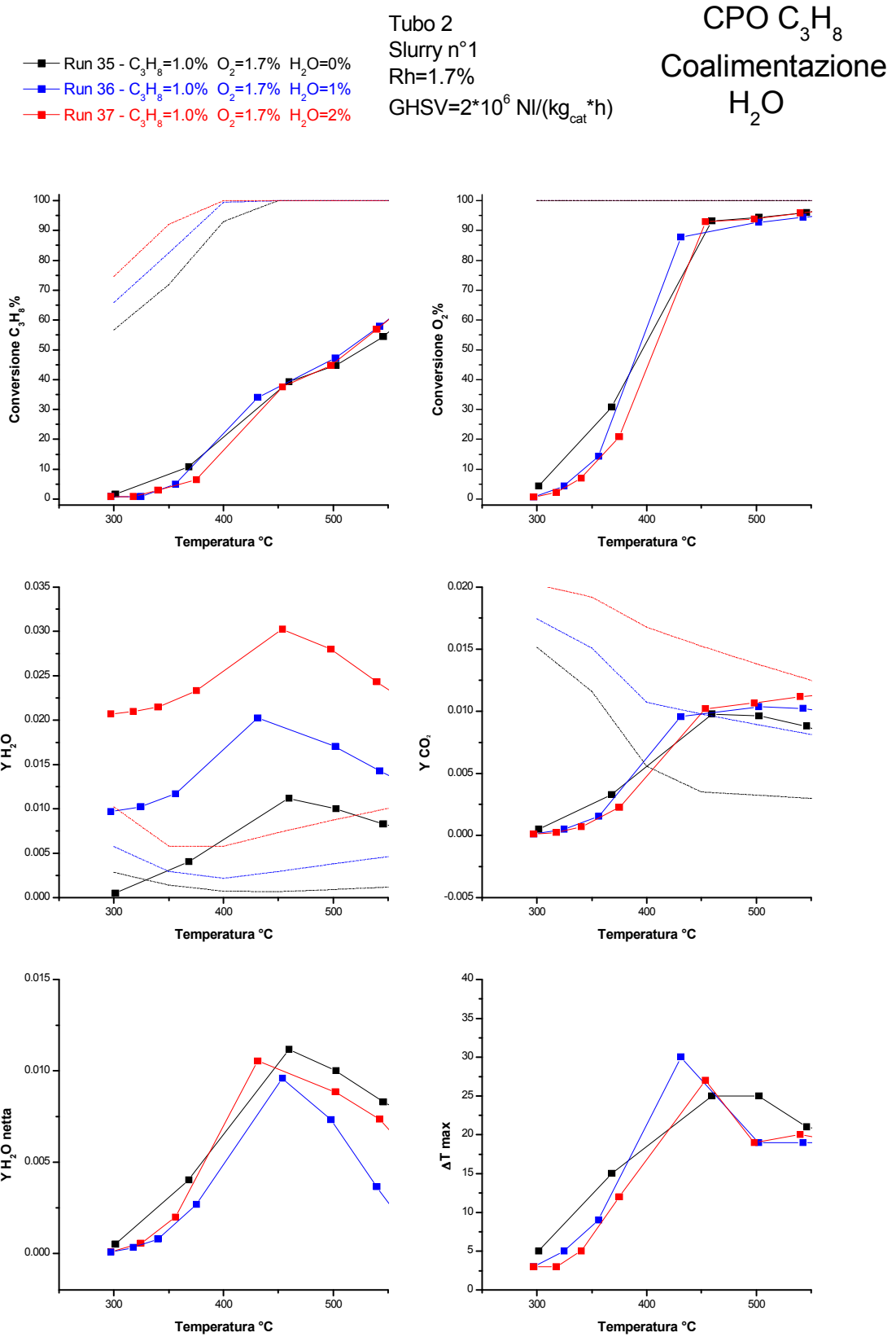


Figura 4.7 CPO di C₃H₈: effetto della coalimentazione di H₂O (1/2)

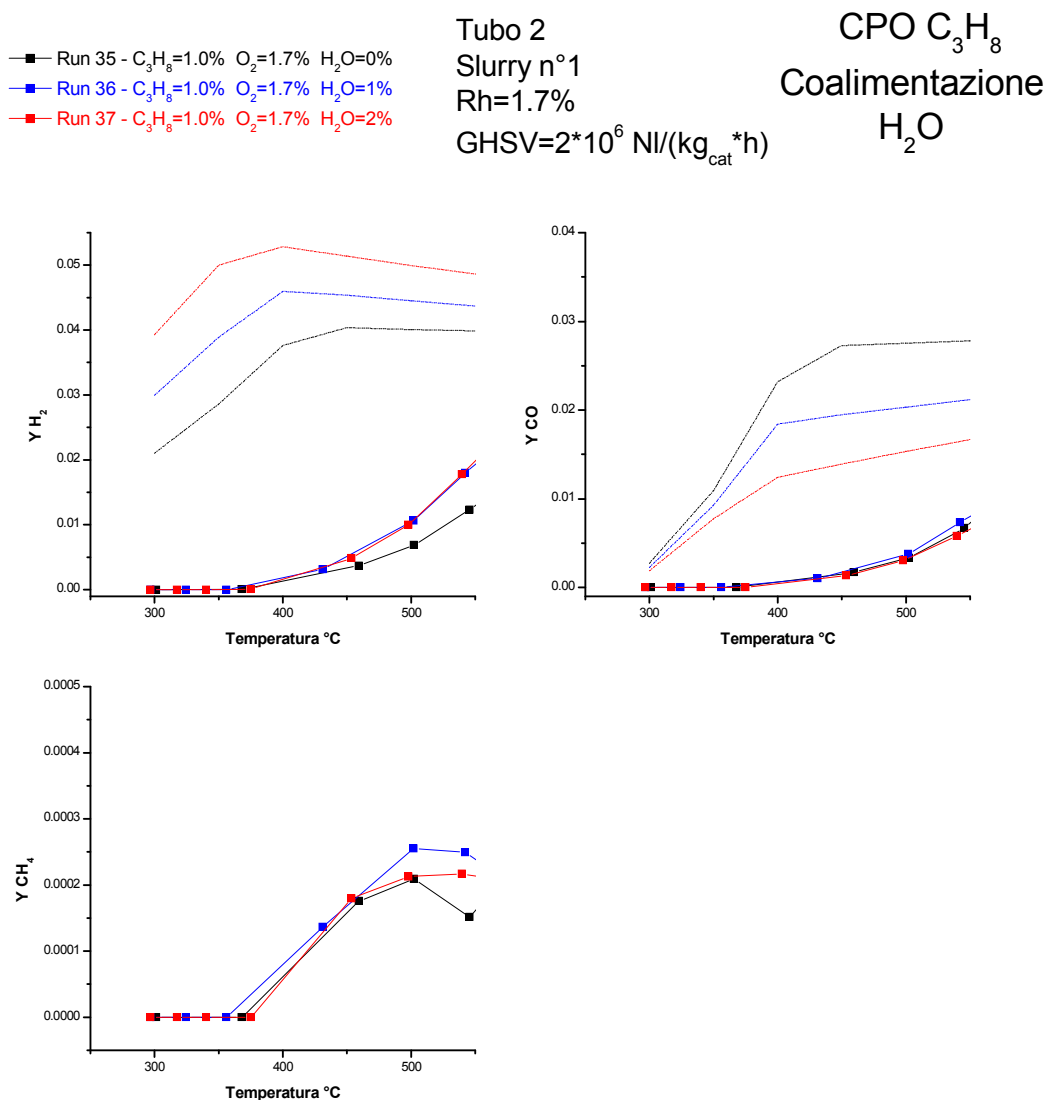


Figura 4.8 CPO di C₃H₈: effetto della coalimentazione di H₂O (2/2)

Nella figura 4.8 si nota la presenza di tracce di H₂, CO e CH₄ a partire dai 400°C dovute all'innesco delle reazioni di steam reforming e metanazione. Anche in questo caso la coalimentazione di H₂O sembrerebbe avere una piccola influenza: in presenza di H₂O le produzioni di H₂ e CH₄ sono maggiori, mentre quella di CO sembrerebbe essere la stessa. Si tratta comunque di un effetto modesto vista la bassa concentrazione di queste specie nell'intervallo di temperatura scelto.

4.5. RISULTATI SPERIMENTALI DELLE PROVE DI SR

In questa sezione verranno illustrati i risultati ottenuti dalle prove di Steam Reforming che ci hanno consentito di studiare alcuni effetti, come la variazione di concentrazione di acqua, di concentrazione di propano, della diluizione della miscela reagente. Durante lo svolgimento delle analisi ci si è imbattuti in problemi di progressiva perdita di attività, che hanno costretto l'impiego di più tubi per poter studiare tutti gli effetti. I risultati riportati di seguito si riferiscono alle prove svolte sui tubi 1 e 5. Gli effetti della variazione della velocità spaziale e della coalimentazione di CO e H₂, sono stati studiati su catalizzatori ormai disattivati, per cui i risultati ottenuti da queste prove servono solo a dare un'informazione qualitativa sulla loro influenza.

4.5.1. Analisi Termodinamica

Tutti i risultati sperimentali ottenuti sono stati confrontati con le composizioni previste dall'equilibrio termodinamico, calcolate mediante l'utilizzo di un software, reperibile online [12], basato sulla banca dati STANJAN che minimizza l'energia libera di Gibbs a pressione ed entalpia costanti. Il calcolo dell'equilibrio termodinamico può essere effettuato in due modalità:

1°) miscela costituita da: C₃H₈, H₂O, H₂, CO, CO₂, N₂;

2°) miscela costituita da: C₃H₈, H₂O, H₂, CO, CO₂, CH₄, N₂.

La prima modalità descrive il processo attraverso due stechiometrie indipendenti: SR e WGS. La seconda invece tiene conto anche della stechiometria di metanazione. Poiché la reazione di metanazione avviene solo dopo la formazione dei gas di sintesi, e quindi a partire da 400°C, il primo modo descrive meglio la driving force termodinamica al consumo di propano e la distribuzione dei prodotti a basse temperature; a temperature superiori invece si attiva la reazione di metanazione che influisce sulla distribuzione reale tra i prodotti di reazione e quindi non può essere trascurata.

Nella figura 4.9 viene riportata una prova di steam reforming in condizioni di riferimento (C₃H₈=0.5%, H₂O=3.0% GHSV=2*10⁶ $\frac{NL}{kg_{cat}\cdot h}$) accompagnata dalle due curve di equilibrio termodinamico calcolate nelle due differenti modalità.

Tubo 5 (11.2 mg)
Slurry n°2
Rh=2.3%
GHSV=2*10⁶ NI/(Kg_{cat}*h)

SR C₃H₈
Riferimento

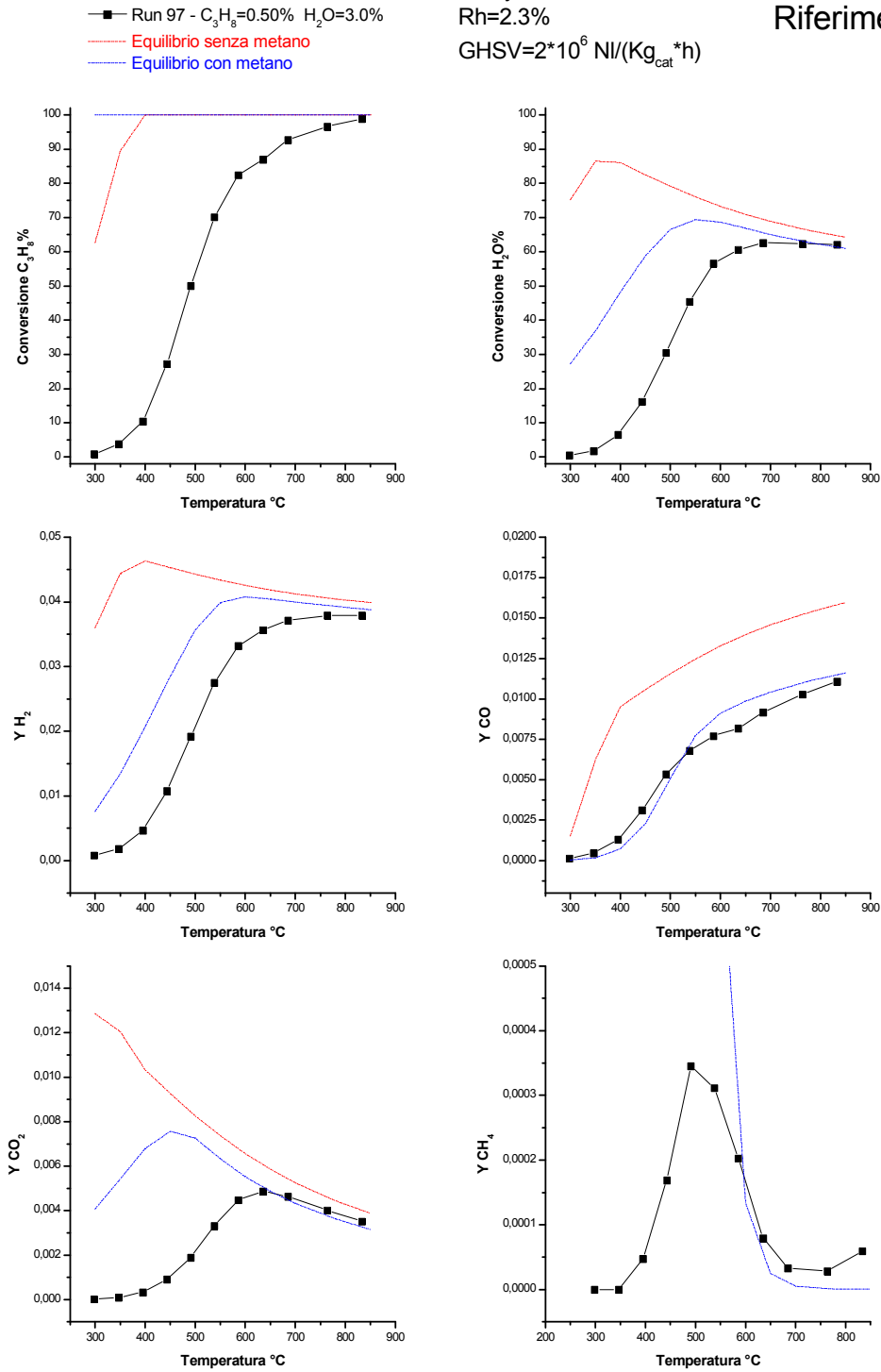


Figura 4.9 SR di riferimento con i due equilibri

La reazione di metanazione consuma monossido di carbonio e idrogeno che indirettamente influenzano anche la reazione di WGS e quindi la produzione di anidride carbonica. Come si può osservare dalla figura 4.9, l'equilibrio che non tiene conto della reazione di metanazione, non descrive bene i punti sperimentali ad alte temperature.

Nella figura 4.10 sono rappresentati gli andamenti delle selettività a CO, CO₂ e CH₄. Si nota che queste raggiungono un massimo/minimo a temperature intermedie per poi convergere verso l'equilibrio a temperature più elevate. Si osserva che la descrizione della ripartizione CO/CO₂ a basse temperature è invece meglio descritta dall'equilibrio senza CH₄.

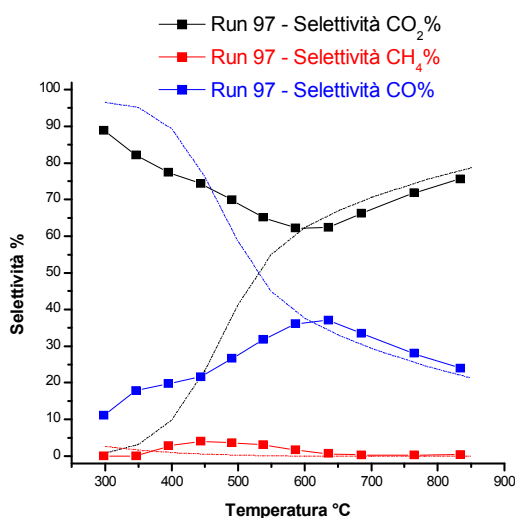


Figura 4.10 SR di riferimento: andamento delle selettività

Si osserva che nel seguito del capitolo tutte le valutazioni termodinamiche sono fatte considerando la miscela costituita da: C₃H₈, H₂O, H₂, CO, CO₂, CH₄, N₂.

4.5.2 Influenza delle condizioni operative

Nel presentare i risultati ottenuti nella sperimentazione sullo SR di propano, è bene fare luce su alcuni aspetti riscontrati durante lo svolgimento di queste prove.

4.5.2.1 Transitori osservati nel passaggio da CPO a SR

Come già detto in precedenza prima di partire con una sperimentazione mirata, i catalizzatori sono sottoposti inizialmente a condizionamento con metano e successivamente ad una rampa di riferimento in CPO di C₃H₈ al fine di monitorare l'attività catalitica del catalizzatore durante tutta la sperimentazione. Dopo si procede con esperimenti di steam reforming in cui quindi viene a mancare ossigeno dall'alimentazione sostituito con acqua a concentrazione sovra-stechiometrica. È chiaramente emersa la presenza di un transitorio nel passaggio da un ambiente di reazione in CPO ad uno di reforming: in particolare si è osservato che la prima rampa di SR effettuata subito dopo una rampa di CPO presenta un'attività molto più elevata rispetto alle successive rampe di SR. Questo fenomeno si presenta in tutti i tubi utilizzati; nella figura 4.11 vengono riportate le prove di steam reforming delle rampe 91, 92 che sono state effettuate sul tubo 5 in giorni successivi, a seguito di una campagna di esperimenti con ossigeno.

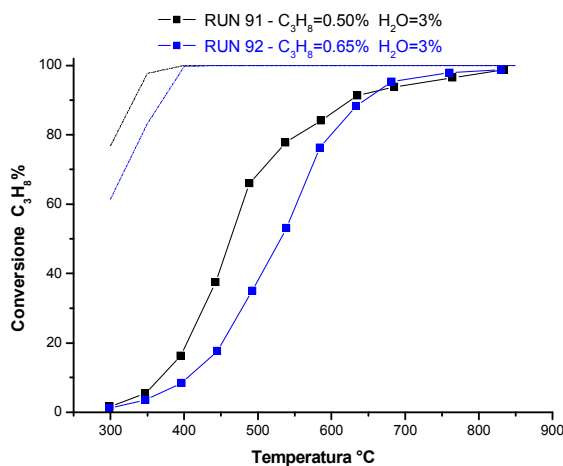


Figura 4.11 SR di propano: stabilizzazione dopo test di CPO (1/2)

La rampa numero 91 è successiva ad una di CPO di propano, dal grafico si può notare come le conversioni della prima rampa a temperature intermedie (quindi non interessate da limitazioni diffusive) siano molto più elevate di quelle della 92. Sebbene le due prove siano state effettuate in condizioni operative di poco differenti (la seconda ha un'alimentazione di propano in ingresso dello 0.65% contro uno 0.5% della

prima), la forte variazione di attività fa pensare alla presenza di un transitorio tra le due rampe.

Questo aspetto è confermato nella figura 4.12 dal confronto tra le rampe 91 e 94: la rampa 94 non è che una replica della 91, si può vedere come il valore di attività sia più basso della prima, ciò fa pensare come già detto che il passaggio da una prova di CPO ad una di SR porti ad un transitorio dovuto alle diverse condizioni a cui è sottoposta la superficie del catalizzatore.

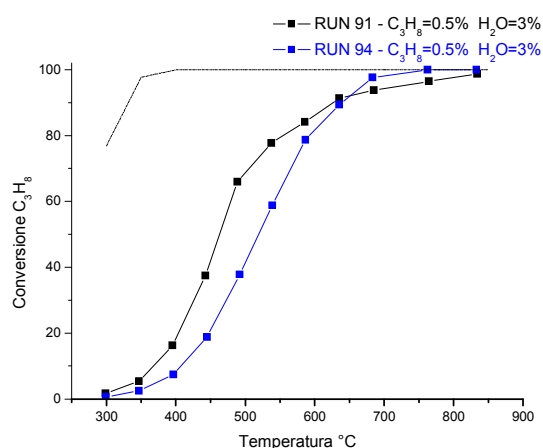


Figura 4.12 SR di propano: stabilizzazione dopo test di CPO (2/2)

Abbiamo valutato la riduzione di attività che spiega il calo di conversione osservato assumendo per semplicità un modello di reattore PFR pseudo omogeneo e cinetica di reazione del primo ordine rispetto alla concentrazione di propano:

$$Q \cdot dC = -kCdV$$

dove: Q è la portata molare totale, C è la concentrazione di propano e V è il volume. Integrando l'espressione precedente, l'equazione può essere riformulata in funzione della conversione del propano χ , così che la variazione di attività intrinseca può essere stimata alle diverse temperature come segue:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\ln(1 - \chi_1)}{\ln(1 - \chi_2)}$$

Con il pedice 1 intendiamo i valori relativi alla RUN 94 di SR, mentre con il pedice 2 indichiamo i valori relativi alla RUN 91 di SR. Il rapporto tra le k può essere interpretato come rapporto tra l'attività della reazione in SR prima e dopo condizionamento.

In figura 4.13 sono stati diagrammati i valori del rapporto tra k_1 e k_2 al variare della temperatura.

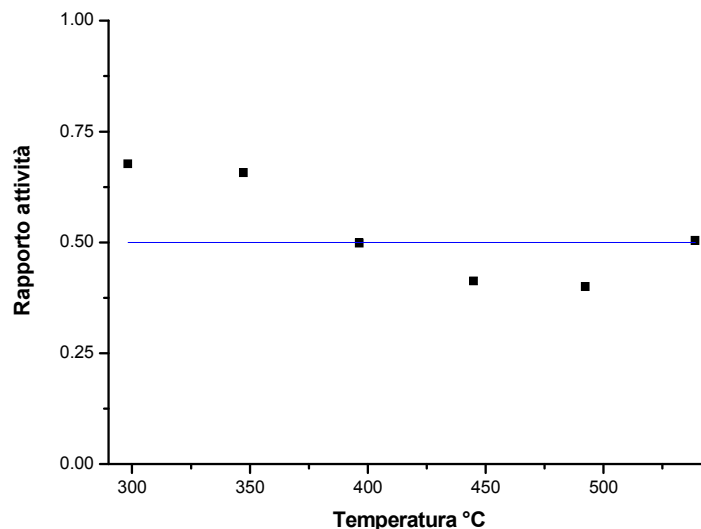


Figura 4.13 Rapporto tra le attività in SR e in CPO

La valutazione della perdita di attività è stata ristretta al campo di temperature comprese tra 300 e i 500 °C per evitare l'influenza dovuta alla vicinanza dell'equilibrio termodinamico. Si può osservare che i rapporti ottenuti si aggirano attorno al valore 0.5 indice del fatto che il passaggio da CPO a SR ha comportato un dimezzamento dell'attività del catalizzatore.

Questo abbassamento di attività intrinseca osservato potrebbe essere legato ad una riduzione complessiva della superficie di Rodio, ovvero potrebbe essere il risultato di un'ulteriore ricostruzione superficiale con diminuzione della dispersione di Rodio.

Non possiamo tuttavia escludere che l'abbassamento di attività intrinseca osservato sia legato a una riduzione dei siti utili, ovvero quelli di adsorbimento del propano. L'atmosfera di reazione che il catalizzatore "vede" in condizioni di CPO è differente da quella di Steam Reforming. Nel primo caso è presente O₂ in ingresso al reattore; quando esso è consumato, la reazione procede per SR in difetto di acqua, ma la presenza di CO₂ assicura la continua formazione di H₂O attraverso la RWGS man mano che la reazione procede su tutto il letto catalitico. Nel secondo caso (SR) il catalizzatore è esposto ad alta concentrazione di acqua, ma non all'ossigeno quindi è ragionevole ritenere che i ricoprimenti superficiali siano differenti nei due casi e che il secondo in particolare sia caratterizzato da più elevate concentrazioni superficiali di OH* e più basse concentrazioni di specie C_xH_y*.

4.5.2.2 Variazioni dell'alimentazione di propano

Dopo aver visto che il passaggio da CPO a SR comporta dei transitori si è voluto verificare se anche la variazione del propano comporti tali effetti. La figura 4.14 riporta in ordine cronologico quattro prove isoterme di SR a 500°C. In queste prove si è mantenuta l'acqua costante mentre si è variata la concentrazione di Propano in ingresso ed è stato diagrammato l'andamento delle conversioni al variare del tempo. Questi esperimenti sono stati eseguiti subito dopo la CPO di propano. Come già visto nel paragrafo precedente il passaggio da un ambiente di CPO ad uno di reforming comporta un transitorio. Questo è particolarmente visibile nelle prime due prove dove è presente una netta diminuzione delle conversioni nel tempo fino al raggiungimento di un valore stabile. Una volta raggiunta la stabilità nelle ultime due prove le conversioni si mantengono pressoché costanti.

