

**POLITECNICO DI MILANO**

Facoltà di Ingegneria dei Processi Industriali

Dipartimento di Energia

Laboratorio di Catalisi e Processi Catalitici



# **OSSIDAZIONE PARZIALE CATALITICA DI CH<sub>4</sub> SU NANOPARTICELLE DI COBALTO SUPPORTATE**

Relatore: Prof. Alessandra BERETTA

Co-relatori: Prof. De CHEN

Ing. Nicola USBERTI

Tesi di Laurea Specialistica di:

Daniele DE ANGELI

Matr. n. 784140

Anno Accademico 2013 - 2014



## Sommario

Indice delle figure.....	5
Indice delle tabelle.....	7
Introduzione.....	8
Capitolo 1- Stato dell'arte.....	10
1.1 Produzione syngas.....	10
1.2 CPO (ossidazione parziale catalitica).....	13
1.2.1 Catalizzatori per l'ossidazione parziale di CH <sub>4</sub> .....	14
Capitolo 2- Descrizione apparato sperimentale.....	20
2.1 Introduzione.....	20
2.2 Descrizione impianto pilota presso POLIMI.....	20
2.2.1 Sezione di alimentazione.....	22
2.2.2 Sezione di Reazione.....	24
2.2.3 Sezione di analisi e acquisizione dati.....	26
2.3 Preparazione delle polveri e dello slurry catalitico.....	28
2.4 Test su reattore adiabatico autotermico.....	29
2.5 Introduzione sperimentazione NTNU.....	33
2.6 Descrizione dell'impianto.....	34
2.6.1 Sezione di alimentazione.....	34
2.6.2 Sezione di reazione.....	36
2.6.3 Sezione di analisi prodotti.....	38
2.7 Procedure sperimentali.....	40
2.8 Introduzione sperimentazione presso POLIMI.....	42
2.9 Descrizione impianto.....	43
2.9.1 Sezione di alimentazione.....	44
2.9.2 Sezione di reazione.....	46
2.9.3 Sezione di analisi.....	48
Capitolo 3 – Sintesi catalizzatore.....	55
3.1 Introduzione.....	55
3.2 Materiali utilizzati.....	55
3.3 Sintesi supporti modificati.....	58
3.3 Produzione particelle Co.....	59
3.4 Sintesi dello shell di CeO <sub>2</sub> .....	61

Capitolo 4 – Esperimenti CPO su nanoparticelle di cobalto.....	65
4.1 Test catalitici presso NTNU .....	65
4.1.1Effetto della temperatura .....	67
4.2 Sperimentazione presso POLIMI .....	72
Conclusioni .....	87
Bibliografia.....	90

## Indice delle figure

Figura 1.1: Reformer processo Steam Reforming

Figura 1.2: Reattore Reforming Autotermico

Figura 2.1: Impianto pilota CPO

Figura 2.2: Schema impianto CPO

Figura 2.3: Configurazione reattore

Figura 2.4: Schema reattore

Figura 2.5: Ball milling

Figura 2.6: Profili di temperatura

Figura 2.7: Conversione  $\text{CH}_4$  e  $\text{O}_2$  lungo coordinata assiale

Figura 2.8: Profili di concentrazione molari dei prodotti lungo la coordinata assiale

Figura 2.9: Profilo temperatura al variare della pressione

Figura 2.10: Impianto test catalitici

Figura 2.11: Schema di processo

Figura 2.12: MFCs (Mass Flow Controllers)

Figura 2.13: Rette di calibrazione per i MFCs

Figura 2.14: Schema del reattore

Figura 2.15: Forno

Figura 2.16: Sistema rilevamento profilo T

Figura 2.17: Scalata temperatura GC

Figura 2.18: Impianto sperimentale

Figura 2.19: Schema impianto

Figura 2.20: Centralina Brooks 0154

Figura 2.21: Retta di calibrazione della mix  $\text{CH}_4$

Figura 2.22: Reattore

Figura 2.23: Forno

Figura 2.24: Spettrofotometro di massa

Figura 3.1: Becher contenente NPs di cobalto posizionato sopra supermagnete

Figura 3.2: TEM nanoparticelle di cobalto

Figura 3.3: Oleato di Cerio

Figura 3.4: Particelle dopo centrifugazione

Figura 3.5: TEM di particelle monodisperse di ossido di cerio

Figura 3.6: Spettro UV-Visibile di ossido di cerio in etere ottilico

Figura 3.7: Catalizzatori dopo essiccamento a T ambiente

Figura 4.1: Schema di processo

Figura 4.2: Schema del reattore

Figura 4.3: Conversione CH<sub>4</sub> a T differenti per ogni % di shell su supporto ZrCeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Figura 4.4: Selettività CO al variare della temperatura su supporto ZrCeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Figura 4.5: Conversione CH<sub>4</sub> a T differenti per ogni % di shell su supporto CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Figura 4.6: Selettività CO al variare della temperatura su supporto CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Figura 4.7: Profili assiali deltaT su catalizzatore ZrCeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Figura 4.8: Profili assiali deltaT su catalizzatore CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Figura 4.9: Schema impianto

Figura 4.10: Reattore

Figura 4.11: Scalata di temperatura

Figura 4.12: Risultati CPO a varie velocità spaziali su cat. Co su CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Figura 4.13: Risultati CPO a diverse velocità spaziali con cat. Co@CeO<sub>2</sub> su CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Figura 4.14: Risultati CPO a diverse concentrazioni (%CH<sub>4</sub>=1,99 %O<sub>2</sub>=1,3; %CH<sub>4</sub>=13,1 %O<sub>2</sub>=7,65)

Figura 4.15: Risultati CPO a diverse velocità spaziali con cat Co su ZrCeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Figura 4.16: Risultati CPO con cat. Co@CeO<sub>2</sub> su ZrCeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Figura 4.17: Scalata di temperatura

Figura 4.18: Coke presente sul fondo del letto catalitico

Figura 4.19: Coke presente alla fine del reattore

Figura 4.20: Risultati CPO a diverse GHSV con cat. Co su CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ridotto a 950°C

Figura 4.21: Risultati CPO con cat Co@CeO<sub>2</sub> su CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ridotto a 950°C

Figura 4.22: Transitorio segnali massa (-CH<sub>4</sub>, -H<sub>2</sub>, -O<sub>2</sub>, -H<sub>2</sub>O)

## **Indice delle tabelle**

Tabella 1.1: Catalizzatori studiati a base di metalli nobili

Tabella 2.1: Caratteristiche colonne GC

Tabella 2.2: Rette di calibrazione per i MFCs

Tabella 2.3: Caratteristiche delle colonne del GC

Tabella 2.4: Calibrazione del GC: tempi di ritenzione e fattori di risposta delle diverse specie relativi a N<sub>2</sub>

Tabella 2.5: Composizione bombole

Tabella 2.6: Flusso nominale MFCs

Tabella 2.7: Caratteristiche colonne capillari del GC

Tabella 2.8: Fattori di risposta e tempi di ritenzione della varie specie

Tabella 3.1: Quantitativi componenti per sintesi

## Introduzione

La produzione di gas di sintesi rappresenta un settore di grande importanza nell'industria chimica, essendo impiegato come materia prima per la sintesi del metanolo e la sintesi Fischer-Tropsch. Una risorsa importante per la produzione di gas di sintesi è rappresentata dal gas naturale, costituito principalmente da metano. Purtroppo, i giacimenti di gas naturale sono presenti in località remote ed il trasporto oneroso motiva la ricerca per una trasformazione in situ del gas e renderne infine economicamente vantaggioso il trasporto. Lo steam reforming convenzionale non è adatto per la produzione decentrata di gas di sintesi, perché i reformer sono ottimizzati sulla grande scala di produzione e poco adatti allo "scaling down". Un'alternativa allo steam reforming è rappresentata dall'ossidazione parziale catalitica (CPO); che assicura conversioni di metano prossime all'equilibrio termodinamico in tempi di contatto di pochi millisecondi. Poiché l'ossidazione parziale catalitica è veloce ed esotermica, è adatta a realizzare reattori adiabatici di piccola taglia, costruttivamente semplici e compatti. Questi aspetti rendono questo processo adatto per applicazioni dirette nei giacimenti di gas remoti ed anche per tutte le applicazioni stazionarie e mobili relative allo sviluppo recente su piccola o media scala. Le applicazioni stazionarie includono la produzione di vapori ricchi di H<sub>2</sub> per il rifornimento dei veicoli a idrogeno o sistemi di cogenerazione residenziale. Queste applicazioni richiedono apparecchiature di taglia ridotta: è pertanto necessaria un'operazione di intensificazione di processo che non è perseguibile per semplice scale down delle tradizionali soluzioni di produzione del gas di sintesi (steam reformer multitubolari o reformer autotermici).

Da alcuni anni sono in corso presso il gruppo di catalisi del Dipartimento di Energia del Politecnico di Milano (LCCP-Laboratory of Catalysis and Catalytic Processes) studi sull'ossidazione parziale catalitica di idrocarburi su catalizzatori a base di metalli nobili, che garantiscono alte prestazioni e bassa tendenza alla formazione di coke. Il presente lavoro di tesi è il risultato di un'esperienza di ricerca congiunta tra LCCP e gruppo di ricerca KinCat dell'università norvegese NTNU (Norwegian University of Science and Technology), che possiede invece una lunga tradizione nell'uso di catalizzatori a base di metalli di transizione, studiati nella sintesi Fischer-Tropsch, nell'ossidazione completa di metano ed nell'ossidazione parziale catalitica per la produzione di syngas. Lo studio di catalizzatori a base di metalli di transizione rappresenta un percorso di ricerca alternativo all'uso di metalli nobili che punta all'economicità del catalizzatore per una futura applicazione commerciale. Nel seguente lavoro vengono presentate in maniera cronologica tutte le varie fasi del lavoro; partendo, nel primo capitolo, da un'introduzione sullo stato

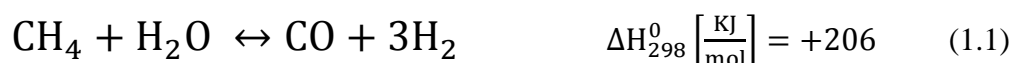


dell'arte della CPO e sulle tipologie di catalizzatori utilizzati e studiati. Nel secondo capitolo vengono illustrati gli apparati sperimentali utilizzati durante la realizzazione del lavoro in entrambe le sedi e viene brevemente evidenziata l'esperienza iniziale presso il gruppo LCCP nella quale sono stati testati catalizzatori a base di rodio supportati su  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  con carico del metallo nobile pari a 5% w/w, depositati su monoliti a nido d'ape su un impianto pilota con reattore adiabatico, essi rappresentano il riferimento in termini di conversione e selettività per quanto riguarda la CPO di metano. Il terzo capitolo riguarda lo studio e la sintesi di una nuova configurazione catalitica core/shell a base di nanoparticelle di cobalto supportate su allumina drogata con promotori ossidi; la procedura di produzione di NP di cobalto è stata messa a punto nei laboratori di ricerca del gruppo norvegese e riesce a garantire una produzione di particelle monodisperse aventi diametro di ~6 nm. Lo shell è costituito da ossido di cerio e la sua configurazione è stata realizzata seguendo il laboratorio di nanoparticelle dell'NTNU secondo una reazione di decomposizione partendo da un precursore solido (oleato di cerio). Nell'ultimo capitolo è stata descritta l'attività di testing dei catalizzatori preparati; sono stati eseguiti primariamente dei test presso i laboratori dell'NTNU, il catalizzatore è stato ridotto overnight ad una temperatura di 850°C ed i test sono stati condotti ad una GHSV pari a 250000 cm<sup>3</sup>/g/h operando in un range di temperature di 550-850°C; non avendo raggiunto risultati soddisfacenti e ritenendo le metodologie di analisi non completamente appropriate sono stati svolti ulteriori test di attività presso i laboratori del Politecnico di Milano. La seconda parte di test è stata svolta variando la velocità spaziale (GHSV) ed arrivando a temperature più elevate (950°C); a cause della scarsa reattività mostrata nella prima sezione di testing sono state utilizzate e confrontate due diverse temperature di riduzione del catalizzatore (650°C e 950°C).

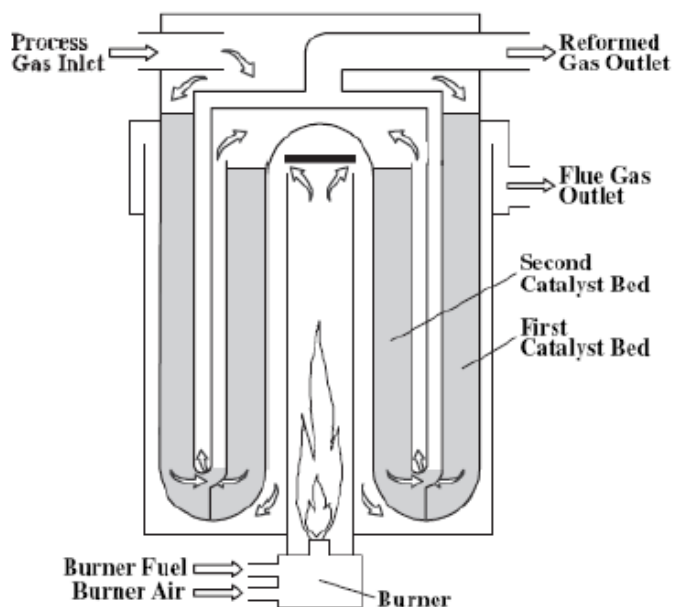
# Capitolo 1- Stato dell'arte

## 1.1 Produzione syngas

Proporzionalmente all'aumentare della popolazione mondiale nonché all'aumentare degli standard di vita dei paesi industrializzati, la domanda di energia è incrementata inesorabilmente. Questo giustifica l'enorme pressione sulla ricerca di nuove fonti di energia e sul miglioramento dell'efficienza e della sostenibilità delle tecnologie di conversione dell'energia. Oggi, i combustibili fossili rappresentano ancora la risorsa più importante; tra essi il gas naturale ha forse le prospettive più promettenti verso il futuro, sia in abbondanza, applicabilità e sostenibilità.<sup>1</sup> Il Gas naturale, del quale il metano rappresenta il principale costituente, si trova in grandi quantità in tutto il mondo.<sup>2 3</sup> Accanto a metano, il gas naturale è composto da altri idrocarburi, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e dello zolfo elementare, le cui concentrazioni dipendono dall'origine del gas.<sup>4</sup> Le stime indicano che al livello di consumo corrente, disponiamo di risorse di gas naturale per i prossimi 250 anni.<sup>1</sup> Come convertire il metano in prodotti chimici di maggior valore è stato un campo di studio con crescente attenzione negli ultimi 30 anni; tuttavia l'applicazione industriale è stata limitata. Utilizzare il gas naturale come materia prima per la sintesi di prodotti organici o combustibili è più costoso rispetto all'uso del petrolio. Il trasporto e lo stoccaggio del gas naturale è costoso, specialmente nelle aree remote dove le infrastrutture sono scarse. La ricerca si è concentrata nel rendere la trasformazione, il trasporto e stoccaggio di gas naturale più fattibile ed economicamente vantaggioso.<sup>3</sup> La via più economica per la conversione del metano in prodotti chimici ad alto valore è quello di convertirlo in gas di sintesi, chiamati anche syngas, una miscela gassosa di CO e H<sub>2</sub>. I syngas sono utilizzati principalmente nella sintesi del metanolo, nell'ossidazione di alcheni ad aldeidi e alcoli e nella sintesi di idrocarburi a catena lunga (mediante processi di crescita di catena, e.g. sintesi Fischer-Tropsch).<sup>4</sup> Attualmente, il syngas è prodotto su scala industriale mediante steam reforming: è una reazione fortemente endotermica ed è termodinamicamente favorita ad alte temperature (> 1200 °C).



La reazione è condotta in reattori multitubolari riscaldati esternamente da bruciatori. Come noto la velocità di formazione di syngas è controllata dallo scambio di calore dai fumi di combustione ai pellet catalitici all'interno dei tubi (Fig. 1.1).



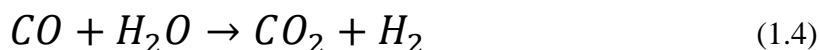
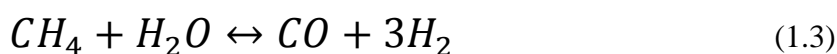
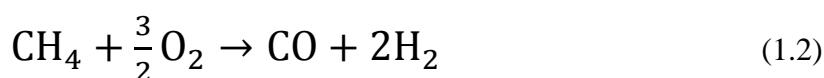
**Figura 1.1:** Reformer processo steam reforming

Sviluppato negli anni '20 rappresenta il processo più diffuso su scala industriale,<sup>5</sup> la reazione, fortemente endotermica ( $\Delta H_{0,298} = +49.1 \text{ kCal/mol}^{-1}$ ), viene catalizzata con Ni e condotta in eccesso di acqua ( $H_2O/C = 2 \div 3$ ) per prevenire la formazione di nerofumo.<sup>6</sup> Il processo avviene a temperature prossime a  $900^\circ\text{C}$  e pressioni comprese tra 15 e 30 atm all'interno di reformer multitubolari. Il processo richiede materiali con elevata resistenza alle alte temperature e catalizzatori non soggetti a disattivazione.

La conversione di metano raggiunta è nell'ordine del 90-92%.

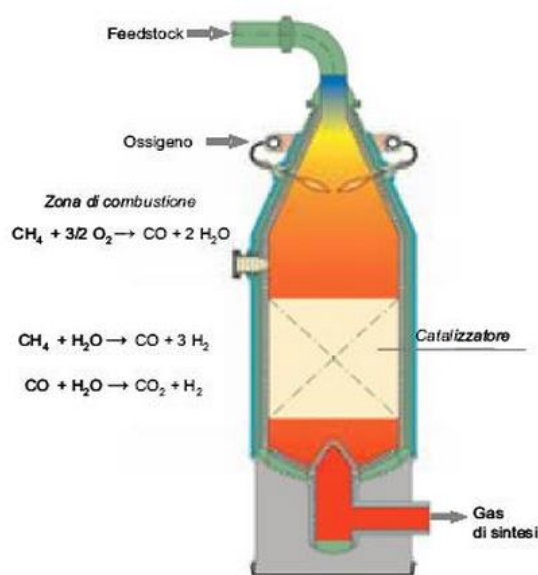
Gli inconvenienti principali legati al processo di steam reforming sono la formazione di nerofumo e la scarsa efficienza energetica;

Questo problema può essere ovviato se la combustione viene direttamente accoppiata alla reazione di reforming all'interno dei tubi di reforming (reforming autotermico).



Questo processo consiste in una combinazione di ossidazione parziale omogenea e di steam reforming. L'energia per la produzione di CO e H<sub>2</sub> proviene dall'ossidazione degli idrocarburi alimentati, che, miscelati con vapore e O<sub>2</sub>, generano nel bruciatore il calore necessario alla reazione endotermica di reforming.

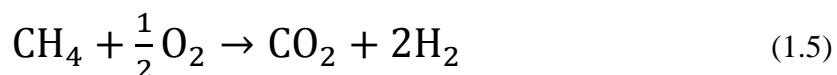
Questo processo è stato sviluppato negli anni '50 dalla compagnia danese Haldor Topsoe, consiste nell'utilizzo di un unico reattore, suddiviso in due zone (Fig. 1.2). I reagenti (CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) vengono alimentati nella prima zona di combustione, dove si raggiungono elevate temperature, i prodotti di combustione totale arrivano in una seconda zona del reattore, a temperatura inferiore, dove un catalizzatore di reforming a base di nickel produce syngas. Questo processo può utilizzare l'ossigeno presente nell'aria, ma presenta diversi problemi: nella zona di combustione è possibile formare soot, che può disattivare il catalizzatore per coking e diminuire lo scambio termico delle apparecchiature a valle.



**Figura 1.2:** Reattore reforming autotermico

Affinché i processi di steam reforming e reforming autotermico diventino convenienti dal punto di vista economico sono necessari impianti ad elevata potenzialità. Nei confronti del reforming autotermico, una rilevante percentuale (pari al 40%) del costo di un impianto è dovuto all'installazione dell'unità di frazionamento dell'aria.<sup>7</sup>

Una via alternativa per la produzione di gas di sintesi è rappresentata dall'ossidazione parziale:



La reazione è debolmente esotermica ( $\Delta H_{298}^0 = -37 \text{ kJ/mol}^{-1}$ ), quindi può essere condotta in bruciatori senza l'impiego di catalizzatore. In assenza di catalizzatore la temperatura deve essere sufficientemente elevata per raggiungere la conversione totale del metano, infatti la temperatura del gas in uscita è circa 1000-1100°C. Questo processo non è adatto per la produzione su piccola scala perché opera a 30-100 atm con O<sub>2</sub> puro per impedire la formazione di NO<sub>x</sub>.

## 1.2 CPO (ossidazione parziale catalitica)

L'ossidazione parziale catalitica ha ricevuto particolare attenzione perché è una delle tecnologie più interessanti per la produzione di syngas su scala medio piccola.<sup>8</sup> Infatti, la CPO può essere effettuata in reattori compatti con rapida risposta dinamica e con bassa capacità termica, condizioni molto favorevoli per applicazioni mobili e fisse su piccola scala.

Inoltre il processo di ossidazione parziale catalitica rappresenta diversi vantaggi nella produzione di gas di sintesi:<sup>9</sup>

- Il rapporto H<sub>2</sub>/CO è pari a 2; rappresenta un valore ideale per alcuni processi a valle (sintesi metanolo e Fischer-Tropsch).
- L'ossidazione parziale catalitica è debolmente esotermica; Pertanto un reattore di CPO risulterebbe più economico ed efficiente dal punto di vista energetico rispetto ad uno di steam reforming
- Basso contenuto di CO<sub>2</sub> nei prodotti di reazione (specie non gradita nei processi a valle)

I primi studi sulla CPO sono stati pubblicati da Liander<sup>10</sup> nel 1929. Nel 1933 Padovani e Franchetti<sup>11</sup> sono riusciti a ottenere una conversione del metano prossima all'unità in un intervallo di temperatura compreso tra 850 e 950°C. Ulteriori studi<sup>12</sup> 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<sup>13</sup> 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<sub>2</sub> dal bulk del gas ai pori del catalizzatore. Negli anni '90, Schmidt e collaboratori hanno 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 a tempi di contatto di pochi millisecondi.<sup>14 15</sup>

La possibilità di miniaturizzare il reattore ha reso la CPO il processo di maggior interesse per le applicazioni su piccola e media scala inerenti la produzione distribuita di energia e calore e la produzione on-board di H<sub>2</sub>; applicazioni che richiedono un elevato grado di intensificazione non perseguibile per semplice scale down delle tradizionali filiere produttive del gas di sintesi.

Il meccanismo di reazione di ossidazione parziale del metano è stato ampiamente discusso.<sup>16</sup>

In letteratura sono stati proposti due possibili meccanismi di reazione; ossidazione parziale diretta e indiretta del metano.<sup>2 17 17</sup> Il meccanismo indiretto è anche chiamato meccanismo di reazione di combustione-reforming ( CRR ) . All'inizio del letto catalitico avviene la reazione di ossidazione totale, generando CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O ed una vasta quantità di calore , seguita dalle reazioni endotermiche di reforming e reazione di shift del gas d'acqua. La teoria è sostenuta dal profilo di temperatura del letto del catalizzatore.<sup>18 18</sup> I sostenitori del percorso diretto, sostengono che CO e H<sub>2</sub> sono i prodotti primari e che siano prodotte all'inizio del letto del catalizzatore o monolita. Hickman e Schmidt hanno proposto un meccanismo di reazione a sostegno di questa teoria.<sup>19 15</sup> Oggi , il meccanismo indiretto è la teoria più accettata.<sup>13</sup> Schmidt et al. presentano una panoramica in letteratura che verifica sia il meccanismo diretto che quello indiretto,<sup>17</sup> basato sul articolo di rassegna di York et al.<sup>18</sup>

### **1.2.1 Catalizzatori per l'ossidazione parziale di CH<sub>4</sub>**

I metalli nobili sono generalmente riconosciuti come superiori in termini di attività e di stabilità di CPO del metano rispetto ai catalizzatori a base di metalli di transizione, ma sono presenti sostanziali differenze tra i singoli metalli nobili. Una performance catalitica stabile con basse temperature di light-off del processo CPO ( < 400 °C ), può essere ottenuta utilizzando rodio, ma spesso il prezzo rodio è proibitivo per i grandi impianti. Palladio, rutenio e iridio sono catalizzatori molto meno attivi rispetto al rodio, ma presentano attività sufficienti per molte applicazioni pratiche.<sup>20</sup> È stato dimostrato che il miglior metallo nobile è rappresentato dal rodio causa elevata selettività a dare H<sub>2</sub>, la bassa volatilità e la resistenza alla formazione di coke.<sup>15</sup>

Molti dei parametri critici per la scelta della fase attiva dipendono anche dalla scelta del supporto e quindi dalle interazioni specifiche tra metallo e supporto (dispersione particelle ed influenza della riducibilità del metallo). Supporti come  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $CeO_2$  e  $Al_2O_3$  sono stati ampiamente studiati. Il supporto ottimale deve garantire elevata dispersione della fase attiva e elevata stabilità termica anche in gravi condizioni operative. È stato dimostrato che  $Rh/\alpha-Al_2O_3$  è un sistema catalitico adatto per l'ossidazione parziale del metano a gas di sintesi<sup>21</sup> perché non dà luogo a fenomeni di incorporazione del metallo e ne preserva la dispersione anche ad elevate temperature.

Una notevole varietà di catalizzatori strutturati è stata proposta in letteratura, l'analisi dei dati pubblicati mostra che monoliti di tipo foam, monoliti estrusi, ma anche le sfere<sup>22</sup> sono tutti ottimi supporti catalitici per la CPO del metano. Fortemente richiesta è l'applicazione dell'ossidazione parziale del metano per la produzione di gas di sintesi su piccola scala, dove sono di grande interesse alti valori della velocità spaziale dal momento che causano una minimizzazione del volume del reattore. In questo caso, una possibile soluzione è costituita dai catalizzatori strutturati (per es. monoliti a nido d'ape), la cui caratteristica è quella di avere un supporto che offre una sistematica ripetizione di una geometria regolare. I principali vantaggi di questa soluzione sono la bassa perdita di carico e l'omogenea distribuzione dei reagenti, che rende possibile le applicazioni a basso tempo di contatto. Supporti strutturati con bassa capacità termica, alto grado di vuoto, alta conducibilità termica e buono scambio convettivo di calore sono desiderabili in questi casi, dal momento che possono garantire un'accensione più rapida.<sup>23 15 24</sup> Altro aspetto da tenere in considerazione per l'applicazione del catalizzatore su scala industriale è la selettività. La selettività a dare idrocarburi superiori è importante in quanto sono soggetti a polimerizzare e formazione di depositi carboniosi in apparecchiature a valle. Il fenomeno è più pronunciato quando l'ossigeno puro viene applicato come ossidante, mentre quantità trascurabili sono formate con aria come ossidante utilizzando platino o rodio.<sup>24</sup>

Un gran numero di catalizzatori sono stati suggeriti per l'ossidazione parziale catalitica del metano; metalli nobili, nichel e cobalto sono attivi nel processo CPO. Tuttavia, non tutti questi catalizzatori sono stabili a lungo termine e la scelta di un particolare metallo è spesso un equilibrio tra diversi parametri critici; questi parametri comprendono l'attività catalitica e la stabilità a lungo termine, la selettività verso la produzione di gas di sintesi, una propensione inferiore verso reazioni indesiderate (soprattutto formazione carbonio), la sensibilità verso avvelenamento da zolfo ed il prezzo dell'elemento attivo.

La Tabella 1.1 illustra le principali geometrie e i catalizzatori proposti in letteratura per quanto riguarda l'uso di metalli nobili.

**Tabella 1.1:** Catalizzatori studiati a base di metalli nobili

<b>Catalyst</b>	<b>contact time</b>
Sponge	
Rh	100
Pt	100
Single gauze	
Pt	0,21
Pt/10%Rh	0,21
Foam	
11,6% wt% Pt	0,5
4 wt% Pt	1
4 wt% Rh	1
9,8 wt% Rh	<10
0,56 wt% Rh	<10
9,9/9,9 wt% Rh/Pt	<10
0,1 wt% Pt	40
0,1 wt% Rh	40
0,1 wt% Rh	75
Honeycomb monoliths	
1,5 wt% Pt	10
1,5 wt% Rh	140
5 wt% Ni	70
5 wt% Pd	70

Catalizzatori a base di nichel mostrano la più alta attività e sono attraenti a causa del loro basso prezzo. Tuttavia, questi catalizzatori sono particolarmente sensibili all'avvelenamento da zolfo ed alla sinterizzazione termica.

La ricerca si è focalizzata su catalizzatori a base di nichel (Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sin dalle prime relazioni di Huszar et al.<sup>25</sup> e Gavalas et al.<sup>26 27</sup> Il nichel su allumina tipicamente presenta rendimenti vicini all'equilibrio, ma la disattivazione può verificarsi a causa del formazione di NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.<sup>39 28</sup> La deposizione di carbonio è un importante problema su catalizzatori a base di nichel, che può ridurre il numero di siti attivi, causa la degradazione del catalizzatore mediante formazione di strutture stratificate, o la rimozione di particelle metalliche dalla superficie metallica mediante corrosione. Gran parte degli studi sono stati



quindi indirizzati verso la modifica del catalizzatore per evitare la deposizione di carbonio. Poiché la formazione di carbonio è dipendente dalla struttura del catalizzatore,<sup>29 30</sup> le modifiche sono in genere indirizzate verso la riduzione delle dimensioni dei cristalliti e la stabilizzazione di questi verso la sinterizzazione.

