

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



**STUDIO CINETICO DEI PROCESSI DI OSSIDAZIONE PARZIALE E
STEAM REFORMING DI ACIDO ACETICO SU CATALIZZATORI
Rh/ α -Al₂O₃ e Rh/MgOAl₂O₃**

**Relatori: Prof.ssa Alessandra Beretta
Prof. Gianpiero Groppi**

Co-relatore: Roberto Batista da Silva Junior

Tesi di Laurea Magistrale di:
Flavio Guglielmi matr.817148
Peng He matr.817897

Anno Accademico 2014/2015

Indice

Indice	1
Introduzione	4
Capitolo I : Stato del arte.....	5
1) Gas di sintesi	5
2) Steam reforming di ossigenati	6
3) Steam reforming di acido acetico	7
3.a) Attivazione di acido acetico su metalli nobili.....	9
3.b) Sistemi catalitici	11
3.c) Disattivazione di catalizzatore – formazione di coke.....	13
Capitolo II : Studio termodinamico di steam reforming e di ossidazione parziale catalitica di acido acetico	17
1) Introduzione.....	17
2) Minimizzazione dell'energia libera di Gibb's	18
3) Risultati e discussioni	21
3.a) Steam reforming di acido acetico	21
3.b) Ossidazione parziale catalitica di acido acetico	26
3.c) Confronto tra lo steam reforming e l'ossidazione parziale catalitica	31
4) Dry reforming di metano – Decomposizione di acido acetico.....	33
5) Conclusioni.....	35
Capitolo III : Descrizione dell'impianto e della procedura sperimentale	36
1) Introduzione.....	36
2) Alimentazione dei diversi reagenti	36
2.a) Alimentazione dei gas	36
2.b) Alimentazione del combustibile liquido	38
3) Sezione di reazione	40
3.a) Forno e Misure di temperatura	40
3.b) Descrizione del reattore.....	41
4) Microgascromatografo – sezione di analisi	42
4.a) Calibrazione del gascromatografo	43
4.b) Analisi dei flussi dei reagenti e dei prodotti	45
5) Procedure sperimentali	46
5.a) Procedure di avviamento.....	46
5.b) Procedure di spegnimento dell'impianto	48
5.c) Misura del profilo di temperatura	49
6) Preparazione del catalizzatore supportato.....	49

Indice

6.a)	Preparazione del supporto	50
6.b)	Polveri catalitiche.....	51
6.c)	Preparazione dello slurry	52
6.d)	Procedura di dip-coating.....	53
7)	Descrizione delle condizioni operative delle prove sperimentali	54
7.a)	Condizionamento con CH ₄	54
7.b)	Ossidazione parziale catalitica di acido acetico	55
7.c)	Steam reforming di acido acetico	55
7.d)	CO ₂ reforming di metano.....	55
Capitolo IV	: Reattività del sistema HAC/O ₂ /N ₂ su catalizzatori Rh/α-Al ₂ O ₃	57
1)	Introduzione.....	57
2)	Effetto del condizionamento con CH ₄	57
3)	Reattività del sistema HAC/O ₂ /N ₂ senza catalizzatore	60
4)	Decomposizione di acido su Rh/α-Al ₂ O ₃	62
5)	CPO di acido acetico su Rh/α-Al ₂ O ₃	65
5.a)	CPO di acido acetico su Rh/Al ₂ O ₃ – riferimento.....	65
5.b)	Effetto della velocità spaziale	72
5.c)	Effetto della concentrazione in ossigeno.....	75
5.d)	Effetto della concentrazione di acido acetico.....	78
6)	Conclusione.....	81
Capitolo V	: Reattività del sistema HAC/O ₂ /H ₂ /N ₂ su Rh/α-Al ₂ O ₃	82
1)	Introduzione.....	82
2)	Prove di steam reforming di acido acetico su Rh/α-Al ₂ O ₃	82
2.a)	Steam reforming di acido acetico –riferimento.....	83
2.b)	Effetto del rapporto H ₂ O/HAc.....	86
2.c)	Effetto della velocità spaziale	89
3)	Confronto tra CPO e SR.....	91
4)	Conclusioni.....	94
Capitolo VI	: Reattività su catalizzatori Rh/MgOAl ₂ O ₃ – CPO e SR di acido acetico	95
1)	Introduzione.....	95
2)	Confronto tra le prove di CPO su Rh/α-Al ₂ O ₃ e Rh/MgOAl ₂ O ₃	95
3)	Effetto di rapporto O ₂ /HAc – Rh/MgOAl ₂ O ₃	98
4)	Confronto tra le prove di SR su Rh/α-Al ₂ O ₃ e Rh/MgOAl ₂ O ₃	101
5)	Effetto della quantità di acqua – Rh/MgOAl ₂ O ₃	103
6)	Effetto della velocità spaziale – Rh/MgOAl ₂ O ₃	106
7)	Conclusioni.....	108