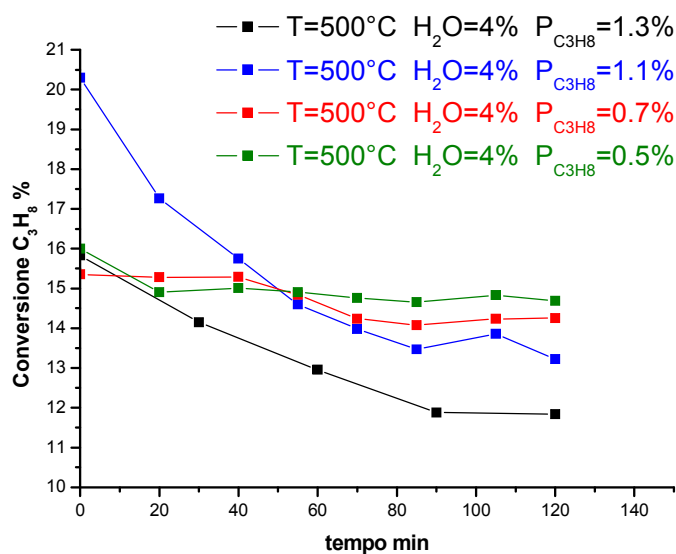


Figura 4.14 SR di propano: isoterme a 500°C variando C₃H₈

4.5.3 Test di SR C₃H₈: Effetto della variazione di H₂O

Riportiamo i risultati degli esperimenti di steam reforming di propano con variazione di acqua. Questo set di prove è stato eseguito sul tubo 1, dopo il raggiungimento di condizioni stabili. L'acqua è stata alimentata secondo due modalità. Inizialmente è stata sintetizzata da H₂ e O₂ su uno strato catalitico a base di platino depositato sullo stesso tubo di allumina, 20 cm a monte dello strato di rodio (vedi capitolo 3). Successivamente si è preferito installare un reattore indipendente alimentato a H₂ e O₂ adibito alla sola sintesi dell'acqua poi miscelata con una corrente di N₂ e C₃H₈. Questo secondo assetto ha dato modo di migliorare il controllo della quantità di acqua prodotta e di estendere il campo di sperimentazione anche ad alte concentrazioni.

4.5.3.1 Acqua prodotta su strato di Platino

Mantenendo costante la concentrazione di propano è stato studiato l'effetto della variazione della concentrazione di acqua sulla reazione di steam reforming. I valori testati, si riferiscono alle prove 6, 7, 8 sul tubo 1 e i corrispondenti valori di concentrazione dei reagenti sono: C₃H₈=1% costante per le tre prove mentre l'H₂O è stata alimentata all'8%, 6% e 4%.

Nella figura 4.15 sono presenti le conversioni dei reagenti e le frazioni dei prodotti principali. Si osserva che la conversione di C₃H₈ aumenta con l'aumentare della concentrazione di H₂O alimentata, quella di H₂O si mantiene pressoché costante fino a 550°C, mentre per temperature superiori le conversioni sono controllate dall'equilibrio. Per quanto riguarda i prodotti, le frazioni molari di H₂ e CO_x aumentano con l'acqua, mentre la ripartizione tra CO e CO₂ è comandata dalla WGS. Si osserva formazione di metano con andamento a massimo e simile nelle tre prove. Si può ipotizzare una legge cinetica power law per l'intero processo del tipo:

$$r_{C_3H_8} = k \cdot P_{C_3H_8}^\alpha \cdot P_{H_2O}^\beta$$

Sembrerebbe che complessivamente il consumo di H₂O segua una cinetica di primo ordine visto che la conversione dell'acqua è indipendente dalla concentrazione in ingresso, ma la valutazione di questo ordine tiene conto delle reazioni di WGS e metanazione che avvengono in parallelo allo SR. Guardando la curva di conversione di

propano, quindi all'ordine di reazione dell'H₂O nella sola SR, sembra evidente una promozione ovvero $\beta > 0$.

Invece la produzione di CO₂ sembra crescere linearmente con l'acqua alimentata ciò fa sospettare quindi che nella reazione di WGS l'ordine di reazione sia unitario rispetto all'H₂O.

Bisogna però sottolineare che l'abbassamento delle conversioni al diminuire della concentrazione di acqua alimentata potrebbe essere stato influenzato dal tempo di prova, da fenomeni di invecchiamento e sinterizzazione legati all'esposizione del catalizzatore ad elevate concentrazioni di acqua.

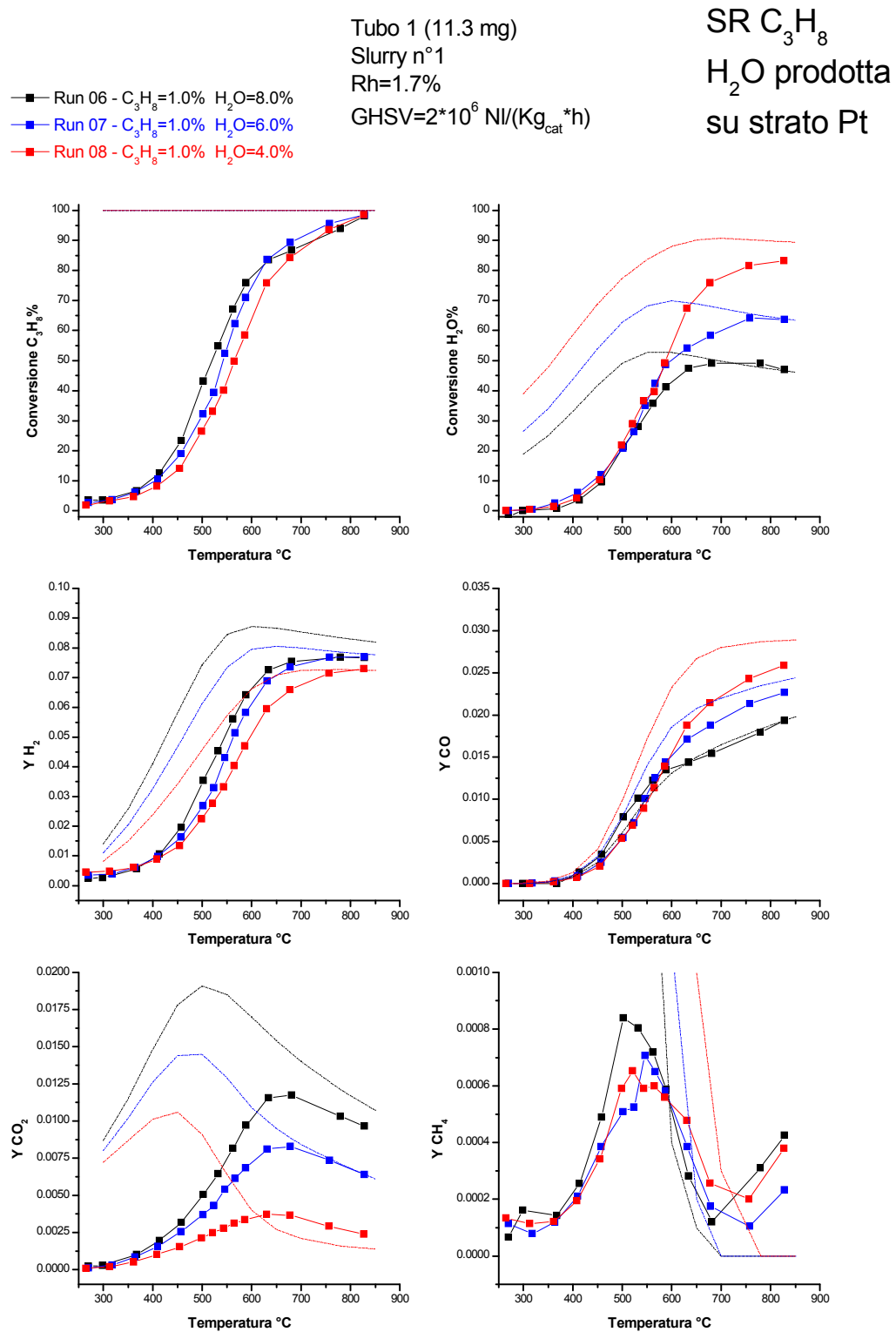


Figura 4.15 SR di C₃H₈: effetto della variazione di H₂O prodotta su strato di Pt

4.5.3.2 **Acqua prodotta in reattore indipendente**

Per avere un maggior controllo sulla quantità di acqua alimentata e impedire l'alimentazione di ossigeno al reattore principale si è pensato di introdurre un reattore adibito esclusivamente alla produzione di acqua. Il grafico 4.16 riporta il confronto tra la prove di SR con acqua prodotta sullo strato, Run 8, e quella con acqua prodotta nel reattore indipendente, Run 12. Le condizioni operative sono le stesse per entrambe le rampe e sono C₃H₈=1% e H₂O=4% alla velocità spaziale di $2 \cdot 10^6 \frac{Nl}{kg_{cat} \cdot h}$.

Come si può notare dai grafici i livelli di conversione del propano e le frazioni molari delle specie prodotte rimangono sostanzialmente invariate ad eccezione dell'ossigeno: infatti usare lo strato di platino, per produrre l'acqua necessaria alla reazione di SR, lascia una certa quantità residua di ossigeno che si consuma completamente solo a temperature intorno ai 500°C. A fronte di queste considerazioni per tutte le prove di SR successive alla run 8 l'acqua è stata prodotta esclusivamente sul reattore indipendente e non sullo strato di platino a monte del reattore principale.

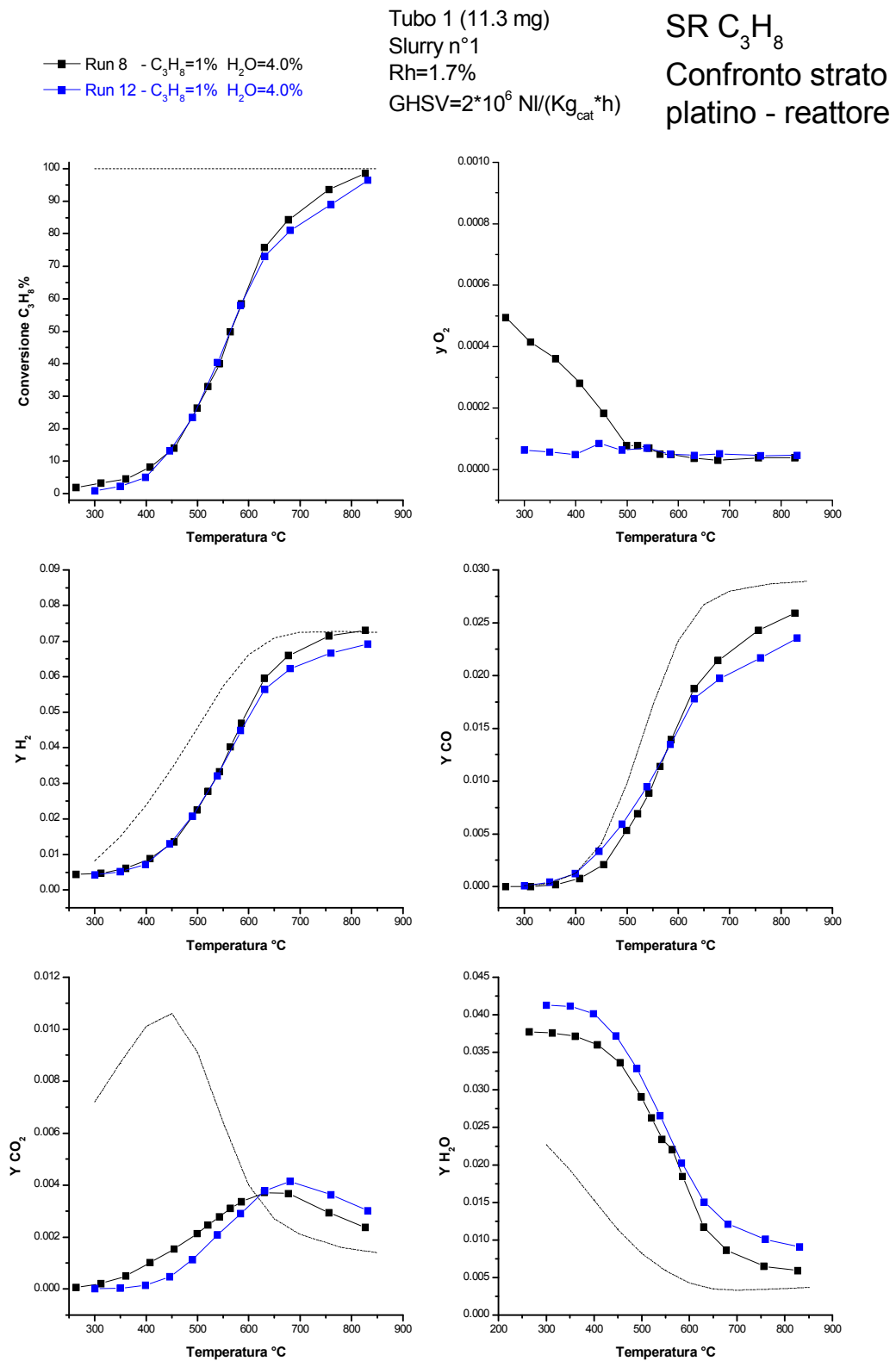


Figura 4.16 Prove di SR di propano: confronto tra acqua prodotta su strato e su reattore

4.5.4 Test di SR C₃H₈: Effetto della variazione di C₃H₈

Dopo aver studiato l'effetto dell'acqua nella reazione di steam reforming si è indagato quello del propano. Si è quindi mantenuto costante un valore di acqua in ingresso e si è variato il propano alimentato senza mai avvicinarci troppo al rapporto stechiometrico ovvero H₂O/C₃H₈=3. L'effetto è stato indagato sul tubo 5 e i valori testati si riferiscono alle prove 92, 93 e 94. Le composizioni delle alimentazioni sono: H₂O=3% costante e C₃H₈ al 0.50%, 0.65% e 0.80%.

Dalla figura 4.17 si osserva che le conversioni di H₂O aumentano leggermente al crescere della concentrazione di propano mentre quelle di propano risultano essere costanti fino a 450°C e decrescono lievemente ad alte temperature con l'aumentare della concentrazione del C₃H₈ in ingresso; per le basse temperature si potrebbe quindi ipotizzare un ordine di reazione unitario di propano nella reazione di SR che diventa minore di uno a temperature medio-alte dove la formazione di prodotti potrebbe avere un effetto inibitore. Le produzioni di H₂, CO e CH₄ aumentano con la quantità di propano alimentata, ciò è facilmente riconducibile alla maggior quantità di carbonio e idrogeno alimentato, mentre la quantità di CO₂ prodotta diminuisce. A fronte di conversioni di propano costanti (e quindi di un aumento delle moli di carbonio convertite proporzionali al propano entrante) è interessante notare come la concentrazione di CO₂ resta costante. Ciò sembrerebbe indicare che la reazione di WGS risulta essere poco dipendente dalla concentrazione di CO e più dipendente dalla concentrazione di H₂O (sempre costante in alimentazione).

Ipotizzando una legge cinetica power law per la reazione di WGS del tipo:

$$r_{WGS} = k_{WGS} \cdot P_{H_2O}^{\alpha} \cdot P_{CO}^{\beta}$$

Gli esperimenti sembrano suggerire che α sia prossimo ad 1 e β prossimo a 0.

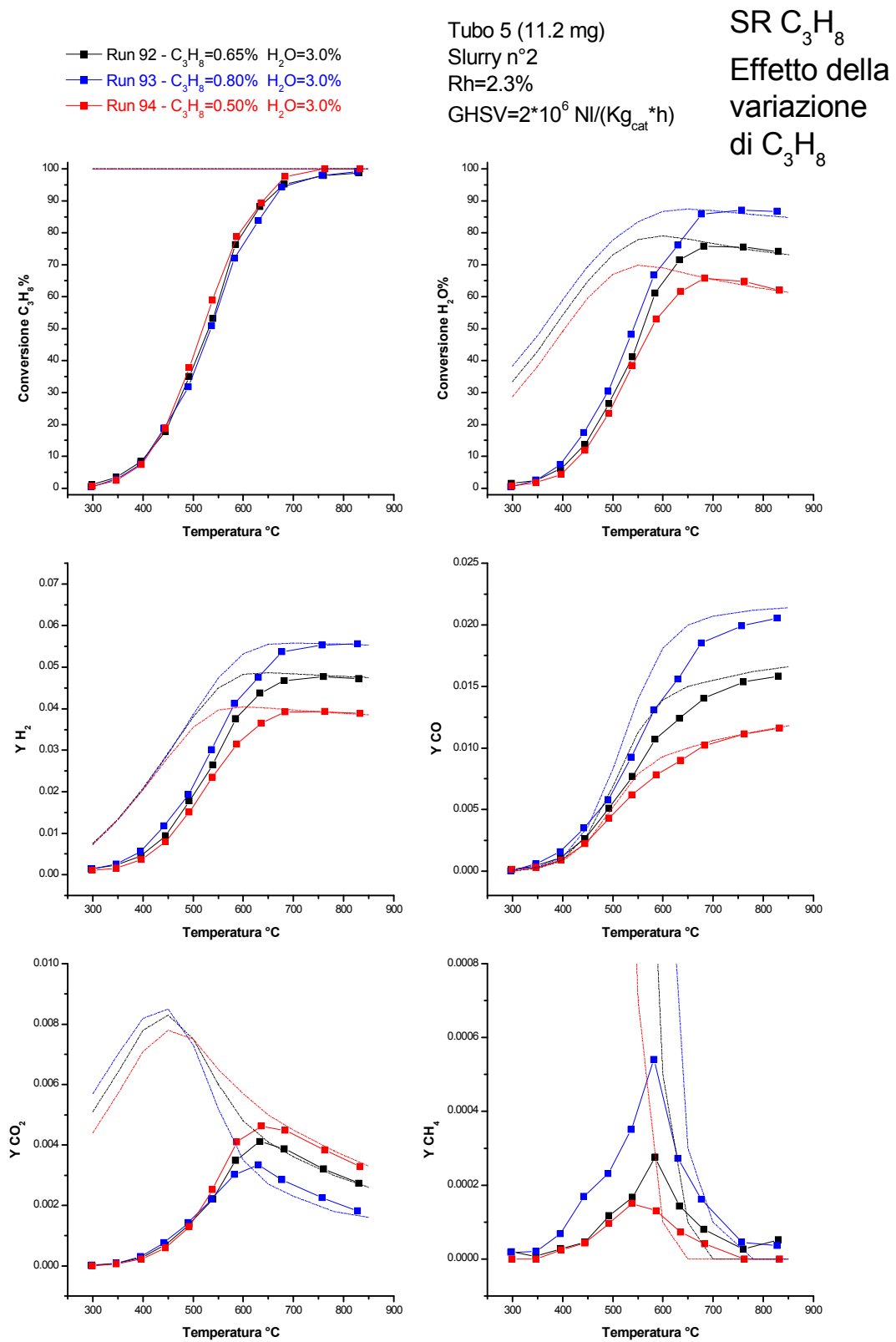


Figura 4.17 Prove di SR di propano: effetto C₃H₈

4.5.5 Test di SR C₃H₈: Effetto della diluizione

Mantenendo costante il rapporto tra propano e acqua, pari a 6, è stato studiato l'effetto della diluizione (concentrazione totale) sulle conversioni dei reagenti. Le prove per analizzare quest'effetto sono state eseguite sul tubo 5. I valori testati sul tubo 5, si riferiscono alle prove 94 e 98 le cui composizioni di propano e acqua sono: C₃H₈=0.25% 0.5% e H₂O= 1.5% 3%.

Nella figura 4.18 vengono riportati gli andamenti delle conversioni dei reagenti e le frazioni molari dei prodotti formati al variare della temperatura e delle concentrazioni di acqua e di propano mantenendo sempre un rapporto pari a 6. Si nota che le conversioni diminuiscono all'aumentare della concentrazione totale dei reagenti. Questo effetto sembra essere coerente con i risultati ottenuti relativamente al singolo effetto di concentrazione di propano. Le produzioni di H₂ e CO_x aumentano con l'aumentare della concentrazione in ingresso e ciò è dovuto alla maggiore quantità di propano e acqua in alimentati e complessivamente convertiti. Si osserva inoltre la presenza di un forte vincolo termodinamico sulla formazione di CO a basse temperature.

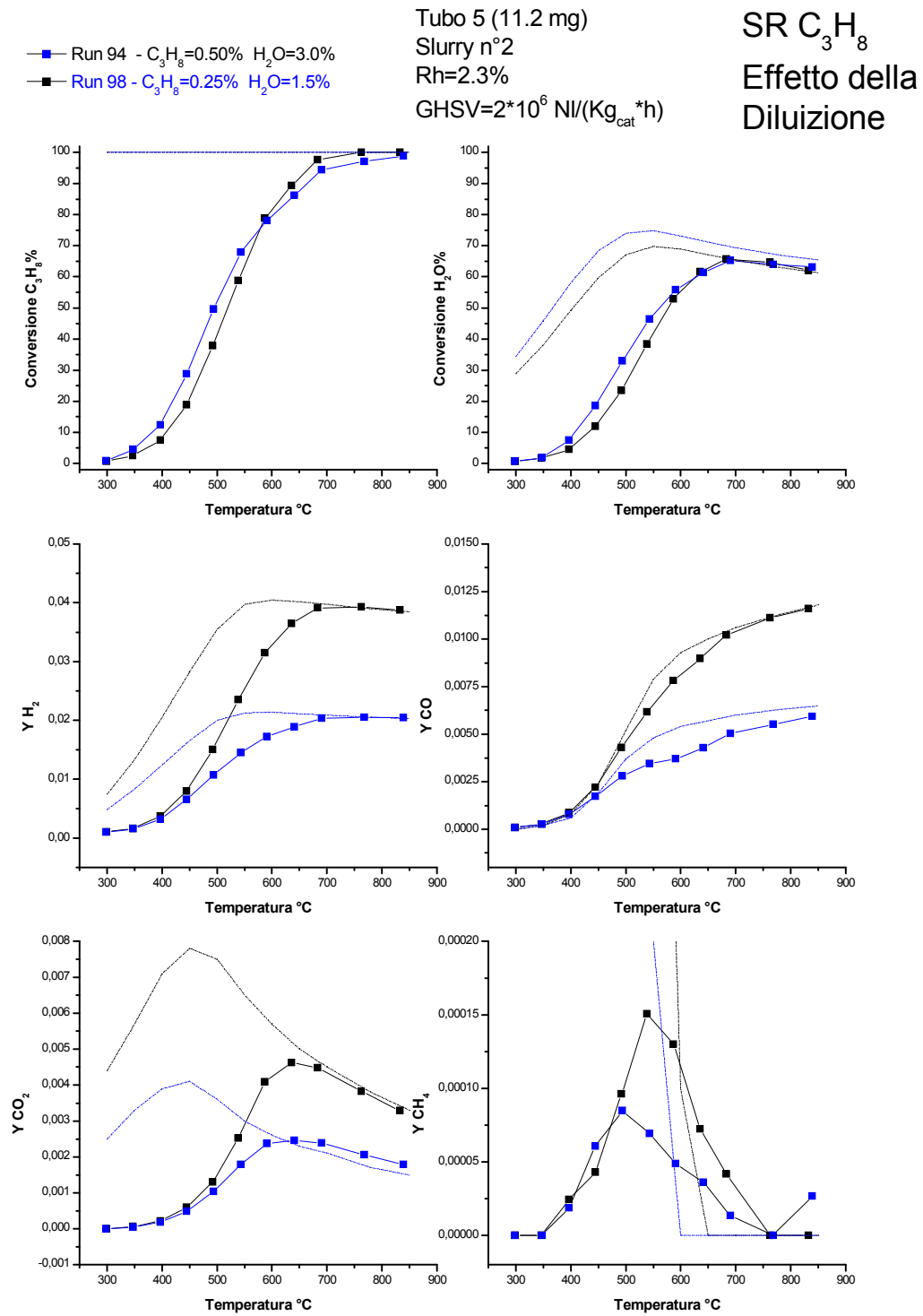


Figura 4.18 Prove di SR di propano: effetto della diluizione

4.6. FENOMENI DI DISATTIVAZIONE

Durante lo svolgimento degli esperimenti di SR ci si è imbattuti in problemi di progressiva perdita di attività del catalizzatore. Si pensa che le principali cause di tale disattivazione possano essere concentrazioni elevate di acqua alimentata ed il tempo di esposizione del catalizzatore a reazioni di steam reforming.

4.6.1 Influenza dell'esposizione a elevata concentrazione di H₂O

Nel corso della nostra attività sperimentale si è riscontrato che operare ad una elevata concentrazione di H₂O (H₂O \geq 4% in rapporto alle nostre concentrazioni di C₃H₈=0,5%) porta sistematicamente ad una evidente perdita di attività del catalizzatore.

A titolo di esempio sono state prese in considerazione le prove 97 e 100, effettuate sul 5, aventi stesse condizioni operative. Tra questi due esperimenti sono state svolte due prove di steam reforming, tra cui una con concentrazione in ingresso di H₂O pari a 4,5%.