Il nichel rappresenta comunque un forte inquinante, immaginando in futuro un'applicabilità del processo di CPO su larga scala, dall'utilizzo per l'autotrazione all'uso domestico, lo sviluppo e lo studio di sistemi catalitici a base di cobalto è considerato il più promettente per permettere una larga diffusione tecnologica della CPO. Il nichel è un composto che è presente ambiente soltanto in quantità molto basse, è essenziale in piccoli importi, ma quando l'assorbimento è troppo alto può essere un pericolo per la salute umana. I nichel e determinati composti del nichel sono stati elencati dal programma nazionale di tossicologia (NTP) come per essere composti quasi cancerogeni. L'agenzia internazionale per ricerca sul cancro (IARC) ha collocato i composti del nichel all'interno del gruppo 1 (esiste evidenza sufficiente di cancerogenicità per gli esseri umani) ed il nichel all'interno del gruppo 2B (agenti che possono essere cancerogeni per gli esseri umani). L'OSHA non regola il nichel come sostanza cancerogena. Il nichel è sull'avviso dell'ACGIH sui cambiamenti progettati come categoria A1, agente cancerogeno umano confermato.<sup>31</sup>

Lo scopo di questo lavoro di tesi è lo sviluppo di configurazioni catalitiche a base di metalli di transizione, come il cobalto, che tuttora risultano inferiori in termini di prestazione ma presentano un vantaggio in termini di costi rilevante per una futura applicabilità su larga scala.

Catalizzatori a base di cobalto (CoO/ThO<sub>2</sub> e CoO/UO<sub>2</sub>) sono stati confrontati con NiO supportato su ZrO<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub>, UO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>, ed anche catalizzatori misti NiO-CoO supportati su ZrO<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub> e UO<sub>2</sub>.<sup>32</sup> I catalizzatori di cobalto tipicamente danno conversione inferiore e minore selettività dei gas di sintesi rispetto ai catalizzatori di nichel. Tuttavia, l'aggiunta di CoO, soprattutto per NiO/ZrO<sub>2</sub> causa un notevole riduzione della deposizione di carbonio. Nessuna formazione di carbonio era rilevate sui catalizzatori CoO supportati. Nishimoto et al.<sup>33</sup> hanno comparato catalizzatori a base di Co e Ni supportati su diamante ossidato. Nessuna deposizione di carbonio è stata osservata nel caso del cobalto, mentre per catalizzatori a base di Ni (3% w/w) depositi carboniosi sono stati osservati a temperature inferiori a 650°C. La conversione del metano e selettività verso i gas di sintesi sono paragonabili per Co e Ni con un rapporto CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> = 5 con una portata di 30 NL/g/h. Per evitare la combustione totale è stato necessario un carico di Co maggiore o uguale del 3%

in peso, mentre produzione di syngas è stato osservata per tutti i loading di Ni (0,5-5% in peso).

L'ossidazione parziale del metano su Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tipicamente produce risultati vicino all'equilibrio sul catalizzatore ridotto,<sup>33</sup> ma disattiva a temperature più elevate rispetto a nichel diminuendo la temperatura.<sup>26</sup> La disattivazione è molto probabilmente dovuta all'ossidazione del metallo, ipotesi supportata da TPR effettuata su un catalizzatore non attivo ed uno funzionante negli studi di Holmen et al, presso appunto l'NTNU.<sup>34</sup> L'effetto della temperatura di calcinazione è stata studiata da Wang e Ruckenstein,<sup>35</sup> la riducibilità delle specie osservate diminuisce in sequenza Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> > Co<sub>2</sub>AlO<sub>4</sub> > CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Eccellenti prestazioni ed elevata stabilità sono state riportate da Sokolovskii et al.<sup>36</sup> studiando CoO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparato mediante co-precipitazione. Per CoO-MgO l'attuale temperatura del catalizzatore può essere estremamente elevata (1200-1300°C).<sup>37</sup>

Ruckenstein e Wang<sup>38</sup> hanno studiato l'ossidazione parziale combinata con dry reforming su catalizzatore ridotto Co/MgO e comparato i risultati con diversi supporti Co/CaO e Co/SiO<sub>2</sub>. Co/CaO e Co/SiO<sub>2</sub> non portano alla produzione di gas di sintesi, ma invece con Co/MgO la reazione procede senza alcuna disattivazione del catalizzatore per 110 h con una selettività dei syngas di circa 94-95%. La soluzione solida CoO-MgO, individuata da XRD dopo calcinazione a 525°C, garantisce un'attività superiore. La ragione principale che ha portato allo studio di altri supporti oltre all'allumina è stata quella di evitare la disattivazione dovuta alla formazione di CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Oltre cobalto su allumina e CoO-MgO, ci sono numerosi studi con cobalto supportato su una grande varietà di supporti; sono stati testati terre alcaline, terre rare, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, grafite e mayenite. Uno dei migliori supporti ha dimostrato di essere il diamante ossidato.<sup>39 40</sup> Come accennato in precedenza, Choudhary et al.<sup>41</sup> è stato il primo a segnalare l'uso di catalizzatori di cobalto in combinazione con ossidi di terre rare nell'ossidazione parziale del metano. I catalizzatori non ridotti si attivano a temperature superiori a 500 °C, ma una volta ridotti da reagenti e prodotti i catalizzatori possano operare a temperature inferiori nei cicli successivi.

A causa della tendenza di cobalto ad ossidarsi, un promotore può essere necessario per migliorare la riducibilità a temperature inferiori. Swaan et al.<sup>42</sup> hanno testato Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Co/SiO<sub>2</sub>, e confrontato i risultati del nichel sugli stessi supporti. Si è constatato che il cobalto predilige la combustione totale a meno che la riducibilità di cobalto venga promossa con l'aggiunta di un secondo metallo, in questo caso Zn. Tuttavia, i catalizzatori non sono stati ridotti prima del test catalitico. Catalizzatori bimetallici Pt-Co supportati su un Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sono stati studiati da Tang et al.,<sup>43</sup> e confrontati con catalizzatori mono-metallici

sullo stesso supporto. Il catalizzatore bimetallico dà luogo ad maggiore conversione e selettività dei gas di sintesi rispetto ai catalizzatori mono-metallici. L'aggiunta di platino inibisce la deposizione di carbonio, non è stata registrata formazione di coke durante la 80 h di reazione, e le analisi FTIR hanno rivelato solo CO linearmente legato alla catalizzatore bimetallico. La presenza di Pt favorisce anche la riduzione di cobalto, come evidenziato da TPR e XPS.

Lødeng et al.<sup>27</sup> hanno studiato catalizzatori Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificati con diversi metalli nobili (0,1% in peso di Ni, Pt, Rh, Ru o Pd) e ossidi (<4% in peso Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub> e K<sub>2</sub>O). L'aggiunta di metalli nobili ha contribuito a sostenere l'attività di Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10% w/w) a temperature di uscita dal letto inferiori (<450°C), eventualmente prevedendo siti attivi a temperature più basse, ed effetti sulla riducibilità del cobalto, come evidenziato da TPR in idrogeno, sono anche probabilmente presenti.

## **Capitolo 2- Descrizione apparato sperimentale**

### **2.1 Introduzione**

In questo capitolo vengono descritte nel dettaglio le apparecchiature sperimentali utilizzate nell'ambito di questo progetto, ne viene descritta la configurazione e le modifiche necessarie all'operabilità degli esperimenti svolti. Come descritto precedentemente il lavoro è stato svolto in più sedi (NTNU e Politecnico di Milano) e nel proseguo del capitolo viene offerta una panoramica cronologia sugli apparati sperimentali.

### **2.2 Descrizione impianto pilota presso POLIMI**

La prima parte di questo lavoro di tesi è stata svolta presso il gruppo di ricerca LCCP (Laboratory of Catalysis and Catalytic processes) del Politecnico di Milano; una delle aree di ricerca del gruppo è rappresentata dall'ossidazione parziale catalitica di idrocarburi su catalizzatori a base di metalli nobili (Rh), i quali per l'elevata attività e resistenza alla formazione di nerofumo, rappresentano lo standard di riferimento per valutare le prestazioni di nuovi sistemi catalitici per l'ossidazione parziale di CH<sub>4</sub>. In questo lavoro, catalizzatori Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sono stati testati in un reattore adiabatico di laboratorio. I test sono stati condotti su monoliti (cordierite, 400 cps) su cui il catalizzatore è stato depositato in strato sottile, mediante tecnica di washcoating. Il livello di comprensione dei chimismi sui sistemi a base di Rh è infatti tanto maturato e le prestazioni del catalizzatore tanto elevate da consentire una sperimentazione che, pur su scala di laboratorio, riproduce la reale configurazione applicativa.

Le prove di attività catalitica descritte nel presente lavoro sono state condotte su un impianto pilota, interamente posto sotto cappa (Fig. 2.1). Dopo la descrizione dell'impianto, vengono illustrate le condizioni operative delle prove di CPO condotte e le modalità di preparazione e caratterizzazione dei catalizzatori utilizzati.



**Figura 2.1:** Impianto pilota CPO

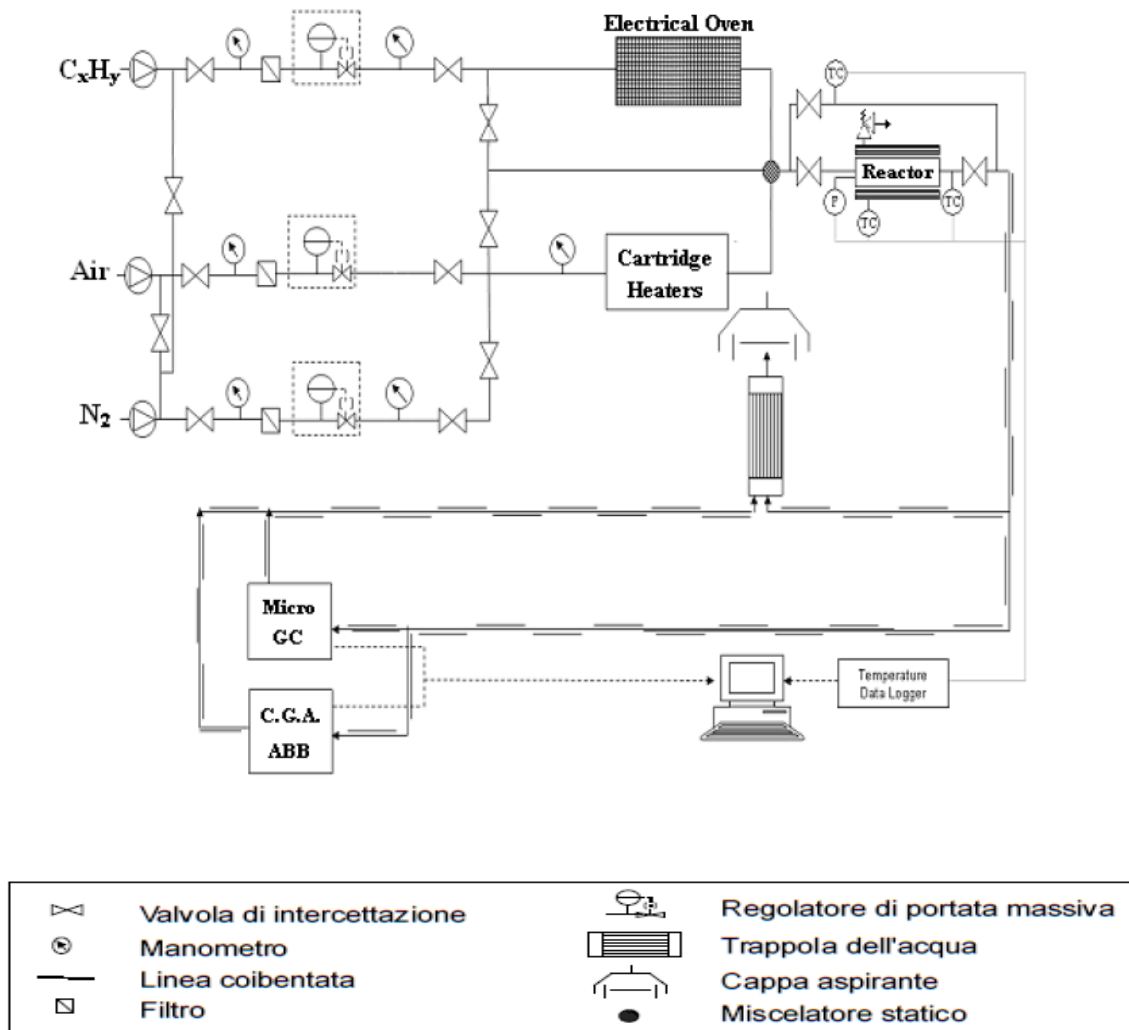


Figura 2.2: Schema impianto CPO.

In Figura 2.2 è riportato lo schema dell'impianto in cui è possibile distinguere tre sezioni diverse: di alimentazione, di reazione e di analisi.

### 2.2.1 Sezione di alimentazione

La sezione di alimentazione è costituita da tre linee con le quali sono alimentati i reagenti:

- nella prima linea si alimenta metano o propano, stoccati in bombole all'esterno del laboratorio;
- nella seconda linea si alimenta aria, stoccata in bombole all'esterno del laboratorio;
- nella terza linea si alimenta azoto, proveniente da un serbatoio di azoto liquido situato all'esterno dell'edificio.

Le bombole sono dotate di riduttori di pressione che consentono di decomprimere il gas dalla pressione di stoccaggio (200 bar) alla pressione di utilizzo (3 bar). Su ciascuna linea di trasporto di gas dalle bombole all'impianto sono situati:

- valvola di intercettazione della linea di bassa pressione proveniente dalle bombole (posta in testa alle linee di alimentazione);
- manometro a molla Bourdon (fondo scala 6 bar);
- rotametro (solo per le linee di CH<sub>4</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> e aria)
- filtro a maglie metalliche (2 μm), per proteggere la strumentazione da impurezze presenti nel flusso gassoso;
- regolatore e misuratore di portata;
- manometro a molla Bourdon (fondo scala 6 bar);
- valvola di intercettazione.

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

- 15 Nl min<sup>-1</sup>, calibrato sul metano e sul propano;
- 30 Nl min<sup>-1</sup>, calibrato sull'aria;
- 15 Nl min<sup>-1</sup>, calibrato sull'azoto.

Poiché la linea di trasporto dell'azoto è connessa alle linee dei reagenti, è stato possibile, durante le fasi di preriscaldamento e spegnimento dell'impianto, alimentare azoto alle linee dei reagenti in modo da garantire le alte portate di N<sub>2</sub> richieste durante tali fasi delle prove. I rotametri permettono una stima istantanea della portata che si sta alimentando in ciascuna linea. I regolatori di portata di combustibile e aria sono collegati a PC e controllati tramite un foglio elettronico MS Excel. Nella sezione di alimentazione sono inoltre presenti tre dispositivi necessari al preriscaldamento separato, per motivi di sicurezza, dei reagenti: l'aria è riscaldata in due cartucce Starflow della ditta Watlow, con temperatura massima della resistenza elettrica pari rispettivamente a 650°C e 800°C, mentre il combustibile è riscaldato in un forno elettrico, suddiviso in tre zone a regolazione indipendente connesse a termocoppie. Per le prove diluite con N<sub>2</sub>, quest'ultimo è stato preriscaldato tramite le stesse cartucce utilizzate per l'aria, in quanto le linee di alimentazione sono connesse fra loro prima del sistema di preriscaldamento. Tutte le linee a valle del sistema di preriscaldamento sono isolate termicamente con un tappetino ceramico a base di lana di vetro e avvolte in un nastro anch'esso a base di lana di vetro per evitare la dispersione di

calore. Dopo il preriscaldamento, i reagenti sono miscelati in un miscelatore statico della ditta Sulzer, composto da tre elementi a canali incrociati e in seguito alimentati al reattore.

### 2.2.2 Sezione di Reazione

La sezione di reazione è costituita da un reattore adiabatico di scala pilota, in grado di processare portate più alte rispetto a quelle di un normale impianto di laboratorio. Il reattore, un tubo di acciaio rivestito internamente da un tubo di quarzo per minimizzare la formazione di nerofumo, può essere isolato tramite una linea di bypass e due valvole di intercettazione a monte e a valle, è costituito da un tubo di lunghezza di 11.3 cm, diametro interno di 2.5 cm e diametro esterno di 2.9 cm. All'interno del tubo di reazione è alloggiato il letto catalitico, costituito da  $Rh/\alpha-Al_2O_3$  supportato su un monolita a nido d'ape 400 CPSI (canali per pollice quadrato) a base di cordierite, materiale ceramico di  $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ , considerato un buon supporto catalitico dal momento che non interagisce con il washcoat e possiede un basso coefficiente di dilatazione termica e elevata stabilità termica a causa dell'alto punto di fusione ( $1450^\circ C$ ).

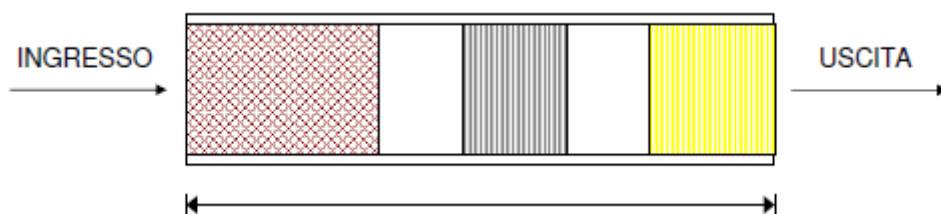


Figura 2.3: Configurazione reattore

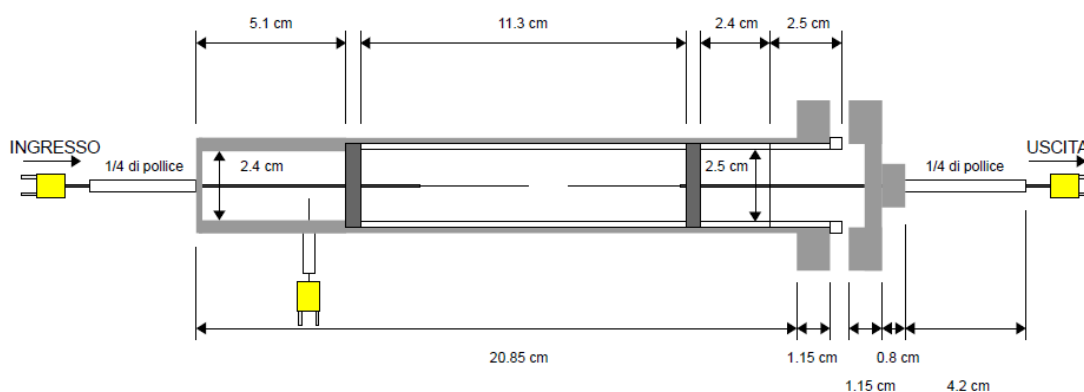
In seguito a precedenti studi di ottimizzazione<sup>44</sup>, è stata adottata la seguente configurazione reattoristica:

- una schiuma metalliche di Fecralloy, per una lunghezza pari a 4 cm, che, grazie alla particolare struttura di canali dal percorso e lunghezza casuale, permette di distribuire in modo uniforme il flusso di gas lungo tutta la sezione. La schiuma agisce anche da scudo termico, minimizzando la dispersione assiale di calore;
- vuoto per una lunghezza pari a 1.5 cm, necessario alla buona miscelazione del gas e a impedire che si abbia parziale occlusione dei canali del monolita catalitico;
- monolita catalitico di lunghezza pari a 3 cm, su cui è stato depositata la fase attiva  $Rh/\alpha - Al_2O_3$ ;



- vuoto per una lunghezza pari a 1.5 cm, che svolge le stesse funzioni di quello che precede il letto catalitico;
- monolita inerte di cordierite di lunghezza pari a 2 cm, che svolge la funzione di scudo termico.

Il tubo di reazione viene inserito in un cilindro in acciaio per permetterne la connessione alle linee in cui scorrono i gas. Il reattore è rivestito con uno strato di alcuni centimetri di lana di vetro per garantirne il più possibile l'adiabaticità. Inoltre, allo scopo di impedire fenomeni di bypass, il tubo in quarzo e tutte le parti che si trovano all'interno di esso sono state avvolte in un nastro a base di Dalfratex, materiale composto da filamenti continui di quarzo, che combina la flessibilità della struttura fibrosa con le proprietà refrattarie del quarzo, in grado di resistere a una temperatura di 1000°C se si opera in continuo e addirittura fino a 1600°C per limitati periodi temporali.



**Figura 2.4:** Schema reattore

Il reattore (Figura 2.4) è equipaggiato con tre termocoppie scorrevoli, del tipo K. Di queste, una è inserita all'interno di una guaina di acciaio posizionata radialmente a 7 cm circa a monte del reattore, in modo da permettere la misura della temperatura di ingresso del gas. Delle rimanenti, una può scorrere a partire dalla sezione di ingresso (testa) del catalizzatore verso quella di uscita (coda) ed è posizionata in modo da misurare il profilo assiale di temperatura in un canale centrale; l'altra invece è inserita dalla coda ed è anch'essa in grado di valutare il profilo assiale di temperatura, ma in un canale diverso.

All'ingresso, il reattore prevede un dispositivo di campionamento spaziale per le specie e misure di temperatura. Questo dispositivo di campionamento spaziale è costituito da capillare di silice fusa avente un rivestimento in poliimmide all'esterno, che rende il capillare flessibile per la gestione ma brucia rapidamente durante il primo utilizzo. Il capillare di silice fusa funge da condotto per campionare le specie da parte del gascromatografo o come punto di accesso per termocoppia o fibra ottica per misurare la

temperatura. Il capillare può anche resistere a temperature oltre i 1200°C che lo rende una sonda robusta in questo reattore ad alta temperatura. Inoltre la silice fusa è sostanzialmente trasparente alla radiazione e la sua bassa area superficiale e le scarse proprietà catalitiche la rendono ideale per minimizzare l'impatto del capillare nel reattore. Il capillare di silice fusa viene inserito nel canale centrale del monolita catalitico. Il capillare di campionamento esce dal reattore passando attraverso un sistema di chiusura. L'estremità inferiore del capillare è collegato ad un T (1/16, foro 75 mm, ss). La porta opposta può essere usata per inserire la termocoppia o la fibra ottica nel capillare se si misurano i profili di temperatura. Altrimenti, nelle prove di misurazione dei profili di composizione, la porta opposta è collegata ad un capillare in acciaio inox (con 1/16 del diametro nominale) che è a sua volta collegato al micro-GC. Il raccordo a T è montato su un attuatore lineare Zaber TLA-16, controllato dal PC. In questo modo il capillare può essere spostato su e giù con una risoluzione sub-mm. Il capillare è usato come un manicotto inerte per la sottile termocoppia o per la fibra ottica collegata con il pirometro. Altrimenti la stessa capillare è collegato al micro-GC per misurare la concentrazione di reagenti e prodotti. Questo sistema è utilizzato per raccogliere temperatura e concentrazione lungo il profilo assiale del reattore.

### **2.2.3 Sezione di analisi e acquisizione dati**

La sezione di analisi dei gas comprende due differenti apparecchiature a seconda che si voglia effettuare un'analisi in continuo o a regime stazionario della miscela reagente o dei prodotti. Per l'analisi in continuo viene utilizzato uno strumento ABB della serie AO2000 che consente di quantificare le specie CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. Per l'analisi in stazionario sono state utilizzate tecniche di tipo gascromatografico realizzate inizialmente mediante l'ausilio di un micro-gascromatografo modello Agilent 3000 della ditta Agilent Technologies.

#### **Funzionamento del micro-GC**

I principali vantaggi del micro-gascromatografo rispetto a un tradizionale gascromatografo sono i minori volumi di gas analizzati e il tempo di analisi. Lo strumento usato in questo lavoro è equipaggiato con due colonne, che usano entrambe Ar come gas di trasporto:

- Setacci molecolari (5Å), in grado di separare H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO;

- Plot Q, in grado di separare CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e un picco unico composto da aria, CO e H<sub>2</sub>.

Le caratteristiche delle due colonne e le condizioni operative sono riportate in Tabella 2.1.

**Tabella 2.1:** Caratteristiche colonne GC

	<b>Setacci molecolari</b>	<b>Plot Q</b>
<b>Tipo di colonna</b>	Capillare	Capillare
<b>Lunghezza [m]</b>	10	8
<b>Diametro [mm]</b>	0.32	0.32
<b>Temperatura [°C]</b>	90	70
<b>Temperatura iniettore [°C]</b>	100	100
<b>Pressione [psi]</b>	30	22
<b>Tempo di iniezione [ms]</b>	400	40
<b>Tempo di analisi [s]</b>	420	420

I componenti della miscela separati dalle colonne del gascromatografo vengono analizzati 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 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, generando 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 Ar è stato installato un filtro (2  $\mu$ m) per trattenere le polveri eventualmente trascinate e una trappola per O<sub>2</sub>.

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.

### **Funzionamento analizzatore ABB**

La miscela da analizzare viene aspirata dall'analizzatore tramite pompa a membrana con una portata di circa 60 L/h e una sovrappressione di 0.05 bar necessaria per garantire un funzionamento ottimale dei moduli di analisi. Prima di passare all'interno degli analizzatori, la miscela viene deumidificata tramite condensatore ed essiccata con filtri specifici. I segnali in uscita dallo strumento sono le concentrazioni volumetriche delle

specie gassose nella miscela anidra. L'affidabilità delle concentrazioni registrate in condizioni stazionarie dal MicroGC.

L'analizzatore di gas in continuo è costituito da tre differenti moduli, collegati in serie:

- Uras 14 (Infrared Photometer), che permette l'analisi di CH<sub>4</sub>, CO e CO<sub>2</sub>;
- Magnos 106 (Magneto-mechanical), che permette l'analisi di O<sub>2</sub>;
- Caldos 17 (Thermal conductivity-Silicon sensor), che permette l'analisi di H<sub>2</sub>.

### 2.3 Preparazione delle polveri e dello slurry catalitico

Nel presente lavoro, è stato utilizzato un catalizzatore di Rh supportato su  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

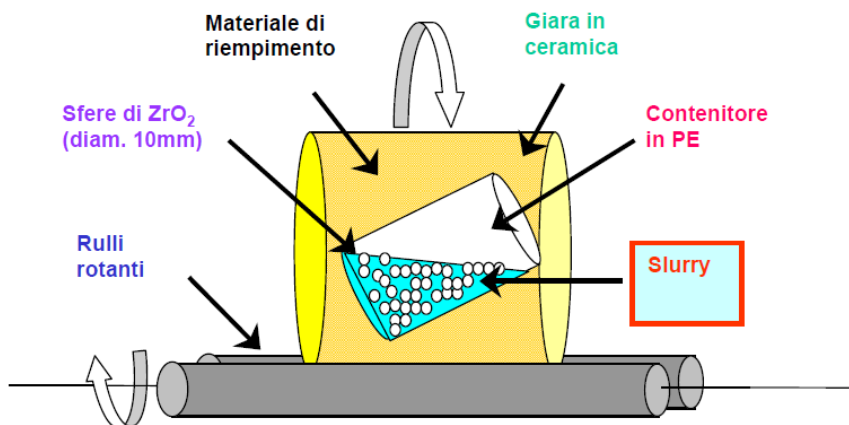
Le polveri catalitiche sono state preparate nel modo seguente:

- l'allumina commerciale (Sasolr, PURALOX Sba-200) è stata calcinata a 1150°C per 10 ore in modo da ottenere una completa trasformazione nella fase  $\alpha$ ;
- il supporto di allumina è stato impregnato mediante impregnazione dry (incipient wetness) con una soluzione acquosa di Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> al 14,68% w/w di Rh;
- le polveri catalitiche sono essiccate in stufa a 110°C per 3 ore.

In seguito, è stato preparato uno slurry catalitico mediante una procedura messa a punto in un precedente lavoro.<sup>45</sup> La polvere è miscelata con:

- 1.4 mmol di HNO<sub>3</sub> per g di polvere;
- 1.7 ml di H<sub>2</sub>O per g di polvere;
- un numero di sfere di ZrO<sub>2</sub> tale per cui il loro peso complessivo sia pari a 8 volte il peso delle polveri catalitiche.

Lo slurry è stato sottoposto a ball-milling per 24 ore con sfere di ZrO<sub>2</sub>.



**Figura 2.5:** Ball milling

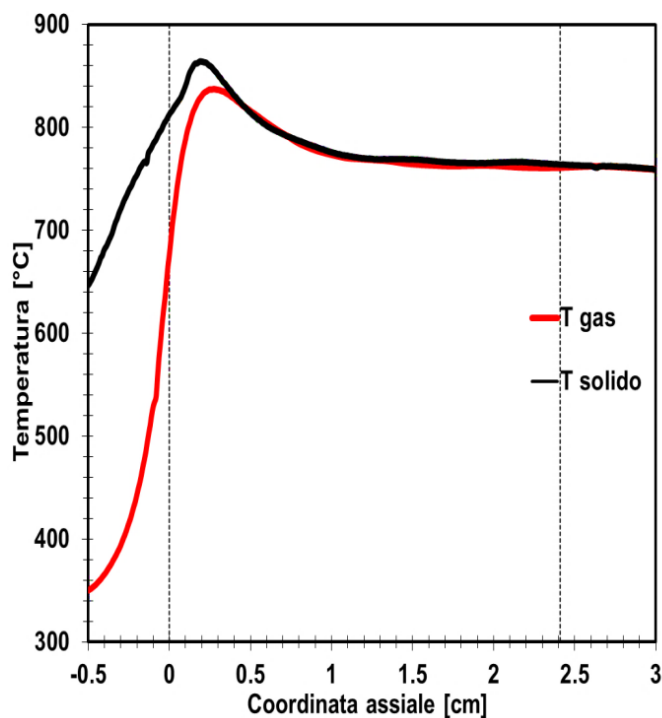
Una volta che lo slurry catalitico è pronto, si passa alla preparazione del catalizzatore supportato. Innanzitutto bisogna depositare sul monolita a nido d'ape uno strato di catalizzatore, che dovrebbe essere il più sottile possibile in modo da minimizzare l'effetto delle limitazioni al trasporto diffusivo intrafase di massa. Per questa ragione è stata usata una procedura di washcoating ottimizzata.