Indice

Capitolo VII	: Verifica dell'equivalenza dei sistemi reagenti CH ₄ /CO ₂ /H ₂ O e HAc/H ₂ O	109
1)	Dry reforming di metano	109
2)	Confronto tra SR di acido acetico e CO ₂ – reforming di metano in presenza di acqua 111	
3)	Confronto tra CO ₂ -reforming di metano e SR di acido acetico.....	113
4)	Disattivazione del catalizzatore	115
5)	Conclusioni.....	117
Capitolo VIII	: Caratterizzazione Raman del sistema Rh/Al ₂ O ₃ dopo CPO di HAc.....	118
1)	Introduzione.....	118
2)	Elementi fondamentali di spettroscopia Raman	118
3)	Impianto sperimentale Raman	119
4)	Procedure sperimentali e condizioni operative.....	119
5)	Analisi degli spettri.....	121
6)	Analisi Raman del catalizzatore Rh/Al ₂ O ₃ condizionato mediante CPO di acido acetico 122	
7)	Conclusioni.....	126
Capitolo IX	: Caratterizzazione del sistema Rh/Al ₂ O ₃ mediante Ossidazione in programmata di temperatura	127
1)	Deposito carbonioso – Ossidazione in programmata di temperatura	127
2)	Analisi TPO su catalizzatore Rh/ α -Al ₂ O ₃	128
3)	Quantificazione del deposito carbonioso	132
4)	Conclusioni.....	133
Conclusioni.....		134
Elenco delle figure		136
Elenco delle tabelle.....		140
Bibliografia		141

Introduzione

Nel presente lavoro di tesi ci si propone di studiare i processi di ossidazione parziale catalitica (CPO) e di steam reforming (SR) di acido acetico per la produzione di idrogeno. Obiettivo dello studio è stato quello di acquisire le indicazioni sulla cinetica del processo di attivazione della molecola e comprendere l'effetto della presenza del gruppo funzionale carbossilico, avendo come riferimento degli studi pregressi sull'attivazione degli idrocarburi. Di particolare interesse è la valutazione della tendenza di formazione di coke. Lo studio è stato condotto impiegando un reattore anulare che opera in condizione quasi isoterma e ad elevata velocità spaziale.

Sono stati preparati e condizionati dei catalizzatori a base di rodio supportati su $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e MgOAl_2O_3 con vari pesi e varie lunghezze di letto catalitico. Tramite l'utilizzo di questi catalizzatori sono stati effettuati esperimenti di ossidazione parziale catalitica, steam reforming e dry reforming in un ampio campo di condizioni operative (temperatura, GHSV, rapporto O_2/HAc o $\text{H}_2\text{O}/\text{HAc}$).

Nel primo capitolo è riportato lo stato dell'arte che richiama risultati di studi relativi alla produzione di syngas tramite lo steam reforming di ossigenati con particolare focus su meccanismi di reazione, l'influenza del sistema catalitico e le vie di formazione di coke ecc.

Nel secondo capitolo è stata effettuata un'analisi termodinamica per studiare l'effetto della temperatura e della composizione dell'alimentazione sulla distribuzione dei prodotti all'equilibrio e sulla formazione di carbonio solido.

Per quanto riguarda lo studio cinetico nei quarto e quinto capitoli sono stati illustrati i risultati di esperimenti di ossidazione parziale catalitica e di steam reforming utilizzando il sistema catalitico $\text{Rh}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; sono stati indagati gli effetti di velocità spaziale, di ossigeno, di acido acetico e di acqua sulla reattività e sulla formazione di specie carboniose. Considerazioni e ipotesi riguardanti le possibili vie di reazione sono state fatte analizzando la distribuzione dei prodotti.