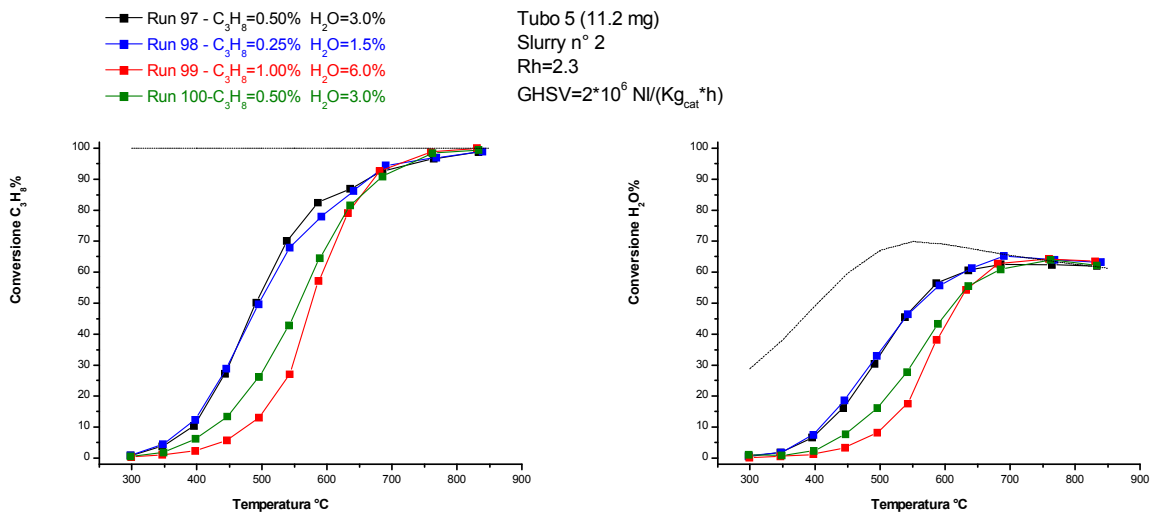


Figura 4.19 Prove di SR di propano: influenza dell'elevata concentrazione di H₂O

Come si può notare dalla figura 4.19, il catalizzatore depositato sul tubo 5 ha subito una marcata disattivazione in un tempo abbastanza breve, dato che le conversioni dei reagenti sono diminuite considerevolmente. In seguito a tale perdita di attività è possibile notare una traslazione dei punti sperimentali, a parità di conversioni, verso

temperature più elevate. Questa perdita di attività è imputabile solo all'esposizione del catalizzatore alle prove sperimentali con elevato rapporto H₂O/C₃H₈. Non è del tutto chiaro quale possa essere la natura di questa importante perdita di attività, ma poiché prove successive di CPO con miscele C₃H₈/O₂ hanno confermato una sostanziale perdita di attività è probabile che la conduzione di esperimenti di SR in eccesso di H₂O abbia provocato la sinterizzazione dei siti di Rodio.

4.6.2 Influenza del tempo di esposizione a steam reforming

Si è notato che anche la prolungata esposizione del catalizzatore a prove di SR può portare ad una progressiva perdita di attività. Come si può vedere nella figura 4.20 si nota una continua diminuzione delle conversioni di propano nel tempo, che risulta essere peraltro consistente nei minuti iniziali e meno pronunciata con il passare del tempo, senza però mai stabilizzarsi. È però da sottolineare che in entrambe le prove viene alimentata una concentrazione di H₂O=4%. Ciò comunque suggerisce che il fenomeno di disattivazione del catalizzatore potrebbe essere influenzato anche dal tempo di esposizione.

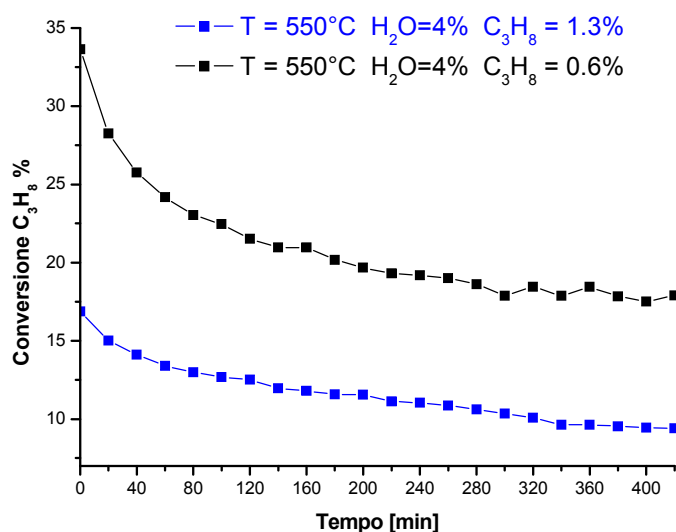


Figura 4.20 SR di propano: influenza del tempo di esposizione in prove isoterme

Per confermare tale considerazione sono state messe a confronto due prove di CPO di propano, eseguite nelle medesime condizioni operative, tenendo presente che tra una

e l'altra sono trascorsi alcuni giorni durante i quali stati svolti diversi esperimenti di steam reforming. Il confronto è osservabile nella figura 4.21 dove si può vedere chiaramente l'abbassamento della conversione di propano, tra la prima e la seconda curva, dovute ad una evidente perdita di attività. Tale disattivazione è da associare alla prolungata esposizione del catalizzatore nei vari esperimenti di steam reforming svolti tra le due prove confrontate.

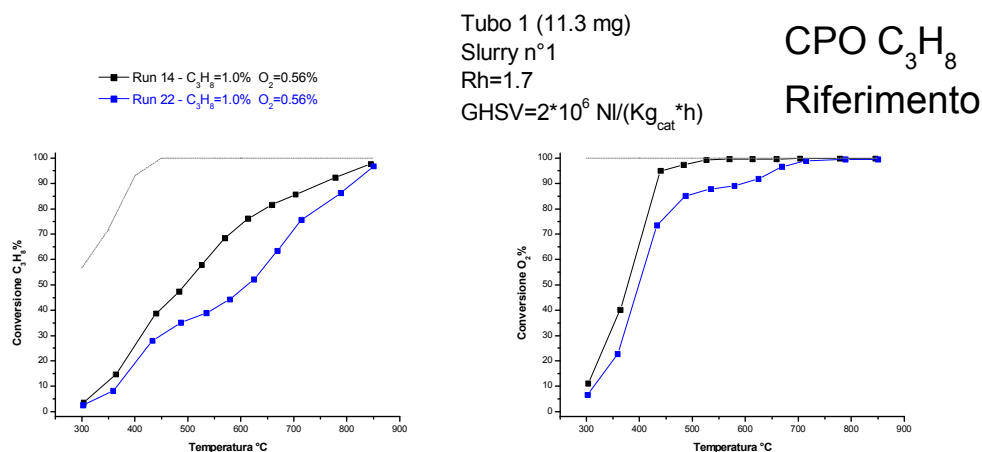


Figura 4.21 SR di propano: influenza del tempo di esposizione a steam reforming

Infine come esempio riassuntivo della fenomenologia di disattivazione in steam reforming, viene riportata la figura 4.22. Essa comprende quattro prove di riferimento, eseguite periodicamente durante gli esperimenti di steam reforming, per poter monitorare la progressiva perdita di attività del catalizzatore. In essa è osservabile un evidente abbassamento delle conversioni tra la prima e la seconda rampa di riferimento, causato dall'aver alimentato in una prova intermedia un'elevata concentrazione di acqua (H₂O=6% in rapporto a C₃H₈=0.5%) e si nota poi un progressivo calo tra le altre causato dall'esposizione, prolungata nel tempo, del catalizzatore a prove di steam reforming.

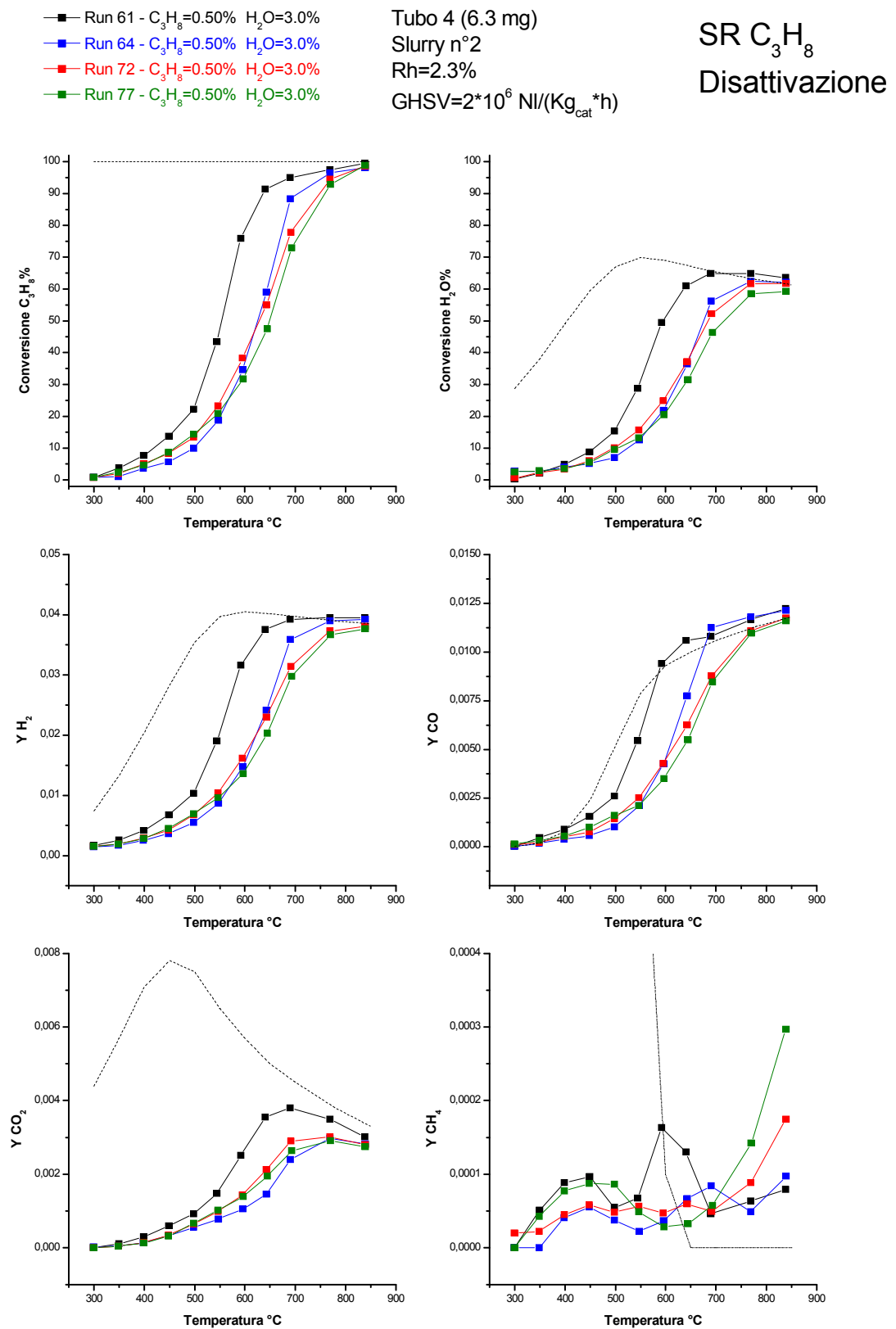


Figura 4.22 Prove di SR di propano: progressiva disattivazione del tubo 4

In conclusione, dai risultati ottenuti dall'intera sperimentazione, si osserva che è presente un fenomeno di disattivazione su tutti i catalizzatori che hanno operato con elevato rapporto H₂O/C₃H₈. Una buona soluzione per evitare o limitare tale perdita di attività, è operare con un'alimentazione H₂O/C₃H₈ non molto superiore a 3 e nel caso lo si faccia operare per un tempo limitato.

4.7. STUDIO QUALITATIVO DI ALTRI EFFETTI

Come già accennato, gli esperimenti di steam reforming sul catalizzatore al 2% di Rh hanno provocato la disattivazione, a volte repentina a volte meno marcata ma comunque presente, di tutti i tubi. In questo paragrafo vengono riportati gli altri effetti studiati, oltre quelli visti in precedenza, che forniscono un'indicazione solo qualitativa, in quanto eseguiti su catalizzatori ormai disattivati.

4.7.1 Test di SR C₃H₈: Effetto della variazione della GHSV

Si è voluto verificare l'effetto della variazione del tempo di contatto sulle conversioni di propano e dell'acqua; Sono state svolte tre prove con la medesima alimentazione ma con velocità spaziale diversa. Nella figura 4.23 vengono riportati gli andamenti delle conversioni dei reagenti e le frazioni molari dei prodotti formati al variare della temperatura, tenendo costante le concentrazioni di C₃H₈ a 0.5% e di H₂O a 3%. I valori testati, si riferiscono alle prove 71, 72, 73 ed i corrispondenti valori delle velocità spaziali a cui sono state effettuate le prove sono $1 \cdot 10^6$, $2 \cdot 10^6$ e $5 \cdot 10^5 \frac{NI}{kg_{cat} \cdot h}$.

Si osserva che un incremento della GHSV, causa fin da basse temperature una diminuzione delle conversioni dei reagenti e una concentrazione di prodotti. Da notare l'inversione di tendenza della quantità di metano prodotta dopo i 700°C; ciò è dovuto alla presenza di reazioni in fase omogenea che avvengono in quantità maggiore aumentando la velocità spaziale.

Sono state inoltre calcolate le selettività relative a CO, CO₂ e CH₄ e diagrammate nella figura 4.24.

Run 71 - C₃H₈=0.50% H₂O=3.0% GHSV=1*10⁶ NI/(Kg_{cat}*h) Tubo 4 (6.3 mg) SR C₃H₈
 Run 72 - C₃H₈=0.50% H₂O=3.0% GHSV=2*10⁶ NI/(Kg_{cat}*h) Slurry n°2
 Run 73 - C₃H₈=0.50% H₂O=3.0% GHSV=5*10⁵ NI/(Kg_{cat}*h) Rh=2.3% Effetto GHSV

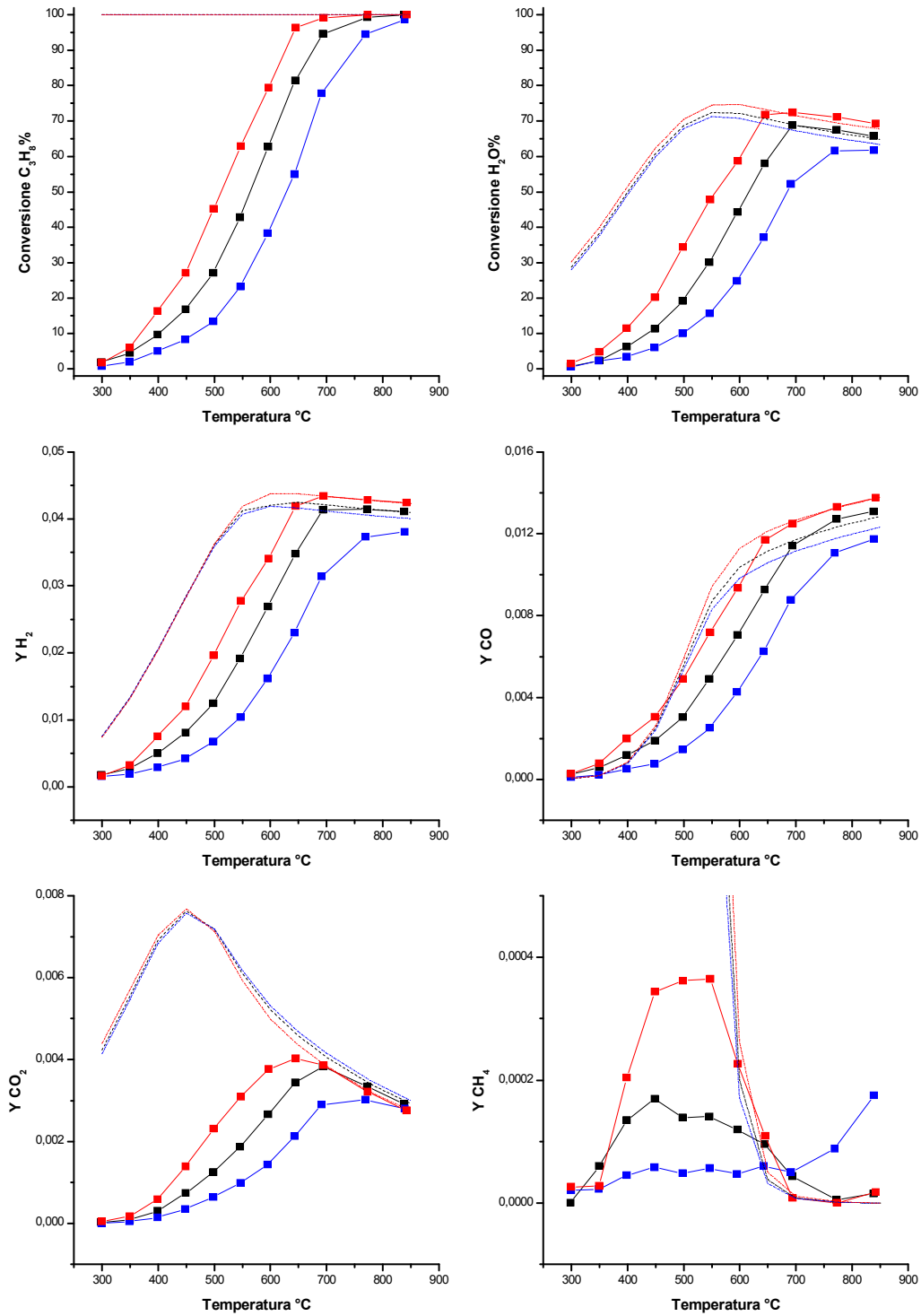


Figura 4.23 SR propano: effetto della GHSV (1/2)

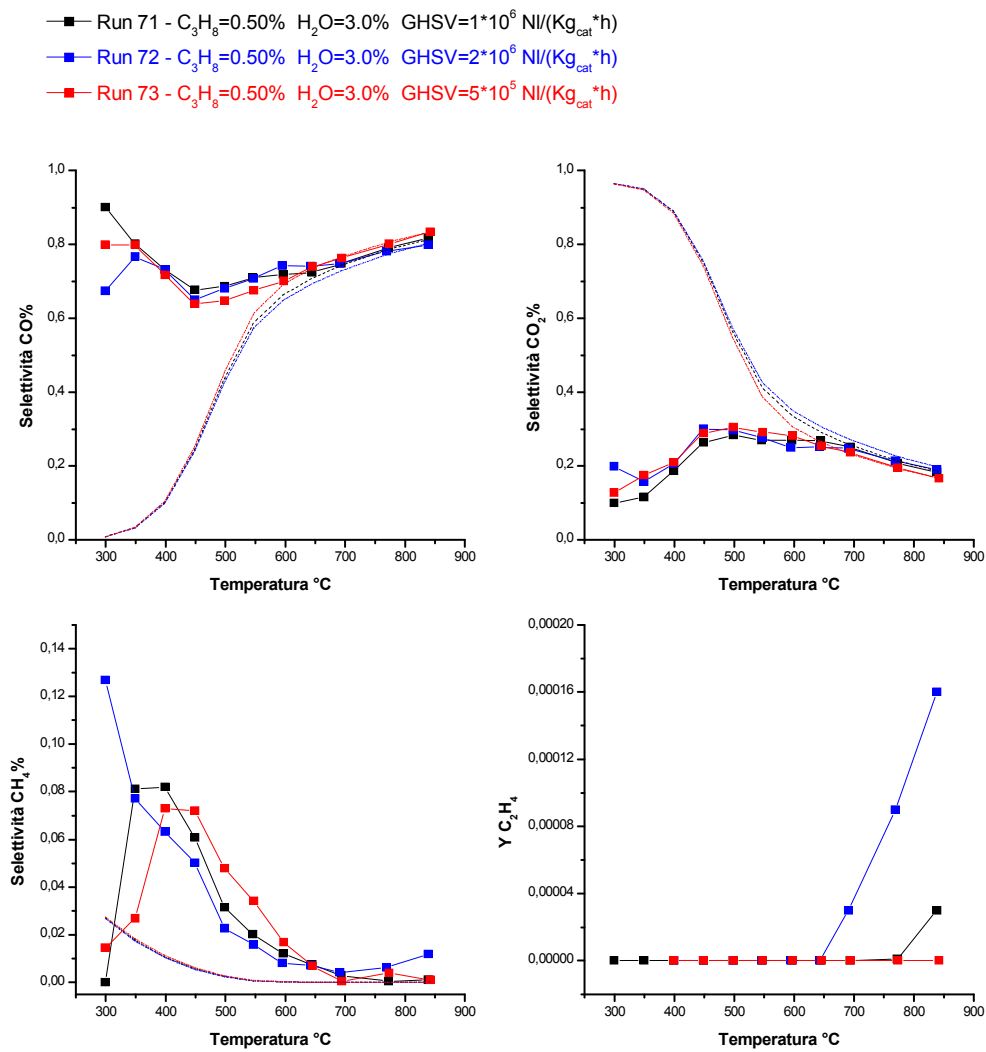


Figura 4.24 SR propano: effetto della GHSV (2/2)

Non emergono andamenti significativi delle selettività a carbonio di CO_x. La selettività a CH₄ sembra confermare la natura di produzione secondaria. Infine si osserva la maggiore produzione di C₂H₄, all'aumentare della velocità spaziale, dovuta a reazioni in fase omogenea.

4.7.2 Test di SR C₃H₈: effetto della coalimentazione di CO

Studi precedenti condotti sul catalizzatore Rh/ α – Al₂O₃ a basso carico di metallo nobile hanno permesso di mettere a punto un meccanismo cinetico per la reazione di ossidazione parziale di metano [1]. In base a questo modello cinetico, le velocità di reazione dello steam reforming e del dry reforming includono un importante effetto di inibizione legato all'adsorbimento competitivo di CO sui siti catalitici.

Si è voluto verificare, mantenendo costante le concentrazioni di propano e acqua, l'effetto della coalimentazione di CO sulla reazione di Steam reforming. Le prove per analizzare quest'effetto sono state eseguite sul tubo 5. I valori testati, si riferiscono alle prove 92, 93 e 94 le cui composizioni sono: C₃H₈=0.5% H₂O=3.0% e CO=0.0%, 0,5% e 1.0%.

I risultati ottenuti sono stati riportati nella figura 4.25, dove si nota che le conversioni di propano e acqua variano poco all'aumentare della concentrazione di monossido di carbonio coalimentato; in particolare si nota un parziale effetto inibitore a temperature inferiori a 450°C e temperature superiori a 600 °C mentre sembrerebbe presente un leggero effetto promotore a temperature intermedie. L'effetto della coalimentazione di CO è pertanto complesso ma di modesta entità.

Si osserva un lieve aumento della produzione di idrogeno che può essere imputato alla reazione di WGS, ciò viene confermato dall'aumento della produzione di CO₂.

Un altro aspetto evidenziato dai grafici è l'aumento della produzione di metano con la quantità di CO alimentato. Questo sembrerebbe confermare che la formazione del metano avviene per meta nazione da CO ($\text{CO} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$).

■ Run 94 - C₃H₈=0.50% H₂O=3.0% CO=0.0%
 ■ Run 95 - C₃H₈=0.50% H₂O=3.0% CO=0.5%
 ■ Run 96 - C₃H₈=0.50% H₂O=3.0% CO=1.0%

Tubo 5 (11.2 mg)
 Slurry n°2
 Rh=2.3%
 GHSV=2*10⁶ NI/(Kg_{cat}*h)

SR C₃H₈
 Effetto della
 coalimentazione
 di CO

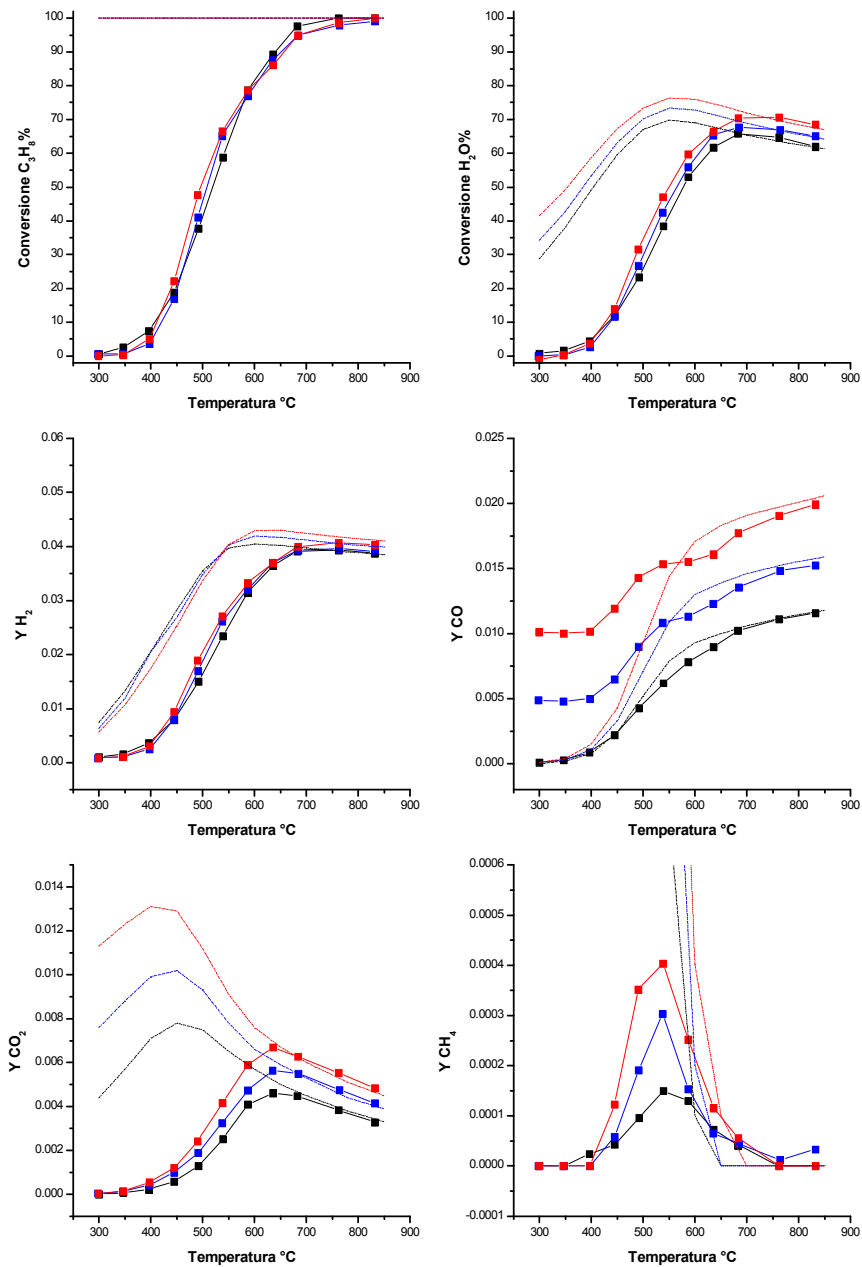


Figura 4.25 Prove di SR di propano: effetto della coalimentazione di CO

Per meglio evidenziare la “complessità” di questi esperimenti è stata diagrammata in figura 4.26 la produzione netta di CO al variare della concentrazione in ingresso di monossido di carbonio e della temperatura.