Prima di depositare il catalizzatore, il monolite subisce un pretrattamento che comporta la deposizione di un primo strato di Disperal (Condea Chemie). Tale strato intermedio (primer) garantisce una buona adesione tra lo strato catalitico e il substrato di cordierite. Il peso del primer è stato valutato come differenza rispetto al peso del monolite. Lo slurry è stato depositato sul monolite mediante dip-coating: dopo una breve immersione, lo slurry in eccesso è stato soffiato via dal monolite con un flusso d'aria a 8 bar in modo da ottenere uno strato omogeneo. In seguito, il monolite ha subito un trattamento termico in stufa a 280°C (flash drying) per 5-10 min, in modo da fissare lo strato catalitico al supporto. Il peso dello strato catalitico è stato valutato come differenza rispetto al peso del monolite con lo strato di primer.

## 2.4 Test su reattore adiabatico autotermico

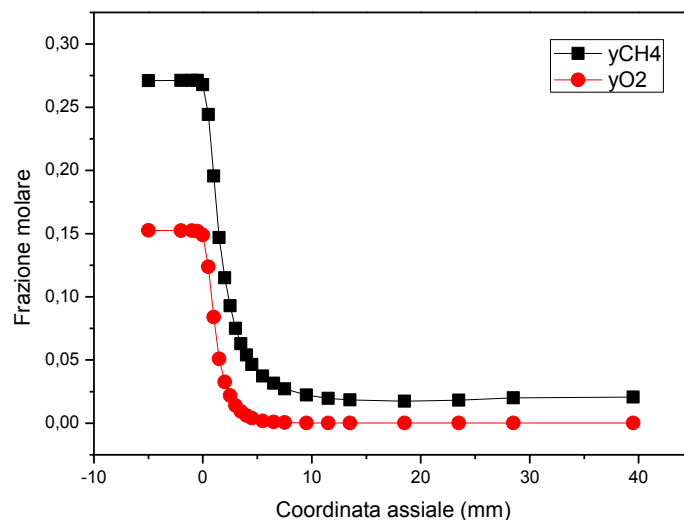
Le sperimentazioni sul catalizzatore sono effettuate con una portata di 10 NL/min con un rapporto O/C leggermente sovrastechiometrico pari a 0,56. Il reattore viene preriscaldato con azoto inerte fino alla temperatura di 350°C (tale temperatura è sufficiente a garantire le condizioni di light off della reazione sul catalizzatore), successivamente la miscela reagente viene introdotta all'interno della sezione di reazione; dopo il raggiungimento di

uno stato stazionario vengono analizzati i profili di temperatura e concentrazione lungo il letto catalitico.

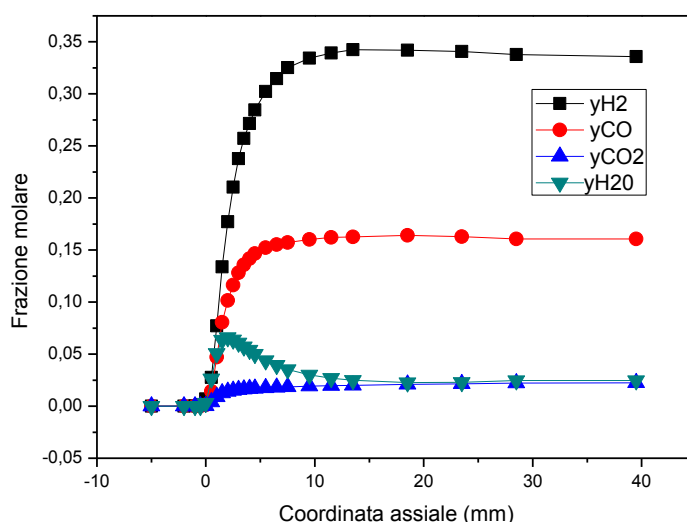


**Figura 2.6:** Profili di temperatura

I profili di temperatura (Figura 2.6) indicano che appena oltrepassato l'ingresso del catalizzatore viene osservato un hot-spot, sia per la fase gas che per il solido. La temperatura superficiale del solido è superiore rispetto alla temperatura del gas poiché la generazione di calore sulla superficie del catalizzatore è molto più veloce rispetto al trasporto di calore al gas entrante. A valle dell'hot-spot entrambi i profili di temperatura diventano piatti suggerendo che l'equilibrio termodinamico è stato raggiunto.



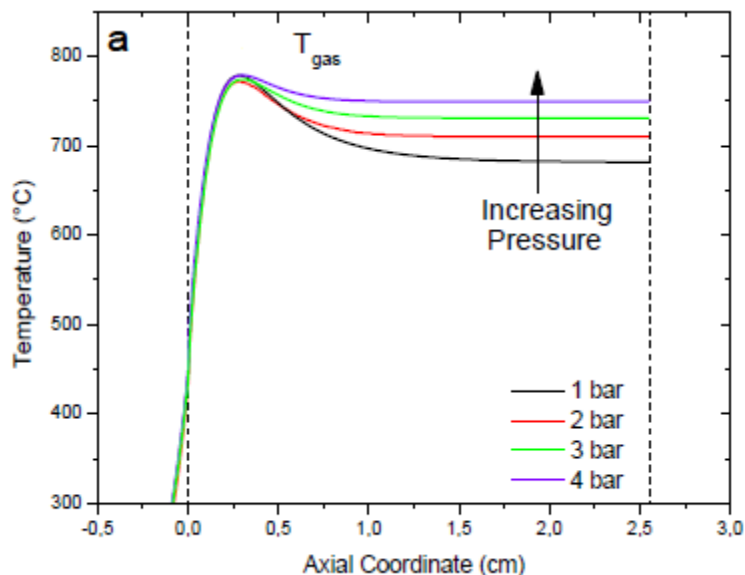
**Figura 2.7:** Conversione CH<sub>4</sub> e O<sub>2</sub> lungo coordinata assiale



**Figura 2.8:** Profili di concentrazioni molari dei prodotti lungo la coordinata assiale

Come evidenziato dalla figura 2.7 l'ossigeno raggiunge una conversione completa nei primi 5 mm del catalizzatore invece il CH<sub>4</sub> raggiunge l'equilibrio termodinamico a circa 9 mm. In generale si nota che il catalizzatore è molto attivo: H<sub>2</sub> e CO sono rilevati appena si entra nel catalizzatore (Fig.2.8) e non vengono ulteriormente ossidati a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O perché l'ossigeno viene completamente consumato nella prima parte del catalizzatore. Alla fine del catalizzatore, la concentrazione dei prodotti si avvicina ai valori dell' equilibrio termodinamico. I profili di concentrazione di H<sub>2</sub> e CO mostrano un andamento molto simile: c'è un forte aumento di concentrazione nel primo centimetro seguito da un andamento piatto avvicinandosi all'equilibrio termodinamico.

Dalla Figura 2.8 si nota la formazione di un picco nel profilo di concentrazione dell'acqua, questo risultato è una conseguenza dell'accoppiamento delle reazioni di ossidazione completa (prima parte del catalizzatore) e steam reforming (parte finale del catalizzatore).



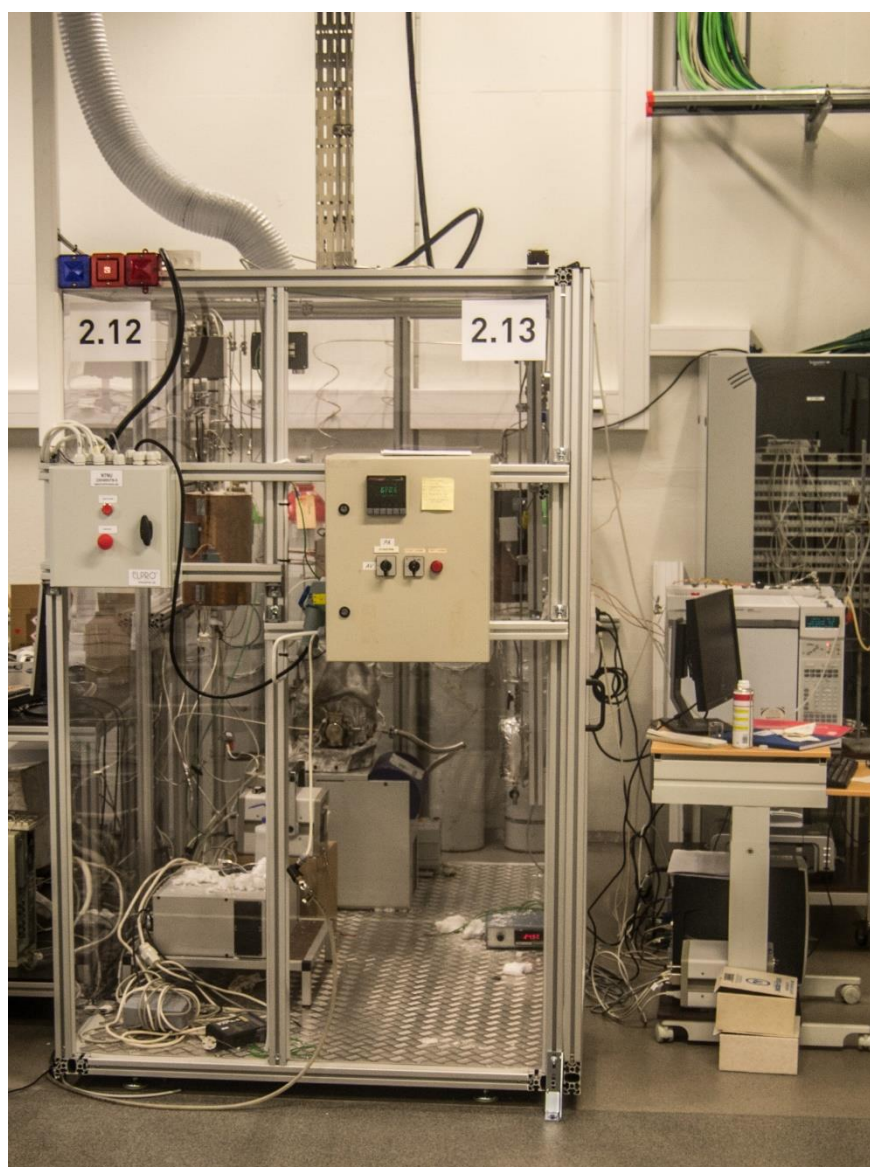
**Figura 2.9:** Profilo temperatura al variare della pressione

In precedenti studi è stato analizzato anche il comportamento della reazione al variare della pressione.<sup>46</sup> I profili di temperatura mostrano che il primo tratto è poco influenzato dalla pressione, la cinetica di reazione assume una dipendenza di ordine 0 nei confronti della pressione e la velocità di reazione è limitata da fenomeni di mass transfer. Nel secondo tratto, dove il profilo inizia ad appiattirsi, si nota l'effetto dell'aumento della pressione; aumentando la pressione la temperatura aumenta. Questo risultato è dovuto al fatto che nella prima zona del catalizzatore prevale il controllo diffusivo esterno mentre nella seconda zona prevale l'effetto del controllo termodinamico; l'aumento di pressione sfavorisce la reazione di reforming (aumento di numero di moli). Perciò, essendo la reazione di reforming una reazione endotermica, con l'aumento di pressione si nota un calo nell'assorbimento di calore e quindi la temperatura di coda del letto catalitico risulta maggiore.



## 2.5 Introduzione sperimentazione NTNU

La seconda parte di questo lavoro di tesi è stata condotta presso i laboratori NTNU; viene successivamente descritto l'apparato sperimentale dove sono stati condotti gli esperimenti di ossidazione parziale catalitica di metano. Le misure di attività catalitica sono state condotte in un reattore al quarzo cilindrico a pressione atmosferica. Tale configurazione sperimentale è posizionata all'interno di un box in plexiglass avente un opportuno sistema di ventilazione e rilevazione di CO (Fig.2.10).



**Figura 2.10:** Impianto test catalitici

## 2.6 Descrizione dell'impianto

In Figura 2.11 è riportato lo schema dell'impianto in cui è possibile individuare le tre differenti sezioni che compongono il sistema: alimentazione, reattore ed analisi.

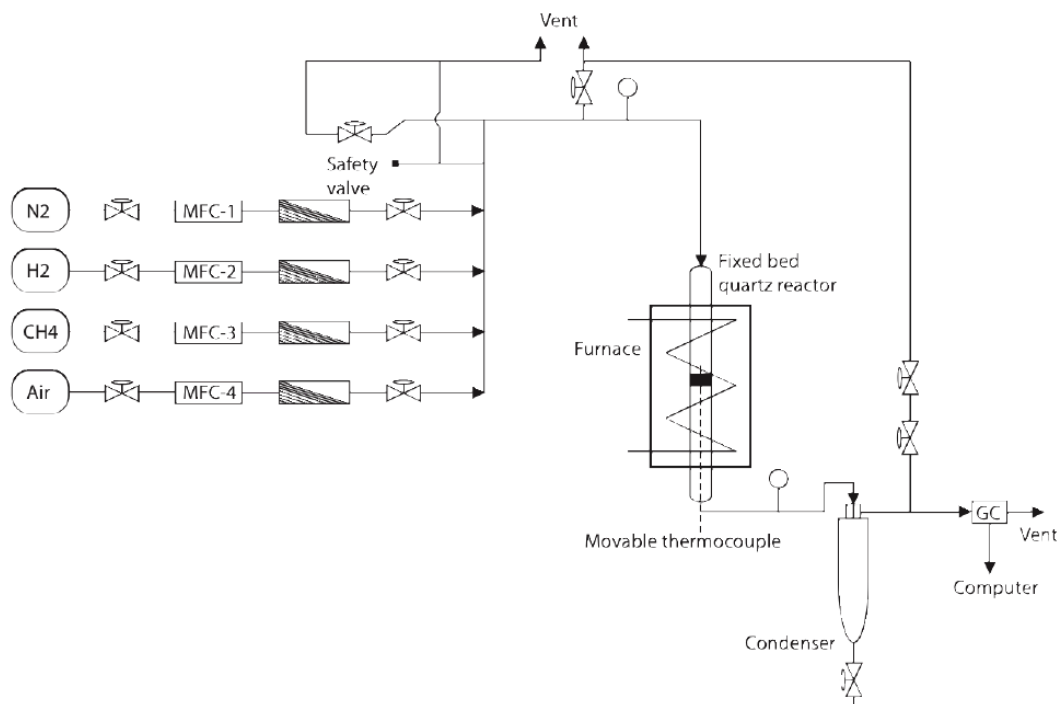


Figura 2.11: Schema di processo

### 2.6.1 Sezione di alimentazione

La sezione di alimentazione è costituita da 4 linee dalle quali sono alimentati i reagenti:

- nella prima linea si alimenta azoto, stoccato in bombole all'esterno del laboratorio;
- nella seconda linea si alimenta idrogeno, stoccato in bombole all'esterno del laboratorio;
- nella terza linea si alimenta metano, stoccato in bombola all'interno del laboratorio adiacente al box;
- nella quarta linea si alimenta aria, stoccata in bombola all'interno del laboratorio adiacente al box.

Le bombole sono dotate di riduttori di pressione che consentono di decomprimere il gas dalla pressione di stoccaggio alla pressione di utilizzo. Su ciascuna linea di trasporto del gas dalle bombole all'impianto sono situati:

- valvola di intercettazione della linea proveniente dalle bombole;
- regolatore e misuratore di portata;
- filtro a maglie metalliche;
- valvola di intercettazione.

Successivamente al congiungimento delle linee dei reagenti è posizionata una valvola di sicurezza ed un manometro a molla Bourdon.



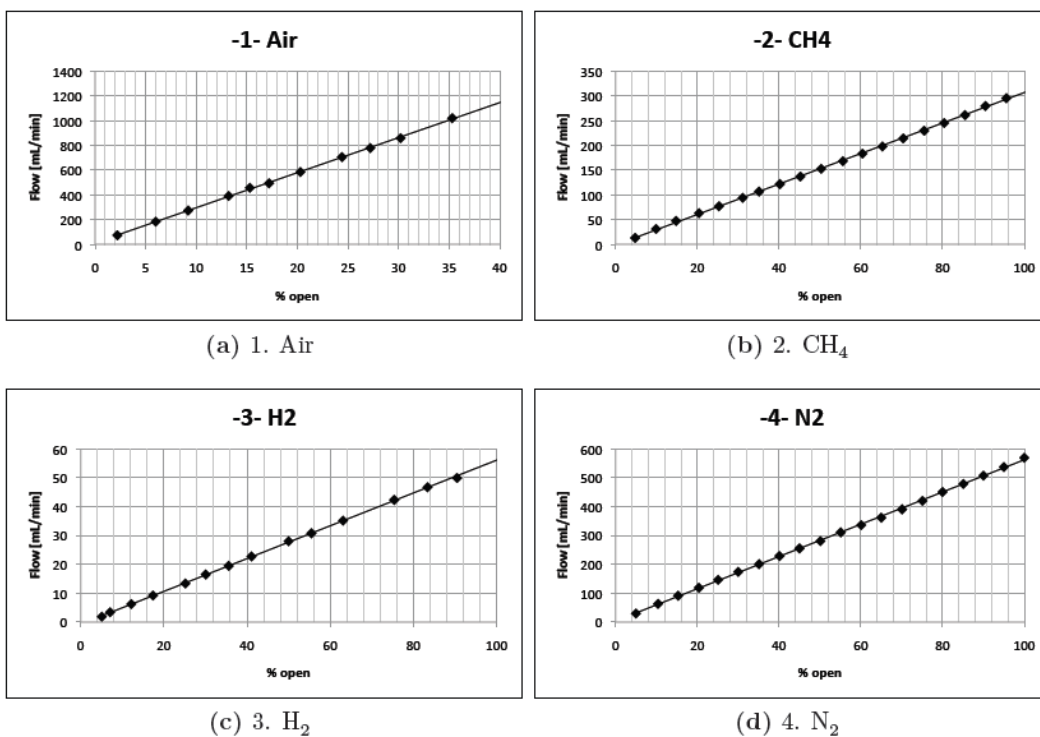
**Figura 2.12:** MFCs (Mass Flow Controllers)

I regolatori massivi di flusso (Fig.2.12) sono del tipo EL-FLOW per le prime tre linee mentre per la linea dell'aria è del tipo EL-FLOW SELECT tutti prodotti dalla ditta olandese BRONKHORST, essi sono collegati ad un controllore. Per ogni controllore di flusso è stato necessario ricavare una retta di calibrazione (Fig.2.13, Tab.2.2) misurando, tramite un flussimetro a bolle, le portate di gas corrispondenti a valori di aperture dei MFC crescenti; effettuando una regressione lineare dei punti misurati si ottengono il coefficiente

angolare e l'intercetta della retta cercata. La retta di calibrazione consente di ricavare l'apertura che il MFC considerato deve avere per garantire il passaggio della portata desiderata.

**Tabella 2.2:** rette di calibrazione per i MFCs

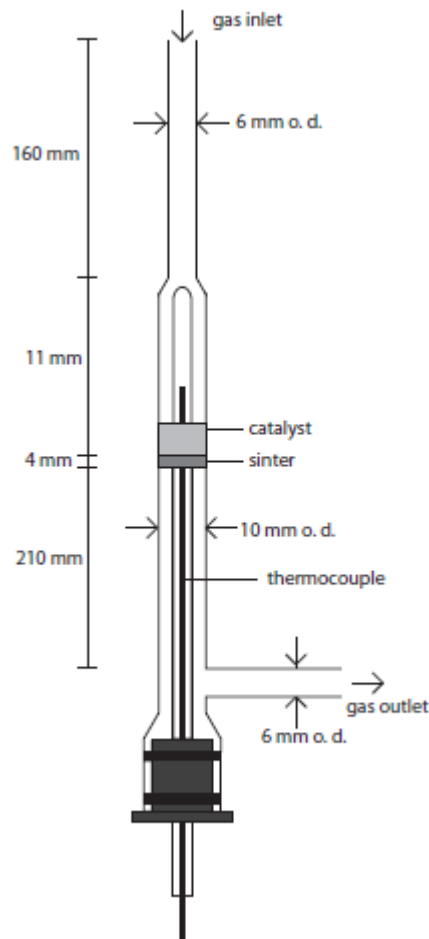
MFC	GAS	F(x) [mL/min]
1	Air	$F = 28.141x + 17.3387$
2	CH <sub>4</sub>	$F = 0.077x - 1.2885$
3	H <sub>2</sub>	$F = 0.5676x - 0.7565$
4	N <sub>2</sub>	$F = 5.5796x + 3.5858$



**Figura 2.13:** Rette di calibrazione per i MFCs

### 2.6.2 Sezione di reazione

La sezione di reazione è costituita da un tubo di quarzo mantenuto in condizioni isoterme all'interno di un forno (Fig. 2.15). Di seguito è riportato lo schema del reattore (Fig. 2.14):

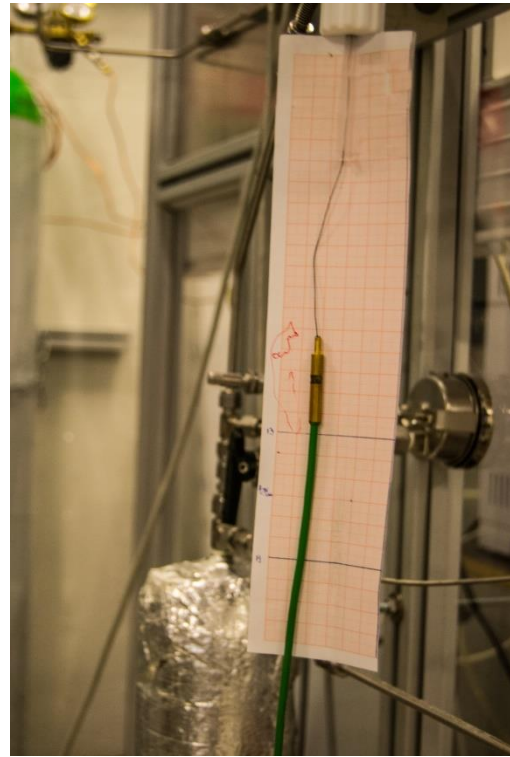


**Figura 2.14:** Schema del reattore

Il reattore viene riempito con ~150 mg di  $\alpha$ -Allumina posizionata tra il setto poroso ed il catalizzatore, successivamente viene inserito il catalizzatore (~150mg) diluito con ~150 mg di  $\alpha$ -Allumina. Una termocoppia mobile di tipo K (0,5 mm) è posta in un tubo di quarzo nel mezzo del reattore in modo da poter misurare il profilo di temperatura assiale. L'effetto della parete sottile di quarzo sulla temperatura rilevata è stato trascurato. La temperatura del forno è stata misurata con una termocoppia di tipo K posta tra la parete interna del forno e la parete esterna del reattore di quarzo sulla stesso livello dell'uscita dal letto catalitico (parte inferiore). Per poter misurare il profilo assiale della temperatura è stato applicato un foglio di carta millimetrata alla base del reattore esterna al forno (Fig. 2.16).



**Figura 2.15:** Forno



**Figura 2.16:** Sistema rilevamento profilo T

### 2.6.3 Sezione di analisi prodotti

La sezione di analisi del gas permette un'analisi in regime stazionario della miscela utilizzando tecniche di tipo gascromatografico mediante un gascromatografo modello Agilent 6890N della Agilent Technologies. Lo strumento utilizzato è equipaggiato con due colonne che utilizzano He come carrier gas:

**Tabella 2.3:** Caratteristiche delle colonne del GC

detector	colonna	carrier	composti
FID	plot HP	He	CH <sub>4</sub> , C2-C5
TCD	setacci molecolari	He	H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>

Le analisi gascromatografiche forniscono come risultato un cromatogramma che riporta in ordinata il segnale di tensione in  $\mu V$  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.

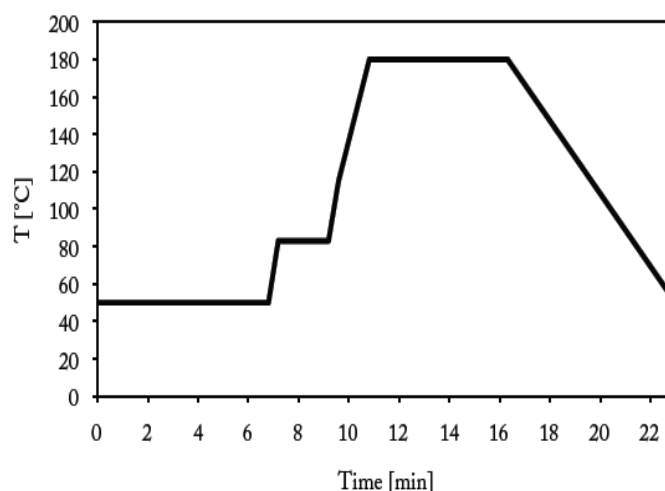
Per passare dalle aree dei picchi alle concentrazioni, traducendo le analisi in termini quantitativi, è necessario introdurre i fattori di risposta relativi alla specie di riferimento di cui si conosce sempre il flusso di ingresso e il flusso di uscita (metodo dello standard interno). Nel caso in esame la calibrazione per O<sub>2</sub> è stata fatta con l'aria, e la calibrazione rispetto a N<sub>2</sub> è stata ottenuta prendendo il valore medio del fattore di risposta N<sub>2</sub> della miscela di gas e aria.

La colonna a Setacci molecolari è in grado di separare H<sub>2</sub>,CO,CO<sub>2</sub>,O<sub>2</sub>,CH<sub>4</sub>. I fattori di risposta determinati sperimentalmente per ciascuna specie mediante l'analisi di miscele calibrate e i tempi di ritenzione sono mostrati in tabella 2.4:

**Tabella 2.4:** Calibrazione del GC: tempi di ritenzione e fattori di risposta delle diverse specie relativi a N<sub>2</sub>

RT	Detector	Component	Area	Amount [vol.%]	Response factor
2.024	TCD	H <sub>2</sub>	64.2465	722.24	8.8955·10 <sup>-2</sup>
3.120	FID	Methane	0.501	409.94	1.2221·10 <sup>-3</sup>
3.611	FID	Ethane	0.1015	162.14	6.2601·10 <sup>-4</sup>
4.814	FID	Ethylene	0.1023	159.23	6.4246·10 <sup>-4</sup>
4.968	TCD	O <sub>2</sub>	21	6444.7	3.2585·10 <sup>-3</sup>
5.427	TCD	N <sub>2</sub>	2.94	1240.9	2.3692·10 <sup>-3</sup>
6.190	FID	Propane	0.1035	244.45	4.2341·10 <sup>-4</sup>
6.981	TCD	CO	30.8	12651	2.4346·10 <sup>-3</sup>
10.003	FID	Propylene	0.1029	241.1	4.2679·10 <sup>-4</sup>
10.471	FID	N-Butane	0.152	479.28	3.1714·10 <sup>-4</sup>
11.025	TCD	Methane	0.501	157.12	3.1886·10 <sup>-3</sup>
12.097	FID	I-Butene	0.1007	305.91	3.2918·10 <sup>-4</sup>
12.462	FID	N-Pentane	0.152	600.19	2.5325·10 <sup>-4</sup>
13.187	FID	I-Pentane	0.1026	387.19	2.6499·10 <sup>-4</sup>
14.240	TCD	CO <sub>2</sub>	0.495	229.33	2.1585·10 <sup>-3</sup>
14.472	FID	N-Hexane	0.1	450.94	2.2176·10 <sup>-4</sup>

La scalata di temperatura impostata nel GC è riportata in Figura 2.17:



**Figura 2.17:** Scalata temperatura GC

## 2.7 Procedure sperimentali

Il catalizzatore è stato ridotto in situ con 50 mL / min (STP) 50% v/v di H<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> a 850°C per tutta la notte con una velocità di riscaldamento di 10 °C/min. La reazione è stata eseguita a pressione atmosferica. La composizione della miscela reagente CH<sub>4</sub>: O<sub>2</sub>: N<sub>2</sub> è 2:1:3.72. Si è lavorato a temperature del forno comprese tra 923 K e 1123 K e la velocità spaziale oraria del gas (GHSV) uguale 75 LCH<sub>4</sub>/g/h. Metano e aria sono stati alimentati separatamente e miscelati prima di entrare all'inizio del reattore. La miscela entra dall'alto del reattore verso il basso attraverso il letto catalitico; prodotti e reagenti non reagiti sono escono in fondo alla reattore. La miscela è stata inviata a un GC per l'analisi del prodotto. Utilizzando He come carrier gas nel GC non è stato possibile determinare le concentrazioni di H<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, per cui queste ultime sono state ricavate da bilanci materiali; questa metodologia di analisi garantisce una limitata accuratezza nella determinazione della concentrazione esatta dei prodotti. Il software connesso con il GC calcola la percentuale in volume dei differenti composti rivelati dal GC che si basano sulla seguente equazione:

$$y_{i(GC)} = A_i \cdot RF_i \quad (2.1)$$

dove A<sub>i</sub> è l'area integrata e Rf<sub>i</sub> è il fattore di risposta dei composti i-esimi. Le frazioni volumetriche riportate dei diversi composti rilevati nei prodotti dal TCD sono state normalizzate. Le frazioni di volume normalizzate sono trovate dividendo la frazione di volume i-esima analizzata dal GC per la somma di tutti i composti. Si noti che H<sub>2</sub> è escluso dovuto alle imprecisioni legate all'uso di He come carrier gas.

$$y_{i(GC,norm)} = \frac{y_{i(GC)}}{(y_{N_2} + y_{CO} + y_{CO_2} + y_{CH_4})_{GC}} \quad (2.2)$$

N<sub>2</sub> è stato usato come standard interno. Questo dà l'ipotesi che la quantità di N<sub>2</sub> alimentato nel reattore è pari alla quantità di N<sub>2</sub> nei prodotti, poiché l'N<sub>2</sub> essendo inerte non prende parte a nessuna reazione. FN<sub>2</sub> (feed) è stata trovata applicando la legge del gas perfetti alla portata [mL / min] di N<sub>2</sub> nel gas di alimentazione.