Per studiare effetto del supporto nel sesto capitolo sul sistema di reazioni e sul fenomeno di coking, è stato utilizzato un supporto meno acido: MgOAl_2O_3 . È stato realizzato un confronto degli esperimenti di CPO e di SR per entrambi supporti.

Poi per verificare l'equivalenza prevista dall'analisi termodinamica tra il sistema CH_4/CO_2 e l'acido acetico, sono stati confrontati nel settimo capitolo degli esperimenti di dry reforming e di steam reforming di acido acetico.

Infine, in modo da valutare qualitativamente e quantitativamente la formazione di nerofumo sulla superficie catalitica, sono state effettuate delle analisi spettroscopiche Raman e delle ossidazioni programmate in temperatura. I risultati relativi sono presentati nel ottavo e nono capitolo

Capitolo I : Stato del arte

1) Gas di sintesi

Il gas di sintesi è un intermedio importante nell'industria chimica organica. Composto da una miscela di CO e H₂, il syngas costituisce la materia prima per molti processi industriali: produzione di ammoniaca, di metanolo, di acido acetico, di idrocarburi liquidi attraverso la sintesi di Fischer-Tropsch. L'idrogeno è anche utilizzato per i processi di idrodesolforazione e di hydrotreating.

Dal punto di vista ambientale è anche di grande interesse la produzione di carburanti sintetici da gas di sintesi, che sono in grado di abbattere l'emissione di inquinanti in seguito a combustione. Un potenziale utilizzo che si prende in considerazione è la combustione di idrogeno dato che brucia senza produrre inquinanti e può essere usato in fuel cells.

Il syngas viene prodotto principalmente da idrocarburi attraverso distinti processi:

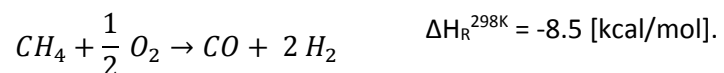
- Steam reforming
- Ossidazione parziale non catalitica
- Reforming autotermico

Lo steam reforming è il processo attualmente maggiormente sfruttato. La fonte primaria per la produzione di gas di sintesi è il metano ed i catalizzatori sono a base di nickel.



Lo steam reforming è un processo endotermico e quindi la notevole richiesta di energia è uno dei principali problemi da affrontare. La reazione di steam reforming viene condotta in reattori tubolari a letto fisso, su catalizzatori a base di nickel, supportati su $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ed in eccesso d'acqua per prevenire la formazione di coke [1]. Le condizioni operative sono molto drastiche: temperatura sopra 900°C, pressione compresa tra 15 e 30 atm. I problemi legati a questo tipo di processo sono l'elevato dispendio energetico, le condizioni di reazione, la formazione di nerofumo e le alte concentrazioni di CO₂ tra i prodotti.

L'ossidazione parziale permette la produzione di gas di sintesi da diversi tipi di idrocarburi (metano a nafta leggera a frazioni più pesanti). La reazione di ossidazione parziale di metano (reazione esotermica) è espressa come seguente:



Il processo è condotto in reattori autotermici a temperature elevate (1200-1300°C), per permettere la conversione completa degli idrocarburi. Però, questo processo funziona in presenza di ossigeno. Quindi deve essere prevista un unità di frazionamento dell'aria che aumenta i costi di investimento e di esercizio del processo complessivo.

Il reforming autotermico è una combinazione di due processi descritti finora. L'ossidazione parziale degli idrocarburi fornisce l'energia necessaria allo steam reforming che avviene a valle sul letto catalitico di Ni.

Capitolo I: Stato del arte

Per tali processi la scelta impiantistica è un problema di economia di scala e dipende dalla grandezza della produzione. Questi processi mostrano la difficoltà per la riduzione ad applicazioni di piccola taglia, a causa delle alte temperature operative. Questo comporta l'esistenza di lunghi periodi di funzionamento delle apparecchiature per ottenere dei risultati soddisfacenti dall'esercizio degli impianti.

Per questo motivo si è cercato di sviluppare dei processi per la produzione di syngas operanti a più basse temperature che non richiedano la fornitura di calore dall'esterno.

La necessità quindi di un processo efficiente dal punto di vista energetico ed economico per produrre gas di sintesi sulla piccola o media scala (ad esempio per l'alimentazione di celle a combustibile stazionarie o mobili) ha portato verso lo studio del processo di ossidazione parziale catalitica.