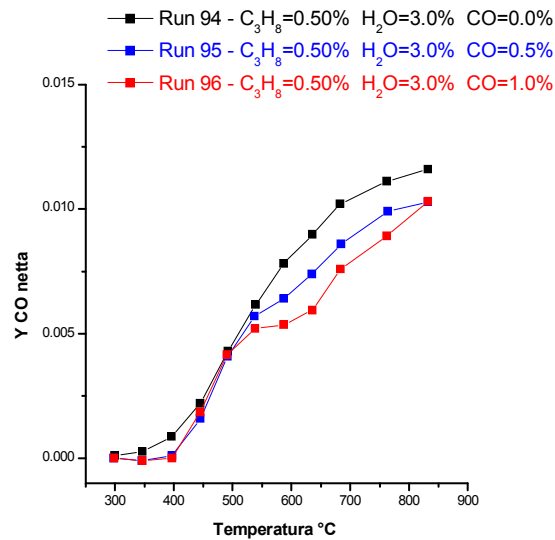
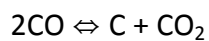


Figura 4.26 Prove di SR di propano: produzione netta di CO

Si nota che la produzione netta di CO diminuisce con la concentrazione alimentata. È però visibile un appiattimento, intorno ai 550°C, delle frazioni molari di CO nelle due prove in cui si coalimenta il monossido di carbonio. Ciò fa pensare che possa essere avvenuta la reazione di Boudouard, con conseguente deposizione di nerofumo sul catalizzatore.



Reazione di Boudouard

Per avere conferma di ciò sono stati ripresi, sui fogli di calcolo, i bilanci al carbonio e questi sono stati diagrammati in figura 4.27

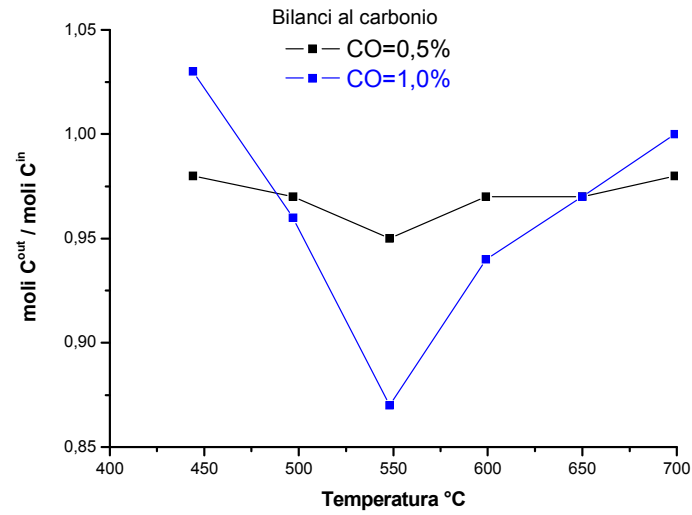


Figura 4.27 Bilanci al carbonio per le prove con coalimentazione di CO

I valori ottenuti mostrano che a temperature comprese tra i 500 e i 650°C, in cui è favorita la deposizione di nerofumo, i bilanci al carbonio sono molto inferiori all'unità. Ciò conferma che il sospetto di deposizione di nerofumo a temperature intermedie sia fondato. Non possiamo quindi escludere che l'effetto di modesta promozione osservata della conversione di propano sia apparente perché non stazionaria

4.7.3 Test di SR C₃H₈: Effetto della coalimentazione di H₂

Mantenendo costante le concentrazioni di propano e acqua, è stato infine studiato l'effetto della coalimentazione dell'H₂ nella reazione di Steam reforming. I valori testati, si riferiscono alle prove 78, 79 e 80 le cui composizioni sono: C₃H₈=0.5% H₂O=3% e H₂=0%, 0.5% e 1%.

Dalla figura 4.29 si osserva che la conversione del propano cala di circa 5 punti percentuali per temperature inferiori a 600°C e questo abbassamento si conserva per un ulteriore incremento della pressione parziale di H₂ in ingresso. Le conversioni di H₂O calano in modo più significativo, sembra quindi esserci un piccolo effetto di inibizione dovuto all'idrogeno coalimentato.

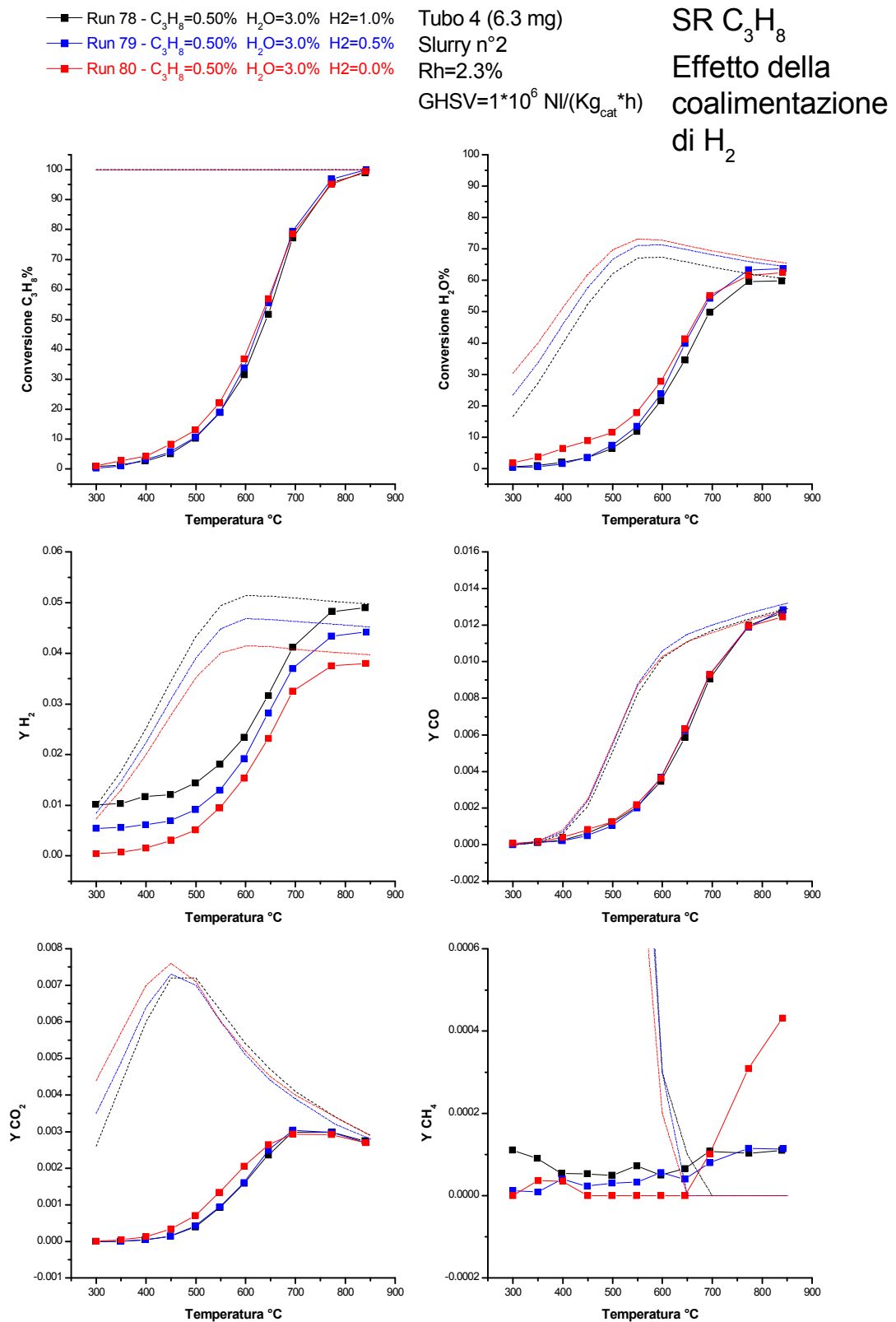


Figura 4.28 SR C₃H₈: effetto della coalimentazione di H₂

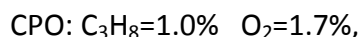
4.8. CARATTERIZZAZIONE DELLE POLVERI

Per un ausilio alla comprensione dei transitori di condizionamento e degli effetti di perdita di attività osservati, sono state effettuate misure di dispersione su campioni del catalizzatore 2.3% Rh/ α -Al₂O₃ tal quale e campioni opportunamente pretrattati. La dispersione del rodio sul supporto, definita come moli di Rodio titolate su moli di Rodio totali, è stata valutata mediante tecniche di chemisorbimento a pulsi di H₂ e CO.

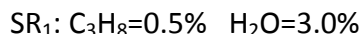
Le polveri, che sono state invecchiate, sono state sottoposte alle condizioni operative più rappresentative della nostra campagna di prove sperimentali in CPO e SR. L'invecchiamento è stato effettuato, in un reattore a letto impaccato, impiegando su 0.25 g di polveri a 800°C, per 6 ore, ad una velocità spaziale di $50000 \frac{Nl}{kg_{cat} \cdot h}$.

Le composizione dell'alimentazione sono state:

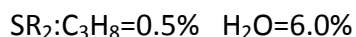
1. Pretrattamento in ossidazione parziale:



2. Pretrattamento in condizioni di steam reforming:



3. Pretrattamento in condizioni di steam reforming con largo eccesso di H₂O:



Inoltre è stata effettuato un invecchiamento combinato CPO - SR₁ eseguendo prima un pretrattamento in CPO e poi un pretrattamento in SR₁.

I risultati delle misure sono riportati in tabella 4.2. Nella colonna denominata "fresco" sono riportati i risultati ottenuti dallo slurry residuo dalla preparazione delle polveri catalitiche, rappresentativo del catalizzatore non esposto alla miscela di reazione; nella colonna denominata "aged" sono riportati i risultati delle polveri catalitiche invecchiate.

Misure di dispersione (%)									
Chemisorbimento di H ₂					Chemisorbimento di CO				
Fresco	Aged				Fresco	Aged			
	CPO	SR ₁	SR ₂	CPO+SR ₁		CPO	SR ₁	SR ₂	CPO+SR ₁
26.6%	19.7%	18.7%	12.4%	11.9%	22.1%	20.9%	20.4%	14.8%	18.7%

Tabella 4.2 Confronto dei dati di dispersione ottenuti per chemisorbimento di H₂ e CO

I risultati mostrano che la dispersione del metallo dalle polveri fresche a quelle invecchiate subisce una diminuzione. In particolare si osserva che un invecchiamento in CPO o SR₁ (bassa concentrazione di acqua) porta ad un valore di dispersione simile. Operando in condizioni più severe (con maggiore concentrazione di H₂O), l'abbassamento di dispersione% rispetto al fresco è più marcato.

Infine si nota che un invecchiamento più prolungato e combinato (CPO+SR₁) comporta una maggiore diminuzione della dispersione, confermando l'influenza del tempo nel fenomeno di disattivazione. Il dato di dispersione dopo trattamento combinato ben si confronta con quanto osservato nel paragrafo 4.5.2.1, dove si è osservato che il passaggio da CPO a SR ha comportato un dimezzamento dell'attività del catalizzatore.

I dati ottenuti dalle prove di caratterizzazione delle prove delle polveri invecchiate hanno confermato che le principali cause di disattivazione sono l'esposizione all'acqua e l'invecchiamento nel tempo. L'influenza negativa dell'acqua sull'attività dei catalizzatori Rh/ α -Al₂O₃ è stata confermata anche nel lavoro di letteratura di Holmen [12]. In questo articolo vengono mostrati i risultati (figura 4.30) relativi a prove isoterme a 700°C di CPO di propano e CPO di propano con coalimentazione di acqua. Per la prove di CPO sono state alimentate concentrazioni di C₃H₈=10%, O₂=19% in complemento ad N₂; per quelle di CPO con H₂O invece sono state alimentate concentrazioni di C₃H₈=10%, O₂=15%, H₂O=30% in complemento ad N₂.

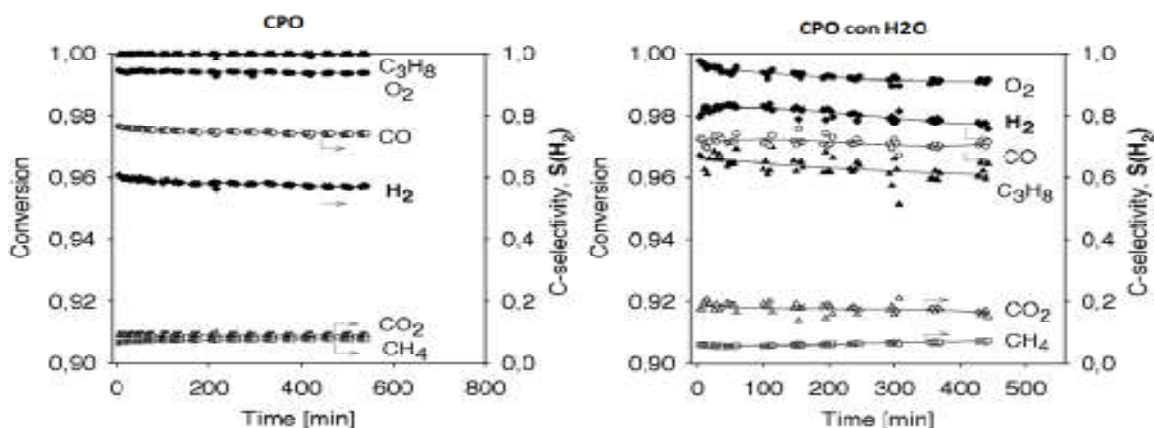
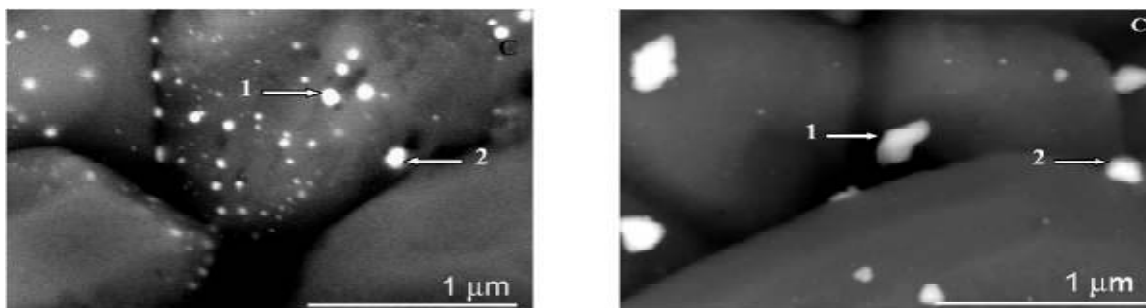


Figura 4.29 Risultati delle prove isoterme [12]

La figura mostra che le conversioni di C₃H₈ e O₂ in CPO rimangono stabili per 7 ore, mentre le selettività ad H₂ e CO decrescono leggermente. L'aggiunta di acqua al processo provoca maggiori perdite di attività catalitica: le conversioni di C₃H₈ e O₂ così come le selettività ad H₂ e CO decrescono gradualmente. Per comprendere meglio il ruolo dell'acqua sull'attività catalitica sono state eseguite delle analisi di FE-SEM (Field Emission – Scanning Electron Microscope) su catalizzatori allo 0.01% di Rh/ α -Al₂O₃ trattati in CPO ed in CPO con acqua. I risultati ottenuti sono mostrati in figura 4.31.


 Figura 4.30 Confronto FE-SEM tra CPO e CPO con H₂O [12]

Si osserva che l'esposizione del catalizzatore a elevate concentrazioni di acqua porta ad una diminuzione della dispersione del rodio sul supporto catalitico e ad un aumento delle dimensioni delle particelle di rodio.

Quindi secondo gli autori la presenza di vapore, nella miscela di reazione, è la principale causa di disattivazione, in quanto l'acqua modifica la distribuzione superficiale delle particelle di rodio sull' α -Al₂O₃.

4.9. INDAGINE CINETICA SU CATALIZZATORE 4% Rh/ α -Al₂O₃

Dopo aver verificato, con le prove di caratterizzazione, che l'esposizione del catalizzatore all'acqua porta ad una progressiva perdita di attività, si è pensato di studiare tale effetto anche su catalizzatori a più alto carico: 4% Rh/ α -Al₂O₃.

In tutti gli esperimenti si è lavorato a pressione atmosferica, in un intervallo di temperatura tra 300°C e 850°C, e con miscele diluite in azoto. Il riassunto delle prove svolte (in ordine cronologico), è riportato nella tabella sottostante che comprende il numero della prova e del tubo, il peso di catalizzatore depositato, il tipo di esperimento effettuato (attivazione, riferimento, CPO, SR) e le condizioni operative.

Run	Tubo	mg	Tipo	NI/(Kg _{cat} *h)	%	%	%	%	%	%
		CaricoCat		GHSV	CH ₄	C ₃ H ₈	O ₂	H ₂ O	H ₂	CO
103	6	6,3	ATT	8,00e5	4,00	0,00	2,20	0,00	0,00	0,00
104	6	6,3	ATT	8,00e5	4,00	0,00	2,20	0,00	0,00	0,00
105	6	6,3	ATT	8,00e5	4,00	0,00	2,20	0,00	0,00	0,00
106	6	6,3	ATT	8,00e5	4,00	0,00	2,20	0,00	0,00	0,00
107	6	6,3	RIF	2,00e6	3,00	0,00	1,70	0,00	0,00	0,00
108	6	6,3	RIF	2,00e6	0,00	1,00	1,70	0,00	0,00	0,00
109	6	6,3	SR	2,00e6	0,00	0,50	0,00	3,00	0,00	0,00
110	6	6,3	SR	2,00e6	0,00	0,50	0,00	3,00	0,00	0,00
111	6	6,3	SR	2,00e6	0,00	0,50	0,00	3,00	0,00	0,00
112	6	6,3	SR	2,00e6	0,00	0,50	0,00	3,00	0,00	0,00
113	6	6,3	SR	2,00e6	0,00	0,50	0,00	4,50	0,00	0,00
114	6	6,3	SR	2,00e6	0,00	0,50	0,00	3,00	0,00	0,00
115	6	6,3	SR	2,00e6	0,00	0,50	0,00	3,00	0,00	0,00
116	6	6,3	SR	2,00e6	0,00	0,50	0,00	4,50	0,00	0,00
117	6	6,3	SR	2,00e6	0,00	0,50	0,00	4,50	0,00	0,00
118	6	6,3	SR	2,00e6	0,00	0,50	0,00	6,00	0,00	0,00
119	6	6,3	SR	2,00e6	0,00	0,50	0,00	6,00	0,00	0,00

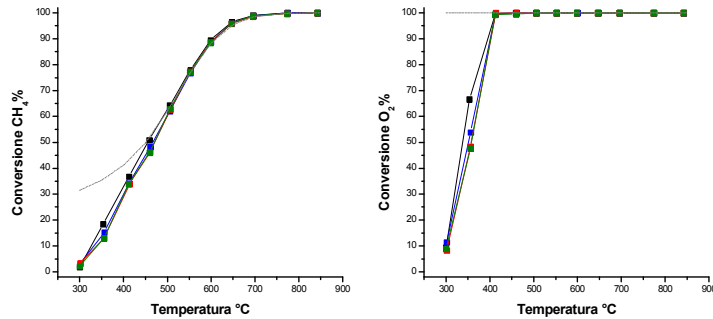
Tabella 4.3 Elenco delle prove svolte sul tubo 6

Come per i precedenti catalizzatori, con carico di Rodio pari al 2% w/w, sono state eseguite prove di attivazione in metano e prove di riferimento in metano e propano. Nella figura 4.30 sono stati graficati i risultati di tali prove e confrontati con le corrispettive del tubo 4. In essa si nota un aumento delle conversioni dei reagenti con il carico di rodio; ciò può essere spiegato dal fatto che un aumento della quantità di Rodio depositata sul supporto comporta un aumento di siti attivi e di area attiva.

■ Run 103 - CH₄=4.0% O₂=2.2%
■ Run 104 - CH₄=4.0% O₂=2.2%
■ Run 105 - CH₄=4.0% O₂=2.2%
■ Run 106 - CH₄=4.0% O₂=2.2%
 Equilibrio

Tubo 6 (6.3 mg)
 Slurry n°3
 Rh=4%
 GHSV=8*10⁵ NI/(Kg_{cat}*h)

CPO
Attivazione

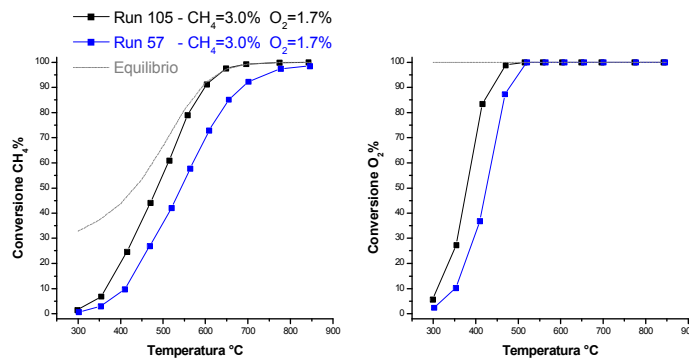


■ Run 105 - CH₄=3.0% O₂=1.7%
■ Run 57 - CH₄=3.0% O₂=1.7%
 Equilibrio

Tubo 4 (6.3 mg)
 Slurry n°2
 Rh=2.3%
 GHSV=2*10⁶ NI/(Kg_{cat}*h)

Tubo 6 (6.3 mg)
 Slurry n°3
 Rh=4%
 GHSV=2*10⁶ NI/(Kg_{cat}*h)

CPO
Riferimento CH₄



■ Run 106 - C₃H₈=1.0% O₂=1.7%
■ Run 58 - C₃H₈=1.0% O₂=1.7%
 Equilibrio

Tubo 4 (6.3 mg)
 Slurry n°2
 Rh=2.3%
 GHSV=2*10⁶ NI/(Kg_{cat}*h)

Tubo 6 (6.3 mg)
 Slurry n°3
 Rh=4%
 GHSV=2*10⁶ NI/(Kg_{cat}*h)

CPO
Riferimento C₃H₈

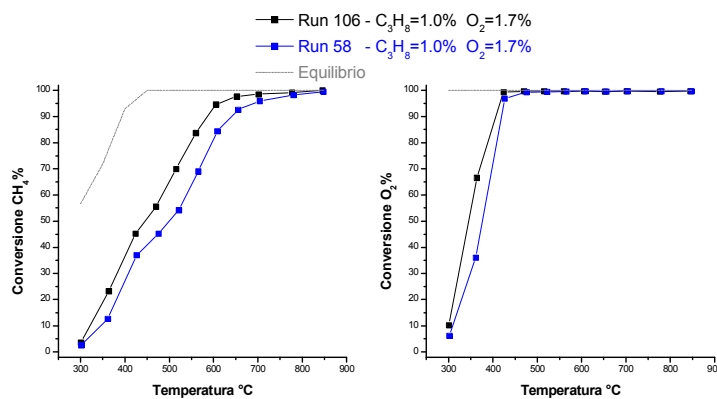


Figura 4.31 Attivazione e riferimenti del tubo 6

Si è quindi eseguito un condizionamento anche in Steam Reforming, eseguendo prove a C₃H₈=0.5%, H₂O=3.0% e $GHSV=2 \cdot 10^6 \frac{NL}{Kg_{cat} \cdot h}$, fino al raggiungimento della stabilità.

Nella figura 4.31 si osserva nuovamente un transitorio dovuto al passaggio da CPO a SR in linea con quanto già visto con i catalizzatori al 2% di Rh/ α -Al₂O₃. È sempre presente un calo dell'attività catalitica, peraltro molto vistoso, della prima rampa eseguita, mentre le successive prove mostrano livelli di conversione e produttività sostanzialmente equivalenti.