Poiché il flusso molare di N<sub>2</sub> è noto ( $F_{N_2} = F_{tot(feed)} \cdot y_{N_2(feed)}$ ), il flusso molare totale del gas prodotto può essere trovato attraverso:

$$F_{tot(prod.)} = \frac{F_{N_2}}{y_{N_2(GC,norm)}} \quad (2.3)$$

I flussi molari dei diversi composti sono trovati moltiplicando la frazione molare normalizzata con il flusso totale molare dei prodotti.



$$F_{i(prod.)} = y_{i(GC,norm)} \cdot F_{tot,prod.} \quad (2.4)$$

Il bilancio materie delle diverse componenti è stato effettuato nella seguente maniera, usando C come esempio:

$$FC = FCO + FCO_2 + FCH_4 + 2 \cdot F_{etan} + 2 \cdot F_{eten} + 3 \cdot F_{Propen} + \dots \quad (2.5)$$

Le quantità di H<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O prodotti sono stati calcolati utilizzando il bilancio materiale su O e H.

Il flusso molare di O attraverso H<sub>2</sub>O è data da:

$$F_{O(H_2O)} = F_{O(feed)} - F_{O(CO,CO_2)} \quad (2.6)$$

che dà una produzione molare di H<sub>2</sub>O di

$$F_{H_2O} = F_{O(H_2O)} \quad (2.7)$$

L'idrogeno prodotto è definito come

$$F_{H(H_2)} = F_{H(feed)} - F_{H(HC)} - 2 \cdot F_{O(H_2O)} \quad (2.8)$$

dove HC sta per idrocarburi. L'espressione per la portata di H<sub>2</sub> è

$$F_{H_2} = \frac{F_{H(H_2)}}{2} \quad (2.9)$$

## 2.8 Introduzione sperimentazione presso POLIMI

A causa delle incertezze dovute alla metodologia di analisi dei prodotti nell'impianto norvegese è stato ritenuto opportuna un'ulteriore verifica e validazione dei risultati presso il Politecnico di Milano, dove la metodologia di analisi è stata ritenuta più sicura ed affidabile. In questo capitolo è descritto l'impianto utilizzato per le prove di combustione catalitica di metano.



Figura 2.18: Impianto sperimentale

## 2.9 Descrizione impianto

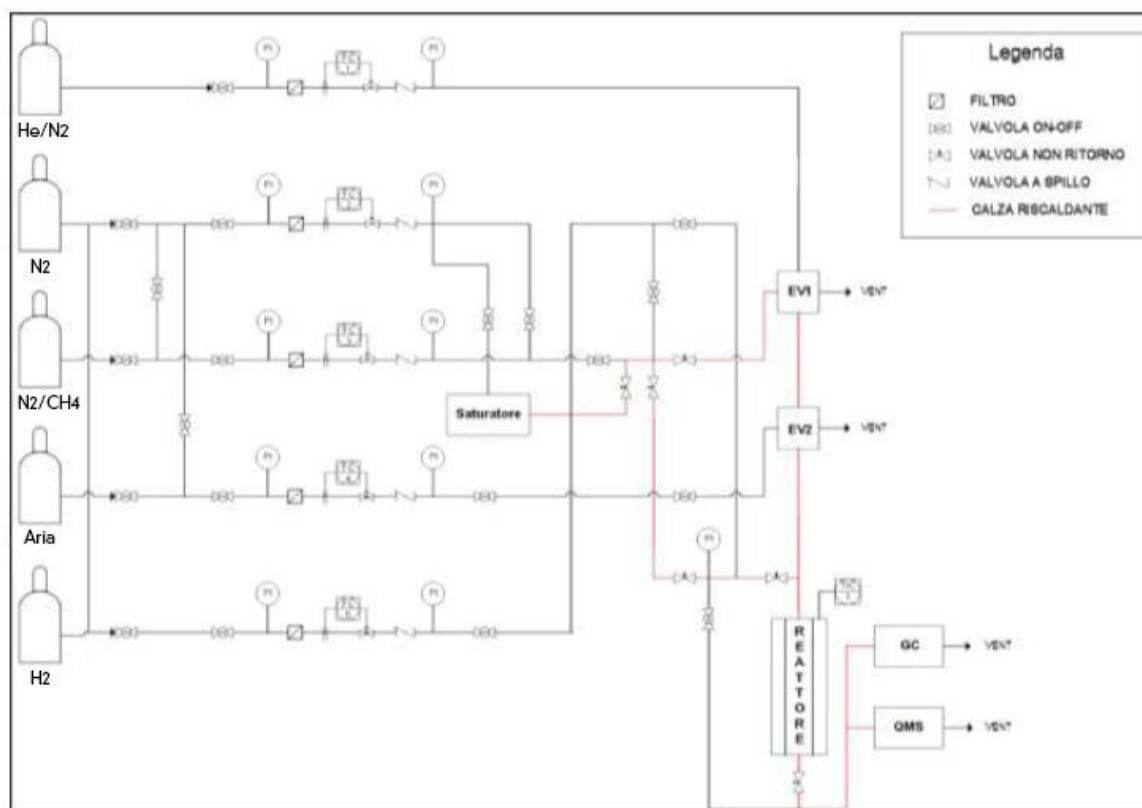


Figura 2.19: Schema impianto

L'impianto si può suddividere in 3 sezioni principali:

- la sezione di alimentazione composta da bombole di diversa composizione, linee di condotti che portano i gas desiderati a miscelarsi ognuna delle quali è munita di regolatore di flusso "Brooks" con relativo controllore e svariati manometri, un saturatore e due elettrovalvole che permettono di passare da un flusso di alimentazione ad un altro in tempi molto brevi tali da evitare problemi per abbassamento di flusso o pressione nel reattore e nello spettrometro di massa;
- la sezione di reazione vera e propria, composta da reattore a letto impaccato e dal forno munito di opportuno regolatore;
- la sezione di analisi, composta da flussimetro a bolle, gascromatografo e spettrometro di massa.

## 2.9.1 Sezione di alimentazione

La sezione di alimentazione è composta da più elementi; A monte troviamo le bombole di diversa composizione (come mostrato in Tabella 2.5) tenute a pressioni variabili da 40 a 120 bar. Ogni bombola è munita di riduttore che permette di avere una pressione misurata a monte delle linee di alimentazione pari a 3 bar. Le bombole sono posizionate all'esterno del laboratorio per motivi di sicurezza. L'azoto e l'idrogeno vengono alimentati puri provenienti dal sistema centralizzato. Le linee sono di materiale inox ed hanno il diametro interno di 1/8 di pollice. Ogni linea di alimentazione è dotata di almeno un manometro a molla di tipo Bourdon per la misura della pressione con fondo scala variabile da 1,6 a 6 bar, valvole di intercettazione di tipo on/off, filtri a maglie metalliche per proteggere gli strumenti da eventuali impurità contenute nel gas alimentato, valvole di non ritorno, valvole di by-pass, trappole di ossigeno ed acqua con filtro in sodio idrossido silicato posto a monte della valvola di intercettazione dell'elio (Oxiclear).

**Tabella 2.5:** Composizione bombole

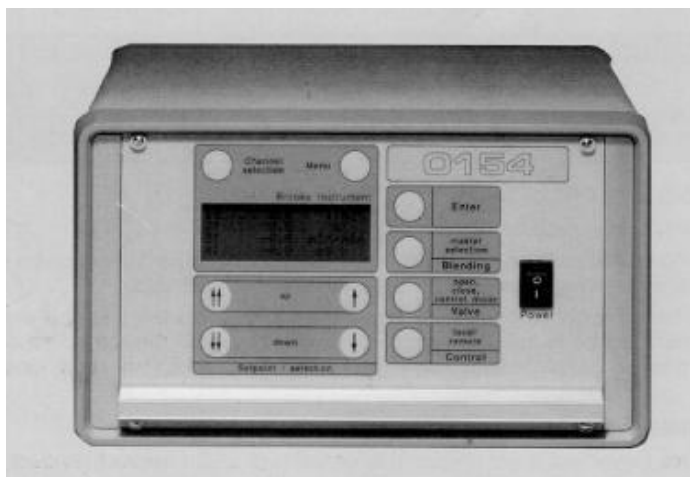
<b>Specie/Bombola</b>	<b>METANO</b>	<b>ARIA</b>
CH <sub>4</sub>	20%	0%
O <sub>2</sub>	0%	20%
N <sub>2</sub>	80%	80%

I regolatori di flusso utilizzati sono modelli 5850TR e 5850S della ditta Brooks. Essi forniscono una misura termica del flusso ed un controllo PI. I regolatori consistono in tre unità di base: un sensore di flusso termico, una valvola di controllo ed un sistema integrato di controllo elettronico di tipo PI. In questo modo è possibile ottenere un flusso di gas stabile eliminando il bisogno di continui monitoraggi ed aggiustamenti.

**Tabella 2.6:** Flusso nominale MFCs

<b>Linea di alimentazione</b>	<b>Flusso nominale[Ncm<sup>3</sup>/min]</b>
Azoto	500
Miscela metano	200
Aria	50
Idrogeno	100

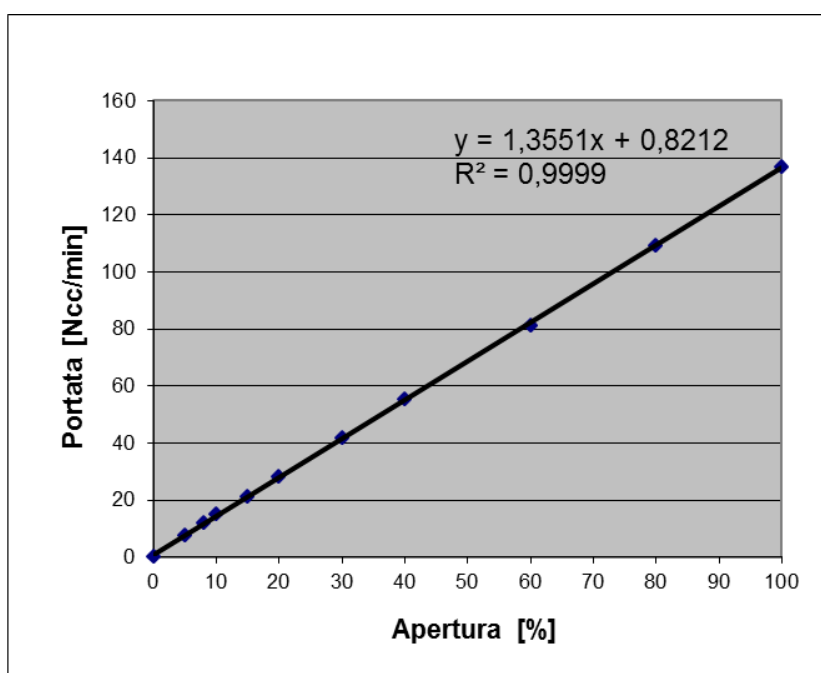
I regolatori di flusso sono collegati ad una coppia di centraline a quattro canali della ditta Brooks di tipo 0154 che ne controllano l'apertura (Figura 2.20).



**Figura 2.20:** Centralina Brooks 0154

Per ogni regolatore di flusso è stata calcolata una retta di calibrazione. Il comportamento dei Brooks infatti dipende anche dalla composizione del gas che viene fatto passare. La retta è stata ottenuta misurando le portate dei gas corrispondenti a diverse aperture dei regolatori comprese tra 0 e 100 e poi attuando una regressione dei punti risultanti.

Per la misura dei flussi effettivi è stato utilizzato un flussimetro a bolle posto a valle dell'impianto. Come si vede dall'esempio riportato in Figura 2.21, l'ipotesi di linearità è ben rispettata e si può quindi conoscere l'apertura del Brooks corrispondente alla portata desiderata durante le diverse condizioni a cui viene operato l'impianto.

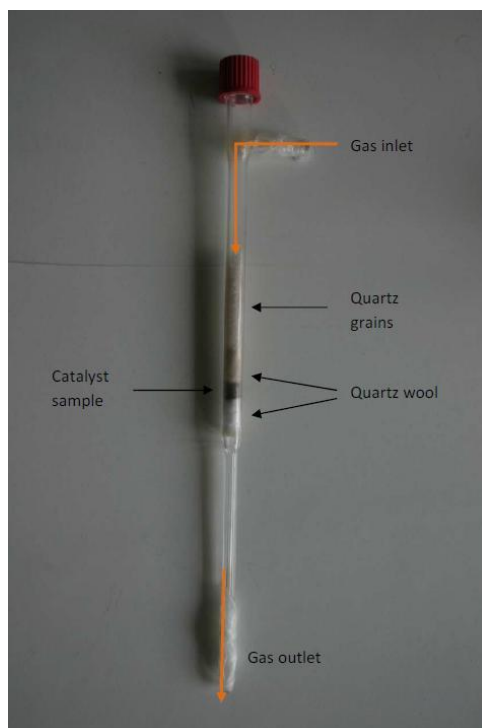


**Figura 2.21:** Retta di calibrazione della mix CH<sub>4</sub>

## 2.9.2 Sezione di reazione

Viene utilizzato un reattore a letto impaccato, come mostrato in figura 2.22, formato da un tubo cilindrico di quarzo dello spessore di 2 mm e del diametro interno di 7 mm. Il catalizzatore è introdotto nel corpo centrale del reattore di lunghezza 140 mm che presenta un restringimento nel tratto di uscita, avente diametro di 1 mm e lunghezza 100 mm.

Il flusso di gas reagenti entrando dal braccio laterale della lunghezza di 20 mm e diametro esterno di 6 mm (poi raccordato alla linea di alimentazione attraverso adeguata bulloneria) è forzato ad attraversare il letto catalitico verticalmente ed esce alla base. Il braccio laterale rimane sempre esterno al forno ed è collegato alle linee tramite un raccordo inox munito di ferula e contro ferula (o-ring) in teflon, che ne assicura la tenuta ed evita perdite.



**Figura 2.22:** Reattore

Partendo dalla base, il letto è composto da un setto poroso che serve a mantenerlo in posizione ed evitare il trascinarsi delle polveri e fornisce un appoggio ad un primo strato di lana di quarzo che rialza il letto e funge da primo filtro alle polveri catalitiche. Lo strato successivo è effettivamente formato dalla polvere catalitica diluita con polvere di quarzo in rapporto 1 a 1, sovrastata da un secondo strato di lana di quarzo che tiene il letto in posizione. Al di sopra di questo si trova uno strato di grani di quarzo che, oltre a garantire una distribuzione uniforme dei gas di alimentazione al letto, agevola la turbolenza della miscela reagente (uniformando in questa maniera anche le temperature) e

minimizzare i volumi morti, mantiene in posizione la termocoppia inserita verticalmente in un setto nel tappo filettato che chiude il reattore in testa.

Una non corretta preparazione del reattore (se per esempio si comprime troppo la lana di quarzo aumentando la densità di impaccamento del letto) può portare a problemi di perdite di carico che tendono ad aumentare con la temperatura. Non è accettabile lavorare con perdite di carico superiori a 0,6-0,8 bar perché si comprometterebbe la riproducibilità dei dati ottenuti. Il forno elettrico utilizzato durante questo lavoro di tesi è costituito da una struttura rivestita in acciaio inox con forma cilindrica di diametro 14 cm e di altezza 18 cm. Il reattore è inserito all'interno di un elemento tubolare ceramico co-assiale del diametro interno di 2 cm.



**Figura 2.23:** Forno

Il forno è dotato di una resistenza elettrica a spirale avvolta intorno all'alloggiamento del reattore che si surriscalda per effetto joule e cede calore al forno ed al reattore. Questa è contenuta in uno strato ceramico coibente che le permette di raggiungere elevate temperature evitando di causare danni al rivestimento metallico. La temperatura all'interna del forno è regolata da una centralina eurotherm 812 che si avvale della misura effettuata da una termocoppia di tipo K da 0,5 mm, il cui giunto caldo è posto all'interno del letto catalitico, per chiudere l'anello di retroazione del controllore. Il controllore svolge un'azione di tipo PID che garantisce un'elevata precisione nel raggiungimento del setpoint imposto poiché consente di anticipare l'entità dell'errore nell'immediato futuro e di applicare una correzione proporzionale alla variazione dello stesso (azione derivativa) assicurando il raggiungimento asintotico del setpoint (azione integrale).

Il raffreddamento del forno è affidato all'aria compressa (fornita da un circuito esterno) che raggiunge il reattore attraverso due valvole, come mostrato in figura. La valvola 1 apre

il circuito diretto nello strato coibente e può essere azionata quando la temperatura scende al di sotto di 500 °C. La valvola 2 invece apre il flusso indirizzato direttamente sulla superficie del reattore e può essere attivata solo con temperature inferiori ai 200 °C. I limiti alle temperature sono imposti dal pericolo di rotture del reattore per raffreddamenti troppo bruschi e shock termici.

### **2.9.3 Sezione di analisi**

#### ***gascromatografo***

Il gascromatografo, utilizzato durante le prove sperimentali è del modello HP 6890 ed è posto in parallelo allo spettrometro di massa. Questo strumento, a differenza dello spettrometro, fornisce analisi puntuali della composizione della miscela in uscita dal reattore necessitando però di tempi lunghi (dell'ordine di una decina di minuti). I dati ottenuti sono visualizzati e registrati sul computer mediante il programma HP Chemstation e vengono utilizzati, tra le altre cose, per calcolare i fattori di risposta dello spettrometro di massa per delle specie presenti.

L'analisi del GC è fatta su un volume costante di circa 1 cm<sup>3</sup> di gas in uscita dal reattore. Questa quantità è prelevata tramite un sistema di valvole ed è trasportato grazie al gas di trasporto (carrier gas) fino al GC. Il campione passa quindi attraverso due linee a 150°C e viene poi introdotto nella sezione di analisi. Il GC è dotato di due rilevatori di conducibilità termica (TCD) mantenuti a 250°C e di due colonne capillari: la colonna A (setacci molecolari 5 Å) e la colonna B (Poraplot Q) che operano rispettivamente alle pressioni di 25 e 48 psi. Per la prima colonna il gas di trasporto è costituito da argon (permette la misurazione della quantità di idrogeno) mentre per la seconda viene utilizzato elio. Il TCD è costituito da un ponte di Wheatstone con due rami opposti lambiti dal gas di riferimento 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, generando un segnale elettrico che consente l'individuazione di un componente uscente dalla colonna. Le due colonne contengono sostanze diverse che permettono la separazione di diversi componenti del campione secondo una determinata scansione temporale. Mentre la successione degli elementi separati rimane costante, i tempi di ritenzione dipendono da diversi fattori (pressioni, tipo di colonna, portata di gas di trasporto, funzione di temperatura a cui sono



sottoposte le colonne). Le caratteristiche delle colonne utilizzate sono riportate in Tabella 2.7.

**Tabella 2.7:** Caratteristiche colonne capillari del GC

Colonna	Setacci Molecolari	PoraplotQ
Spessore di rivestimento	50 $\mu\text{m}$	20 $\mu\text{m}$
Lunghezza	30 m	25 m
Diametro interno	0,53 mm	0,53 mm
Temperatura max.	350 $^{\circ}\text{C}$	250 $^{\circ}\text{C}$
Flusso in colonna	2,8 $\text{cm}^3/\text{min}$	2,8 $\text{cm}^3/\text{min}$
Pressione di testa	25 psi	48 psi

Le analisi gascromatografiche forniscono come risultato un cromatogramma che riporta in ordinata il segnale di tensione in  $\mu\text{V}$  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 relativi alla specie di riferimento di cui si conosce sempre il flusso di ingresso e il flusso di uscita (metodo dello standard interno). Nel caso in esame, è stato scelto  $\text{N}_2$  come specie di riferimento.

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

$$a_i = \frac{Q_i/Q_{\text{N}_2}}{A_i/A_{\text{N}_2}} \quad (2.10)$$

dove:

- $Q_i, Q_{\text{N}_2}$  rappresentano il flusso volumetrico rispettivamente della specie  $i$ -esima e di  $\text{N}_2$ ;
- $A_i, A_{\text{N}_2}$  rappresentano l'area associata al picco rispettivamente della specie  $i$ -esima e di  $\text{N}_2$ .

Il fattore di risposta per  $\text{N}_2$  è per definizione unitario. La colonna Plot Q non separa  $\text{N}_2$ : sul cromatogramma si individua un unico picco relativo ad  $\text{N}_2, \text{O}_2, \text{CO}$  e  $\text{H}_2$ . La colonna Setacci molecolari è invece in grado di separare queste quattro specie: si possono calcolare

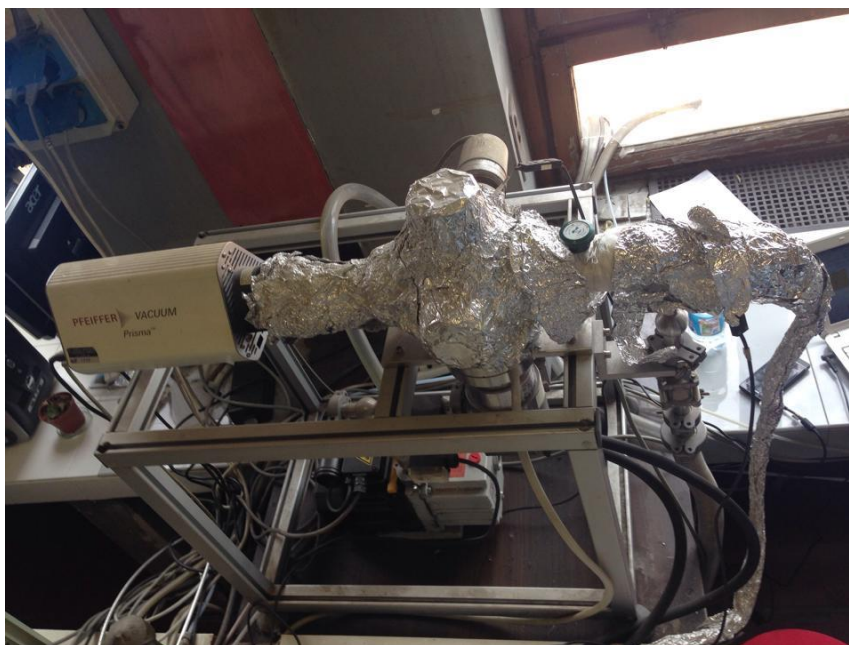
i rapporti relativi tra le quattro specie e identificare la frazione dell'area del picco della colonna Plot Q che compete all'azoto. I fattori di risposta dei componenti separati dalla colonna Plot Q sono riferiti quindi a questo pseudo-picco. I fattori di risposta sono stati determinati sperimentalmente per ciascuna specie mediante l'analisi di miscele calibrate, per la misura dei fattori di risposta di H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>, che non sono presenti nelle bombole a disposizione, ci si deve portare in condizioni di completa combustione di metano.

**Tabella 2.8:** Fattori di risposta e tempi di ritenzione delle varie specie

Specie	Colonna	Tempo di ritenzione(min)	$\alpha_i$
H <sub>2</sub>	Setacci	1	0,12
O <sub>2</sub>	Setacci	2	0,79
N <sub>2</sub>	Setacci	3,2	1
CH <sub>4</sub>	Setacci	4	0,24
CO	Setacci	5,5	0,6
Aria	Plot Q	2	-
CH <sub>4</sub>	Plot Q	2,2	-
CO <sub>2</sub>	Plot Q	4,5	0,9
H <sub>2</sub> O	Plot Q	6,7	2,3

### ***Spettrometro di massa***

Lo spettrometro di massa utilizzato durante le prove sperimentali e mostrato in Figura 4.19 è un modello Balzer QMS 200.



**Figura 2.24:** Spettrofotometro di massa

Lo spettrometro di massa è uno strumento che permette di misurare le concentrazioni delle specie molari in uscita dal reattore per mezzo di scansioni molto rapide della durata di circa 8 secondi.

Esso è costituito da quattro parti fondamentali: il sistema di vuoto, la sorgente ionica (o camera di ionizzazione), l'analizzatore e il rilevatore.

Il sistema di vuoto è composto da una camera differenziale delimitata da due orifizi (30  $\mu\text{m}$  davanti e 50 $\mu\text{m}$  dietro) dalla quale si dividono tre linee, una che vi porta il flusso in uscita dal reattore attraverso un primo orifizio, un'altra diretta alla pompa differenziale e l'ultima (attraverso il secondo orifizio) diretta allo strumento vero e proprio. Qui la pressione è mantenuta a livelli molto inferiori a quelli atmosferici (circa  $10^{-6}$  mbar) da una pompa turbo molecolare a funzionamento continuo. Per evitare che il salto di pressione a cavallo della turbopump sia troppo elevato, eccedendo quindi i valori da essa sopportabili, a valle è posta una pompa di pre-vuoto ("forepump" rotativa ad anello liquido) che riporta la pressione a livello atmosferico rilasciando i gas analizzati al vent.

Lo spettrometro di massa, a differenza del GC, non lavora a volume controllato ma preleva un piccolo flusso (circa  $10 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) dalla corrente di gas diretta al vent mantenendo un determinato salto di pressione (circa  $3 \cdot 10^{-2}$  mbar) a cavallo del primo orifizio (30  $\mu\text{m}$ ). Di questo poi solo una parte (circa  $1 \text{ cm}^3$ ) attraversa il secondo orifizio diretto alla camera di ionizzazione ed è effettivamente analizzato.

È necessario porre grande attenzione a che i valori di pressione nelle varie camere si mantengano prossimi ai valori sopra indicati. Questi sono infatti i primi indici che si rilevano in caso di problemi agli orifizi quali otturazione (che poi rende estremamente aleatorio il flusso entrante nella sezione di analisi dello strumento) e/o trafiletti di aria dall'esterno (che vanno a modificare le quantità misurate dallo strumento, principalmente per azoto ed ossigeno). In particolare la presenza di agenti dannosi per i metalli, quali per esempio l' $\text{NH}_3$ , è da limitare.

Esiste una portata minima necessaria per il funzionamento dello spettrometro, pari a circa  $10 \text{ cm}^3/\text{min}$ , al di sotto della quale la pompa differenziale non funziona. Se la velocità spaziale della prova in svolgimento è molto bassa, può accadere che la portata non raggiunga questo valore e pertanto sarà necessario aumentarla. Questo può essere fatto grazie all'immissione di gas inerte. La diluizione è richiesta anche quando si opera in presenza di forti concentrazioni di ossidanti: questi, infatti, potrebbero rovinare i filamenti di iridio ittriato presenti all'interno dello spettrometro.

Come detto, i gas entrano nella camera di ionizzazione per differenza di pressione. All'interno, due filamenti di iridio ittriato, riscaldati ad una temperatura compresa tra 1600

e 2000°C, emettono elettroni per effetto termoionico ciascuno dei quali possiede un'energia di 70 eV (circa 1600 kcal/mol). Il flusso di elettroni così generato investe i gas da analizzare con energia bastante non solo a ionizzare le specie neutre ma anche a frammentare ulteriormente le specie già ionizzate. Grazie a questo sistema, i gas in ingresso vengono riscaldati e ionizzati.

Il fascio di ioni generato nella camera di ionizzazione incontra una serie di piastre forate caricate in modo alternato, tale da generare un campo elettrico e permette di bloccare gli anioni ed accelerare e indirizzare il fascio di ioni rimanenti. L'analizzatore magnetico quadrupolare è costituito da quattro barre di acciaio di sezione cilindrica, collegate a coppie ad un generatore di potenziale elettrostatico e ad un generatore di radiofrequenza. Gli ioni, che escono dalla camera spinti da un debole potenziale di accelerazione (tra i 5 e i 15 V), entrano nell'analizzatore lungo il suo asse longitudinale e, sotto l'azione combinata dei due campi, assumono complicate traiettorie. Questo sistema permette di separare gli ioni in base alla loro massa. Ad ogni ione è associato un particolare rapporto carica/massa ( $m/Z$ ): per un certo valore del rapporto potenziale elettrostatico/radiofrequenza, solo gli ioni con un certo valore di  $m/Z$  arrivano al rivelatore. Variando potenziale elettrostatico e radiofrequenza (mantenendo tale rapporto costante) si rivelano  $m/Z$  differenti.

La rivelazione degli ioni avviene emettendo un segnale in corrente elettrica con amperaggio definito dalla carica media del composto ionizzato e dalla sua quantità: all'aumentare della concentrazione, si avrà un maggior numero di cariche che raggiungono il collettore ionico nell'unità di tempo e, di conseguenza, verrà rilevata una corrente di intensità superiore. I segnali emessi dallo spettrometro, per essere rilevati, devono essere amplificati utilizzando un moltiplicatore elettronico e degli elettrometri (amplificatore ad elevata impedenza). Il segnale è acquisito, visualizzato e memorizzato su computer con l'ausilio dei programmi Measure e Dispsav. Per attivare il monitoraggio di una specie o di un suo frammento, è necessario impostare un parametro corrispondente all'incirca al peso dello ione che si intende rilevare. Il valore esatto è ottenuto tramite una calibrazione che consente di individuare l'intervallo di massima sensibilità del segnale attraverso una scansione dell'intero spettro di valori di pesi.

Il segnale rilevato dallo spettrometro di massa è espresso in ampere: per convertire il segnale in concentrazione è necessario determinare un parametro, definito fattore di risposta  $\beta$ , che correla le due grandezze. Il fattore di risposta è specifico per ogni specie. Di seguito, viene spiegata la procedura con cui deve essere operato l'impianto per poter calcolare i fattori di risposta delle diverse specie:

1. Si invia una miscela di alimentazione di composizione nota a temperatura ambiente, mantenendo freddo il forno del reattore;
2. Si inizia la prova sperimentale, attivando il reattore;
3. Una volta terminato il raffreddamento, quando il reattore è nuovamente a temperatura ambiente, si registra ancora il segnale corrispondente all'alimentazione a fine prova; non sempre quest'ultimo coincide con il segnale registrato a inizio prova, a causa di fenomeni di deriva del segnale;
4. Viene alimentato unicamente l'inerte per registrare il valore di fondo di fine prova.