L'ossidazione parziale catalitica è un processo che mostra diversi miglioramenti rispetto ai processi descritti precedenti:

- Possibilità di condurre il processo con minori costi di esercizio e di gestione;
- Produzione di una miscela di H₂ e di CO con un rapporto H₂/CO 2:1, richiesto per numerosi processi industriali (F-T, produzione di metanolo, ecc.);
- Possibilità di progettare unità di piccola taglia e più flessibili, grazie alla velocità della reazione catalizzata;
- Possibilità di realizzare un processo once-through, senza spurgo di azoto, né riciclo di reagenti.

I problemi principali del processo di CPO di idrocarburi sono legati alla disattivazione del catalizzatore: cracking di idrocarburi con deposizione di coke, sinterizzazione (diminuzione dell'area superficiale). Quindi è necessario sviluppare un catalizzatore molto selettivo a H₂ e CO e poco interessato da fenomeni di disattivazione.

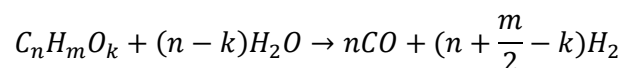
2) Steam reforming di ossigenati

Come detto prima, l'idrogeno è considerato come un importante vettore di energia e viene prodotto attraverso diversi processi che usano combustibili fossili (nafta, gas naturale e carbone). Però questi processi producono anche dei gas a effetto serra. Per questo motivo principale, risorse rinnovabili, quali la biomassa, possono essere utilizzate come combustibili alternativi per la produzione di idrogeno (bilancio neutro in CO₂).

Due processi principali sono stati studiati negli ultimi anni: la gassificazione con vapore di biomassa e lo steam reforming catalitico di bio-oil per produrre un gas ricco in idrogeno.

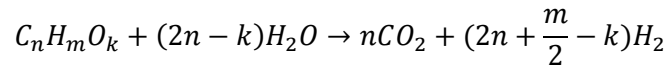
La fast pirolisi è un processo attraverso il quale la biomassa è rapidamente convertita ad alta temperatura in assenza di ossigeno. I prodotti sono dei vapori, dei aerosoli e del charcoal. La composizione del bio-oil ottenuta varia in funzione delle condizioni di processo di pirolisi e della composizione della biomassa. Tuttavia, i principali componenti sono acidi, alcoli, aldeidi, esteri, chetoni, zuccheri e fenoli. Tra essi, l'acido acetico è presente in quantità significativa (sopra 12%).

La reazione generale desiderata di steam reforming di ossigenati è:

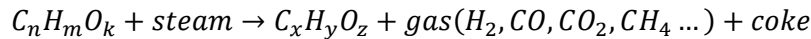


Capitolo I: Stato del arte

A questa reazione si aggiunge la reazione di Water Gas Shift (WGS) e la combinazione dei due processi è tipicamente rappresentata dalla stechiometria:



Però ad alta temperatura la WGS si sposta verso sinistra e CO è presente in quantità significativa modificando la distribuzione dei prodotti. Anche la metanazione di CO_x influenza la distribuzione all'equilibrio e soprattutto a bassa temperatura e/o alta pressione. Inoltre, la decomposizione termica può avvenire dato che gli ossigenati sono molto instabili. Una più generale rappresentazione del processo di reforming di ossigenato è allora:



Lo steam reforming di ossigenati è, come lo steam reforming convenzionale, endotermico. Di conseguenza, è favorito ad alta temperatura e bassa pressione. Ci sono due modi per fornire il calore al sistema: in modo esterno o in modo interno co-alimentando ossigeno o aria e bruciando una parte dell'ossigenato. Il processo può avvenire in modo autotermico (reazione di combustione di un combustibile in fase gas) oppure in modo catalitico (ossidazione parziale catalitica).

I meccanismi di disattivazione nello steam reforming di ossigenati sono simili a quelli incontrati per gli idrocarburi: depositi carboniosi, sintering, avvelenamento con zolfo.

3) Steam reforming di acido acetico

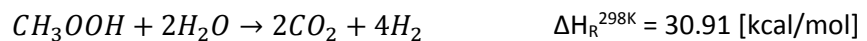
Gli Acidi carbossilici sono presenti in grande quantità nel bio-oil (Figura I-1) e l'acido acetico è il più abbondante. Pertanto l'acido acetico è usato come componente modello. Tuttavia, lo steam reforming è accompagnato da un gran numero di reazioni secondarie.