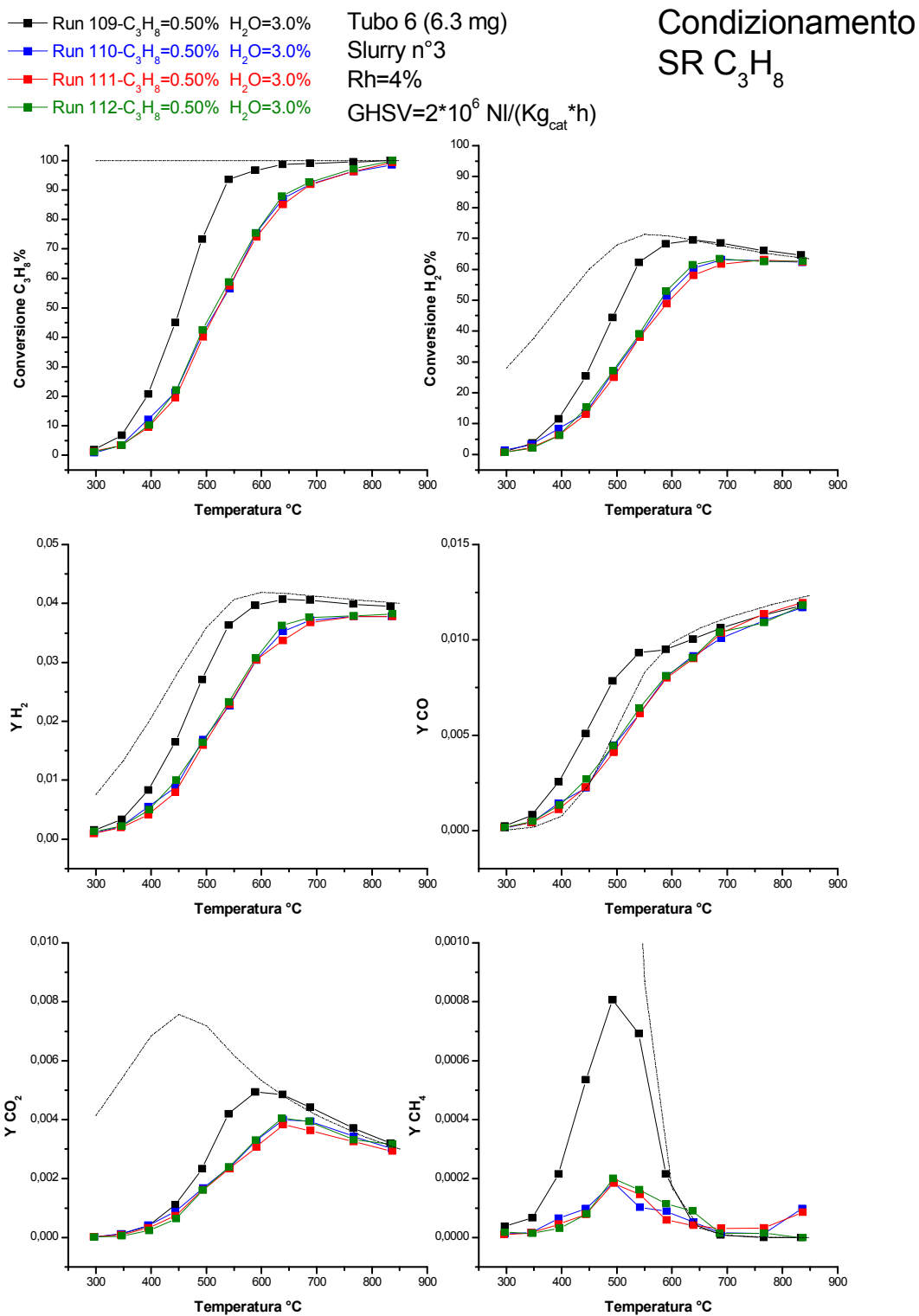


Figura 4.32 Condizionamento del tubo 6 in Steam Reforming

Si è poi voluto studiare l'effetto dell'esposizione del catalizzatore ad elevate concentrazioni di acqua; sono state effettuate una serie di esperimenti alimentando prima H₂O al 4.5% e poi al 6.0% fino al raggiungimento di una condizione di stabilità nelle conversioni di propano. Nella figura 4.32 sono riportate le relative prove in condizioni stabili fatte a diversi rapporti H₂O/C₃H₈. Si nota che passando da una concentrazione di acqua al 3% ad una al 4.5% le conversioni di propano aumentano leggermente; dopo la prova al 6% si osserva un piccolo calo di attività ma i dati non evidenziano particolari effetti di disattivazione causata dall'elevato rapporto H₂O/C₃H₈ alimentato. Tutto ciò conferma quanto visto in precedenza su catalizzatori con carico di Rh al 2%; infatti l'esposizione del catalizzatore ad elevate concentrazioni di acqua porta ad un riassetamento della superficie catalitica che risulta essere meno marcata per catalizzatori a più alto carico. In conclusione la stabilità del catalizzatore sembra migliorata.

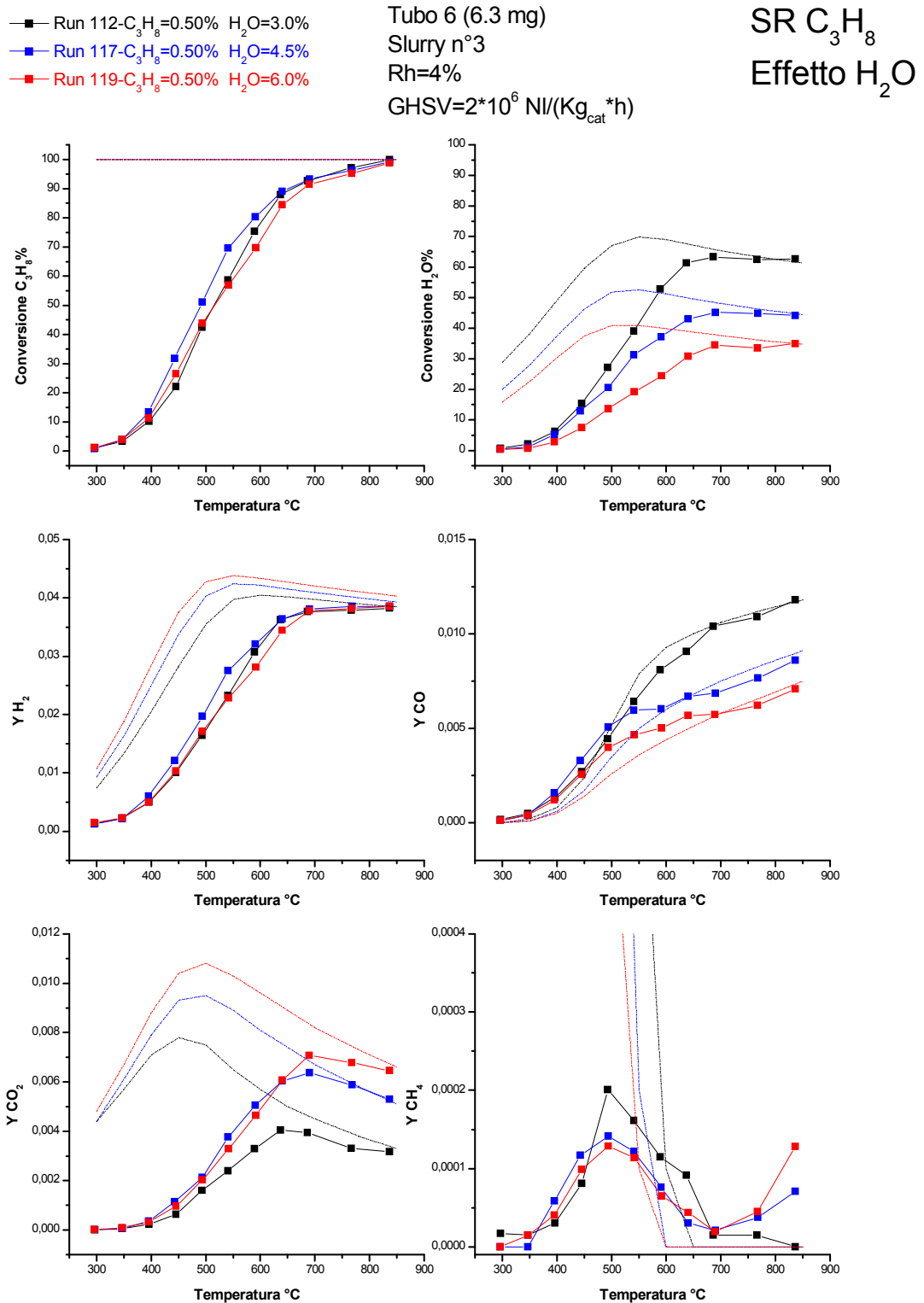


Figura 4.33 Effetto dell'acqua sul tubo 6

4.10. CONCLUSIONI

In questo capitolo è stato studiato il comportamento cinetico del processo di ossidazione parziale catalitica e di steam reforming di propano. Nel primo caso è stato studiato l'effetto della variazione della concentrazione di acqua coalimentata, nel secondo è stato analizzato l'effetto della variazione di alcuni importanti parametri operativi quali la concentrazione di propano, di acqua, della diluizione, della velocità spaziale, della coalimentazione di idrogeno e monossido di carbonio.

Le evidenze sperimentali incontrate in questo capitolo vengono riassunte di seguito:

- La coalimentazione di acqua nel processo di CPO comporta un rallentamento delle reazioni; in particolare la conversione del reagente limitante (l'ossigeno) è diminuita fino a dieci punti percentuali.
- Il passaggio da un ambiente di CPO ad uno di reforming porta alla formazione di transitori con relativa perdita di attività che può essere quantificata con fattore circa pari a 0.5. Questo è stato riscontrato sia per i catalizzatori con carico di Rh al 2% sia per quelli al 4%.
- Per quanto riguarda la cinetica del processo di SR, gli esperimenti al variare della concentrazione di propano evidenziano che la velocità di reazione ha, alle basse temperature, un ordine di reazione unitario sul propano che diventa minore di uno a temperature medio-alte dove la formazione di prodotti potrebbe avere un effetto inibitore. Gli esperimenti di coalimentazione di CO non ci consentono di fare considerazioni conclusive per temperature intermedie (dove sono stati incontrati problemi di bilancio al carbonio) ma hanno evidenziato un effetto inibitore alle alte temperature. Gli esperimenti di coalimentazione di idrogeno, anche se effettuati su un catalizzatore con attività compromessa, hanno analogamente evidenziato un effetto di inibizione.
- Per quanto riguarda la cinetica della reazione di WGS riteniamo si possa ipotizzare una legge cinetica power law del tipo:

$$r_{WGS} = k_{WGS} \cdot P_{H_2O}$$

Gli esperimenti sembrano infatti suggerire che la dipendenza cinetica dalla concentrazione di acqua sia di ordine unitario mentre quella dalla concentrazione del monossido di carbonio di ordine circa zero.

- Si è riscontrato che operare ad una elevata concentrazione di H₂O (H₂O \geq 4% in rapporto alle nostre concentrazioni di C₃H₈=0.5%) prolungata nel tempo, porta sistematicamente ad un'evidente perdita di attività dei catalizzatori con carico di Rodio al 2%. Ciò è stato confermato anche da prove di caratterizzazione eseguite su polveri invecchiate.
- Un catalizzatori a più alto carico di Rh ha evidenziato un notevole guadagno nella reattività e stabilità

4.11. BIBLIOGRAFIA

- [1] I. Tavazzi, A. Beretta, G. Groppi, A. Donazzi, M. Maestri, E. Tronconi, P. Forzatti, *Catalytic Partial Oxidation of CH₄ and C₃H₈: experimental and modeling study of the dynamic and steady-state behavior of a pilot-scale reformer, studies in Surface Science and catalysis*, 167, (2007).
- [2] M. Mascellaro, D. Cataldo, *Studio cinetico del processo di ossidazione parziale catalitica di idrocarburi leggeri su catalizzatori Rh/Al₂O₃ e Rh/Zr₂O₃*, Tesi di Laurea specialistica presso il Politecnico di Milano, Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "G. Natta", A.A. 2008-2009.
- [3] S. Albin, M. Tettamanti, *Produzione di H₂ mediante ossidazione parziale catalitica di idrocarburi*, Tesi di Laurea specialistica presso il Politecnico di Milano, Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "G. Natta", A.A. 2005-2006.
- [4] A. M. Pacileo, A. Zoeddu, *Studio cinetico del processo di ossidazione parziale del CH₄ per la produzione di H₂: catalizzatori Rh/ α -Al₂O₃ e Rh/ZrO₂*, Tesi di Laurea Specialistica presso il Politecnico di Milano, Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "G. Natta", A.A. 2007-2008.
- [5] J. Wei, E. Iglesia, *Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of reactions of CH₄ with CO₂ or H₂O to form synthesis gas and carbon on nickel catalysts*, *J. Catalysis*, 224 (2), p. 370-383, (2004).
- [6] R. Burch, M. J. Hayes, *C-H bond activation in hydrocarbon oxidation on solid catalysts*, *J. Molecular Catalysis A: Chemical*, 100(1-3), p. 13-33, (1995).
- [7] G. Veser, M. Ziauddin, L. D. Schmidt, *Ignition in alkane oxidation on noble-metal catalysts*, *Catalysis Today*, 47(1-4), p. 219-228, (1999).

- [8] M. Maestri, D.G. Vlachos, A. Beretta, G. Groppi, E. Tronconi, *Steam and dry reforming of methane on Rh: microkinetic analysis and hierarchy of kinetic models*, *Journal of catalysis*, 259: 211-222, 2008.
- [9] Z. Tian, O. Dewaele, G. B. Marin, *The state of Rh during the partial oxidation of methane into synthesis gas*, *Catalysis Letters*, 57, p. 9-17, (1999).
- [10] R. K. Shah and A. L. London, *Laminar flow forced convection in ducts*, Academic press, 1978.
- [11] M. Philippe Heynderickx, Guy B. Marin, *Kinetic modeling of the total oxidation of propane over CuO-CeO₂/ γ -Al₂O₃*, *Applied catalysis: environmental* 95: 26-38, 2009.
- [11] <http://navier.engr.colostate.edu/tools/equil.html>
- [12] B. Silberova, A. Holmen, *Small-scale hydrogen production from propane*, *Catalysis today*, catalysis today, 100: 457-462, 2005.

CAPITOLO 5

MODELLAZIONE DI PROCESSI

DI CPO e SR DI PROPANO

SU CATALIZZATORI 2% Rh/ α -Al₂O₃

Nel corso di precedenti lavori di ricerca [1] è stato messo a punto un modello cinetico di tipo indiretto – consecutivo per la reazione di ossidazione parziale catalitica di metano, sulla base di dati sperimentali relativi al catalizzatore Rh/ α -Al₂O₃ con carico di rodio pari al 4% w/w.

L'obiettivo del presente capitolo è lo svolgimento di un'analisi quantitativa dei dati sperimentali relativi all'attivazione di propano sul catalizzatore Rh/ α -Al₂O₃ con carico nominale del 2% w/w. Essa consiste nelle fasi successive di:

- 1) elaborazione di un modello cinetico per spiegare il processo di CPO di propano (si è ipotizzato che la produzione di syngas avvenga secondo uno schema indiretto consecutivo, ovvero di ossidazione seguito da reforming, con contemporanea formazione di CO₂ per WGS e CH₄ per metanazione) con formulazione di opportune espressioni cinetiche per le reazioni considerate.

- 2) implementazione delle espressioni ipotizzate all'interno del modello del reattore anulare, con stima dei parametri cinetici per adattamento ai dati sperimentali di CPO e SR.

Per lo studio delle reazioni di CPO sono stati presi in considerazione i risultati ottenuti in un precedente lavoro di tesi [2] mentre per quanto riguarda lo studio delle reazioni di SR sono state prese in considerazione solo le prove effettuate, nel presente lavoro di tesi, sui tubi 1 e 5 prima della loro disattivazione. Come già visto in precedenza, durante tutta la campagna di prove sperimentali si sono riscontrati diversi problemi dovuti alla perdita di attività da parte dei catalizzatori utilizzati e ciò ci ha costretto a compiere una selezione dei dati ottenuti. È stato inoltre necessario seguire un lungo iter di ricerca delle condizioni operative ottimali (concentrazione acqua in ingresso) per poter effettuare un'indagine cinetica adeguata sul catalizzatore ad alto carico di rodio.

5.1 MODELLO MONODIMENSIONALE DEL REATTORE ANULARE

Nello sviluppo del modello matematico sono state utilizzate le seguenti ipotesi semplificative:

- si considera il reattore anulare come un reattore di tipo *plug – flow (PFR)* ideale;
- si assume che il letto catalitico sia isoterma e che il gas sia alla stessa temperatura del letto catalitico;
- si considera che il gradiente radiale di concentrazione sia limitato a uno strato infinitesimo adiacente alla parete catalitica. Sotto tale ipotesi è lecito assumere che solo due grandezze siano sufficienti a descrivere il profilo trasversale di concentrazione di ciascuna specie: la concentrazione nel bulk della fase gassosa (C^b) e la concentrazione media di parete (C^w). Il flusso di materia alla parete può

essere inoltre espresso come prodotto tra la forza motrice ($C^b - C^w$) e l'opportuno coefficiente di trasporto materiale;

- si considerano nulle le dispersioni assiali.

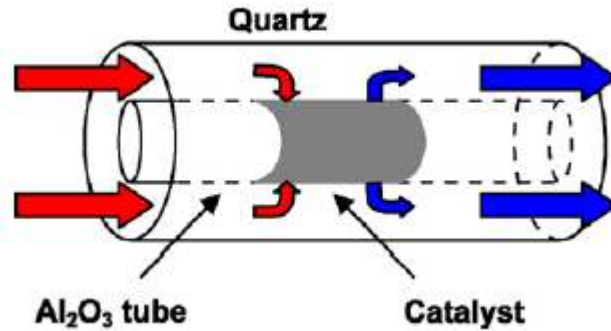


Figura 5.1 Schema dei flussi che attraversano il reattore

Sulla base delle assunzioni semplificative elencate, è stato messo a punto il seguente modello monodimensionale del reattore anulare. Esso consiste in un sistema di bilanci materiali indefiniti e globali, per le specie reagenti in fase bulk, e in equazioni di continuità all'interfaccia gas-solido.

Si introducono ora i seguenti parametri e gruppi adimensionali:

$$Re = \frac{u \cdot d_h \cdot \rho}{\mu}; \quad Sc_i = \frac{\mu}{D_i \cdot \rho}; \quad Pe_{m,i} = Re \cdot Sc_i; \quad Sh_{loc,i} = \frac{k_{mt,i} \cdot d_h}{D_i}; \quad z^* = \frac{z}{d_h}; \quad z_{Sh,i} = \frac{z^*}{Pe_{m,i}}$$

Equazione del bilancio materiale, fase bulk (specie i-esima):

$$Pe_{m,i} \cdot \frac{dF_i^*}{dz^*} = - \frac{4}{1 + \frac{1}{R^*}} \cdot Sh_{loc,i} \cdot (x_i^B - x_i^W) \cdot \frac{F_{TOT}}{F_{TOT}^0}$$

Equazione di continuità, fase catalitica (specie i-esima):

$$Sh_{loc,i} \cdot (x_i^B - x_i^W) = \sum_{j=1}^{NR} v_{i,j} \cdot \alpha_i \cdot R_j$$

$$\text{con: } \alpha_i = \frac{w \cdot d_h}{S \cdot C_{tot} \cdot D_i}$$

Coefficiente di trasporto di materia:

$$Sh_{loc_i} = Sh_{inf} + 6.874 \cdot e^{-71.2 \cdot z_{Sh_i}} \cdot (1000 \cdot z_{Sh_i})^{-0.35}$$

dove:

D_i = coefficiente di diffusività molecolare per la specie i – esima [cm²/s];

C_{tot} = concentrazione molare totale [mol/l];

$d_h = 2(R_{est} - R_{int})$ = diametro idraulico del condotto anulare [cm];

F_i = flusso molare della specie i – esima [moli/s];

F_{tot} = flusso molare totale [moli/s];

$k_{m,i}$ = coefficiente di trasporto di materia per la specie i – esima [cm/s];

r_j = velocità della reazione j – esima [mol/(g_{cat}*s)];

$v_{i,j}$ = coefficiente stechiometrico [-];

$R^* = R_{int}/R_{est}$ = “aspect ratio”, parametro geometrico della sezione anulare;

S = superficie dello strato catalitico affacciata alla fase gas [cm²];

u = velocità lineare [cm/s];

w = peso del catalizzatore depositato [g];

x_i = frazione molare della specie i – esima;

z = coordinata assiale sullo strato catalitico [cm];

μ = viscosità del gas [g/(cm*s)];

ρ = densità del gas [g/cm³].

Nel modello utilizzato si è tenuto conto delle resistenze diffusive intra-porose, moltiplicando le velocità di reazione che coinvolgono il consumo di ossigeno metano e propano per un fattore di efficienza interno, rispettivamente η_{O_2} , η_{CH_4} e $\eta_{C_3H_8}$. Per le

specie il generico coefficiente η_i è calcolato sulla base del modulo di Thiele generalizzato Φ , secondo le relazioni:

$$\eta_{O_2}^{\infty} = \frac{\sqrt{2}}{\delta_L \cdot r_{O_2} \cdot (C_{O_2}^S)} \cdot \sqrt{\int_0^{C_{O_2}^S} D_{eff,O_2} \cdot r_{O_2}(C) \cdot dC}$$

$$\Phi_{O_2} = \frac{1}{\eta_{O_2}^{\infty}} \quad \eta_{O_2} = \frac{\tanh(\Phi_{O_2})}{\Phi_{O_2}}$$

$$\eta_{CH_4}^{\infty} = \frac{\sqrt{2}}{\delta_L \cdot r_{CH_4} \cdot (C_{CH_4}^S)} \cdot \sqrt{\int_0^{C_{CH_4}^S} D_{eff,CH_4} \cdot r_{CH_4}(C) \cdot dC}$$

$$\Phi_{CH_4} = \frac{1}{\eta_{CH_4}^{\infty}} \quad \eta_{CH_4} = \frac{\tanh(\Phi_{CH_4})}{\Phi_{CH_4}}$$

$$\eta_{C_3H_8}^{\infty} = \frac{\sqrt{2}}{\delta_L \cdot r_{C_3H_8} \cdot (C_{C_3H_8}^S)} \cdot \sqrt{\int_0^{C_{C_3H_8}^S} D_{eff,C_3H_8} \cdot r_{C_3H_8}(C) \cdot dC}$$

$$\Phi_{C_3H_8} = \frac{1}{\eta_{C_3H_8}^{\infty}} \quad \eta_{C_3H_8} = \frac{\tanh(\Phi_{C_3H_8})}{\Phi_{C_3H_8}}$$

dove: δ_L = spessore dello strato catalitico [m];

Coefficiente di diffusione effettivo:

$$D_{eff,i} = \varepsilon_M^2 \cdot D_{M,i} + \frac{\varepsilon_{\mu}^2 \cdot (1 + 3 \cdot \varepsilon_M)}{1 - \varepsilon_M} \cdot D_{\mu,i}$$

dove:

ε_M = macroporosità [-];

ε_{μ} = microporosità [-];

D_M = diffusività macroporosa;

D_{μ} = diffusività microporosa.

5.2 SCHEMA CINETICO DELLE REAZIONI

L'obiettivo di questa sezione è quello di formulare delle leggi cinetiche "semplici", che riescano però a descrivere con accuratezza tutto il processo di reazioni che avvengono in CPO e SR di propano.

Nello sviluppo del modello per il processo di ossidazione parziale e steam reforming di propano è stato utilizzato uno schema cinetico di tipo indiretto-consecutivo che prevede le reazioni di combustione totale, steam reforming, water gas shift, metanazione, e le post-combustioni di H₂ e CO.



Questo sistema comprende le reazioni proposte in lavori precedenti [2], per descrivere quantitativamente il processo di ossidazione parziale di metano su catalizzatori supportati a basso carico di rodio [3], con l'aggiunta delle reazioni di CPO e SR di propano.

Sulla base delle evidenze sperimentali ottenute, per ciascuna reazione si riportano le espressioni delle velocità di reazione, r_j , che compaiono nelle equazioni e nel modello monodimensionale del reattore.

Facendo riferimento alla reazione di ossidazione completa, si assume che le velocità $r_{\text{ox_C}_3\text{H}_8}$ sia proporzionale alle pressioni parziali di C₃H₈, indipendente dalle concentrazioni di O₂ e, come osservato nel capitolo 4.7, inibita dall'adsorbimento competitivo di acqua.

L'assenza di un'esplicita dipendenza da O₂ nell'espressione della velocità di reazione dell'ossidazione totale è stata osservata sperimentalmente nel precedente lavoro di tesi[2], ed è congruente con il quadro che prevede un elevato grado di ricoprimento della superficie catalitica da parte dell'ossigeno a bassa temperatura [4].

$$r_{Ox_C_3H_8} = \frac{k_{Ox_C_3H_8} \cdot P_{C_3H_8}}{1 + K_{ads_H_2O} \cdot P_{H_2O}} \cdot \sigma_{O_2}$$

Si osservi che analoghe dipendenze sono state adottate nello schema cinetico che descrive l'ossidazione totale di metano nella CPO di CH₄ [1]:

$$r_{Ox_CH_4} = \frac{k_{Ox_CH_4} \cdot P_{CH_4}}{1 + K_{ads_H_2O} \cdot P_{H_2O}} \cdot \sigma_{O_2}$$

Per quanto concerne la reazione di steam reforming, in linea con le osservazioni sperimentali già illustrate nel capitolo precedente, assumiamo che la velocità di reazione, $r_{SR_C_3H_8}$, sia del primo ordine rispetto alla pressione parziale di propano. Per render conto del ritardo dell'innesco dello steam reforming osservato negli esperimenti di CPO al crescere della concentrazione di O₂ è stato introdotto un termine di inibizione legato all'adsorbimento di O₂. Per rendere conto poi di un ordine di reazione globale minore di uno è stato introdotto un termine di inibizione per adsorbimento di CO; questo termine potrebbe in realtà rappresentare più in generale un'inibizione legata alla formazione del syngas. Solo per semplicità abbiamo preferito utilizzare al denominatore il solo termine $K_{ads_CO}P_{CO}$ perché già presente nella cinetica di steam reforming di metano.