I segnali provenienti dallo spettrometro vengono inviati al computer e diagrammati in funzione del tempo, espresso in unità di cicli (ogni ciclo corrisponde a circa 8 secondi).

In questo modo vengono registrati diversi valori del segnale di ogni specie utili poi per il calcolo dei  $\beta$ . Si procede adesso con il calcolo dei fattori di risposta, in modo da poter correlare i segnali di corrente ionica inviati dallo spettrometro di massa a segnali di concentrazione [ppm]. Il valore di riferimento del fondo scala ( $y_f$ ), che funge da zero, è assegnato al segnale ottenuto inviando allo strumento solo gas inerte (4). La portata di inerte inviata per valutare i segnali di fondo delle diverse specie deve essere pari a quella totale di alimentazione mantenuta durante la prova. Si definisce poi  $y_1$  come il segnale ottenuto inviando al reattore la miscela di alimentazione nota iniziale a temperatura ambiente.  $y_2$  è invece il valore di corrente ionica assegnato alla alimentazione a temperatura ambiente a fine prova ed infine  $y_i$  indica il valore di corrente al generico istante  $t_i$ , durante la prova.

Il valore del fattore di risposta, per la generica specie  $j$ , viene calcolata come:

$$\beta_{i,j} = \frac{\Delta(\text{segnale di corrente ionica})}{x_i} = \frac{(y_{i,j} - y_{f,j})}{x_{i,j}} \quad (2.11)$$

Dove  $x_{i,j}$  rappresenta la concentrazione all'istante  $i$  della specie  $j$ -esima (espresse in ppm). Poiché i valori di corrente ionica  $y_1$  e  $y_2$  dell'alimentazione rispettivamente a inizio e a fine prova non sempre coincidono, per problemi di deriva del segnale, è necessario esprimere  $\beta$  in funzione del tempo attraverso una relazione lineare, assumendo che il fondo scala non subisca derive anch'esso. La relazione è:

$$\beta(t) = \beta_1 + \frac{\beta_2 - \beta_1}{t_2 - t_1} \cdot (t - t_1) \quad (2.12)$$

Dove:

- $\beta_1$  è il fattore di risposta calcolato con  $y_1$
- $\beta_2$  è il fattore di risposta calcolato con  $y_2$

Una volta ottenuti i fattori di risposta dipendenti dal tempo, è possibile esprimere, per ogni istante, la concentrazione della specie in esame:

$$x_j(t) = \frac{y_j(t) - y_{f,j}}{\beta_j(t)} \quad (2.13)$$

Note le concentrazioni e ritenendo la variazione di moli totali a seguito delle reazioni trascurabile, si ricava per ogni istante la conversione delle specie reagenti attraverso la formula:

$$\chi_j = \frac{x_{j,alimentazione} - x_{j,(t)}}{x_{j,alimentazione}} \quad (2.14)$$

Diversamente dal gascromatografo, la calibrazione dello spettrometro di massa deve essere eseguita molto frequentemente (più volte nell'ambito della stessa prova) in virtù della forte variabilità dei fattori che determinano l'intensità del segnale.

## Capitolo 3 – Sintesi catalizzatore

### 3.1 Introduzione

L'ossidazione parziale catalitica del metano richiede un catalizzatore che sia in grado di catalizzare la dissociazione del legame C-H. L'energia di legame per H-CH<sub>3</sub> è 438 kJ / mol. Inoltre, il catalizzatore deve avere un'elevata selettività verso H<sub>2</sub> e CO, ed essere resistente alla disattivazione ad alte temperature. Formazione di nerofumo (deposizione di carbonio) e sinterizzazione del metallo sono i motivi principali di disattivazione del processo di ossidazione parziale di metano. Durante la sinterizzazione il numero di siti attivi diminuisce e la formazione di coke viene accelerata a causa della presenza di grossi agglomerati metallici.<sup>47</sup>

Catalizzatori adatti per CPO di metano sono nichel, cobalto e metalli nobili quali iridio, palladio, platino, rodio e rutenio, principalmente supportato su un materiale a base di ossido.<sup>48</sup>

Questo lavoro di tesi, svolto nell'ambito di un progetto Erasmus in collaborazione tra il gruppo LCCP del Politecnico di Milano ed il gruppo KinCat di NTNU; L'attività svolta presso NTNU è consistita nella sintesi di diversi sistemi a base di nanoparticelle di cobalto, adottando metodologie preparative già sviluppate in precedenza, tali metodologie saranno l'oggetto del seguente capitolo. Viene dapprima offerta una panoramica sui materiali costituenti del catalizzatore, successivamente verranno descritte le varie fasi che hanno portato alla sua produzione.

### 3.2 Materiali utilizzati

Analizziamo nel dettaglio i differenti materiali costituenti del catalizzatore:

#### Cobalto

è stato ampiamente studiato come metallo attivo nell'ossidazione parziale di metano.<sup>1 2 49</sup>  
<sup>50 51</sup> Anche se Pt e Rh presentano migliori proprietà catalitiche, il cobalto è più economico e quindi rappresenta una valida alternativa.

Numerosi ricercatori hanno dimostrato che nei sistemi Co-supportato il sito attivo per l'ossidazione parziale del metano è il metallo.<sup>52</sup> L'attività e la selettività della reazione dipendono dallo stato di ossidazione del metallo. Quando presente in forma di ossido (con

stati di ossidazione +2 e +3) il cobalto catalizza tipicamente l'ossidazione totale del metano.<sup>3 53</sup>

Le caratteristiche strutturali del catalizzatore a base di Co dipendono dalla natura del supporto, dalla temperatura di calcinazione e dal loading del metallo.<sup>1</sup>

La dimensione e la forma delle particelle metalliche nel catalizzatore ridotto influenzano la riducibilità delle particelle stesse. In particolare è noto che in presenza di particelle molto porose l'interazione tra la metallo e il supporto è tale da rendere più difficile la riduzione del cobalto.<sup>54</sup> Tuttavia, l'aggiunta di promotori quali la  $ZrO_2$  può migliorare la riducibilità delle particelle.<sup>55</sup>

A temperature inferiori a  $420^\circ C$  il cobalto presenta una struttura esagonale (HCP). La struttura cristallina cambia in cubica a facce centrate (FCC) a temperature comprese tra  $420^\circ C$  e i  $1493^\circ C$ , quest'ultima rappresenta il punto di fusione cobalto.<sup>56</sup>

Quando supportato da allumina, trattamenti termici ad alta temperatura ( $>1000^\circ C$ ) possono dare luogo alla formazione di composti misti (alluminati di cobalto  $CoAl_2O_3$  e  $Co_2AlO_4$ ) con conseguente perdita di siti attivi e disattivazione.<sup>57</sup> Per ridurre l'impatto di questi fenomeni sono stati proposti supporti modificati consistenti in allumine stabilizzate da ossidi di altri elementi, tra gli altri ossidi di metalli delle terre rare come  $CeO_2$ .<sup>58</sup>

## **Ceria**

è l'ossido del metallo raro cerio ed è un ossido riducibile.<sup>6</sup> Il Cerio ha la capacità di alternare il suo stato di ossidazione da  $Ce^{3+}$  a  $Ce^{4+}$ .<sup>59 60</sup> In virtù di più stati di ossidazione,  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$ , la  $CeO_2$  può agire come buffer di ossigeno, immagazzinandolo e rilasciandolo dalla fase bulk. La elevata Oxygen Storage Capacity (OSC) rende l'ossido di cerio un supporto o un promotore eccellente in reazioni di ossidazione.<sup>12 13</sup> La migrazione di ossigeno di reticolo favorirebbe i processi redox e consentirebbe di minimizzare i fenomeni di coking.

Fathi et al, hanno condotto esperimenti utilizzando ceria come vettore di ossigeno e la produzione di Syngas viene incrementata mentre diminuirebbe la selettività verso l'ossidazione consecutiva di  $H_2$  e  $CO$ .<sup>61</sup>

Otsuka et al, hanno osservato la conversione diretta di  $CH_4$  a  $CO$  e  $H_2$  utilizzando  $CeO_2$  come promotore ossidante invece del solo ossigeno gassoso.<sup>62</sup>

La capacità di stoccaggio di ossigeno da parte del cerio può presumibilmente anche ossidare il carbonio depositato, aumentando così l'attività e la durata del catalizzatore; ci si attende per tanto che catalizzatori del tipo Metallo/ $CeO_2$  limitino la formazione e



accumulo di coke.<sup>63 64</sup> Infine, l'utilizzo di  $\text{CeO}_2$  come promotore di ossidi quali  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$  aumenta la stabilità termica contrastando i fenomeni di sinterizzazione;<sup>65</sup> l'aggiunta di  $\text{CeO}_2$  stabilizza la dispersione di particelle metalliche depositate.<sup>13 66</sup>

## Zirconia

presenta una elevata stabilità termica ed anche delle ottime proprietà acido/base,<sup>67</sup> proprietà che hanno portato all'impiego della zirconia come catalizzatore o supporto catalitico.<sup>68</sup> La zirconia esiste in tre differenti fasi: fino a  $1170^\circ\text{C}$  presenta struttura cristallina monoclinica ( $m\text{-ZrO}_2$ ). Da  $1170^\circ\text{C}$  a  $2370^\circ\text{C}$  presenta struttura cristallina tetragonale ( $t\text{-ZrO}_2$ ). Oltre  $2370^\circ\text{C}$  presenta struttura cristallina cubica ( $c\text{-ZrO}_2$ ). Il punto di fusione è  $2680^\circ\text{C}$ .<sup>69</sup>

La trasformazione di fase da tetragonale metastabile a fase monoclinica di  $\text{ZrO}_2$  cristallina impedisce il suo utilizzo in un ampio campo di temperature. La dimensione dei cristalliti influenza l'area superficiale, la temperatura di cristallizzazione e la temperatura di transizione di fase.<sup>70</sup>

## Allumina

è uno dei supporti più utilizzati per i catalizzatori per la sua notevole stabilità termica e meccanica. La sua non-riducibilità è un'altra proprietà benefica.<sup>6</sup> Un importante precursore per allumina, usato in catalisi, è la boehmite.<sup>71</sup> Attraverso disidratazione mediante riscaldamento la boehmite viene trasformata in allumina a  $500^\circ\text{C}$ . Successivi trattamenti termici portano a  $\delta, \theta$ -allumina ed infine alla più stabile  $\alpha$ -allumina,<sup>20</sup> un cristallo hcp non poroso con aree superficiali nell'intervallo  $3\text{-}5\text{ m}^2/\text{g}$ . A causa della sua alta stabilità l' $\alpha$ -allumina è molto utilizzata in processi che richiedono alte temperature.<sup>72</sup> Il metastabile amorfo  $\gamma$ -allumina viene spesso utilizzato come supporto di catalizzatore o come membrana.<sup>20</sup> Presenta mesopori di  $5\text{-}15\text{ nm}$  di volume  $0,6\text{ cm}^3/\text{g}$ . L'area superficiale è di circa  $50\text{-}300\text{ m}^2/\text{g}$ . La  $\gamma$ -allumina presenta elevata stabilità termica e meccanica (formazione estrusi e pellet). La  $\gamma$ -allumina e le altre forme metastabili di allumina ( $\theta, \delta$ ) presentano ossigeno di sottoreticolo con diverse configurazioni di alluminio interstiziali.  $\alpha$ -allumina si forma quando il sistema si avvicina equilibrio a causa di una più ordinata struttura dove l'ossigeno di sottoreticolo diventa esagonale.<sup>73</sup> In soluzione, l'allumina è un polianione di carica positiva a valori di pH inferiori a 7 e carica negativa a valori di pH superiori a 7. Questa struttura permette di associare molti precursori di catalizzatori ionici.<sup>21</sup> L'Allumina contiene diversi tipi di gruppi idrossilici. Questi gruppi svolgono un

ruolo importante nella preparazione del catalizzatore perché servono come siti di ancoraggio sul supporto per i precursori del catalizzatore. I gruppi idrossili lineari su allumina hanno un carattere anionico (base).<sup>21</sup> In acqua la superficie ottiene un carattere ionico perché gli ossidrili reagiscono con  $H^+$  e  $OH^-$ . La carica superficiale può essere determinata dal pH della soluzione e il punto isoelettrico dell'ossido, il pH al quale la superficie di ossido è neutro. Ad un pH inferiore al punto isoelettrico la superficie è caricata negativamente, e ad un pH superiore al punto isoelettrico la superficie è caricata positivamente. La carica della superficie permette a ioni e in generale a catalizzatori sintetizzati di carica opposta di legarsi al supporto.

### 3.3 Sintesi supporti modificati

In questo lavoro di tesi sono stati utilizzati due differenti supporti a base di allumina precedentemente studiati dal gruppo di ricerca norvegese:<sup>74 75</sup>

- CeO<sub>2</sub>-Allumina (5% di CeO<sub>2</sub>)
- Zr<sub>0,5</sub>Ce<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>-Allumina ( 5% di ZrCeO<sub>2</sub>)

per la sintesi di questi supporti si parte da allumina commerciale Evonik Aeroxide AluC prodotta per idrolisi su fiamma e presenta una struttura cristallina termodinamicamente metastabile  $\gamma$ - e  $\delta$ - invece che  $\alpha$ -. Le dimensioni delle particelle sono nel range di 13 nm e l'area superficiale è circa 100 m<sup>2</sup>/g. I nanocompositi sono stati preparati come segue; Zirconyl nitrato (  $ZrO(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ , 37,5 wt% ZrO<sub>2</sub>), nitrato di cerio (Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O) ed acido citrico (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>) vengono sciolti in acqua deionizzata seguiti dall'aggiunta di glicole polietilenico (0,1 g/ML<sub>H<sub>2</sub>O</sub>) per formare un complesso in soluzione. Successivamente l'allumina in polvere viene aggiunta gradualmente sotto agitazione vigorosa per produrre una sospensione. In seguito la soluzione viene tirata a secco con l'ausilio di uno spray dryer in scala da laboratorio. Le polveri prodotte vengono calcinate ad una temperatura di 1150°C per 5h. Entrambi i supporti presentano un'elevata area superficiale (~80m<sup>2</sup>/g) che si mantiene circa costante fino ad elevate temperature di calcinazione (~1350°C). Il drogaggio ulteriore con zirconia conferisce al supporto una maggiore stabilità termica; viene infatti sfavorita la formazione di CeAlO<sub>3</sub> preservando le caratteristiche del catalizzatore.<sup>76</sup>

### 3.3 Produzione particelle Co

Presso i laboratori del gruppo di catalisi dell'NTNU è stato ottimizzato il metodo Puentes-Alivisatos<sup>77</sup> per la sintesi di nanoparticelle monodisperse di cobalto a partire da di-cobalto ottacarbonile. Viene di seguito illustrata la procedura di sintesi;

Vengono miscelati in un pallone a 3 colli sotto agitazione continua a T ambiente:

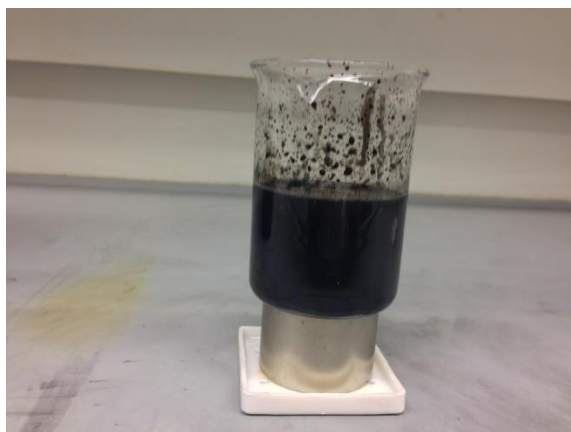
- 1-Di-cobalto ottacarbonile
- 2-Trietilammina
- 3-Acido oleico
- 4-Diclorobenzene

In tabella 2.1 sono riportati i quantitativi utilizzati per la sintesi.

**Tabella 3.1:** quantitativi componenti per sintesi

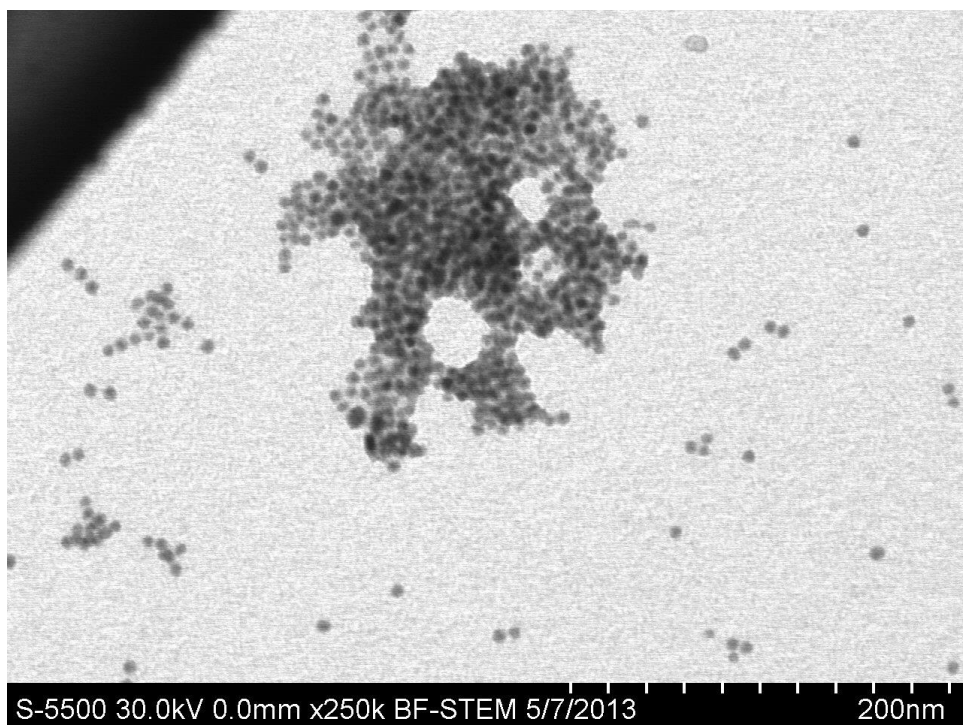
<b>Componente</b>	<b>Quantitativo</b>
<b>Di-Cobalto ottacarbonile</b>	1,080 g
<b>Triocetilammina</b>	0,225 ml
<b>Acido Oleico</b>	0,4 ml
<b>Diclorobenzene</b>	25 ml

Dopo 1.5 ore di miscelazione sotto flusso di azoto la temperatura viene portata a 150 °C (velocità di riscaldamento di 10°C/min) per 20 minuti e successivamente la miscela viene portata nuovamente a T ambiente. La miscela viene poi dispersa in EtOH e le particelle di Co formatesi vengono separate grazie all'aiuto di un supermagnete (Fig.3.1) che trattiene solo le particelle metalliche sul fondo del becher sfruttando l'elevato momento magnetico del metallo.



**Figura 3.1:** Becher contenente NPs di cobalto posizionato sopra supermagnete.

Una volta separate le particelle vengono ridisperse in etere per evitare una loro ossidazione. Le particelle sintetizzate presentano una forte tendenza alla riagglomerazione per cui è necessario supportarle o creare lo shell in tempi brevi; le NP ottenute presentano un diametro medio di  $\sim 6.3$  nm, come visibile attraverso la misura al microscopio elettronica a scansione riportata in fig.3.2.



**Figura 3.2:** TEM nanoparticelle di cobalto

I fattori che permettono di controllare la dimensione delle particelle monodisperse sono il tempo di reazione, la T di reazione e la natura dei leganti presenti in ambiente di reazione.<sup>78</sup>

### 3.4 Sintesi dello shell di CeO<sub>2</sub>

Qui di seguito viene presentato un metodo per la produzione di nanoparticelle monodisperse stabili di ossido di cerio in solventi idrocarburici utilizzando acido oleico come tensioattivo.<sup>79</sup> Il processo passa attraverso la sintesi di oleato di cerio che successivamente verrà decomposto, andando a creare lo shell di CeO<sub>2</sub> sulle nanoparticelle metalliche. Qui di seguito viene illustrata la procedura di sintesi utilizzata.

Il cerio oleato è stato preparato facendo reagire oleato di sodio (12,2 g, 40,5 mmol) con cerio eptaidrato cloruro (5,0 g, 13,5 mmol) in miscela solvente (40 ml di etanolo + 30 mL di acqua + 70 ml di esano) a 70 ° C per 4 h. A reazione completa, lo strato organico superiore contenente il complesso cerio-oleato è stato lavato tre volte con 20 ml di acqua distillata in un imbuto separatore. Dopo il lavaggio, l'esano è stato rimosso mediante evaporazione; è stata ottenuta una cera solida di colorazione giallo chiara (Oleato di Cerio) (Fig. 3.3).

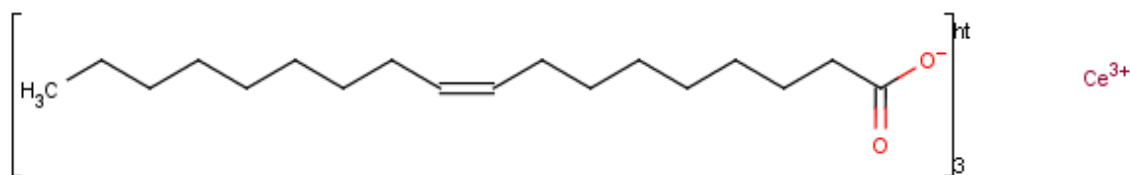


Figura 3.3: Oleato di Cerio.

Successivamente vengono sintetizzate le particelle core/shell; variando il quantitativo di precursore impiegato per lo shell, varia anche la copertura percentuale delle nanoparticelle di cobalto; in questo lavoro di tesi ho sintetizzato catalizzatori con percentuale di ricoprimento delle particelle di metallo pari a 0%, 50% e 100%. Viene di seguito descritta la procedura adottata, già messa a punti in precedenti studi.<sup>80</sup>

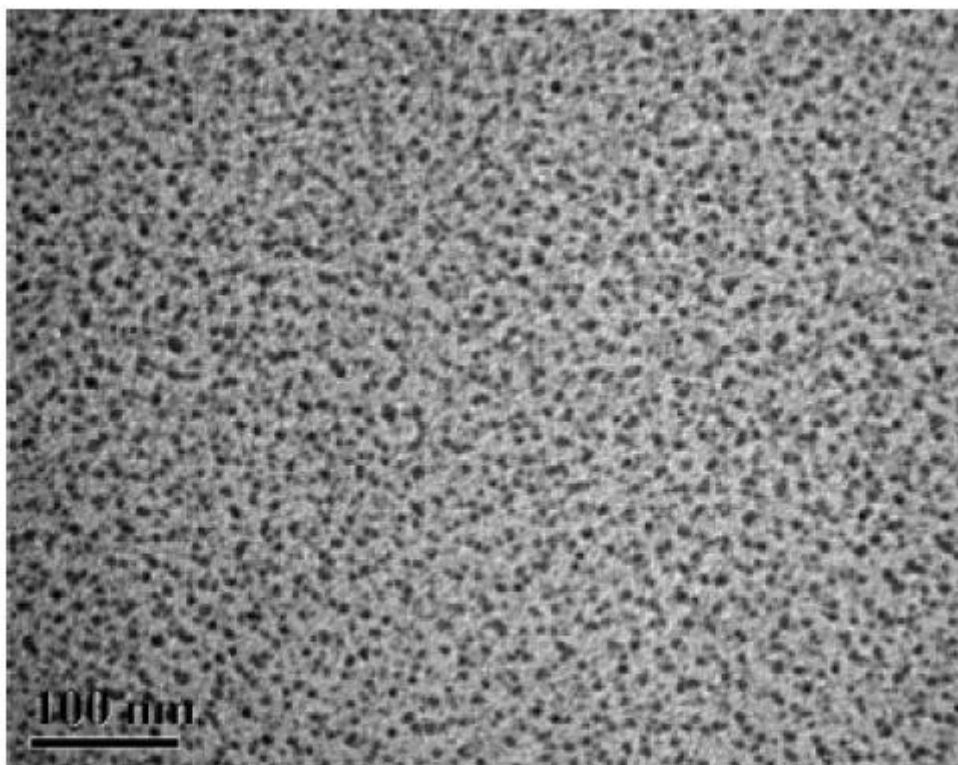
In un pallone a tre colli sotto agitazione continua e sotto flusso di azoto vengono miscelati acido oleico ed etere ottilico (Teb=290°C), vengono successivamente aggiunti il complesso

solido di cerio (Oleato di Cerio) e la soluzione di etere contenente la nanoparticelle di cobalto. La soluzione viene quindi portata a 100 °C per permettere a tutto l'etere presente in soluzione di evaporare; in seguito la temperatura viene portata a 290 °C (velocità riscaldamento 10 °C/min). Poi, la soluzione è stata mantenuta a questa temperatura per 4 h. Il sistema di reazione è stato in seguito raffreddato a temperatura ambiente. La miscela è stata lavata con butanolo ed acetone e le particelle sono state separate attraverso centrifugazione (Fig. 3.4).

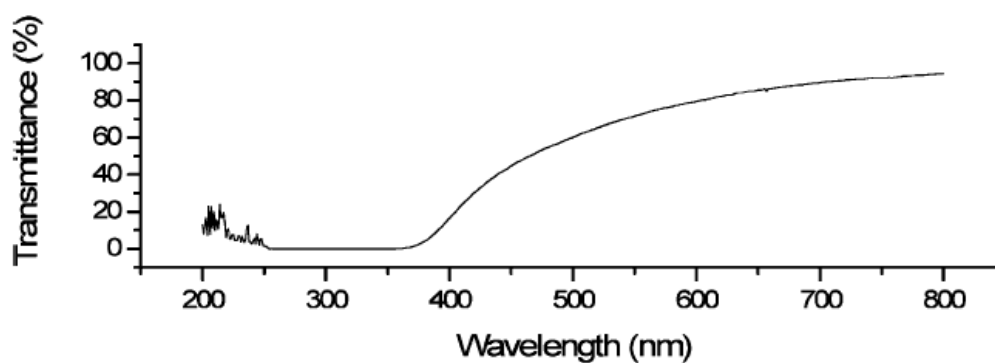


**Figura 3.4:** Particelle dopo centrifugazione

In Figura 3.5 sono riportate le immagini per quanto riguarda la caratterizzazione delle nanoparticelle di ossido di cerio:



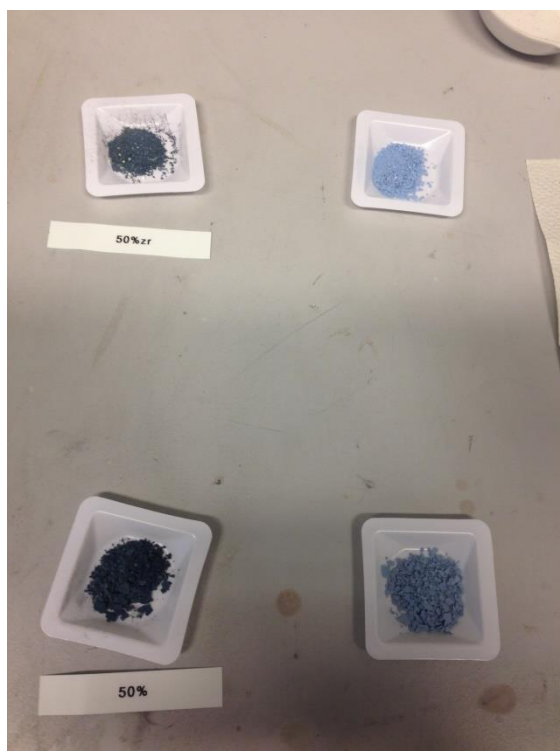
**Figura 3.5:** TEM di particelle monodisperse di ossido di cerio.



**Figura 3.6:** Spettro UV-Visibile di ossido di cerio in etere ottilico

La maggior parte della luce UV(200-350 nm) risulta bloccata, la soluzione ottenuta dopo la formazione dello shell presenta una colorazione marrone scuro. Una volta ottenute le particelle è stato possibile supportarle tramite wet impregnation. Il carico scelto per la sintesi è stato del 5%; le particelle disperse vengono miscelate con il supporto e lasciate in

un bagno ad ultrasuoni per tutta la notte. Successivamente il catalizzatore viene filtrato e lasciato ad essiccare a T ambiente per 24h.



**Figura 3.7:** Catalizzatori dopo essiccamento a T ambiente.

I catalizzatori sono stati calcinati ad una temperatura di 850 °C (velocità riscaldamento 10 °C/min) per 6 h. I catalizzatori sono caratterizzati da una colorazione blu, i catalizzatori aventi uno shell del 100% presentano una gradazione più chiara (Fig.3.7).