	85% pine and 15% spruce	Softwood mixture
Water [wt%]	20–23	30–35
Acids [wt%]	3–22	3–27
Others [wt%]	2–21	2–27
Sugars [wt%]	4–9	4–7
Phenols [wt%]	3–4	1–3
Lignin [wt%]	2–18	13–32
PAH [ppm]	8	3

Figura I-1: Composizione media del bio-oil prodotto attraverso flash pirolisi di due tipi di biomassa. [2]

Il sistema di reazioni può essere rappresentato mediante le seguenti reazioni [3] e [2].

- Steam reforming completo



- Water-gas shift

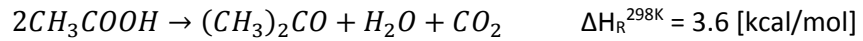


Capitolo I: Stato del arte

- Decomposizioni



- Chetonizzazione



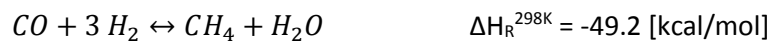
- Disidratazione



- Steam reforming di metano



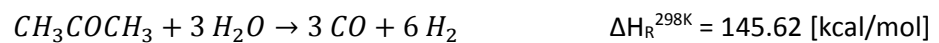
- Metanazione



- Reazione di Boudouard



- Steam reforming di acetone



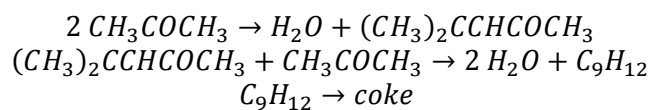
- Steam reforming di chetene



- Coupling di chetene



- Condensazioni



Le reazioni non desiderate sono quelle di disidratazione a chetene e di chetonizzazione in acetone, due composti precursori di coke [4] [5]. La chetonizzazione e la deidratazione sono principalmente osservate quando si usano supporti senza fase attiva. L'aggiunzione di un metallo al supporto riduce generalmente la chetonizzazione [4].

Le reazioni desiderate sono le reazioni di steam reforming o/e di decomposizione producendo syngas

3.a) Attivazione di acido acetico su metalli nobili

È stato riportato in letteratura [6] un meccanismo bifunzionale per la reazione di **steam reforming di acido acetico su catalizzatore Pt/ZrO₂**.

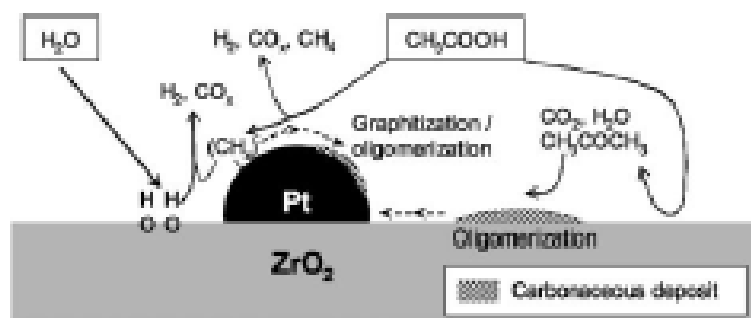


Figura I-2: Meccanismo di reazione proposto per lo steam reforming di acido acetico su un catalizzatore Pt/ZrO₂ [6]

Takanabe et al. [6] propongono che l'attivazione dell'acido acetico sul Pt consista nella formazione di acetati (step 1) o di specie aciliche (step 2) di superficie.

- Step 1: $\text{CH}_3\text{COOH} + 2^* \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^* + \text{H}^*$
- Step 2: $\text{CH}_3\text{COOH} + 2^* \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}^* + \text{OH}^*$

Dove * indica un sito metallico. Takanabe et al, in basa a [7], hanno proposto il meccanismo seguente per la decomposizione delle specie aciliche:

- $\text{CH}_3\text{CO}^* \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{CO}^* - \frac{1}{2} \text{H}_2$
- $\text{CH}_3\text{CO}^* + ^* \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{CO}^* + \text{H}^*$
- $\text{CH}_2\text{CO}^* + ^* \rightleftharpoons \text{CHCO}^* + \text{H}^*$
- $\text{CHCO}^* + ^* \rightleftharpoons \text{CH}^* + \text{CO}^*$
- $\text{CH}^* + 2\text{H}^* \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 3^* - \frac{1}{2} \text{H}_2$