Infine per semplicità abbiamo trascurato la dipendenza della velocità di reazione dalla concentrazione di acqua; questa assunzione è stata fatta per rimanere coerenti con la cinetica dello steam reforming del metano sviluppata in precedenti lavori [1,2] e poiché non riteniamo di disporre di evidenze sperimentali univoche circa l'entità e direzione dell'effetto di concentrazione di H₂O.

Riassumendo l'espressione utilizzata è la seguente:

$$r_{SR_C_3H_8} = \frac{k_{SR_C_3H_8} \cdot P_{C_3H_8} \cdot (1 - \eta_{SR_C_3H_8})}{1 + K_{ads_CO} \cdot P_{CO} + K_{ads_O_2} \cdot P_{O_2}} \cdot \sigma_{H_2O}$$

Osserviamo che i parametri di adsorbimento K_{ads_CO} e $K_{ads_O_2}$ sono i medesimi già stimati in precedenza nello sviluppo della cinetica di steam reforming di metano [1]:

$$r_{SR_CH_4} = \frac{k_{SR_CH_4} \cdot P_{CH_4} \cdot (1 - \eta_{SR_CH_4})}{1 + K_{ads_CO} \cdot P_{CO} + K_{ads_O_2} \cdot P_{O_2}} \cdot \sigma_{H_2O}$$

Per quanto riguarda la reazione di water gas shift, r_{WGS} , in linea con le osservazioni sperimentali già illustrate capitolo 4 (figura 4.17), la velocità di reazione risulta essere del primo ordine rispetto alla pressione parziale di acqua e di ordine zero rispetto a quella del CO.

$$r_{WGS} = k_{WGS} \cdot P_{H_2O} \cdot (1 - \eta_{WGS}) \cdot \sigma_{CO}$$

Per quanto riguarda la velocità della reazione di metanazione, r_{Met} , si assume che essa sia di primo ordine rispetto alla pressione parziale di idrogeno.

$$r_{Met} = k_{Met} \cdot P_{H_2} \cdot (1 - \eta_{Met}) \cdot \sigma_{CO}$$

Le espressioni cinetiche delle reazioni di post-combustione di H₂ e CO, $r_{Ox_H_2}$ ed r_{Ox_CO} , sono le medesime già sviluppate in precedenti lavori e impiegate per descrivere il processo di CPO di CH₄. Esse sono state formulate nel modo più semplice possibile, ossia del primo ordine rispetto alla pressione parziale del riducente, a causa della mancanza di indicazioni sperimentali relative all'effettivo ordine di reazione. La dipendenza lineare sembrerebbe confermata anche dai dati di post-combustione di H₂ e CO ottenuti in un lavoro di tesi svolto su catalizzatore 4% Rh/ α Al₂O₃ [3].

$$r_{Ox_{H_2}} = k_{Ox_{H_2}} \cdot P_{H_2} \cdot \sigma_{O_2}$$

$$r_{Ox_{CO}} = k_{Ox_{CO}} \cdot P_{CO} \cdot \sigma_{O_2}$$

con:

$$\sigma_i = \frac{P_i}{P_i + 10^{-6}} \quad \text{limiting factor}$$

$$\eta_i = \frac{K_{P,j}}{K_{Eq,j}} \quad \text{rapporto tra quoziente sperimentale e costante}$$

di equilibrio termodinamica della reazione j-esima

È importante notare che, per ottenere una velocità di reazione pari a zero in prossimità di una pressione parziale nulla del coreagente, termine che non appare esplicitamente nelle espressioni cinetiche di primo ordine, è stato introdotto il termine σ_i , chiamato “limiting factor” relativo al coreagente con ordine zero. Il valore 10^{-6} atmosfere, che compare al denominatore, è stato scelto come il più piccolo numero in grado di garantire convergenza numerica durante la simulazione.

Per quanto riguarda l’espressione della generica costante cinetica $k_j(T)$ si è assunta una forma di tipo Arrhenius:

$$k_j(T) = k(T_{Rif}) \cdot e^{\left[-\frac{E_{att}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{Rif}} \right) \right]}$$

con T_{rif} , valore di temperatura intermedio nel campo sperimentale indagato.

5.3 ADATTAMENTO DEL MODELLO AI RISULTATI SPERIMENTALI

Dopo aver ipotizzato delle espressioni cinetiche che derivano dalle evidenze sperimentali incontrate durante il lavoro di tesi, sono stati messi a confronto i dati ottenuti con gli andamenti calcolati dal modello, rappresentato nei grafici da una linea continua. I parametri cinetici sono stati stimati per regressione non lineare dei dati sperimentali disponibili. Per la soluzione numerica del modello sono stati utilizzati algoritmi implementati in linguaggio Fortran. I risultati sperimentali comprendono prove di CPO, realizzati in un precedente lavoro di tesi[2] e le prove di SR studiate in questo. Sulla base di tale premessa, i dati sperimentali rappresentativi su cui è stata condotta l'analisi cinetica sono di seguito elencati:

- Test di ossidazione parziale catalitica: effetto della variazione di concentrazione di propano, eseguito nelle prove 22, 23, 24 riportate nella tabella delle prove del lavoro di tesi precedente [2]:
 - C₃H₈ = 1.00% - 1.35% - 1.80%
 - O₂ = 2.90%
 - GHSV = $2 \cdot 10^6 \frac{Nl}{Kg_{cat} \cdot h}$

Nella figura 5.2 sono stati messi a confronto i risultati delle prove sperimentali con quelli del modello. Le conversioni di propano sperimentali dipendono poco dalle concentrazioni in alimentazione dell'idrocarburo fino a 400°C e questo è ben descritto dalla cinetica di ordine uno in fase di ossidazione. Superati i 400°C si attiva la reazione di SR e le curve si aprono a ventaglio mostrando una diminuzione delle conversioni all'aumentare del propano alimentato; ciò può essere spiegato dal termine di inibizione dovuto alla pressione parziale di CO che si forma in maggiori quantità quando aumentiamo la concentrazione di propano in ingresso. Dati sperimentali e curve calcolate sembrano avere un buon accordo ad eccezione della prova 24 che si discosta lievemente dal modello; tuttavia osservando attentamente i grafici relativi alla produzione di H₂ e CO₂ si osserva che i punti sperimentali seguono un profilo più schiacciato sovrapponendosi con quelli delle prove precedenti, ciò fa pensare ad una disattivazione del catalizzatore.

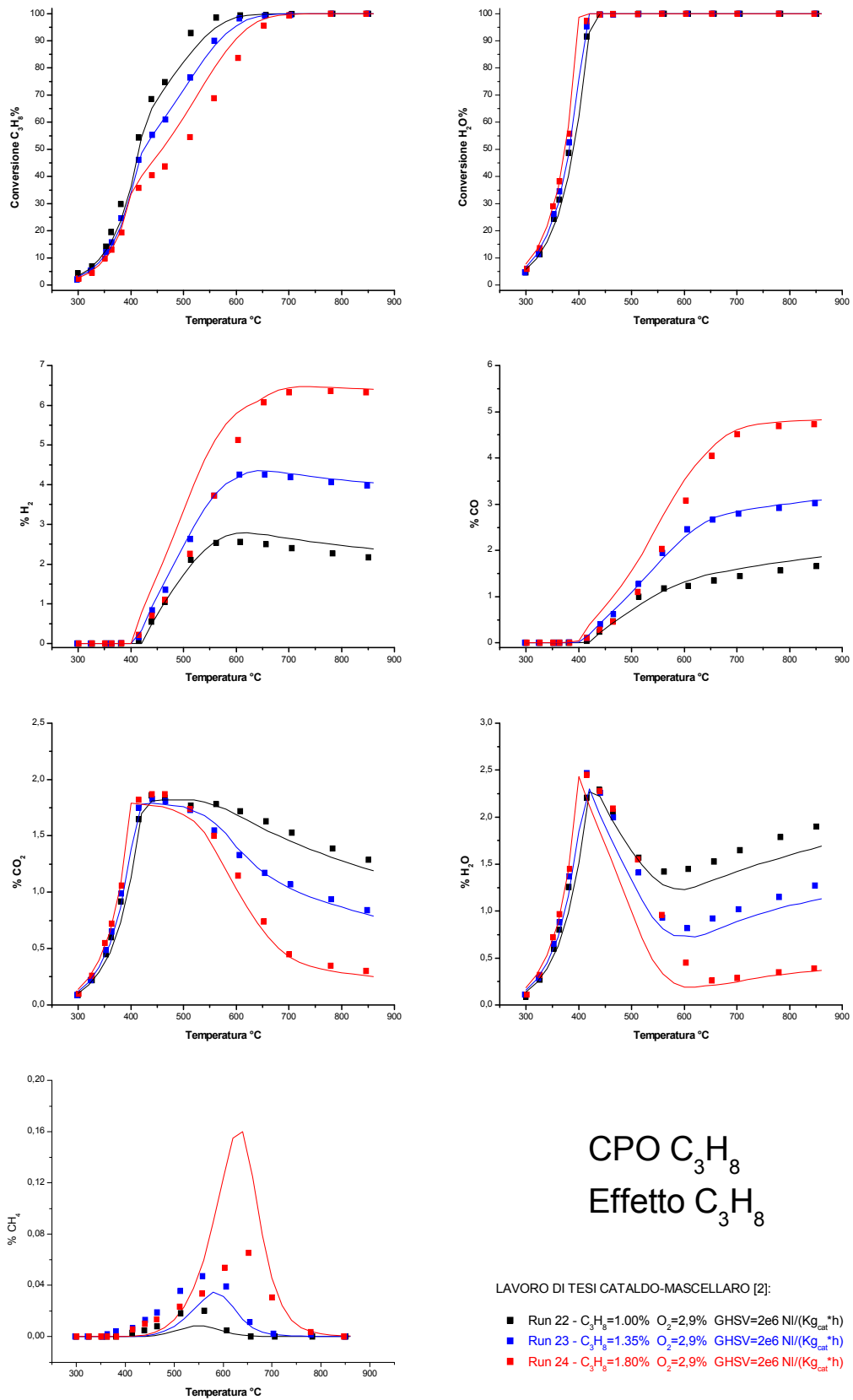


Figura 5.2 CPO di propano: effetto di variazione di C₃H₈. Confronto tra punti sperimentali e modello

- Test di ossidazione parziale catalitica: effetto della variazione di ossigeno, eseguito nelle prove 20, 21, 22 riportate nella tabella delle prove del lavoro di tesi precedente [2]:

- C₃H₈ = 1.00%
- O₂ = 3.00% - 2.25% - 1.68%
- GHSV = $2 \cdot 10^6 \frac{NI}{Kg_{cat} \cdot h}$

Nella figura 5.3 sono stati messi a confronto i risultati delle prove sperimentali con quelli del modello. Anche in questo caso le conversioni di propano misurate sono praticamente sovrapposte fino a 400 – 450°C. Questo è ben descritto dal modello grazie all'indipendenza della cinetica di ossidazione dalla concentrazione di O₂. A più alta temperatura la conversione di propano cresce all'aumentare del tenore di ossigeno alimentato. Questo effetto è ben descritto dallo schema cinetico assumendo che l'innesco delle reazioni di SR sia ostacolato dall'assorbimento competitivo dell'ossigeno; di fatto al crescere di O₂ viene spostato a più alta temperatura il contributo di SR, ovvero viene estesa la finestra di temperatura di sola ossidazione; questo origina il ventaglio delle curve di conversione e di produzione di H₂O e CO₂. L'ipotesi di un termine di inibizione dovuta all'ossigeno ben si concilia anche con i dati di produzione di idrogeno e monossido di carbonio progressivamente traslati a più alte temperature. Si può concludere che il modello descrive molto bene i dati e la fenomenologia globale del processo.

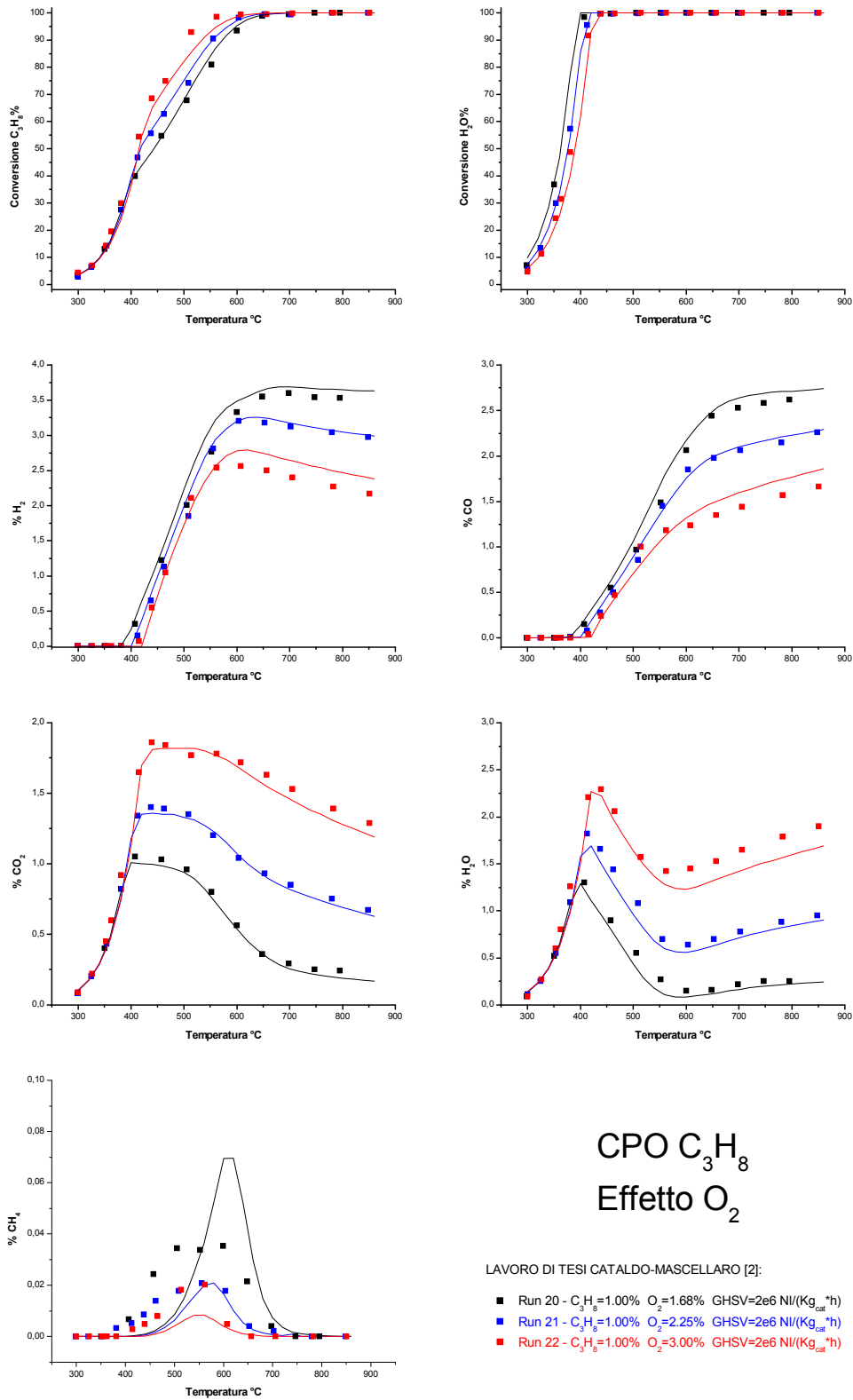


Figura 5.3 CPO di C_3H_8 : effetto di variazione di ossigeno. Confronto tra punti sperimentali e modello

- Test di ossidazione parziale catalitica: effetto della diluizione, eseguito nelle prove 7, 15, 16 riportate nella tabella delle prove del lavoro di tesi precedente [2]:
 - C₃H₈ = 1.00% - 2.00% - 4.00%
 - O₂ = 1.56% - 3.25% - 6.68%
 - GHSV = $2 \cdot 10^6 \frac{NI}{Kg_{cat} \cdot h}$

Nella figura 5.4 sono stati messi a confronto i risultati delle prove sperimentali con quelli del modello. Gli esperimenti evidenziano un aumento di produttività al crescere della concentrazione, ma una diminuzione delle conversioni dovuto ad un ordine globale di reazione leggermente inferiore all'unità. Il modello descrive bene questo effetto sia nella zona di ossidazione, attraverso il termine di inibizione dovuto alla presenza di acqua, sia nella zona di steam reforming, attraverso il termine di inibizione da ossigeno e monossido di carbonio. Le frazioni molari dei prodotti, calcolate dal modello, sembrano essere simili a quelle sperimentali. Il modello sembra quindi rappresentare bene anche l'effetto della diluizione.

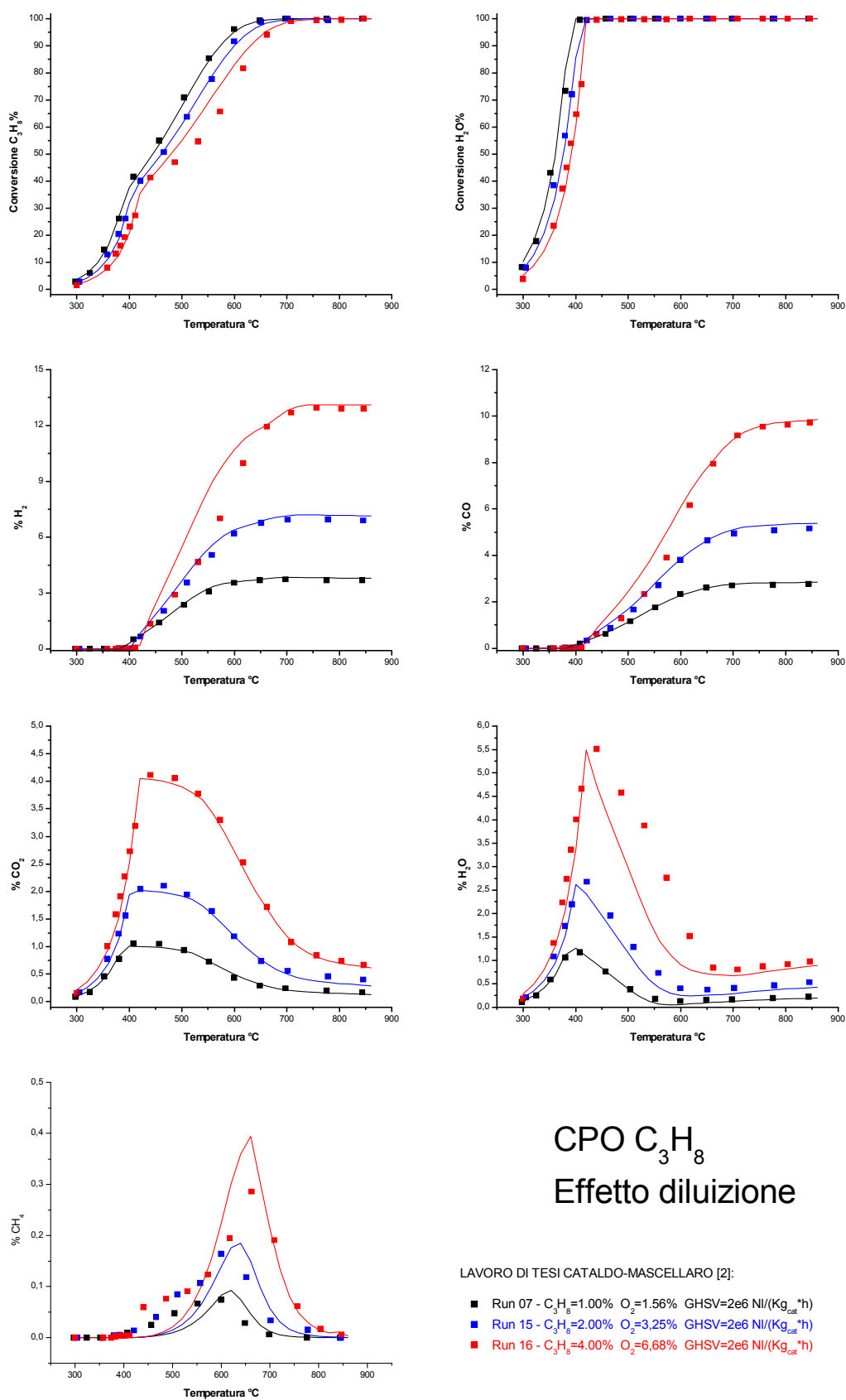


Figura 5.4 CPO di C₃H₈: effetto di diluizione. Confronto tra punti sperimentali e modello

- Test di ossidazione parziale catalitica: effetto della velocità spaziale, eseguito nelle prove 7, 8, 12 riportate nella tabella delle prove del lavoro di tesi precedente [2]:
 - C₃H₈ = 1.00%
 - O₂ = 1.68%
 - GHSV = $2 \cdot 10^6 - 4 \cdot 10^6 - 6 \cdot 10^6 \frac{Nl}{Kg_{cat} \cdot h}$

Nella figura 5.5 sono stati messi a confronto i risultati delle prove sperimentali con quelli del modello. L'effetto del tempo di contatto risulta descrivere bene sia la distribuzione delle conversioni sia la distribuzione dei prodotti. In particolare si osserva come al crescere della GHSV si manifesti un ritardo nella formazione di idrogeno e monossido di carbonio e, contestualmente, nel consumo di anidride carbonica e acqua (T>400°C). Questo prova che lo schema cinetico può essere considerato indiretto consecutivo. Lo scostamento tra il modello e i dati sperimentali ad elevate temperature e velocità spaziali della prova 12 è dovuto all'innescio di reazioni in fase omogenea: i gas reagenti avendo poco tempo per assorbirsi sul catalizzatore reagiscono in fase gas dando come prodotti composti C₂-C₃ insaturi. Nel complesso il modello sembra rappresentare abbastanza bene l'effetto di variazione della velocità spaziale.

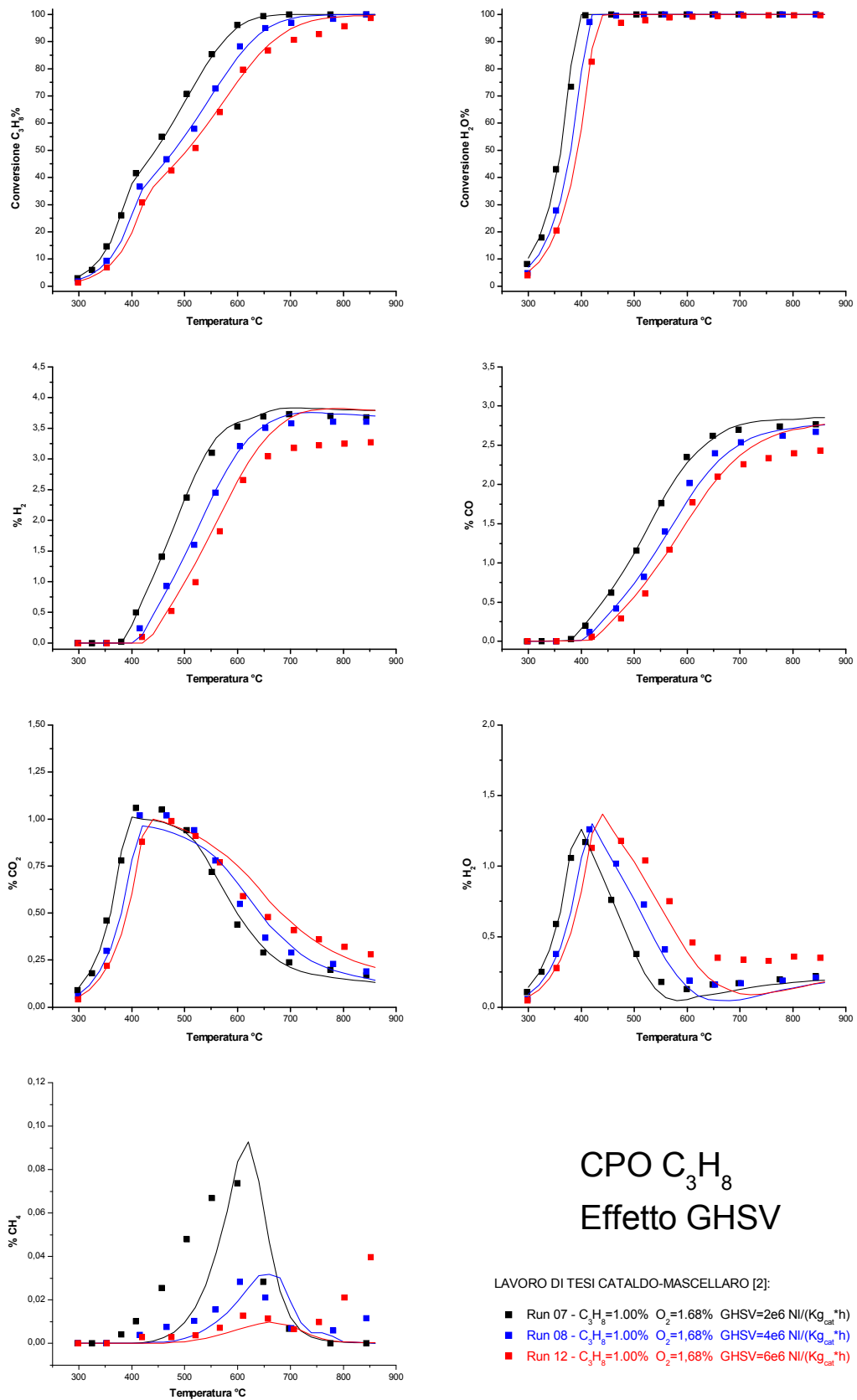


Figura 5.5 CPO di C₃H₈: effetto di velocità spaziale. Confronto tra punti sperimentali e modello

- Test di steam reforming: effetto della variazione di propano, eseguito nelle prove 21, 22, 23 del presente lavoro di tesi:
 - C₃H₈ = 0.50% - 0.65% - 0.80%
 - H₂O = 3.00%
 - GHSV=2*10⁶ $\frac{Nl}{Kg_{cat}\cdot h}$

Nella figura 5.6 sono stati messi a confronto i risultati delle prove sperimentali con quelli del modello. Si può osservare un abbassamento delle conversioni con l'aumento della concentrazione di propano in alimentazione. Questo comportamento è ben descritto adottando una cinetica di primo ordine sul propano ed un termine di inibizione dovuto al monossido di carbonio.