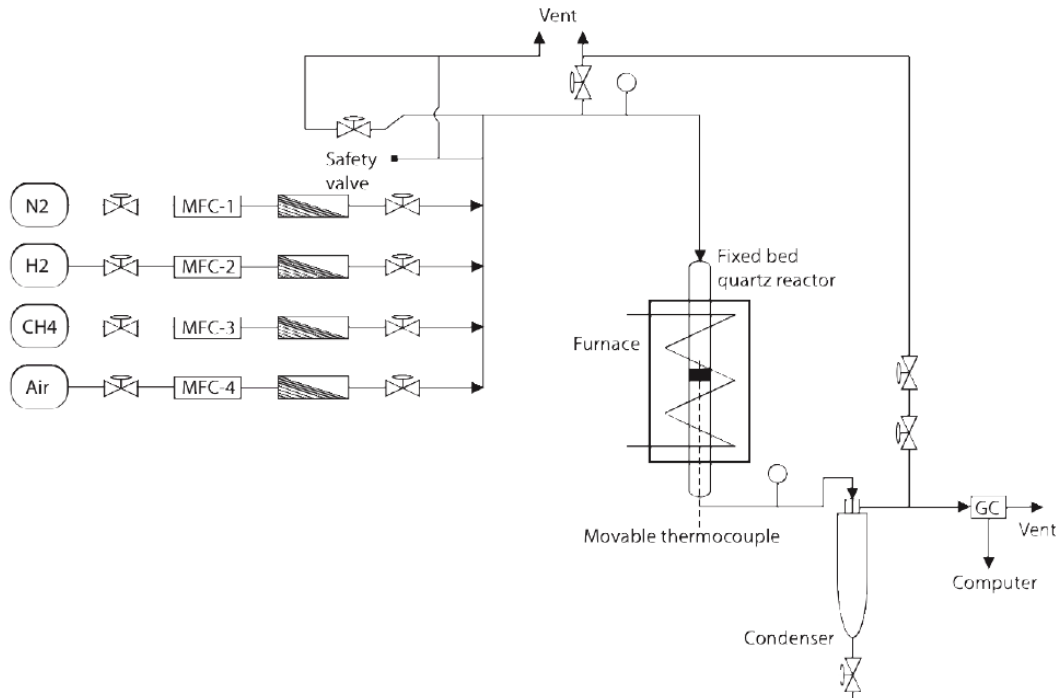
## Capitolo 4 – Esperimenti CPO su nanoparticelle di cobalto

Nel seguente capitolo sono illustrate le misure di reattività realizzate sulle polveri preparate. Gli esperimenti sono stati condotti in parte nei laboratori del gruppo KinCat di NTNU, e in parte presso i laboratori LCCP del Politecnico di Milano. I primi test hanno consentito di fare una prima valutazione delle prestazioni, valutazioni che sono state meglio verificate nel periodo finale di attività presso Politecnico di Milano.

CAMBIARE GRAFICI (TAGLIARE, EQ)

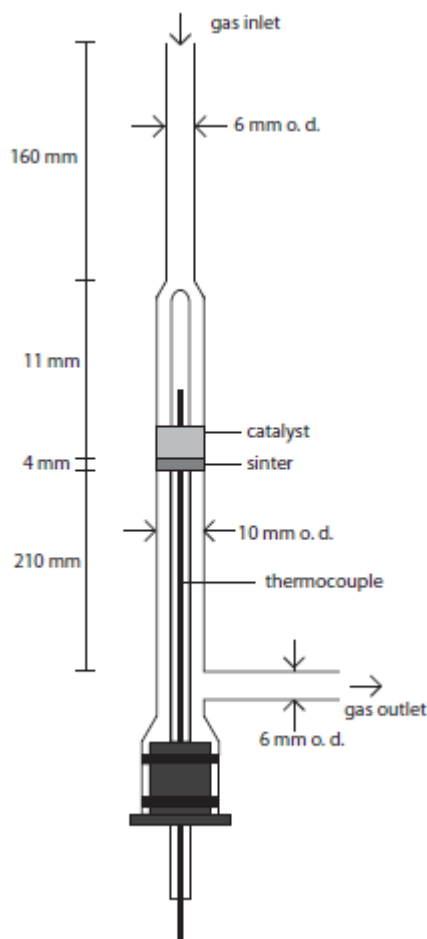
### 4.1 Test catalitici presso NTNU

In Figura 4.1 è riportato lo schema dell'impianto utilizzato per i test sperimentali.



**Figura 4.1:** Schema di processo

La sezione di reazione è costituita da un tubo di quarzo mantenuto in condizioni isoterme all'interno di un forno. Di seguito è riportato lo schema del reattore (Fig. 4.2):



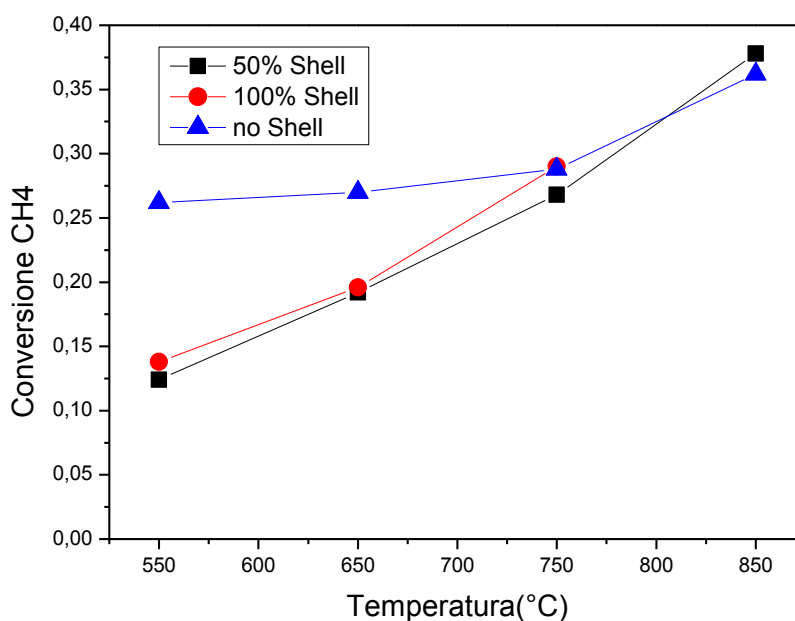
**Figura 4.2:** Schema del reattore

Il reattore viene riempito con ~150 mg di  $\alpha$ -Allumina posizionata tra il setto poroso ed il catalizzatore, successivamente viene inserito il catalizzatore (~150mg) diluito con ~150 mg di  $\alpha$ -Allumina. Una termocoppia mobile di tipo K (0,5 mm) è posta in un tubo di quarzo nel mezzo del reattore in modo da poter misurare il profilo di temperatura assiale. L'effetto della parete sottile di quarzo sulla temperatura rilevata è stato trascurato. La temperatura del forno è stata misurata con una termocoppia di tipo K posta tra la parete interna del forno e la parete esterna del reattore di quarzo sullo stesso livello dell'uscita dal letto catalitico (parte inferiore). Per poter misurare il profilo assiale della temperatura è stato applicato un foglio di carta millimetrata alla base del reattore esterna al forno. Il catalizzatore è stato ridotto in situ con 50 mL /min (STP) 50% v/v di  $H_2$  in  $N_2$  a 1123 K per

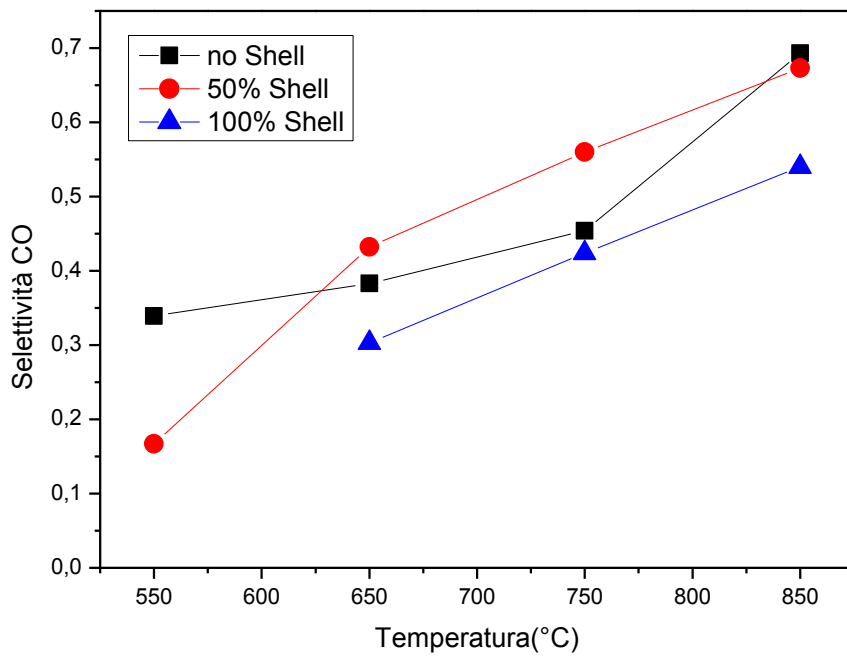
tutta lo notte con una velocità di riscaldamento di 10 K/min. La reazione è stata eseguita a pressione atmosferica. La composizione della miscela reagente  $\text{CH}_4$ :  $\text{O}_2$ :  $\text{N}_2$  è 2:1:3.72. Si è lavorato a temperature del forno comprese tra 923 K e 1123 K e la velocità spaziale oraria del gas (GHSV) uguale a 75  $\text{LCH}_4/\text{g/h}$ . Metano e aria sono stati alimentati separatamente e miscelati prima di entrare all'inizio del reattore. La miscela entra dall'alto del reattore verso il basso attraverso il letto catalitico; prodotti e reagenti non reagiti sono escono in fondo alla reattore. La miscela è stata inviata a un GC per l'analisi del prodotto. Utilizzando He come carrier gas nel GC non è stato possibile determinare le concentrazioni di  $\text{H}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , per cui queste ultime sono state ricavate da bilanci materiali; questa metodologia di analisi garantisce una limitata accuratezza nella determinazione della concentrazione esatta dei prodotti. La reazione è stata eseguita alle temperature di 1123 K, 1023 K, 923 K e 823 K; ad ogni temperatura sono state effettuate tre analisi gascromatografiche ed i dati qui di seguito riportati sono il risultato di una media tra le tre.

#### 4.1.1 Effetto della temperatura

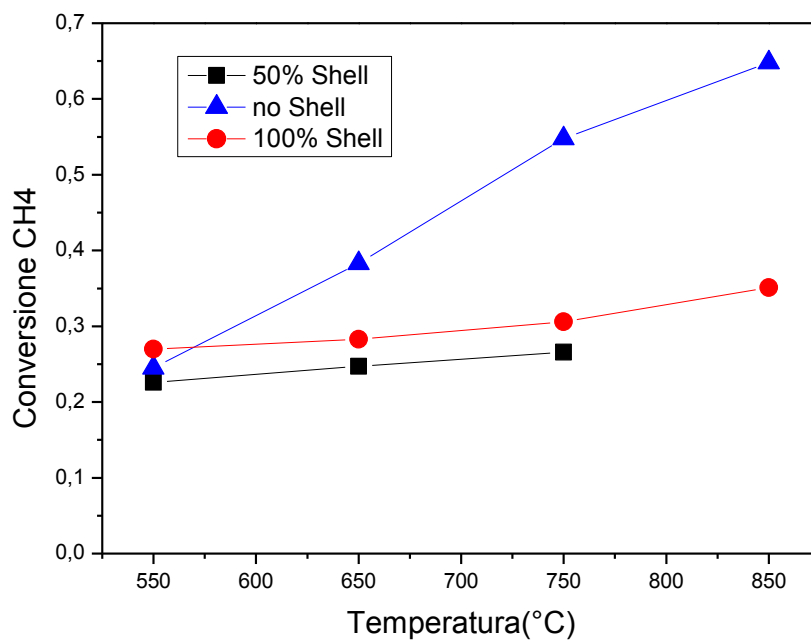
In Fig. 4.3 e 4.5 sono mostrate le conversioni di  $\text{CH}_4$  su entrambi i supporti in funzione della temperatura mentre nelle Fig. 4.4 e 4.6 viene analizzata la selettività del CO al variare della temperatura.



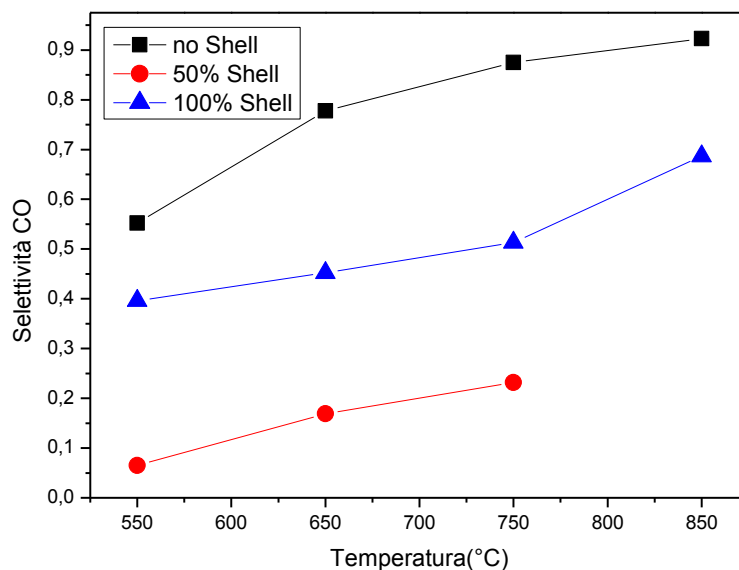
**Figura 4.3:** Conversione  $\text{CH}_4$  a T differenti per ogni % di shell su supporto  $\text{ZrCeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$



**Figura 4.4:** Selettività CO al variare della temperatura su supporto ZrCeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



**Figura 4.5:** Conversione CH<sub>4</sub> a T differenti per ogni % di shell su supporto CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



**Figura 4.6:** Selettività CO al variare della temperatura su supporto CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Le figure 4.3,4.5 confermano che la conversione aumenta in funzione della temperatura, come anticipato dalle considerazioni termodinamiche.<sup>81</sup> Entrambi i supporti presentano conversioni maggiori quando lo shell di CeO<sub>2</sub> non è presente lasciando pensare a limitazioni diffusive<sup>82</sup> o ad un effetto negativo dello shell sulla riduzione delle particelle di cobalto. I risultati di conversione del metano rimangono comunque bassi per entrambi i supporti usati in ogni configurazione core/shell, ciò induce a pensare che il catalizzatore non è stato completamente ridotto nonostante la riduzione sia stata compiuta a temperatura più alta rispetto a quanto riportato in letteratura.<sup>83 84</sup>

Si ottengono conversioni migliori nel supporto a base di allumina drogata con ossido di cerio, soprattutto nel catalizzatore senza shell, nonostante la letteratura dica il contrario.<sup>85</sup>

La ragione di maggiori conversioni nel catalizzatore privo di zirconia nel supporto sono presumibilmente derivate da una maggiore riducibilità dei supporti intrinsecamente più semplici a base di sola ceria.<sup>2</sup>

### 4.1.2 Profili di temperatura

Sono di seguito illustrati i profili di temperatura riguardanti la differenza di temperatura tra reattore e forno, viene quindi valutata l'esotermicità della reazione al variare della temperatura di setpoint impostata dal forno.

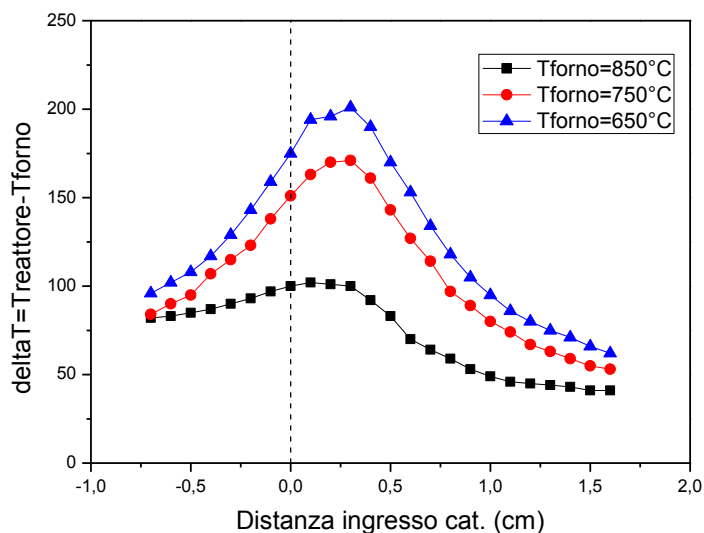


Figura 4.7: Profili assiali deltaT su catalizzatore ZrCeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

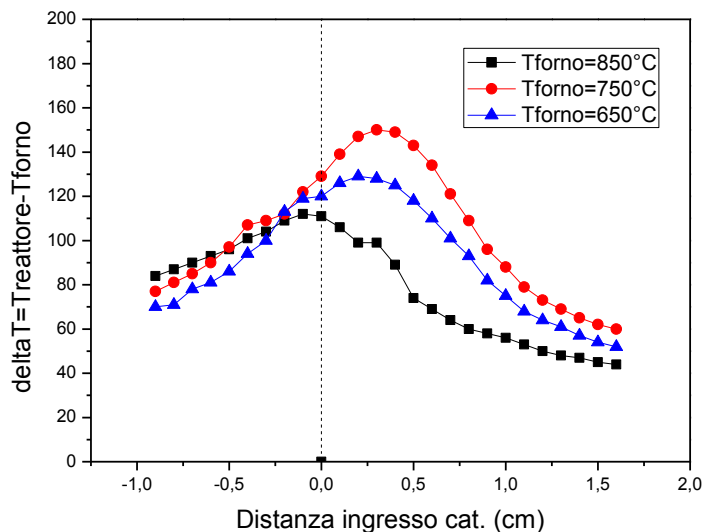


Figura 4.8: Profili assiali deltaT su catalizzatore CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Dalle figure 4.7, 4.8 si nota il prevalere del contributo di ossidazione totale, questo spiega il formarsi di un hotspot pronunciato all'ingresso del letto catalitico; se confrontato con le temperature del forno si evidenzia come il sovrariscaldamento del letto catalitico diminuisce con l'aumentare della temperatura. Questo è presumibilmente dovuto da un lato ad una maggiore dissipazione del calore del reattore, dall'altro ad una riduzione del calore di reazione al crescere della conversione di metano e della concentrazione dei prodotti di ossidazione parziale (vedi Fig. 4.4,4.6). Il catalizzatore con zirconia presenta delle differenze di temperatura meno marcate derivanti dall'effetto di stabilizzante termico della zirconia.

## 4.2 Sperimentazione presso POLIMI

A causa delle incertezze dovute alla metodologia di analisi dei prodotti nell'impianto norvegese è stato ritenuto opportuna un'ulteriore sperimentazione presso il Politecnico di Milano dove la metodologia di analisi è stata ritenuta più sicura ed affidabile.

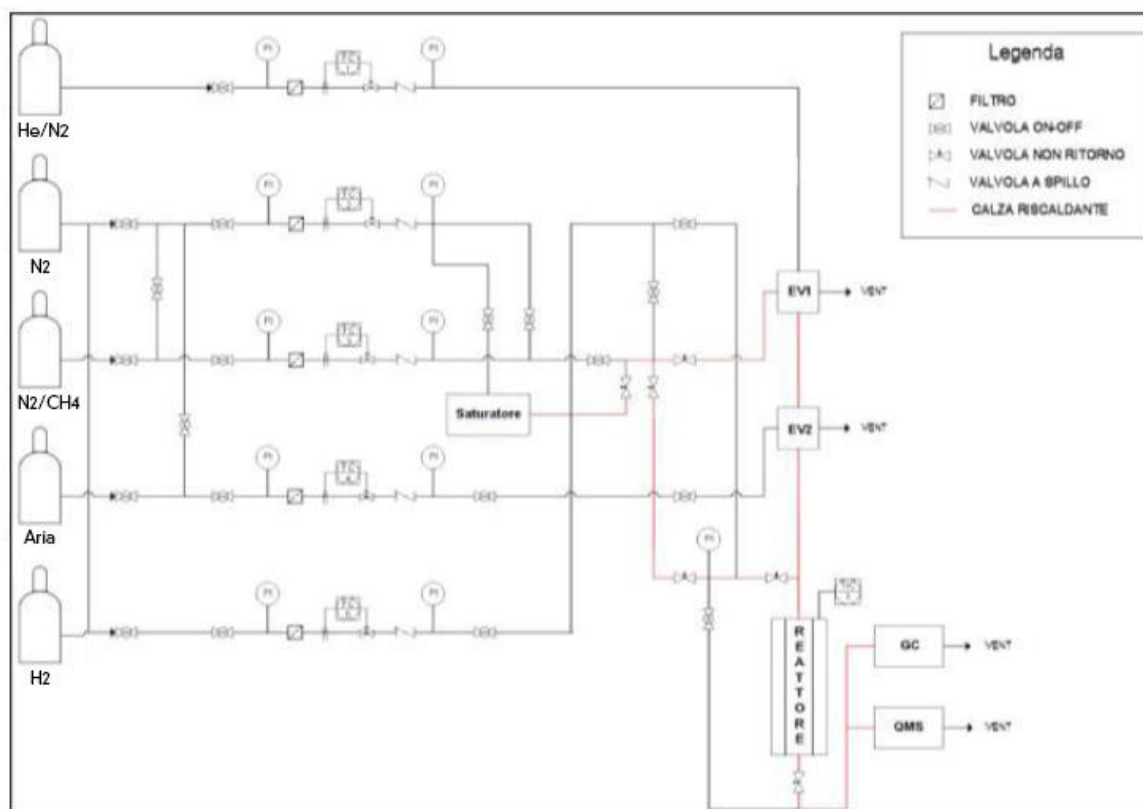


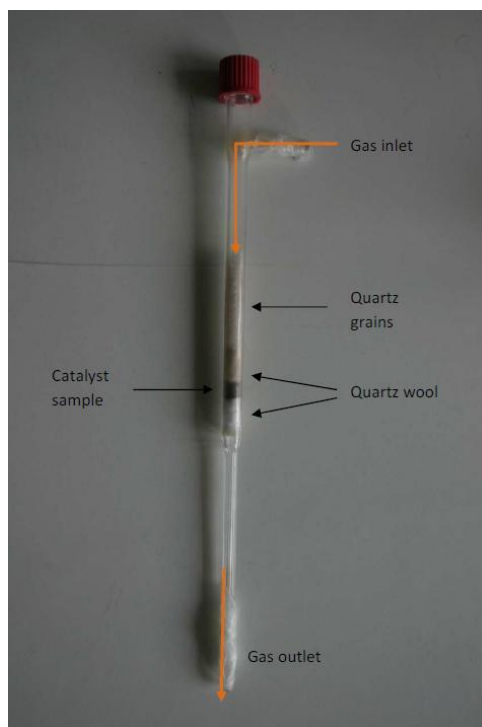
Figura 4.9: Schema impianto

Viene utilizzato un reattore a letto impaccato, come mostrato in figura 4.10, formato da un tubo cilindrico di quarzo dello spessore di 2 mm e del diametro interno di 7 mm. Il catalizzatore è introdotto nel corpo centrale del reattore di lunghezza 140 mm che presenta un restringimento nel tratto di uscita, avente diametro di 1 mm e lunghezza 100 mm.

Il flusso di gas reagenti entrando dal braccio laterale della lunghezza di 20 mm e diametro esterno di 6 mm è forzato ad attraversare il letto catalitico verticalmente ed esce alla base. Partendo dalla base, il letto è composto da un setto poroso che serve a mantenerlo in posizione ed evitare il trascinarsi delle polveri e fornisce un appoggio ad un primo strato di lana di quarzo che rialza il letto e funge da primo filtro alle polveri catalitiche. Lo strato successivo è effettivamente formato dalla polvere catalitica diluita con polvere di quarzo in rapporto 1 a 1, sovrastata da un secondo strato di lana di quarzo che tiene il letto



in posizione. Al di sopra di questo si trova uno strato di grani di quarzo che, oltre a garantire una distribuzione uniforme dei gas di alimentazione al letto, agevolare la turbolenza della miscela reagente (uniformando in questa maniera anche le temperature) e minimizzare i volumi morti, mantiene in posizione la termocoppia inserita verticalmente in un setto nel tappo filettato che chiude il reattore in testa.

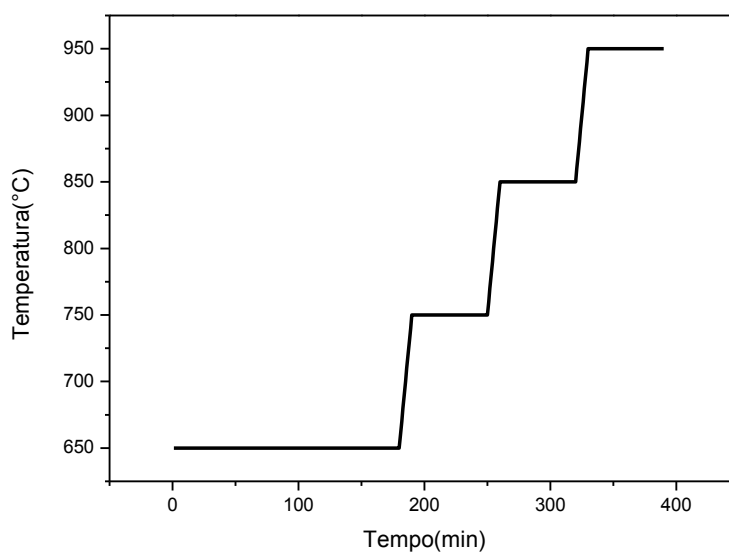


**Figura 4.10:** Reattore

Vengono qui di seguito descritte le prove sperimentali effettuate presso i laboratori del gruppo LCCP del Politecnico di Milano:

Sono stati testati i catalizzatori di entrambi i supporti disponibili con e senza shell di ossido di cerio per valutarne gli effetti. L'alimentazione è costituita da metano (1,6-2%), ossigeno (0,9-1,3%) ed azoto con un rapporto O/C leggermente sovrastechimetrico pari a circa 0,6 per evitare la formazione di nerofumo. Sono stati effettuati numeri test variando la velocità spaziale GHSV (Gas Hourly Space Velocity), le concentrazioni dei reagenti e la temperatura di riduzione del catalizzatore. In tutti gli esperimenti si è lavorato a pressione atmosferica, in un intervallo di temperatura tra 450°C e 950°C, con miscele diluite in azoto. Le prove puntano ad una verifica dei risultati ottenuti presso NTNU e quindi sono state effettuate semplicemente prove di attività catalitica.

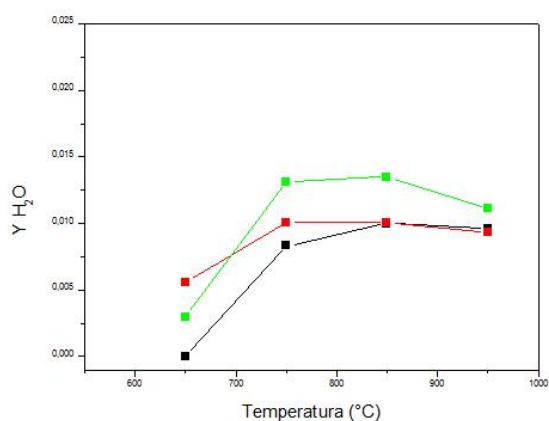
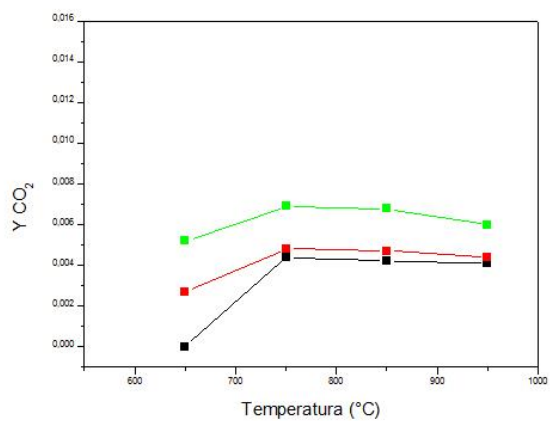
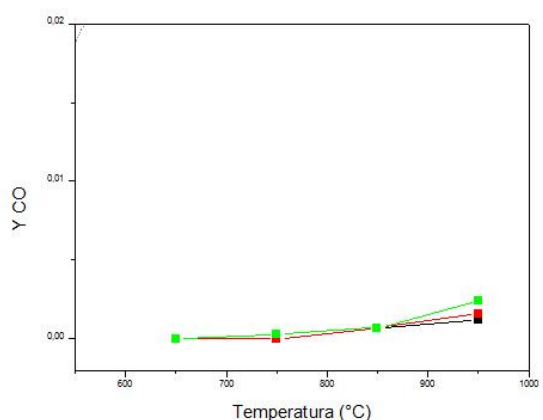
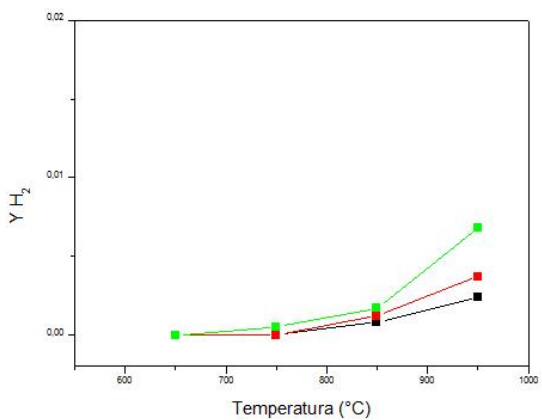
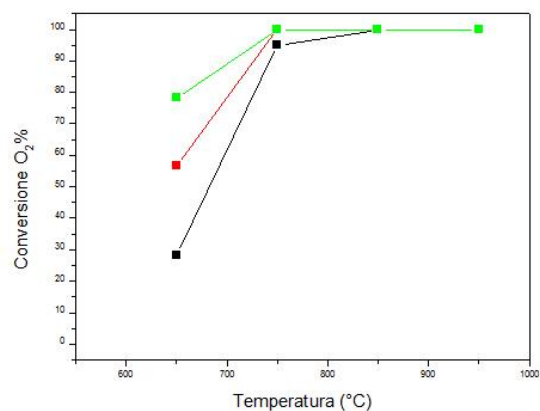
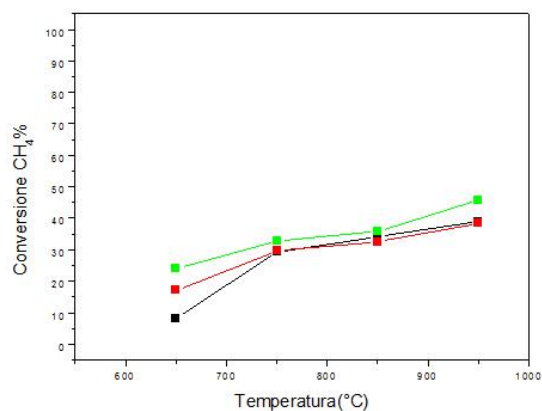
Durante la prima parte di prove i catalizzatori sono stati testati previo riduzione con un flusso di  $120 \text{ cm}^3/\text{min}$  (5% di  $\text{H}_2$  v/v) alla temperatura di  $650^\circ\text{C}$  per 2h. Successivamente, dopo 15 minuti di flusso inerte, i reagenti premiscelati vengono immessi nel reattore; è stata eseguita una rampa in temperatura con velocità di  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  con soste di circa 2h ogni  $100^\circ\text{C}$  per poter effettuare 3 misurazioni gascromatografiche ad ogni gradino di temperatura.



**Figura 4.11:** Scalata di temperatura

# Co on $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

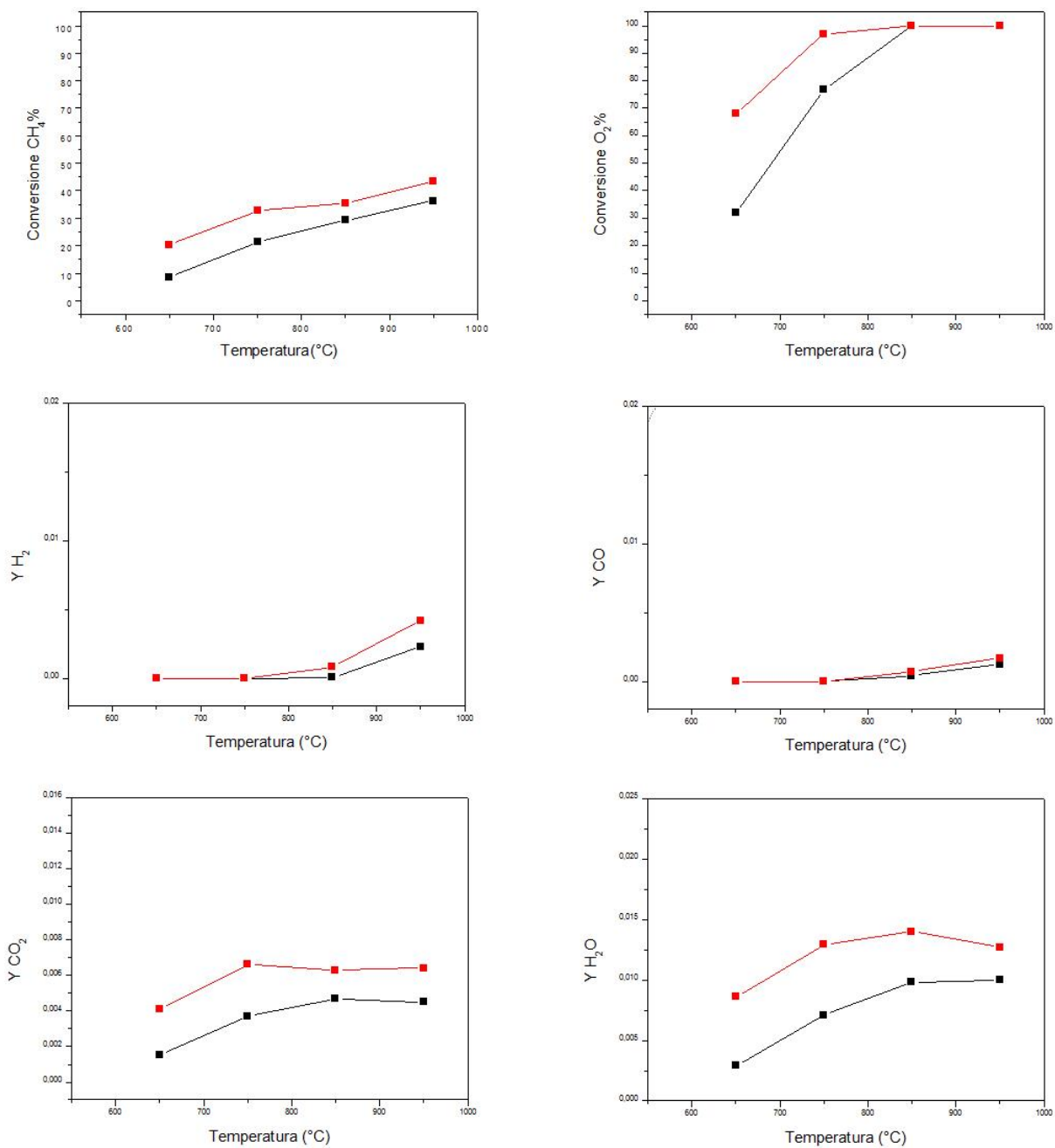
■ GHSV=250000  
■ GHSV=125000  
■ GHSV=50000



**Figura 4.12:** Risultati CPO a varie velocità spaziali su cat. Co su  $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

# Co@CeO<sub>2</sub> on CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

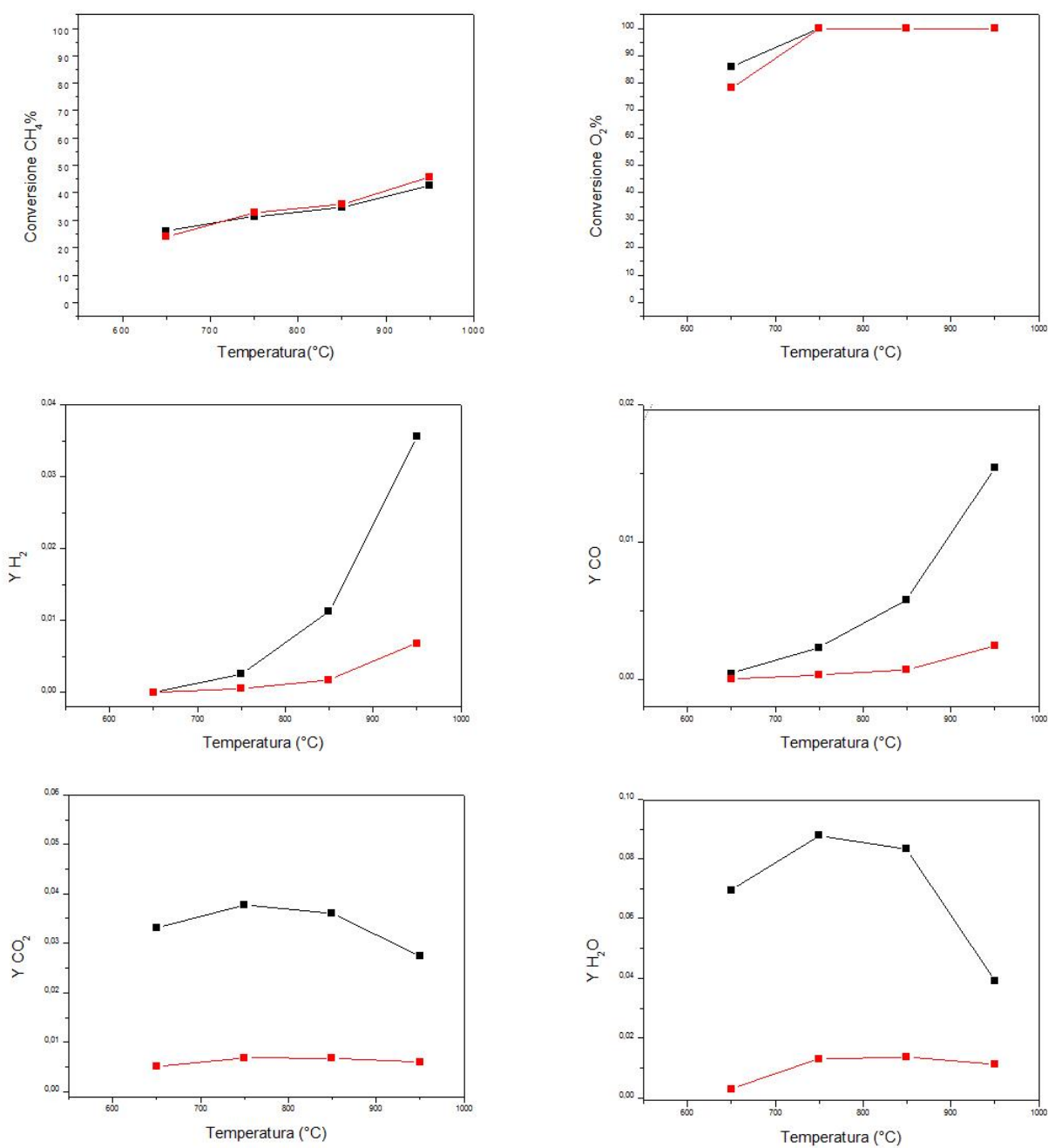
■ GHSV=125000 cm<sup>3</sup>/g/h  
■ GHSV=50000 cm<sup>3</sup>/g/h



**Figura 4.13:** Risultati CPO a diverse velocità spaziali con cat. Co@CeO<sub>2</sub> su CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

# Co on $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

■ GHSV=50000  $\text{cm}^3/\text{g}/\text{h}$   
■ GHSV=50000  $\text{cm}^3/\text{g}/\text{h}$

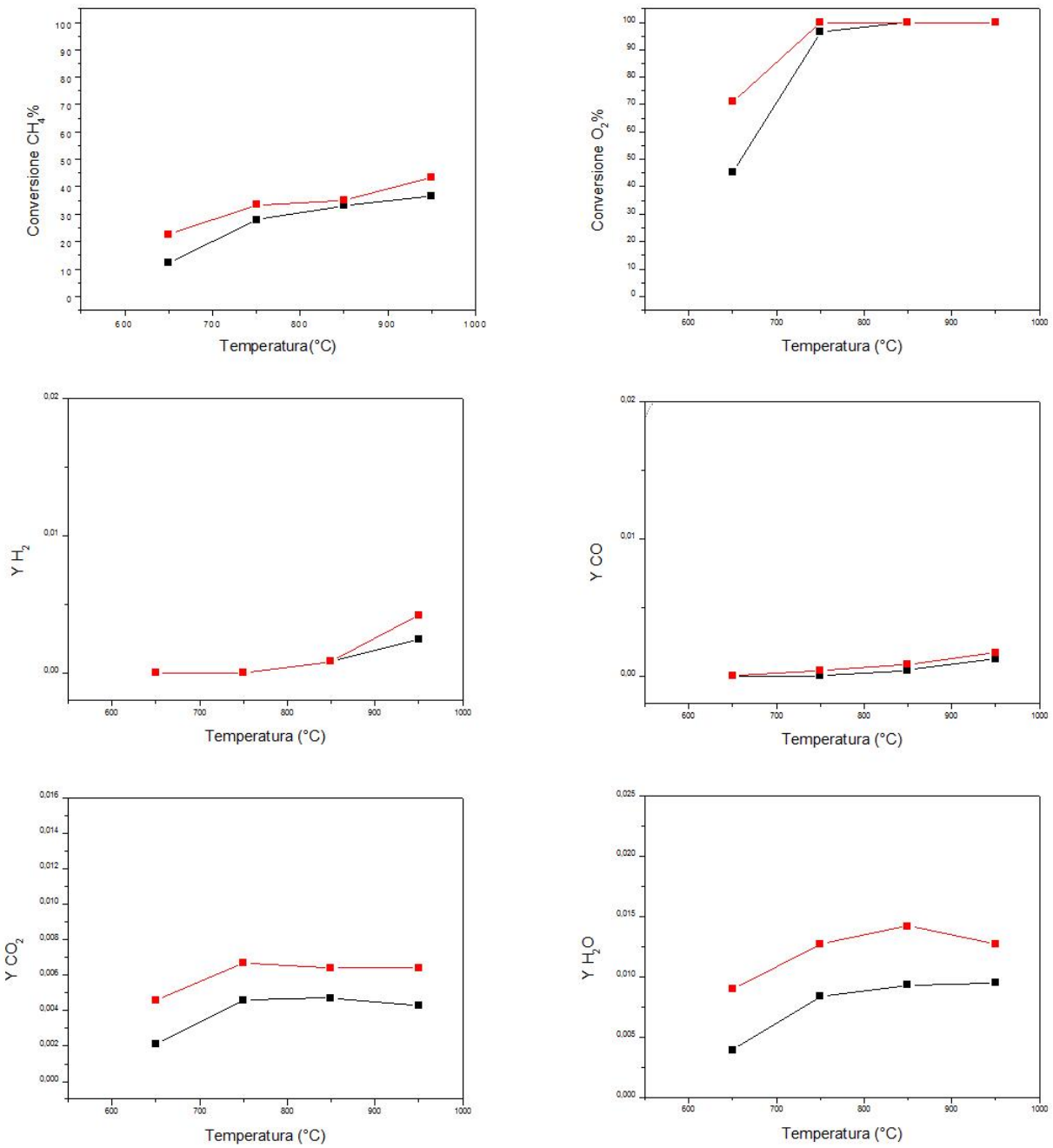


**Figura 4.14:** Risultati CPO a diverse concentrazioni (%CH<sub>4</sub>=1,99 %O<sub>2</sub>=1,3; %CH<sub>4</sub>=13,1 %O<sub>2</sub>=7,65)

Nelle figure 4.12,4.13 sono mostrati i risultati di conversione rispettivamente dei catalizzatori Co su  $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (no shell) e  $\text{Co@CeO}_2$  su  $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; come è possibile notare si tratta di conversioni di metano modeste che aumentano all'aumentare della temperatura ed arrivano al massimo ad un 40% mentre l'ossigeno viene consumato tutto per il primo catalizzatore ad una temperatura di 750 °C per ogni GHSV testata mentre per il catalizzatore dotato di shell con una GHSV pari a 125000  $\text{cm}^3/\text{g}/\text{h}$  il consumo completo di ossigeno lo si nota solo a 850°C. La produzione di syngas è praticamente nulla sino a 850°C per ogni catalizzatore testato, si verifica un aumento delle concentrazioni di  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$  lasciando dedurre che la reazione dominante è quella di ossidazione totale del metano. Sopra gli 850°C si nota un debole produzione di syngas ed un profilo piatto nei prodotti di ossidazione completa. L'effetto della diminuzione della velocità spaziale porta ad un aumento più marcato della conversione nelle temperature inferiori e ad un leggero aumento della produzione di syngas che comunque rimangono ben al di sotto delle concentrazioni aspettate dalla curva equilibrio. A causa della scarsa attività ottenuta i dati non sono in grado di evidenziare effetti positivi o negativi dello shell all'interno del catalizzatore; la scarsa conversione ottenuta anche alle temperature più elevate può indicare la mancata riduzione completa del catalizzatore. In figura 4.14 sono riportati i risultati di un esperimento realizzato a più alta concentrazione dei reagenti, nell'attesa che la produzione di syngas potesse promuovere la riduzione e conseguentemente le prestazioni del catalizzatore. Tuttavia non è stato ottenuto un riscontro positivo.

# Co on ZrCeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

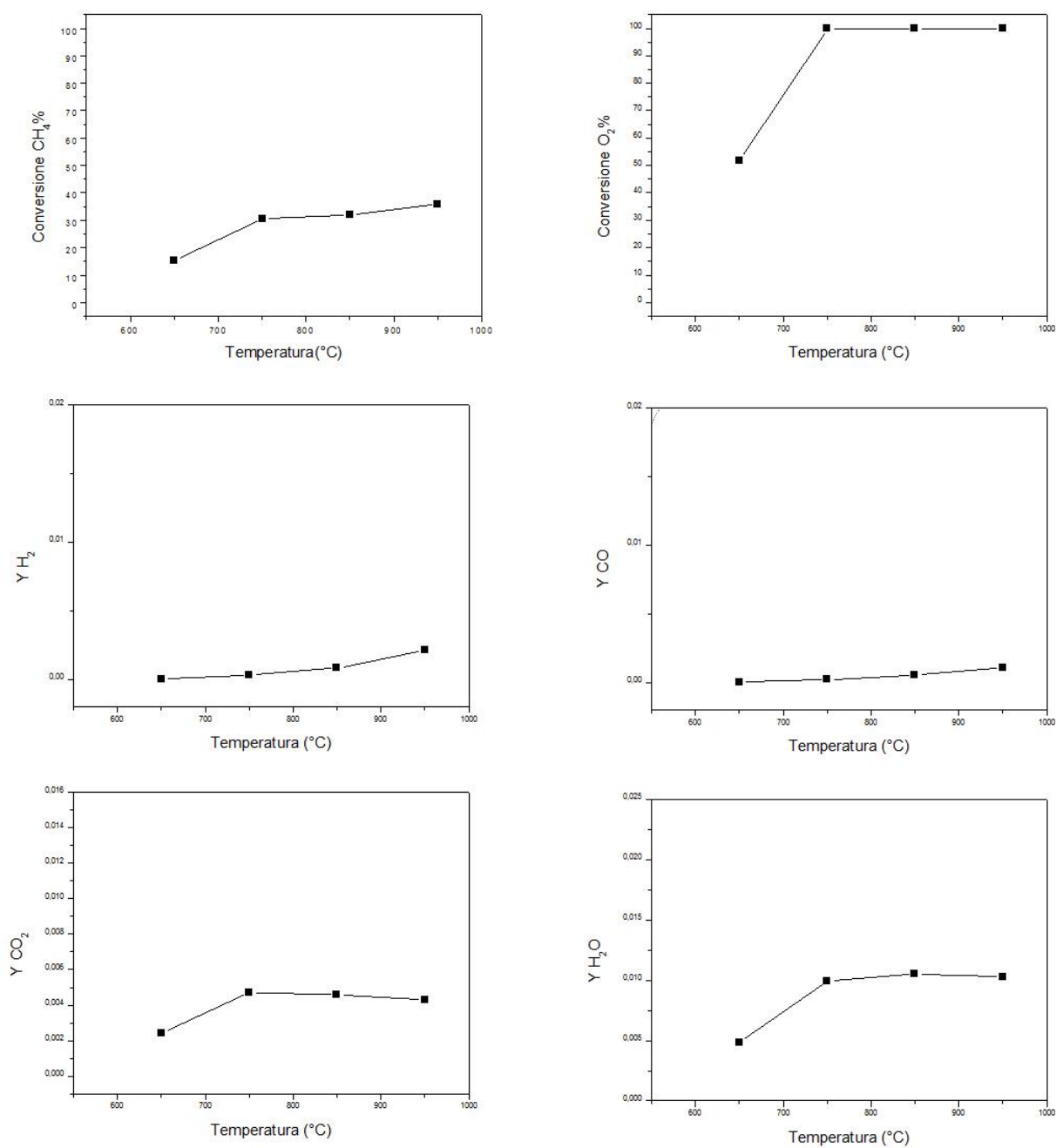
■ GHSV=125000 cm<sup>3</sup>/g/h  
■ GHSV=50000 cm<sup>3</sup>/g/h



**Figura 4.15:** Risultati CPO a diverse velocità spaziali con cat Co su ZrCeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

# Co@CeO<sub>2</sub> on ZrCeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

■ GHSV=125000

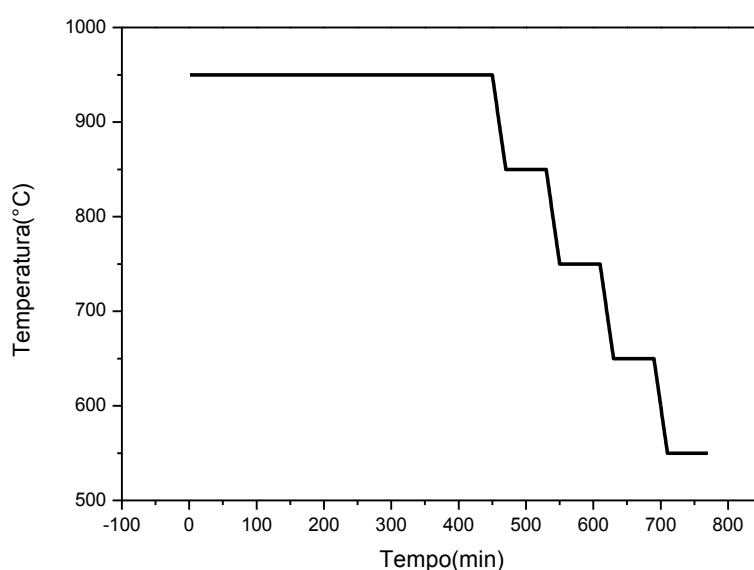


**Figura 4.16:** Risultati CPO con cat. Co@CeO<sub>2</sub> su ZrCeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



Nelle figure 4.15,4.16 sono mostrati i risultati di conversione rispettivamente dei catalizzatori Co su ZrCeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (no shell) e Co@CeO<sub>2</sub> su ZrCeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; anche questa serie di catalizzatori differenziati nel supporto dai precedenti presenta risultati di scarsa attività catalitica. La conversione del metano segue anche in questo caso un aumento proporzionale con l'aumento della temperatura e presenta un andamento analogo per entrambi i catalizzatori con un massimo a 950°C pari a circa il 45%. L'ossigeno viene completamente consumato per entrambi i catalizzatori a 750°C. Come per la serie di catalizzatori precedenti la produzione di syngas è nulla al di sotto di 850°C ed analogamente al di sotto di tale temperatura sono presenti solo i prodotti di combustione completa.

Nella seconda parte di analisi i catalizzatori sono stati ridotti ad una temperatura di 950°C per 6h con un flusso di 120 cm<sup>3</sup>/min (20% di H<sub>2</sub> v/v). Successivamente, dopo 30 minuti di flusso inerte, i reagenti premiscelati vengono immessi nel reattore; è stata eseguita una rampa di temperatura (Figura 4.17) con velocità di 5°C/min con soste di circa 1h ogni 100°C per poter effettuare 3 misurazioni gascromatografiche ad ogni gradino di temperatura.

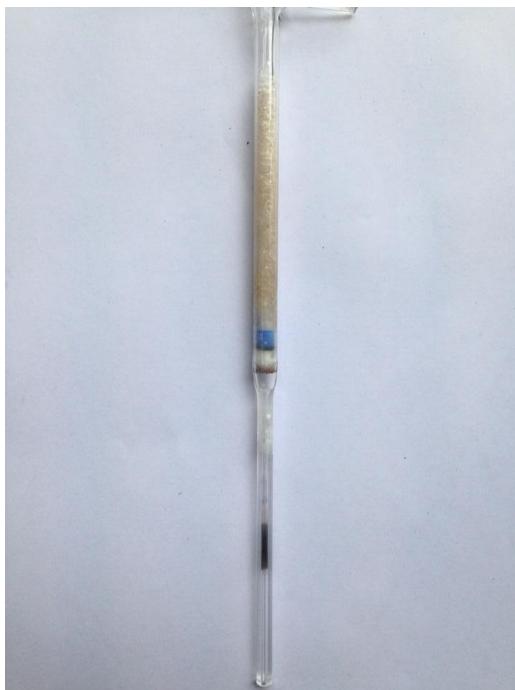


**Figura 4.17:** Scalata di temperatura

I dati mostrati in Figura 4.20 sono il risultato del segnale proveniente dalla massa essendo le analisi gascromatografiche non esatte a cause di errori rilevati nel bilancio al carbonio; a fine prova è stato riscontrata la formazione di coke nella parte terminale del catalizzatore (Fig. 4.18) e nella parte terminale del reattore (Fig. 4.19).



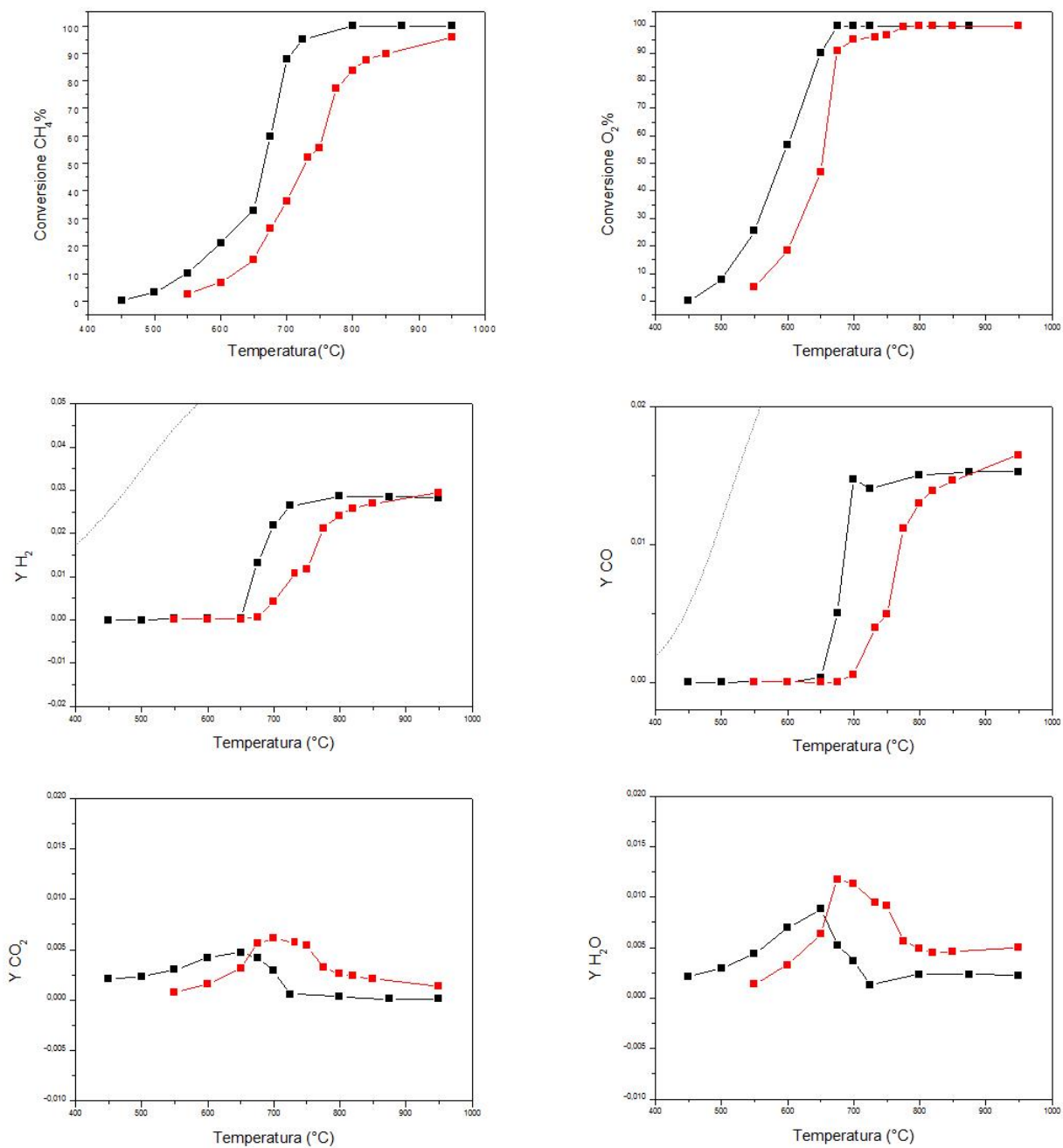
**Figura 4.18:** Coke presente sul fondo del letto catalitico



**Figura 4.19:** Coke presente alla fine del reattore

# Co on CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

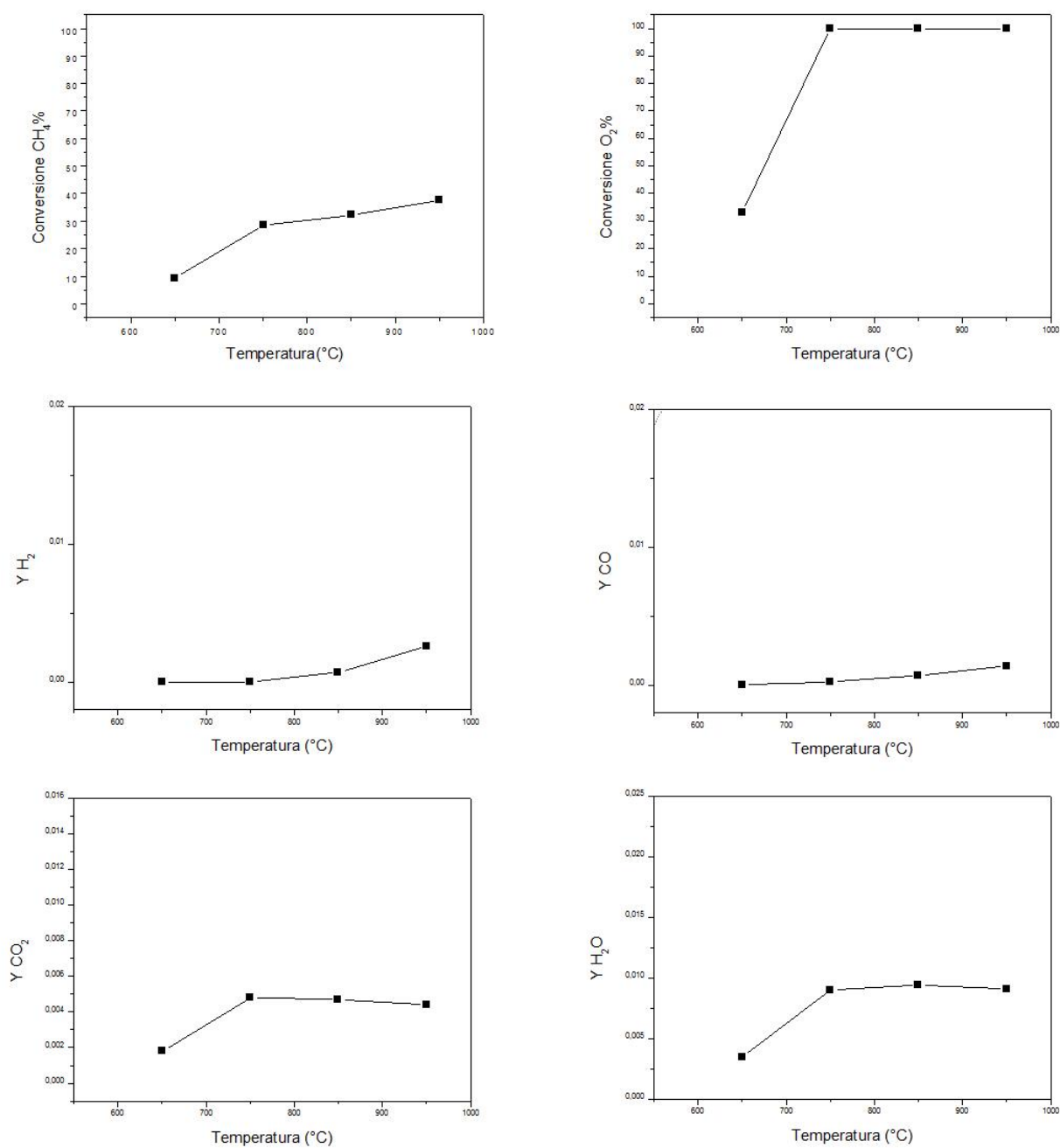
■ GHSV=50000 cm<sup>3</sup>/g/h  
■ GHSV=125000 cm<sup>3</sup>/g/h