L'adozione di una cinetica di WGS del primo ordine rispetto alla concentrazione di acqua e indipendente dal monossido di carbonio descrive molto bene la produzione di anidride carbonica. Il modello sottostima la produzione di metano, che però è presente in quantità trascurabili. Le conversioni dei reagenti e le frazioni molari dei prodotti, calcolate dal modello, sembrano essere simili a quelle sperimentali; quindi nel complesso il modello sembra rappresentare abbastanza bene l'effetto di variazione della concentrazione di propano.

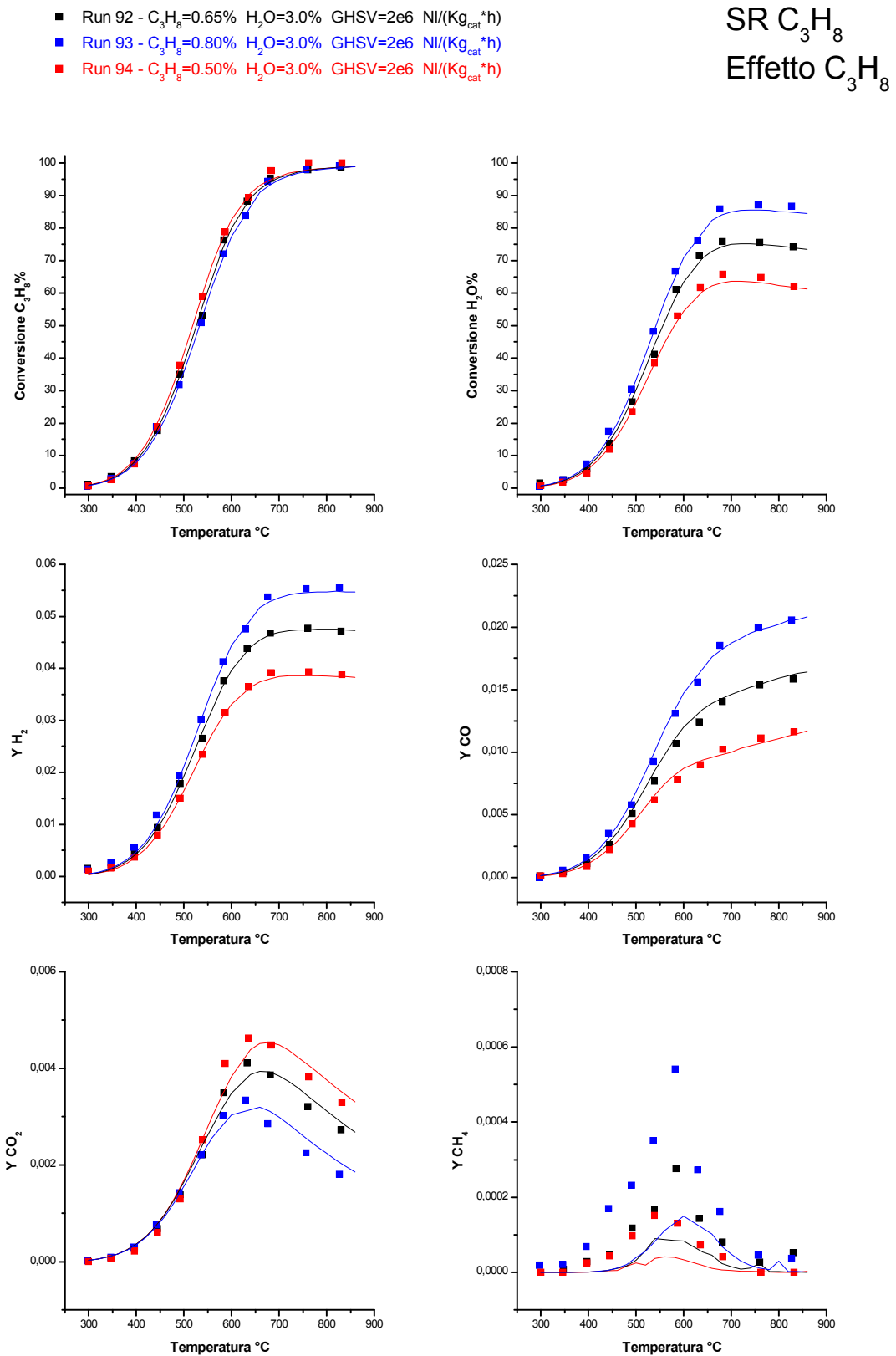


Figura 5.6 SR di C₃H₈: effetto di variazione di C₃H₈. Confronto tra punti sperimentali e modello

- Test di steam reforming: effetto della diluizione, eseguito nelle prove 94, 98 del presente lavoro di tesi:
 - C₃H₈ = 0.25% - 0.50%
 - H₂O = 1.50% – 3.00%
 - GHSV=2*10⁶ $\frac{Nl}{Kg_{cat}\cdot h}$

Nella figura 5.8 sono stati messi a confronto i risultati delle prove sperimentali con quelli del modello. In accordo con gli esperimenti fatti sul tubo 5 circa l'effetto di concentrazione di propano e in accordo con i dati di CPO circa l'esistenza di un ordine di reazione inferiore a uno, queste prove mostrano come al crescere della concentrazione di propano e acqua cresce la produttività di tutti i prodotti, ma diminuisce leggermente la conversione dei reagenti. Tutto questo è una conferma dell'esistenza di un ordine globale di reazione minore di uno ben spiegato dalla cinetica adottata.

SR C₃H₈
Effetto diluizione

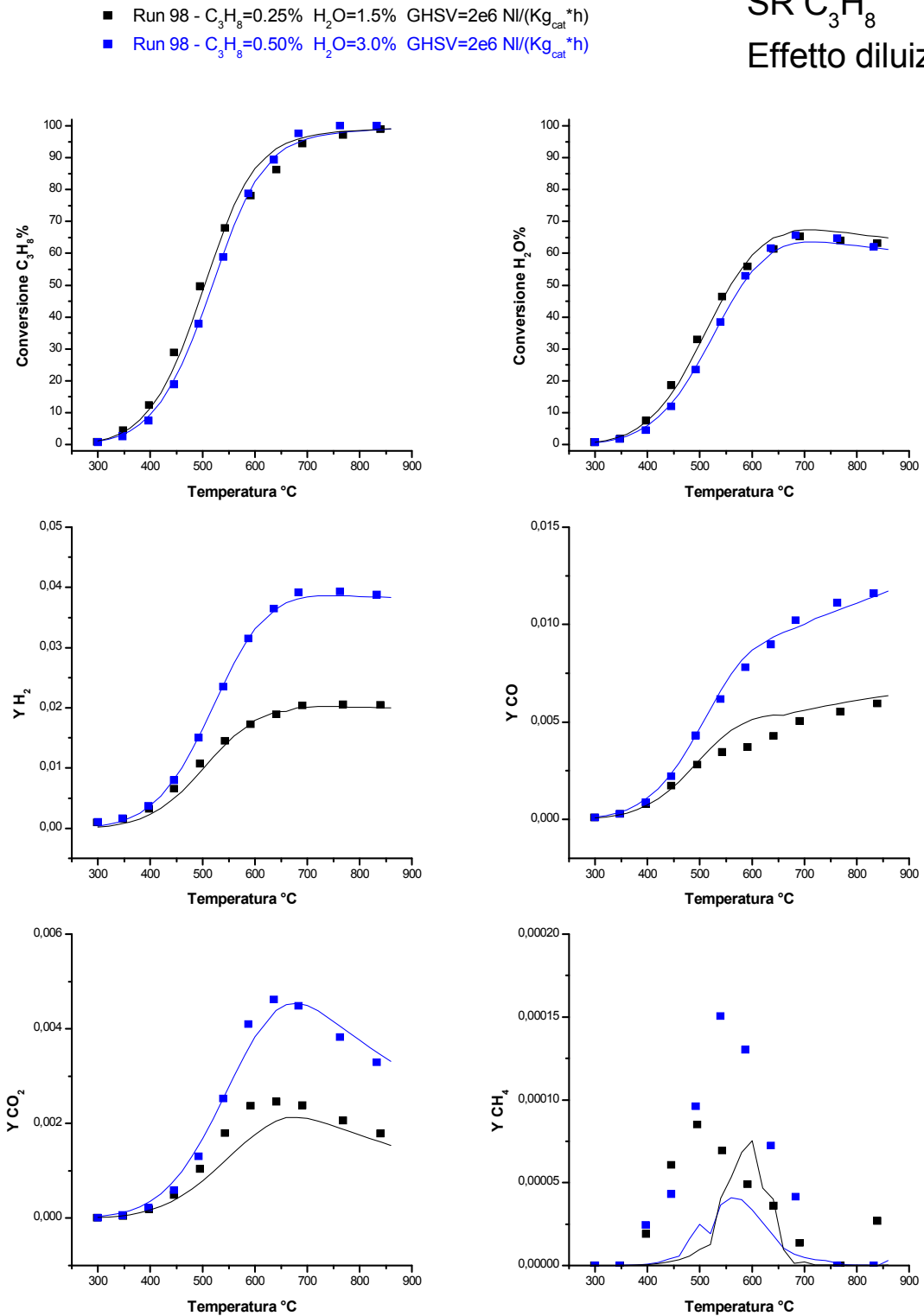


Figura 5.7 SR di C₃H₈: effetto di diluizione. Confronto tra punti sperimentali e modello

- Test di steam reforming: effetto della variazione di acqua, eseguito nelle prove 6, 7, 8 del presente lavoro di tesi:
 - C₃H₈=1.00%
 - H₂O=4.00% - 6.00% - 8.00%
 - GHSV=2*10⁶ $\frac{Nl}{Kg_{cat}\cdot h}$

Nella figura 5.7 sono stati messi a confronto i risultati delle prove sperimentali già discusse nel capitolo precedente con le previsioni del modello. Le conversioni dei reagenti, calcolate dal modello, in particolar modo quello dell'acqua non sembrano avere un buon accordo come per gli altri effetti indagati. Le frazioni molari di CO e H₂ sembrano essere leggermente sovrastimate dal modello, mentre quelle di CO₂ sembrano essere ben rappresentate dal modello.

L'adozione di una cinetica indipendente dalla concentrazione di acqua mal si concilia con l'effetto di promozione osservato in questi esperimenti; poiché però l'abbassamento delle conversioni al diminuire della concentrazione di acqua alimentata potrebbe essere stato influenzato dal tempo di prova e da fenomeni di invecchiamento e sinterizzazione legati all'esposizione del catalizzatore ad elevate concentrazioni di acqua, abbiamo preferito non adattare il modello a questi dati sperimentali. Per contro con le cinetiche adottate (ovvero trascurando la dipendenza dell'acqua in steam reforming) descriviamo bene gli ordini globali di reazione sia in CPO che in SR.

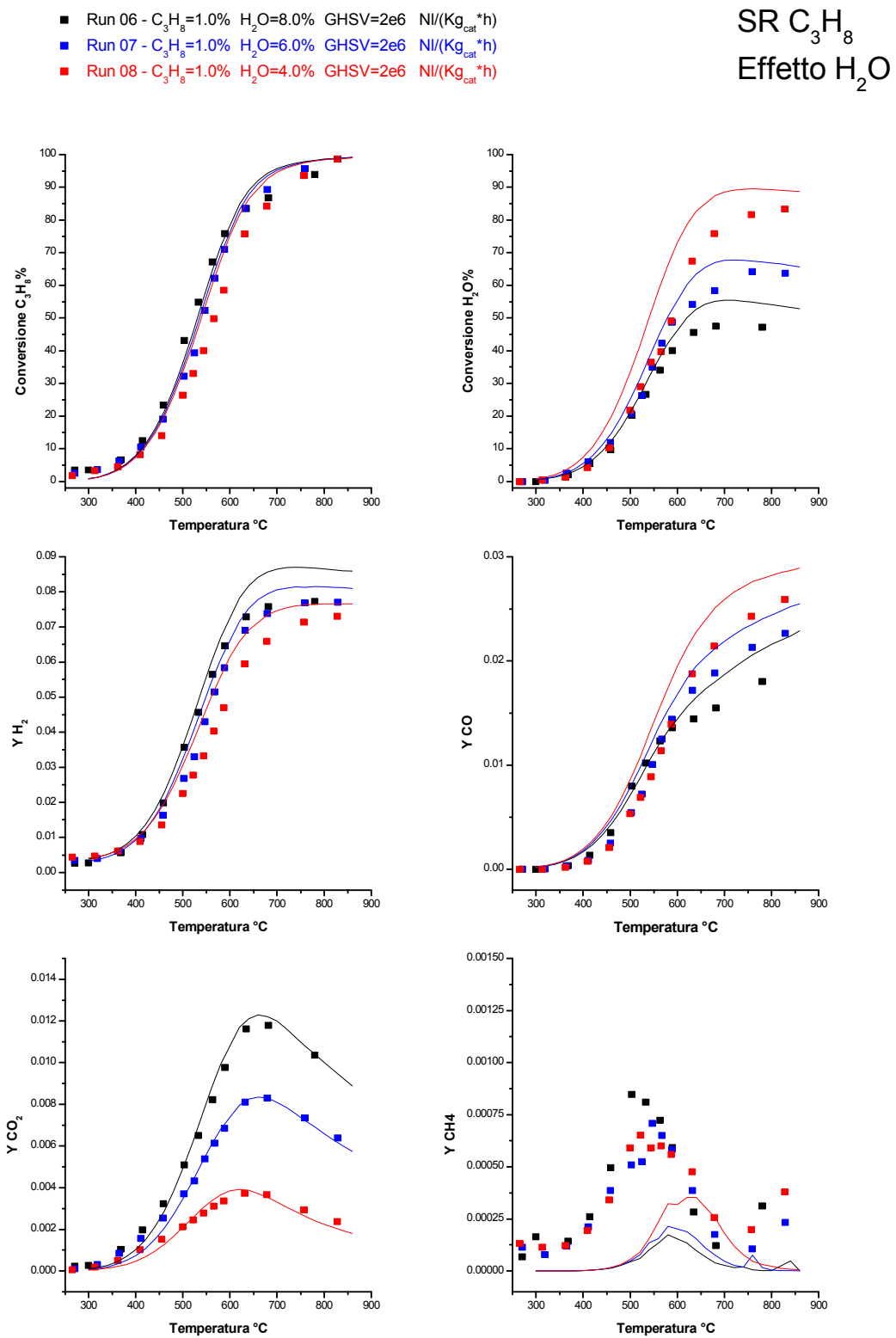


Figura 5.8 SR di C₃H₈: effetto di variazione di H₂O. Confronto tra punti sperimentali e modello

Per completezza all'analisi cinetica effettuata nel presente paragrafo si riportano i parametri cinetici ottenuti dal tuning dei dati sperimentali ricavati in questo lavoro di tesi sul catalizzatore Rh/ α -Al₂O₃ al 2% w/w di rodio. In tabella 5.1 si riportano, i valori numerici delle energie di attivazione e dei fattori pre-esponenziali delle reazioni coinvolte, così come i valori delle entalpie e delle costanti di adsorbimento. È opportuno sottolineare che solo i parametri evidenziati in rosso sono stati stimati in questo lavoro mentre tutti gli altri sono stati presi tal quali dal precedente studio cinetico della CPO di metano. Osserviamo infine che per descrivere gli esperimenti di steam reforming di propano abbiamo assunto che la dispersione di rodio fosse dimezzata rispetto a quella caratteristica degli esperimenti di CPO, congruentemente con quanto discusso nel capitolo precedente.

	mol/(g*atm*s) k₀ a 873 K	KJ/mol E_{att}	K T_R
C ₃ H ₈ Ox	3.036e-01	86.81	873
C ₃ H ₈ SR	2.486e-01	84.63	873
CH ₄ Ox	1.030e-01	91.96	873
CH ₄ SR	1.027e-01	91.80	873
WGS	6.831e-03	74.83	873
RWGS	1.277e-02	62.37	873
Met CO	1.200e-03	88.02	873
H ₂ Ox	2.666e+03	61.65	873
CO Ox	1.937e+01	76.07	873
	mol/(g*atm*s) K₀ a 873 K	KJ/mol ΔH_{ads}	K T_R
O ₂ Ads	5.461e00	-72.83	873
CO Ads	2.166e02	-37.15	873
H ₂ O Ads	8.974e00	-57.48	873

Tabella 5.1 Parametri cinetici stimati per regressione

5.4 DISCUSSIONE DEI RISULTATI E CONCLUSIONI

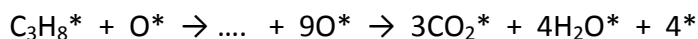
In questo capitolo è stato studiato il comportamento cinetico delle reazioni di ossidazione parziale catalitica e steam reforming di propano confrontando i dati sperimentali ottenuti con delle curve calcolate sulla base di un modello cinetico ipotizzato. In particolare abbiamo assunto che:

- la velocità di reazione di ossidazione totale è proporzionale alla concentrazione di propano, indipendente dalla pressione parziale di ossigeno e inoltre inibita dall'assorbimento competitivo dell'acqua;
- le velocità di reazione di steam reforming risulta essere di primo ordine rispetto alla pressione parziale di propano e indipendente dalla concentrazione di acqua, inoltre è leggermente inibita dall'assorbimento del monossido di carbonio;
- la velocità di reazione della WGS risulta essere del primo ordine rispetto alla pressione parziale di acqua e di ordine zero rispetto a quella del CO.

L'adattamento di queste ipotesi ai dati sperimentali permette di descrivere bene tutti gli andamenti studiati sia in CPO che in SR ad eccezione dell'effetto della variazione della concentrazione di acqua, che risulta peraltro essere di difficile determinazione in quanto l'esposizione del catalizzatore ad atmosfere ricche di acqua porta ad una modifica dell'attività catalitica.

Prima di fare delle considerazioni su quello che è emerso dall'analisi quantitativa dei dati sperimentali è importante conoscere ciò che è già stato fatto in altri studi riportati in letteratura; purtroppo non sono presenti molti articoli che trattano nello specifico lo steam reforming di propano.

In letteratura è presente un lavoro condotto da Marin e collaboratori [5] che tratta in dettaglio la reazione di ossidazione totale di propano, su catalizzatori a base di ossidi di rame e ceria, con lo scopo di identificare il modello cinetico più adeguato. In questo articolo si mette in evidenza come l'attivazione dell'alcano sia lo stadio cineticamente determinante (RDS) per la reazione di ossidazione totale:



L'attivazione del propano prevede la reazione tra una molecola di alcano ed un atomo di ossigeno dissociato, entrambi adsorbiti sulla superficie del catalizzatore; è stato ipotizzato inoltre che le successive reazioni superficiali siano molto veloci e quindi non cinematicamente rilevanti. Questo tipo di assunzioni porta ad una selezione delle espressioni cinetiche utilizzate, in particolare si è trovato che la cinetica che permette di descrivere al meglio i dati sperimentali è caratterizzata da una dipendenza di primo ordine sulla concentrazione di propano e da un termine di inibizione dovuto all'assorbimento competitivo dell'acqua.

Un articolo che tratta lo steam reforming di metano, etano, propano, butano e gas naturale su catalizzatori a base di rodio è quello di Deutschmann e collaboratori [6]. In questo articolo si ipotizza un meccanismo di reazione per la reazione di steam reforming di gas naturale, dove l'assorbimento degli idrocarburi pesanti è trattato in modo semplice considerando un assorbimento dissociativo a dare specie carbonio e idrogeno sulla superficie del catalizzatore.

$$r_{C_3H_8} = k \cdot C_{C_3H_8}^{0.63} \cdot C_{siti\ liberi}^{0.87}$$

In questo lavoro sono riportate delle prove di SR di propano a GHSV $4 \cdot 10^4$ (h⁻¹), in Argon al 75%, al variare del rapporto S/C (steam to carbon). I risultati vengono riportati in figura 5.9.

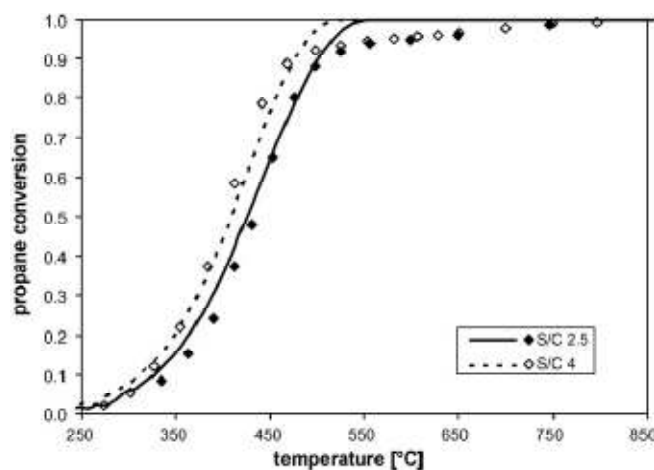


Figura 5.9 Conversione propano al variare del rapporto S/C

Osservando il grafico 5.9, sembrerebbe esserci un aumento delle conversioni di propano con il rapporto S/C. In realtà i dati sperimentali ottenuti variando il rapporto S/C, sono di

fatto esperimenti al variare della concentrazione di propano in quanto l'Argon presente è mantenuto costante a 75%. Quindi si osserva un abbassamento delle conversioni di propano all'aumentare della concentrazione di propano in ingresso. La cinetica di dissociazione del propano risulta essere di ordine globale inferiore a uno. Ciò è coerente anche con le nostre evidenze sperimentali.

Un altro studio che tratta l'argomento è quello di Song e collaboratori [7] che analizza l'influenza dell'addizione della Ceria e del Nichel su catalizzatori di Rh su α -Al₂O₃ a basse temperature. In tale lavoro vengono inizialmente effettuate prove isoterme di SR di propano a 475°C, con concentrazioni in alimentazione pari a: C₃H₈=30 ml/min, H₂O(l_{iq})=0.2 ml/min in complemento ad Argon con velocità spaziale $9 \cdot 10^4$ ml/(Kg_{cat}*h). I risultati sono mostrati in figura 5.10.

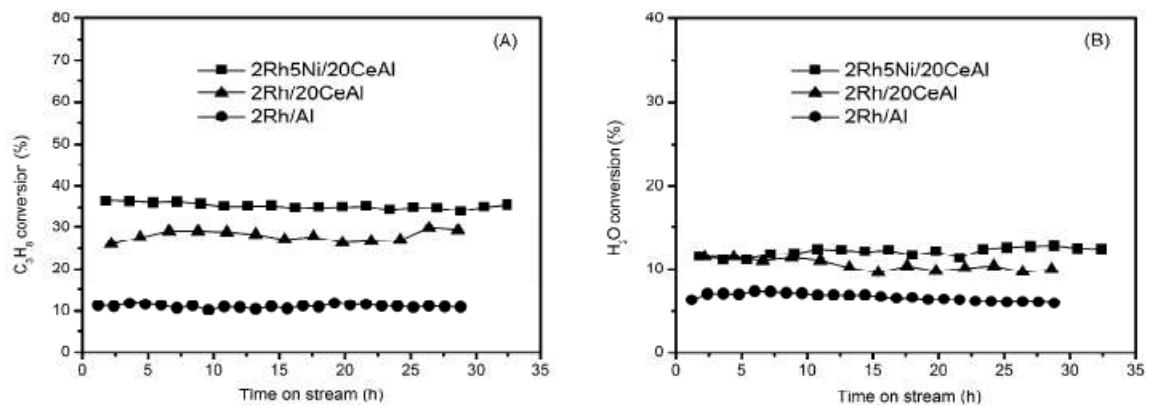


Figura 5.10 Conversione di propano e acqua in funzione del tempo

Come si può osservare il sistema opera a elevate concentrazioni di acqua (67% v/v) e le conversioni di propano risultano essere piuttosto basse, attorno al 10%; ciò ben si concilia con gli effetti di disattivazione osservati anche nella nostra sperimentazione (capitolo 4.6.1). I risultati ottenuti indicano inoltre un effetto benefico dovuto all'addizione di Ceria e Nichel sul supporto Rh su α -Al₂O₃ con conseguente aumento delle conversioni.

Infine è stato effettuato uno studio cinetico della reazione di SR variando la concentrazione di propano e acqua alimentata. È stato inizialmente studiato l'effetto della variazioni di propano ($y_{H_2O}=0.675$ e $y_{C_3H_8}=0.0125-0.275$ in complemento ad argon)

e successivamente quello della variazione d'acqua ($y_{C_3H_8}=0.075$, $y_{H_2O}=0.225-0.900$ in complemento ad argon). I risultati sono presentati in figura 5.11 e 5.12.