**Figura 4.20:** Risultati CPO a diverse GHSV con cat. Co su CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ridotto a 950°C

# Co@CeO<sub>2</sub> on CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

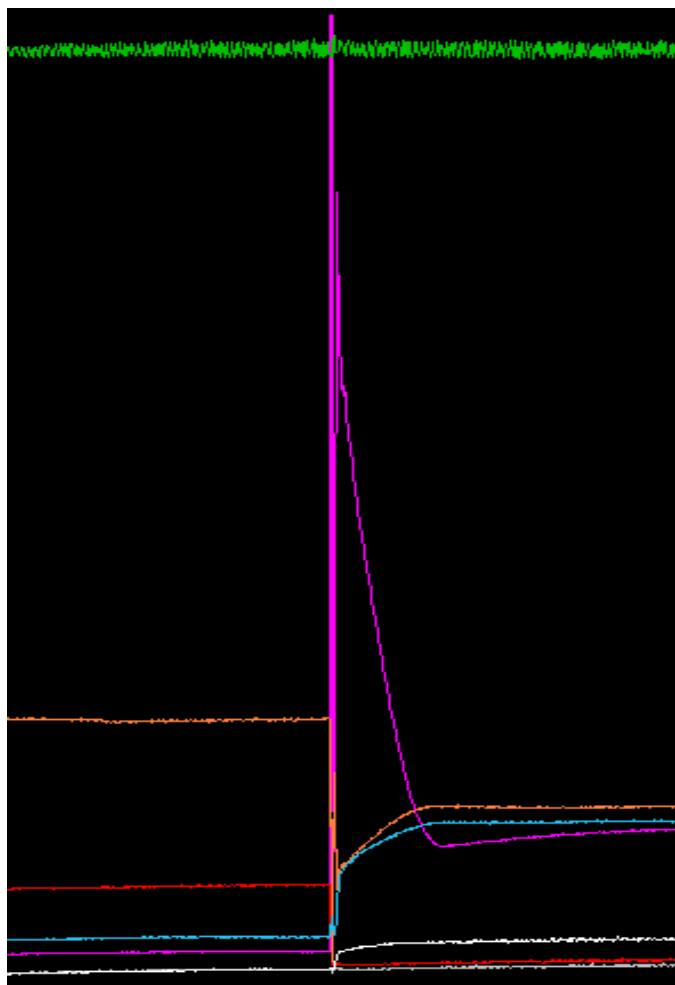
■ GHSV=125000 cm<sup>3</sup>/g/h



**Figura 4.21:** Risultati CPO con cat Co@CeO<sub>2</sub> su CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ridotto a 950°C

Il catalizzatore presenta un'attività soddisfacente e la reazione viene attivata a circa 650°C dove è possibile notare un aumento netto nella conversione del metano e l'innalzamento delle concentrazioni di syngas nei prodotti, ad una temperatura di 750°C la conversione è quasi completa. Con una GHSV di 50000 cm<sup>3</sup>/g/h si arriva a conversione completa di metano a circa 800°C mentre l'ossigeno arriva ad una conversione completa ad una temperatura di 650°C; questa velocità spaziale è sovrastimata per l'analisi delle dinamiche di processo a temperature elevate e quindi si è proceduto con velocità inferiori (GHSV=125000 cm<sup>3</sup>/g/h). Effettuando le analisi con GHSV inferiore si osserva una conversione pari al 95% alla temperatura di 950°C, la pendenza della curva di conversione è meno pronunciata e ciò comporta rilevanti differenze di conversione nell'intervallo di temperature 600°C-800°C. L'andamento dei prodotti di combustione completa presenta un picco alle temperature inferiori, indice di avvenuta combustione completa e successivo inizio della reazione di reforming da parte del catalizzatore ridotto. In conclusione si può quindi affermare che le condizioni di riduzione più spinte hanno portato alla riduzione completa del catalizzatore con dei significativi miglioramenti per quanto riguarda conversione di metano e produzione di syngas.

Per quanto riguarda il catalizzatore Co@CeO<sub>2</sub> su CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la procedura di riduzione ed analisi è mantenuta invariata ma sia le conversioni di metano e ossigeno che le concentrazioni dei prodotti replicano i risultati ottenuti in precedenza con la riduzione a temperatura. È interessante osservare il transitorio in figura 4.22 che rappresenta l'immissione dei reagenti all'interno del reattore ad una temperatura di 950°C.



**Figura 4.22:** Transitorio segnali massa (-CH<sub>4</sub>, -H<sub>2</sub>, -O<sub>2</sub>, -H<sub>2</sub>O)

Dalla Figura 4.22 si nota che all'ingresso dei reagenti la conversione di metano e ossigeno è totale ed un picco di idrogeno è facilmente visibile; con il passare dei minuti si assiste ad un transitorio per il quale la conversione di metano cala sino a portarsi al 35% mentre la produzione di idrogeno cala drasticamente. Questo fenomeno induce a pensare che nell'istante iniziale i reagenti entrano in contatto con un catalizzatore effettivamente nel suo stato ridotto e quindi la reazione di CPO è attiva ma in un breve termine lo shell costituito da CeO<sub>2</sub>, caratterizzato da elevate Oxygen Storage Capacity, contribuisce alla riossidazione del cobalto che si propaga repentinamente a tutto il letto catalitico facendo calare la conversione e quindi si rientra in condizioni di ossidazione totale con produzione di CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O.

## Conclusioni

In questo lavoro sono stati studiati differenti catalizzatori a base di metalli di transizione e non. La prima parte di test è stata effettuata sull'impianto pilota (portata=10NL/min) presso il Politecnico di Milano con catalizzatori a base di Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con carico del metallo nobile pari a 2% w/w, che sono stati depositati su supporti monolitici di cordierite (400 cps) mediante tecniche di dip-coating. Dai risultati riportati nel capitolo 2 è stata confermata l'elevata attività presentata da questa formulazione catalitica come già evidenziato in precedenti studi del gruppo di ricerca; la temperatura di light-off della reazione di CPO di metano è di circa 350 °C oltre i quali, analizzando i profili di temperatura di gas e catalizzatore, si verifica un repentino aumento della temperatura con la generazione di un hot-spot per entrambe le fasi solido e gas. La temperatura superficiale del solido è superiore rispetto alla temperatura del gas poiché la generazione di calore sulla superficie del catalizzatore è molto più veloce rispetto al trasporto di calore del gas entrante, a valle dell'hot-spot i profili di temperatura si appiattiscono suggerendo il raggiungimento dell'equilibrio termodinamico. Analizzando i profili di concentrazione di reagenti e prodotti si vede che già dopo pochi mm dall'ingresso del monolita la conversione di ossigeno è completa mentre quella del metano raggiunge i valori di equilibrio; il catalizzatore presenta elevata attività e quindi si verifica un aumento repentino delle concentrazioni dei prodotti di reazione, CO ed H<sub>2</sub>, sin dall'ingresso all'interno del monolita. Dal profilo di concentrazione dell'H<sub>2</sub>O si nota un picco in prossimità della parte iniziale del catalizzatore, indice della presenza delle reazioni successive di ossidazione completa e reforming.

La seconda parte del lavoro si è concentrata sulla sintesi ed il testing di catalizzatori core/shell a base di nanoparticelle supportate di cobalto aventi uno shell costituito da ossido di cerio. I catalizzatori sono stati supportati su due supporti (ZrCeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ed CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) precedentemente sintetizzati e caratterizzati dal gruppo di ricerca norvegese KinCat, i quali forniscono un'elevata area superficiale anche a temperature elevate, favorendo una stabilizzazione termica dell'allumina. Le nanoparticelle di cobalto sintetizzate sono state caratterizzate attraverso TEM che ha reso possibile la verifica di un diametro medio di ~6nm. Lo shell di ossido di cerio è stato sintetizzato secondo una procedura suggerita dal gruppo di nanoparticelle dell'NTNU attraverso la sintesi di un precursore solido (oleato di cerio) ma purtroppo da semplici analisi TEM lo shell, essendo molto piccolo, non è stato riscontrato e per tempistiche ristrette non sono state effettuate ulteriori caratterizzazioni più specifiche. Per quanto riguarda la parte di testing si è cercato

di valutare gli effetti dello shell analizzando diverse configurazioni che vanno dalle particelle di cobalto puro sino alle particelle aventi una copertura superficiale del 100%. I test condotti sull'impianto norvegese con catalizzatori ridotti ad una temperatura di 850°C per tutta la notte hanno evidenziato una scarsa reattività con conversioni dell'ordine del 40%; il catalizzatore con NP di Co supportate su  $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  presenta a 850°C una conversione del 66% indicando una maggiore riduzione rispetto agli altri dovuto presumibilmente alla mancanza di shell e quindi alla mancanza di limitazioni diffusive da parte dello shell e dalla mancanza di un promotore ossidante come il  $\text{CeO}_2$ . Il gascromatografo utilizzato nell'impianto norvegese utilizza He come carrier gas per cui non è stata possibile una stima diretta della concentrazione di idrogeno uscente ma è stata calcolata attraverso bilanci materiali prima all' $\text{H}_2\text{O}$  e successivamente all' $\text{H}_2$ , metodologia di analisi che non può risultare estremamente accurata e che ha spinto alla realizzazione di ulteriori indagini presso i laboratori del Politecnico di Milano.

I test condotti nell'impianto milanese sono stati condotti in prima parte riducendo i catalizzatori ad una temperatura di 650°C per circa due ore e facendo variare la GHSV da 250000 a 50000  $\text{cm}^3/\text{h/g}$ ; la conversione risente maggiormente della diminuzione della velocità spaziale alle temperature inferiori mentre progressivamente aumentando la temperatura di analisi si arriva a risultati analoghi; anche in questa sede i risultati a livello di conversione non risultano soddisfacenti e lasciano pensare ad una riduzione del catalizzatore non avvenuta; l'ossigeno viene consumato alla temperatura di 750°C per ogni velocità testata, ed una scarsa produzione di syngas si osserva a temperature maggiori di 850°C. Sono stati effettuati dei test aumentando la concentrazione di metano ed ossigeno nella miscela reagente senza che nessun effetto benefico venga evidenziato. Avendo ottenuto risultati così modesti non è possibile esprimere un giudizio sugli effetti benefici dello shell di ossido di cerio. Nella seconda parte di testing presso il Politecnico di Milano è stata modificata la riduzione del catalizzatore, in questo caso il catalizzatore è stato ridotto per una durata di circa 6 ore ad una temperatura di 950°C con flusso di idrogeno (20% v/v). Il primo catalizzatore testato è sprovvisto di shell e presenta livelli di conversione nettamente superiori rispetto ai test precedenti, questo risultato promuove il fatto che una riduzione in condizioni più pesanti è necessaria per la riduzione totale del cobalto metallico. La conversione di metano presenta un aumento repentino a partire da una temperatura di 650°C arrivando ad una conversione quasi completa a circa 800°C, l'ossigeno viene completamente consumato alla temperatura di 650°C; vengono riscontrati in prossimità dei 700°C due picchi di  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  indici del passaggio dalla reazione di ossidazione completa a quella di reforming. Al termine del testing sono stati riscontrati



depositi carboniosi in uscita dal del letto catalitico e nella parte finale del reattore Il secondo catalizzatore testato dopo le stesse condizioni di riduzione pesante è costituito dalle nanoparticelle di cobalto aventi una superficie coperta da ossido di cerio pari al 100%. Dai dati analizzati si nota che le prestazioni finali sono le medesime dei catalizzatori testati con condizioni riduttive più blande; è stato tuttavia intercettato un transitorio iniziale, in corrispondenza dell'invio dei reagenti sul letto catalitico preridotto, nel quale la conversione del metano e la selettività a  $H_2$  sono passati da valori molto elevati a valori molto modesti. Questo comportamento induce a pensare ad una repentina trasformazione del catalizzatore che, pur trovandosi in uno stato ridotto iniziale, è rapidamente virato verso uno stato non ridotto probabilmente proprio a causa della oxygen storage capacity dello shell di  $CeO_2$  ; lo shell ha probabilmente promosso un'azione ossidante nei confronti del metallo che si è propagata a tutto il letto catalitico in tempi brevi riducendo di fatto le prestazioni di quest'ultimo.

Possibili sviluppi futuri per questo lavoro di tesi possono essere una migliore caratterizzazione della configurazione core/shell ed una migliore comprensione delle dinamiche che ne regolano la formazione e lo spessore. Il comportamento di  $CeO_2$  come shell dovrebbe essere maggiormente investigato comprendendo accuratamente i fenomeni di rilascio e storage di ossigeno per evitare che lo shell sia controproducente ai fini della riduzione e quindi dell'attività del catalizzatore.

## Bibliografia

---

- <sup>1</sup> Xyntéo. The future role of natural gas. A position paper by the European Gas Avocacy Forum, May 2011
- <sup>2</sup> B. C. Enger, R. Lødeng, and A. Holmen. A review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 346:1–27, 2008.
- <sup>3</sup> A. P. E. York, T. Xiao, and M. L. H. Green. Brief overview of the partial oxidation of methane to synthesis gas. *Topics in Catalysis*, 22:345–358, 2003.
- <sup>4</sup> I. Chorkendorff and J. W. Niemantsverdriet. *Concepts of modern catalysis and kinetics*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2nd edition, 2007
- <sup>5</sup> D. Neumann, M. Kirchhoff, and G. Vesper. Towards an efficient process for small-scale, decentralized conversion of methane to synthesis gas: combined reactor engineering and catalyst synthesis. *Catalysis Today*, 98:565–574, 2004
- <sup>6</sup> S. S. Bharadwaj and L. D. Schmidt. Catalytic partial oxidation of natural gas to syngas. *Fuel Processing Technology*, 42:109–127, 1995
- <sup>7</sup> J. R. Rostrup-Nielsen. New aspects of syngas production and use. *Catalysis Today*, 63:159–164, 2000
- <sup>8</sup> A. Beretta, I. Tavazzi, T. Bruno, G. Groppi, V. Dal Santo, L. Sordelli, C. Mondelli - *Laproduzione di idrogeno di piccola scala*. - La Chimica e l'Industria (2006).
- <sup>9</sup> 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.
- <sup>10</sup> H. Liander. *Trans. Faraday Soc.*, 25:462, 1929.
- <sup>11</sup> C. Padovani and P. Franchetti. *Giorn. Chim. Ind. Applicata*, 15:429, 1933.
- <sup>12</sup> M. Prettre, C. H. Eichner, and M. Perrin. Catalytic oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen. *Trans. Faraday Soc.*, 43:335–340, 1946.
- <sup>13</sup> K. Huszar, G. Racz, and G. Szekely. Investigation of the partial catalytic oxidation of methane. *Acta Chimica Accademiae Scientiarum Hungaricae*, 70:287–299, 1971.
- <sup>14</sup> 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.
- <sup>15</sup> 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.

- 
- <sup>16</sup> M. W. Smith and D. Shekhawat. *Fuel Cells*, chapter 5, pages 73–128. Elsevier B.V., 2001.
- <sup>17</sup> A. P. E. York, T. Xiao, M. L. H. Green, and J. B. Claridge. Methane oxyforming for synthesis gas production. *Catalysis Reviews*, 49:511–560, 2007
- <sup>18</sup> R. Lødeng, E. Bjørgum, B. C. Enger, J. L. Eilertsen, A. Holmen, B. Krogh, M. Rønnekleiv, and E. Rytter. Catalytic partial oxidation of CH<sub>4</sub> to H<sub>2</sub> over cobalt catalysts at moderate temperatures. *Applied Catalysis A: General*, 333:11–23, 2007.
- <sup>19</sup> D. A. Hickman and L. D. Schmidt. Production of syngas by direct catalytic oxidation of methane. *Science*, 259:343–346, 1993.
- <sup>20</sup> Konrad Herbst, Gurli Mogensen, Florian Huber, Martin Østberg, Martin Skov Skjøth-Rasmussen – *Challenges in applied oxidation catalysis* – *Catalysis Today* 157 (2010), 297–302.
- <sup>21</sup> K. Heitnes Hofstad, J. H. B. J. Hoebink, A. Holmen, and G. B. Marin – *Partial oxidation of methane to synthesis gas over rhodium catalysts* - *Catalysis Today*, 40:157–170, 1998.
- <sup>22</sup> K. L. Hohn, L. D. Schmidt, *Partial oxidation of methane to syngas at high space velocities over Rh-coated spheres*, *Applied Catalysis A: General* 211, 53–68, 2001.
- <sup>23</sup> A. S. Bodke, S. S. Bharadwaj, L. D. Schmidt, *The effect of ceramic supports on partial oxidation of hydrocarbons over noble metal coated monoliths*, *Journal of Catalysis* 179, 138–149, 1998.
- <sup>24</sup> D. A. Hickman, L. D. Schmidt, *Steps in CH<sub>4</sub> oxidation on Pt and Rh surfaces: high temperature reactor simulations*, *AIChE Journal* 39, 1164–1177, 1993.
- <sup>25</sup> K. Huszar, G. Racz, G. Szekely, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 70, 287. 1971
- <sup>26</sup> G.R. Gavalas, C. Phichitkul, G.E. Voecks, *J. Catal.* 88, 54, 1984
- <sup>27</sup> G.R. Gavalas, C. Phichitkul, G.E. Voecks, *J. Catal.* 88, 65, 1985
- <sup>28</sup> D. Dissanayake, M.P. Rosynek, K.C.C. Kharas, J.H. Lunsford, *J. Catal.* 132 117, 1991
- <sup>29</sup> H.S. Bengaard, J.K. Norskov, J. Sehested, B.S. Clausen, L.P. Nielsen, A.M. Molenbroek, J.R. Rostrup-Nielsen, *J. Catal.* 209, 365, 2002
- <sup>30</sup> K.O. Christensen, D. Chen, R. Lodeng, A. Holmen, *Appl. Catal. A* 314 (2006) 9
- <sup>31</sup> <http://www.lenntech.it/periodica/elementi/ni.htm>
- <sup>32</sup> V.R. Choudhary, A.M. Rajput, B. Prabhakar, A.S. Mamman, *Fuel* 77, 1803. 1998
- <sup>33</sup> A. Slagtern, H.M. Swaan, U. Olsbye, I.M. Dahl, C. Mirodatos, *Catal. Today* 46, 107, 1998.

- 
- <sup>34</sup> B. C. Enger, R. Lødeng, A. Holmen Modified cobalt catalysts in the partial oxidation of methane at moderate temperatures, *Journal of Catalysis*, 262, 188-198, 2009
- <sup>35</sup> H.Y. Wang, E. Ruckenstein, *Catal. Lett.* 75 ,13., 2001
- <sup>36</sup> V.D. Sokolovskii, N.J. Coville, A. Parmaliana, I. Eskendirov, M. Makoa, *Catal. Today* 42 , 191. 1998
- <sup>37</sup> Y.-F. Chang, H. Heinemann, *Catal. Lett.* 21 215. 1993
- <sup>38</sup> E. Ruckenstein, H.Y. Wang, *Catal. Lett.* 73 99. 2001
- <sup>39</sup> H.-a. Nishimoto, K. Nakagawa, N.-o. Ikenaga, M. Nishitani-Gamo, T. Ando, T. Suzuki, *Appl. Catal. A* 264 65. 2004
- <sup>40</sup> K. Nakagawa, H. Nishimoto, M. Kikuchi, S. Egashira, Y. Enoki, N.-o. Ikenaga, T. Suzuki, M. Nishitani-Gamo, T. Kobayashi, T. Ando, *Energy Fuels* 17 971. 2003
- <sup>41</sup> V.R. Choudhary, A.M. Rajput, V.H. Rane, *Catal. Lett.* 16 269. 1992
- <sup>42</sup> H.M. Swaan, R. Rouanet, P. Widyananda, C. Mirodatos, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 107 447. 1997
- <sup>43</sup> S. Tang, J. Lin, K.L. Tan, *Catal. Lett.* 59 , 129, 1999
- <sup>44</sup> M. Luaidi - *High temperature catalytic processes for energy applications*- Master's thesis, Politecnico di Milano, 2007.
- <sup>45</sup> M. Valentini. *Deposizione di strati catalitici a base di Y/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub> su supporti ceramici e metallici per applicazioni industriali*. PhD thesis, Politecnico di Milano, 2001.
- <sup>46</sup> M. Bogotto, M.F. Dellavedova, Experimental and modeling analysis of the catalytic partial oxidation of light hydrocarbons at 1-4 bar, Master Thesis, 2012
- <sup>47</sup> H. Y. Wang and E. Ruckenstein. Partial oxidation of methane to synthesis gas over alkaline earth metal oxide supported cobalt catalysts. *Journal of Catalysis*, 199:309–317, 2001.
- <sup>48</sup> B. C. Enger, R. Lødeng, and A. Holmen. A review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 346:1–27, 2008.
- <sup>49</sup> R. Lødeng, E. Bjørgum, B. C. Enger, J. L. Eilertsen, A. Holmen, B. Krogh, M. Rønnekleiv, and E. Rytter. Catalytic partial oxidation of CH<sub>4</sub> to H<sub>2</sub> over cobalt catalysts at moderate temperatures. *Applied Catalysis A: General*, 333:11–23, 2007.
- <sup>50</sup> B. C. Enger, R. Lødeng, and A. Holmen. Modified cobalt catalysts in the partial oxidation of methane at moderate temperatures. *Journal of Catalysis*,

---

262:188–198, 2009.

<sup>51</sup> Å. Slagtern, H. M. Swaan, U. Olsbye, I. M. Dahl, and C. Mirodatos. Catalytic partial oxidation of methane over Ni-, Co- and Fe-based catalysts. *Catalysis Today*, 46:107–115, 1998.

<sup>52</sup> E. Ruckenstein and H. Y. Wang. Effect of support on partial oxidation of methane to synthesis gas over supported rhodium catalysts. *Journal of Catalysis*, 187:151–159, 1999.

<sup>53</sup> L. F. Liotta, G. Di Carlo, G. Pantaleo, and G. Deganello. Catalytic performance of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub> and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> composite oxides for methane combustion: Influence of catalyst pretreatment and oxygen concentration in the reaction mixture. *Applied Catalysis B: Environmental*, 70:314–322, 2007.

<sup>54</sup> E. Ruckenstein and H. Y. Wang. Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over supported cobalt catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 204:257–262, 2000.

<sup>55</sup> B. Jongsomjit, COBALT-SUPPORT COMPOUND FORMATION IN ALUMINA-SUPPORTED COBALT CATALYSTS, PhD thesis, University of Pittsburg, 2002

<sup>56</sup> *ASM Handbook: Properties and selection: Nonferrous alloys and specialpurpose materials. Vol 2.* ASM International, 1990.

<sup>57</sup> H. Y. Wang and E. Ruckenstein. Conversions of methane to synthesis gas over co/-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by CO<sub>2</sub> and/or O<sub>2</sub>. *Catalysis Letters*, 75:13–18, 2001.

<sup>58</sup> S. Boullosa Eiras. *Comparative study of selected catalysts for methane partial oxidation.* PhD thesis, Norwegian University of Science and Technology, 2010.

<sup>59</sup> S. Eriksson, U. Nyklén, S. Rojas, and M. Boutonnet. Preparation of catalysts from microemulsions and their applications in heterogeneous catalysis. *Applied Catalysis A: General*, 265:207–219, 2004.

<sup>60</sup> B. M. Reddy, K. N. Rao, and P. Bharali. Copper promoted cobalt and nickel catalysts supported on ceria-alumina mixed oxide: Structural characterization and CO oxidation activity. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48:8478–8486, 2009.

<sup>61</sup> M. Fathi, E. Bjørgum, T. Viig, and O. A. Rokstad. Partial oxidation of methane to synthesis gas: Elimination of gas phase oxygen. *Catalysis Today*, 63:489–497, 2000.

<sup>62</sup> K. Otsuka, Y. Wang, E. Sunada, and I. Yamanaka. Direct partial oxidation of methane to synthesis gas by cerium oxide. *Journal of Catalysis*, 175:152–160, 1998.

<sup>63</sup> A. P. E. York, T. Xiao, and M. L. H. Green. Brief overview of the partial oxidation of methane to synthesis gas. *Topics in Catalysis*, 22:345–358, 2003.

- 
- <sup>64</sup> F. A. Silva, D. S. Martinez, J. A. C. Ruiz, L. V. Mattos, C. E. Hori, and F. B. Noronha. The effect of the use of cerium-doped alumina on the performance of Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt/CeZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts on the partial oxidation of methane. *Applied Catalysis A: General*, 335:145–152, 2008.
- <sup>65</sup> A. Trovarelli, editor. *Catalysis by ceria and related materials*, volume 2 of *Catalytic Science Series*. Imperial College Press, 2002.
- <sup>66</sup> J.-Y. Luo, M. Meng, X. Li, X.-G. Li, Y.-Q. Zha, T.-D. Hu, Y.-N. Xie, and J. Zhang. Mesoporous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> and Pd/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts: Synthesis, characterization and mechanistic study of their catalytic properties for low-temperature CO oxidation. *Journal of Catalysis*, 254:310–324, 2008.
- <sup>67</sup> K. Tanabe, *Materials Chemistry and Physics* 13,347-364
- <sup>68</sup> T. Yamaguchi, *Catalysis Today*,20,199-217,2004
- <sup>69</sup> D. Gazzoli, G. Mattei, M. Valigi, *Journal of Raman Spectroscopy*,38,824-831,2007
- <sup>70</sup> W. Stichert, F. Schuth, *Chemistry of Materials*,10,2020-2026,1998
- <sup>71</sup> T. Tsukada, H. Segawa, A. Yasumori, and K. Okada. Crystallinity of boehmite and its effect on the phase transition temperature of alumina. *Journal of Materials Chemistry*, 9:549–553, 1999.
- <sup>72</sup> I. Chorkendorff and J. W. Niemantsverdriet. *Concepts of modern catalysis and kinetics*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2nd edition, 2007.
- <sup>73</sup> S. Boulloussa Eiras, E. Vanhaecke, T. Zhao, D. Chen, and A. Holmen. Raman spectroscopy and X-ray diffraction study of the phase transformation of ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites. *Catalysis Today*, 166:10–17, 2011.
- <sup>74</sup> S. Boulloussa-Eiras, T. Zhao, D. Chen, A. Holmen, Effect of the preparation methods and alumina nanoparticles on the catalytic performance of Rh/ZrxCe<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Catalysis Today*,171,-104-115,2011
- <sup>75</sup> S. Boulloussa-Eiras, T. Zhao, E. Vanhaecke, D. Chen, A. Holmen, Partial oxidation of methane to synthesis gas on Rh/ZrxCe<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Catalysis Today*,178,12-24, 2011
- <sup>76</sup> M.H. Yao, R.J. Baird, F.W. Kunz, T.E. Hoost, *Journal of Catalysis*, 166,67-74,1997
- <sup>77</sup> A. Lagunas, C. Jimeno, D. Font, L. Sola, M. A. Pericas. Mechanistic Studies on the Conversion of Dicobalt Octacarbonyl into Colloidal Cobalt. *American Chemical Society*,3823-3829 ,2006.
- <sup>78</sup> Anna C. S. Samia, K. Hyzer, J. A. Schlueter, C. Qin, J. S. Jiang, S. D. Bader and X. Lin, Ligand Effect on the Growth and the Digestion of Co Nanocrystals, *Journal of the American Chemical Society*, 127, 4126-4127 ,2005

- 
- <sup>79</sup> H. Gu, M.D. Soucek, Preparation and Characterization of Monodisperse Cerium Oxide Nanoparticles in Hydrocarbon Solvents, *American Chemical Society*, 1103-1110, 2007
- <sup>80</sup> H. Gu, M.D. Soucek, Preparation and Characterization of Monodisperse Cerium Oxide Nanoparticles in Hydrocarbon Solvents, *Chemistry Material*, 19, 1103-1110, 2007.
- <sup>81</sup> B. C. Enger, R. Lødeng, and A. Holmen. A review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 346:1–27, 2008.
- <sup>82</sup> B. Zeng, B. Hou, L. Jia, L. Wang, C. Chen, D. Li, Y. Sun, The intrinsic effects of shell thickness on the Fischer-Tropsch synthesis over core-shell structured catalysts, *The Royal Society of Chemistry*, 3, 3250-3255, 2013.
- <sup>83</sup> R. Lødeng, E. Bjørgum, B. C. Enger, J. L. Eilertsen, A. Holmen, B. Krogh, M. Rønnekleiv, and E. Rytter. Catalytic partial oxidation of CH<sub>4</sub> to H<sub>2</sub> over cobalt catalysts at moderate temperatures. *Applied Catalysis A: General*, 333:11–23, 2007
- <sup>84</sup> A. Machocki, A. Denis, W. Grzegorzczuk, W. Gac, Nano- and micro-powder of zirconia and ceria-supported cobalt catalysts for the steam reforming of bio-ethanol, *Applied Surface Science*, 256, 5551-5558, 2010
- <sup>85</sup> S. Boulloussa-Eiras, T. Zhao, E. Vanhaecke, D. Chen, A. Holmen, Partial oxidation of methane to synthesis gas on Rh/Zr<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Catalysis Today*, 178, 12-24, 2011