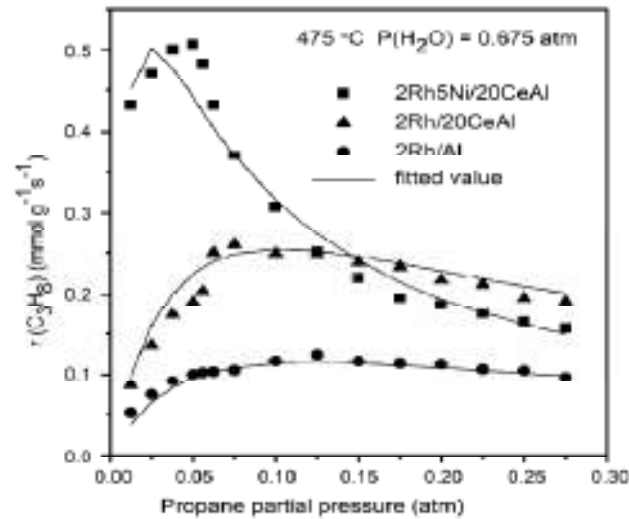


Figura 5.11 Velocità di conversione di propano in funzione della $P_{C_3H_8}$ e del rapporto S/C

Quello che emerge è una dipendenza delle velocità di reazione dalla pressione parziale di propano. In particolare concentrazioni inferiori al 5% la cinetica sembra essere del primo ordine rispetto al propano, mentre per concentrazioni superiori l'ordine di reazioni sembra essere circa nulla. È stata formulata una legge cinetica del tipo Langmuir-Hinshelwood che consente di descrivere la presenza di un ordine di reazione variabile rispetto alla concentrazione di propano e minore di uno rispetto alla concentrazioni di acqua.

$$r = \frac{k \cdot K_1 \cdot P_{C_3H_8} \cdot K_2 \cdot P_{H_2O}}{(1 + K_1 \cdot P_{C_3H_8} + K_2 \cdot P_{H_2O})^2}$$

in cui:

- r è la velocità di reazione [mmol/(g*s)]
- k è la costante di reazione [mmol/(g*s)]
- $P_{C_3H_8}$ e P_{H_2O} sono le pressioni parziali di propano e vapore [atm]
- K_1, K_2 sono le costanti di adsorbimento rispettivamente di propano e vapore.

Tale modello riproduce bene i dati sperimentali come si può vedere dalla figura 5.12

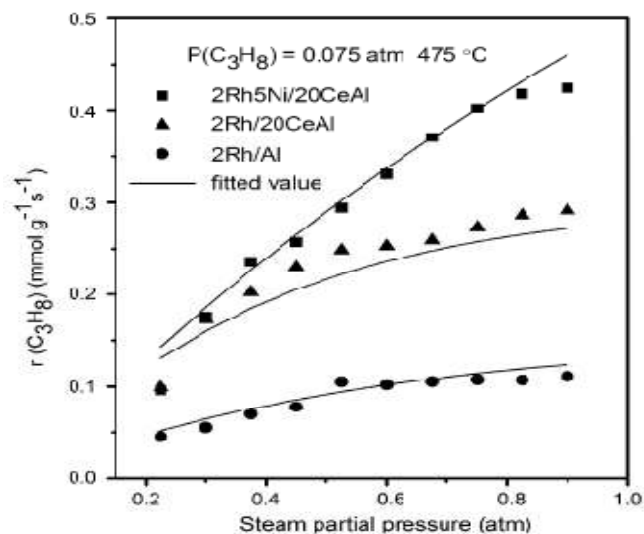


Figura 5.12 Confronto dei dati sperimentali con modello di Song [7]

Di seguito vengono riportati i parametri cinetici calcolati dal modello cinetico Langmuir-Hinshelwood.

Catalyst	K_1 (atm ⁻¹)	K_2 (atm ⁻¹)	K_1/K_2	k (mmol g ⁻¹ s ⁻¹)	A (mmol g ⁻¹ s ⁻¹)	E_a (kJ/mol)
2Rh/Al	13.3	0.94	14.1	1.18	7.5×10^4	68.8 ^a 67.6 ^b
2Rh/20CeAl	20.9	1.69	12.4	1.90	6.0×10^3	50.1 ^a 50.4 ^b
2Rh5Ni/20CeAl	73.3	1.14	64.3	4.68	4.3×10^3	42.5 ^a 42.1 ^b

Tabella 5.2 Parametri cinetici del modello di Song [7]

Infine sono state prese in considerazione prove di SR di propano a differenti temperature (450–650°C) per determinare l'energia di attivazione dell'espressione di Arrhenius. Il valore stimato da Song e collaboratori è circa 68 KJ/mol mentre quello ottenuto attraverso il nostro modello è circa di 84 KJ/mol.

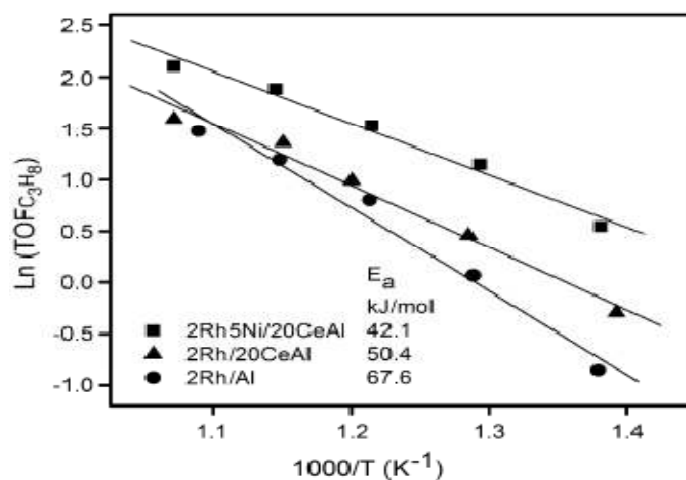


Figura 5.13 Diagramma di Arrhenius per la determinazione dell'energia di attivazione [7]

Alla luce di quanto è stato trovato in letteratura è opportuno fare alcune valutazioni sui risultati ottenuti. Il modello proposto da Song [7] sembra attribuire al processo di SR una certa dipendenza dall'acqua che sembrerebbe essere in contrasto con quanto ipotizzato nella nostra analisi cinetica; tuttavia le condizioni operative riportate nell'articolo di Song non sono confrontabili con quelle adottate nelle nostre sperimentazioni: infatti parliamo di miscele molto concentrate con largo eccesso di acqua contro un sistema che opera in condizioni diluite. Un'altra differenza sostanziale è il grado di descrizione del processo globale di steam reforming, infatti il campo di indagine studiato da Song è limitato alla sola reazione di reforming di propano, mentre il modello adottato in questo lavoro di tesi tiene conto anche di tutta una serie di reazioni che avvengono contestualmente alla steam reforming.

Sebbene il modello adottato non sia in grado di descrivere correttamente l'effetto della variazione della concentrazione di acqua, possiamo però affermare che il livello di descrizione globale del modello ai dati sperimentali è molto soddisfacente in quanto descrive in maniera fedele molti aspetti del processo complessivo delle reazioni di CPO e SR di propano, ed è sicuramente una valida base di partenza per studi futuri.

5.5 BIBLIOGRAFIA

- [1] Donazzi, A. Beretta, G. Groppi, and P. Forzatti. *Catalytic partial oxidation of methane over a 4% Rh/ α -Al₂O₃ catalyst: Part I: Kinetic study in annular reactor. Journal of Catalysis*, 255:241–258, 2008.
- [2] M. Mascellaro, D. Cataldo, *Studio cinetico del processo di ossidazione parziale catalitica di idrocarburi leggeri su catalizzatori Rh/Al₂O₃ e Rh/Zr₂O₃*, Tesi di Laurea specialistica presso il Politecnico di Milano, Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica “G. Natta”, A.A. 2008-2009.
- [3] R. Burch, D. J. Crittle, M. J. Hayes, *C-H bond activation in hydrocarbon oxidation on heterogeneous catalyst, Catalysis today*, 47: 229-234, 1999.
- [4] V. Mazzoleni, N. Spadelleschi, *Studio cinetico del processo di ossidazione parziale di CH₄ per la produzione di H₂: catalizzatori Rh/ α -Al₂O₃ ad alto carico. Tesi di Laurea Specialistica presso il Politecnico di Milano, Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica “G. Natta”, A.A. 2005-2006.*
- [5] M. Philippe Heynderickx, Guy B. Marin, *Kinetic modeling of the total oxidation of propane over CuO-CeO₂/ α -Al₂O₃*, *Applied catalysis*, 95: 26-38, 2009.
- [6] Benjamin T., Olaf Deutschmann, *Steam reforming of methane, ethane, propane, butane, and natural gas over a rhodium-based catalyst, Catalysis today*, 142: 42-51, 2009.
- [7] Yan Li, Xiaoxing Wang, Chao Xie and Chunshan Song, *Influence of ceria and nickel addition to alumina-supported Rh catalyst for propane steam reforming at low temperatures, Applied catalysis*, 357: 213-222, 2009.

CONCLUSIONI

Nel presente lavoro di tesi sono stati condotti esperimenti di ossidazione parziale catalitica e di steam reforming di propano a bassi tempi di contatto su catalizzatori a base di rodio supportato su $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, con l'intento di studiare le dipendenze cinetiche delle reazioni.

Le prove di attività catalitica sono state condotte su polveri ottenute tramite impregnazione dry con una soluzione di $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$. I catalizzatori sono stati preparati tramite dip-coating di supporti ceramici inerti in una sospensione ottenuta attraverso macinazione delle polveri con ball-milling.

Gli esperimenti sono stati eseguiti in un reattore anulare, che ha consentito di operare a bassissimi tempi di contatto e a elevate portate, senza significative perdite di carico; questo tipo di reattore viene denominato "short contact time reactor". L'efficiente dispersione del calore realizzata nel reattore per irraggiamento e l'utilizzo di miscele di reazione molto diluite in azoto ($\text{N}_2 > 90\% \text{ v/v}$), hanno facilitato l'ottenimento di condizioni quasi isoterme, altrimenti non raggiungibili in tradizionali reattori catalitici a letto impaccato.

L'insieme delle osservazioni sperimentali suggerisce che il processo di attivazione di propano a syngas avvenga secondo uno schema indiretto consistente in reazioni di: ossidazione totale, steam reforming, water gas shift e metanazione.

Per quanto riguarda le dipendenze cinetiche, i dati di CPO hanno evidenziato che:

- a basse temperature le conversioni di propano sperimentali dipendono poco dalle concentrazioni in alimentazione dell'idrocarburo e sono indipendenti dalla pressione parziale di ossigeno;
- gli esperimenti evidenziano che le reazioni di ossidazione e steam reforming abbiano ordine di reazione globale minore di uno;
- la coalimentazione di acqua comporta un rallentamento del consumo di propano a basse temperature.

Gli esperimenti di SR hanno evidenziato che:

- l'ordine globale di reazione è inferiore ad uno;
- la conversione di propano è indipendente dalla concentrazione dell'idrocarburo in alimentazione;
- la coalimentazione di CO favorisce la formazione di nerofumo a temperature intermedie ed inibisce moderatamente la reazione ad alte temperature ($T > 600^\circ\text{C}$);
- la coalimentazione di H_2 modera la velocità reazione.

Inoltre si è riscontrato che:

- il passaggio da un ambiente di CPO ad uno di reforming porta alla formazione di transitori con relativa perdita di attività che può essere quantificata con fattore circa pari a 0.5. Questo è stato osservato sia per i catalizzatori con carico di Rh al 2% sia per quelli al 4%;
- un invecchiamento in CPO o SR porta ad una diminuzione della dispersione del metallo. Operando in condizioni più severe (con maggiore concentrazione di H_2O), l'abbassamento di dispersione% è più marcato. Inoltre si nota che un invecchiamento combinato (CPO+SR₁) comporta una maggiore diminuzione

della dispersione, evidenziando anche un'influenza temporale nel fenomeno di disattivazione;

- anche per catalizzatori a più alto carico di rodio(4%) l'esposizione ad elevate concentrazioni di acqua porta ad un riassetamento della superficie catalitica con conseguente perdita di area attiva. La perdita di attività sembra comunque essere meno marcata rispetto ai catalizzatori al 2%.

Non riteniamo di disporre di indicazioni univoche circa l'effetto cinetico della coalimentazione di acqua perché è probabile che gli esperimenti effettuati siano stati influenzati dal tempo di prova

Sulla base dei risultati sperimentali ottenuti, sono state ipotizzate le seguenti espressioni cinetiche per le reazioni principali.

Per la reazione di ossidazione di propano:

$$r_{\text{Ox}_{\text{C}_3\text{H}_8}} = \frac{k_{\text{Ox}_{\text{C}_3\text{H}_8}} \cdot P_{\text{C}_3\text{H}_8}}{1 + K_{\text{ads}_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \sigma_{\text{O}_2}$$

si assume che la velocità sia proporzionale alla pressione parziale di propano, indipendente dalla pressione parziale di ossigeno e inibita dall'adsorbimento competitivo di acqua.

Per la reazione di steam reforming di propano:

$$r_{\text{SR}_{\text{C}_3\text{H}_8}} = \frac{k_{\text{SR}_{\text{C}_3\text{H}_8}} \cdot P_{\text{C}_3\text{H}_8} \cdot (1 - \eta_{\text{SR}_{\text{C}_3\text{H}_8}})}{1 + K_{\text{ads}_{\text{CO}}} \cdot P_{\text{CO}} + K_{\text{ads}_{\text{O}_2}} \cdot P_{\text{O}_2}} \cdot \sigma_{\text{H}_2\text{O}}$$

si assume che la velocità sia di primo ordine rispetto alla pressione parziale di propano, indipendente dalla concentrazione di acqua e inibita dall'adsorbimento competitivo di CO e O₂.

Per la reazione di WGS:

$$r_{WGS} = k_{WGS} \cdot P_{H_2O} \cdot (1 - \eta_{WGS}) \cdot \sigma_{CO}$$

si assume che la velocità sia del primo ordine rispetto alla pressione parziale di acqua e di ordine zero rispetto a quella del CO.

I parametri cinetici $K_{OX_C_3H_8}$, $K_{SR_C_3H_8}$ e K_{WGS} sono stati stimati per adattamento a una vasta gamma di dati sperimentali relativi alla reattività di miscele C_3H_8/O_2 e C_3H_8/H_2O . Osserviamo che sfruttando l'analogia delle espressioni cinetiche di ossidazione e steam reforming del propano con quelle del metano già sviluppate in passato le costanti di adsorbimento sono state fissate ai valori già stimati nello studio cinetico della CPO di metano.

Dall'analisi quantitativa dei risultati ottenuti è emerso che il livello di descrizione globale del modello ai dati sperimentali è molto soddisfacente, in quanto descrive bene i principali effetti studiati sia in CPO sia in SR.

L'adeguatezza del modello è ben riassunta dai parity plot riportati in figura 6.1 e relativi agli effetti di variazione della velocità spaziale e della concentrazione di propano e/o ossigeno in CPO e relativi agli effetti di variazione della concentrazione di propano e/o H_2O in SR.

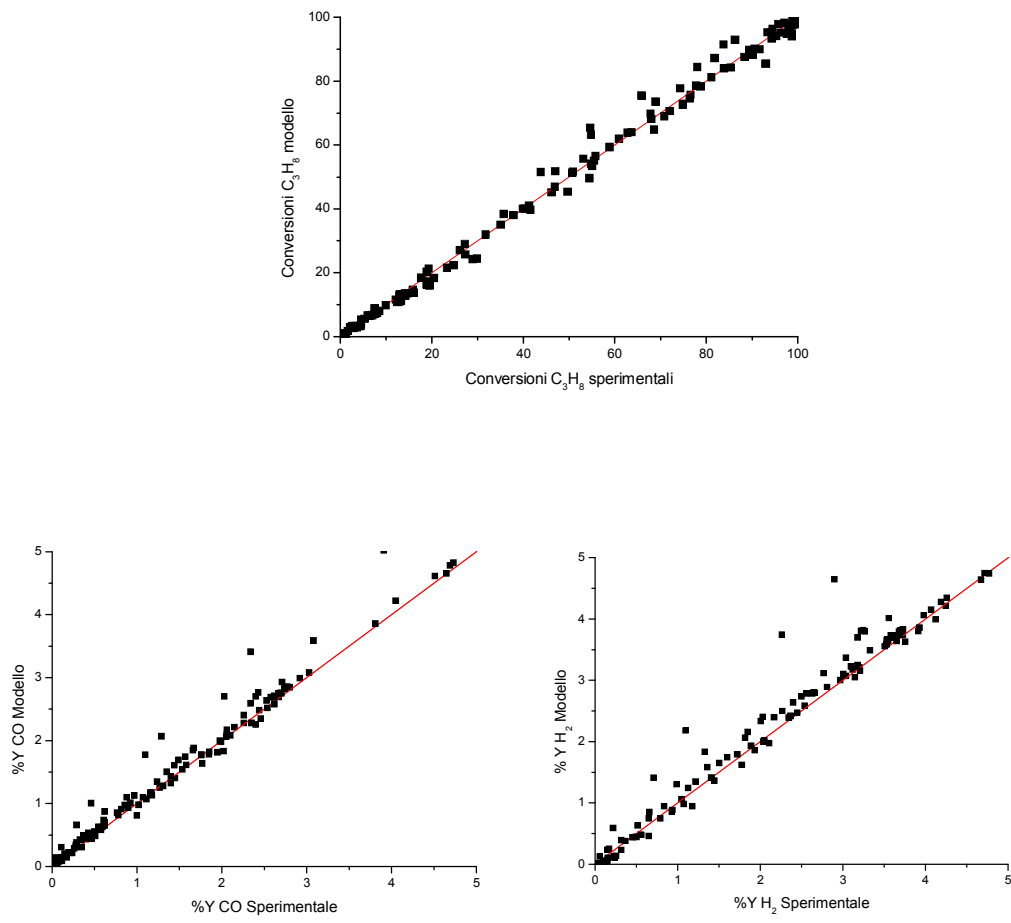


Figura 6.1 Parity plot

INDICE DELLE FIGURE

- Figura 1.1 Possibile meccanismo di attivazione e adsorbimento del propano e del vapore durante steam reforming di propano.
- Figura 2.1 Schema dell'apparato sperimentale.
- Figura 2.2 Esempio di retta di taratura di un brooks: (■) punto sperimentale portata vs. apertura del brooks; (—) retta di regressione sui dati sperimentali.
- Figura 2.3 Schema del reattore anulare con strato di platino.
- Figura 2.4 Schema del reattore per la sintesi di H₂O.
- Figura 2.5 Sezione di reazione: forno, reattore, schema dell'apparato di misura delle temperature.
- Figura 2.6 Schema del reattore anulare.
- Figura 2.7 MicroGC: vista posteriore e superiore senza coperchio.
- Figura 2.8 Limiti di infiammabilità per CH₄/O₂/N₂; T=26°C; P=1 atm.
- Figura 2.9 Esempio di cromatogramma.
- Figura 2.10 Profilo di temperatura assiale nel reattore e nel forno. Condizioni operative: CH₄/O₂= 4/2; GHSV=1,1·10⁶ NI/(kg_{cat} h); P=1 atm; T_{set} forno = 455°C.
- Figura 2.11 Profilo di temperatura assiale $\Delta T = T_{reattore} - T_{forno}$. Condizioni operative: CH₄/O₂ = 4/2; GHSV=1,1·10⁶ NI/(kg_{cat} h); P=1 atm; T_{set} forno = 455°C.
- Figura 2.12 Schema del processo di condizionamento.
- Figura 3.1 Schematizzazione di un ball-milling.
- Figura 3.2 Schematizzazione dell'apparecchiatura per il dip-coating.
- Figura 3.3 Diffrattogramma XRD relativo al batch di α -Al₂O₃ calcinata a 1100°C.
- Figura 4.1 Attivazione dei tubi 1,2,3,4 e 5: conversioni di CH₄.
- Figura 4.2 Riferimento in CH₄ dei tubi 1 e 5.
- Figura 4.3 Riferimento in CH₄ dei tubi 2,3 e 4.
- Figura 4.4 Riferimento in C₃H₈ per i tubi 1, 2, 3, 4 e 5 (1/2).
- Figura 4.5 Riferimento in C₃H₈ per i tubi 1, 2, 3, 4, 5 (2/2).
- Figura 4.6 Riferimento in C₃H₈: confronto tra tubi 4, 5 con lavoro di tesi precedente [2].
- Figura 4.7 CPO di C₃H₈: effetto della coalimentazione di H₂O (1/2).
- Figura 4.8 CPO di C₃H₈: effetto della coalimentazione di H₂O (2/2).

- Figura 4.9 SR di riferimento con i due equilibri.
- Figura 4.10 SR di riferimento: andamento delle selettività.
- Figura 4.11 SR di propano: stabilizzazione dopo test di CPO (1/2).
- Figura 4.12 SR di propano: stabilizzazione dopo test di CPO (2/2).
- Figura 4.13 Rapporto tra le attività in SR e in CPO.
- Figura 4.14 SR di propano: isoterme a 500°C variando C_3H_8 .
- Figura 4.15 SR di C_3H_8 : effetto della variazione di H_2O prodotta su strato di Pt.
- Figura 4.16 Prove di SR di propano: confronto tra acqua prodotta su strato e su reattore.
- Figura 4.17 Prove di SR di propano: effetto C_3H_8 .
- Figura 4.18 Prove di SR di propano: effetto della diluizione.
- Figura 4.19 Prove di SR di propano: influenza dell'elevata concentrazione di H_2O .
- Figura 4.20 SR di propano: influenza del tempo di esposizione in prove isoterme.
- Figura 4.21 SR di propano: influenza del tempo di esposizione a steam reforming.
- Figura 4.22 Prove di SR di propano: progressiva disattivazione del tubo 4.
- Figura 4.23 SR propano: effetto della GHSV (1/2).
- Figura 4.24 SR propano: effetto della GHSV (2/2).
- Figura 4.25 Prove di SR di propano: effetto della coalimentazione di CO.
- Figura 4.26 Prove di SR di propano: produzione netta di CO.
- Figura 4.27 Bilanci al carbonio per le prove con coalimentazione di CO.
- Figura 4.28 SR propano: effetto della coalimentazione di H_2 .
- Figura 4.29 Risultati delle prove isoterme [11].
- Figura 4.30 Confronto FE-SEM tra CPO e CPO con H_2O [11].
- Figura 4.31 Attivazione e riferimenti del tubo 6.
- Figura 4.32 Condizionamento del tubo 6 in Steam Reforming.
- Figura 4.33 Effetto dell'acqua sul tubo 6.
- Figura 5.1 Schema dei flussi che attraversano il reattore.
- Figura 5.2 CPO di propano: effetto di variazione di C_3H_8 . Confronto tra punti sperimentali e modello.
- Figura 5.3 CPO di C_3H_8 : effetto di variazione di ossigeno. Confronto tra punti sperimentali e modello.

- Figura 5.4 CPO di C_3H_8 : effetto di diluizione. Confronto tra punti sperimentali e modello.
- Figura 5.5 CPO di C_3H_8 : effetto di velocità spaziale. Confronto tra punti sperimentali e modello.
- Figura 5.6 SR di C_3H_8 : effetto di variazione di C_3H_8 . Confronto tra punti sperimentali e modello.
- Figura 5.7 SR di C_3H_8 : effetto di diluizione. Confronto tra punti sperimentali e modello.
- Figura 5.8 SR di C_3H_8 : effetto di variazione di H_2O . Confronto tra punti sperimentali e modello.
- Figura 5.9 Conversione del propano al variare del rapporto S/C.
- Figura 5.10 Conversione di propano e acqua in funzione del tempo.
- Figura 5.11 Velocità di conversione di propano in funzione della $P_{C_3H_8}$ e del rapporto S/C.
- Figura 5.12 Confronto dei dati sperimentali con il modello di Song.
- Figura 5.13 Diagramma di Arrhenius per la determinazione dell'energia di attivazione.
- Figura 6.1 Parity plot.

INDICE DELLE TABELLE

- Tabella 2.1 Caratteristiche delle colonne del gascromatografo.
- Tabella 2.2 Tempi di ritenzione e fattori di risposta delle diverse specie relativi ad N₂.
- Tabella 3.1 Caratteristiche dei sistemi catalitici impiegati.
- Tabella 3.2 Area superficiale relativa al batch di α -Al₂O₃.
- Tabella 4.1 Elenco delle prove svolte su catalizzatori 2% Rh/ α -Al₂O₃.
- Tabella 4.2 Confronto dei dati di dispersione ottenuti per chemisorbimento di H₂ e CO.
- Tabella 4.3 Elenco delle prove svolte sul catalizzatore 4% Rh/ α -Al₂O₃.
- Tabella 5.1 Parametri cinetici stimati per regressione.
- Tabella 5.2 Parametri cinetici del modello di Song.

RINGRAZIAMENTI

A conclusione di questo lavoro intendiamo ringraziare coloro che ci hanno aiutato durante i mesi trascorsi in laboratorio.

Desideriamo ringraziare il Prof. Pio Forzatti per averci dato la possibilità di svolgere questo lavoro di tesi presso il suo gruppo di ricerca ed il Prof. Gianpiero Groppi per il contributo scientifico apportato al nostro lavoro.

Un sentito grazie alla Prof. Alessandra Beretta per averci reso partecipi dell'atmosfera che avvolge il progetto di ricerca e per averci seguito con costante pazienza durante la stesura della tesi.

Un grazie particolare all'Ing. Alessandro Donazzi e all'Ing. Dario Livio per la loro continua presenza e per i loro preziosi suggerimenti durante lo svolgimento del lavoro sperimentale.

Grazie di cuore ai nostri genitori senza i cui sacrifici non sarebbe stato possibile raggiungere questo traguardo.

Salvatore e Davide