L'acetato e il gruppo acilico si decompongono in CO₂ e CH₃, e CO e CH₃, rispettivamente. Il gruppo metile può essere idrogenato dall'idrogeno adsorbito e produrre CH₄. L'idrogeno adsorbito può anche ricombinarsi e formare H₂. Tuttavia, il metile e altri gruppi idrogenati, CH_x (x ≤ 3) possono polimerizzare e formare uno strato di carbonio sul catalizzatore oppure reagire con le specie idrossili con formazione di syngas.

Gli autori [6] identificano la formazione di specie carboniose l'interfaccia supporto-metallo come lo step critico per la stabilità del catalizzatore. La riduzione avverrebbe mediante gassificazione da H₂O adsorbita ed attivata dallo stesso supporto.

Capitolo I: Stato del arte

Questo meccanismo bifunzionale può essere applicato per altri ossigenati. Gli ossigenati si decompongono formando prodotti gassosi (CO_2 , CH_x , H_2) e residui carboniosi sul Pt, che reagiscono con i gruppi idrossili attraverso i siti interfacciali Pt-ZrO₂.

Un'altra via proposta per il coking per il coking del catalizzatore è l'oligomerizzazione di intermedi derivati dall'acetone. L'oligomerizzazione su ossidi sarebbe legata alle reazioni di disidratazione. In esse la natura del supporto avrebbe un ruolo chiave: in particolare supporti che favoriscono l'attivazione dell'acqua sfavorirebbero le reazioni di condensazione e di accumulo di coke.

Un altro possibile meccanismo di reazione su **sistema Rh/La₂O₃/ CeO₂ -ZrO₂** è stato anche studiato in letteratura da Lemonidou et al. [8].

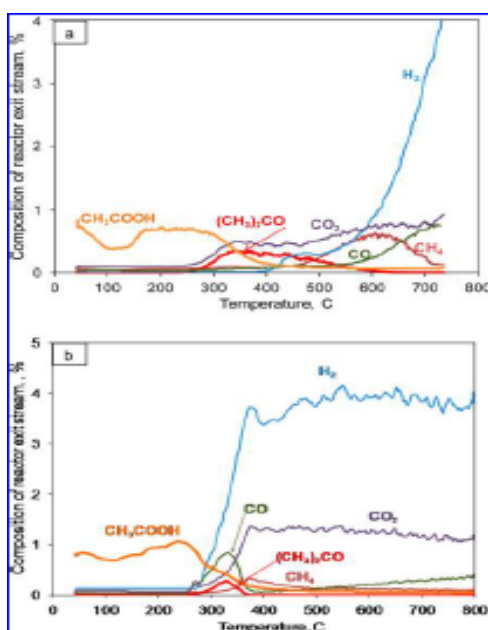


Figura I-3: Distribuzione dei reagenti e dei prodotti in TPR per lo steam reforming di acido acetico su (a) CeO₂-ZrO₂ e (b) Rh/La₂O₃/ CeO₂-ZrO₂. [8].

I lavori hanno mostrato che l'acido acetico viene consumato a temperature superiori a 300°C con la formazione di acetone. La formazione di acetone procederebbe attraverso l'iniziale disidratazione di acido acetico in un chetene (astrazione di un α -H e formazione di H₂O); una successiva reazione di un adiacente carbossilato (adsorbimento di acido acetico su un sito acido di Lewis del supporto) nella vicinanza reagisce con il chetene formerebbe acetone e CO₂ [9], [8].

In presenza di Rh, Lemonidou et al. osservano la produzione di CO_x e H₂ a temperatura inferiore a 300°C; tracce di metano sono osservate a temperature di 300°C – 400°C. Gli autori spiegano che gli acetati formati per adsorbimento dissociativo di acido acetico su Rh formano delle specie metile che sono rapidamente idrogenate. Le specie carboniose rimanenti reagirebbero con i gruppi idrossili producendo H₂, CO e CO₂. Soltanto una piccola quantità di metile è idrogenato in metano.

Capitolo I: Stato del arte

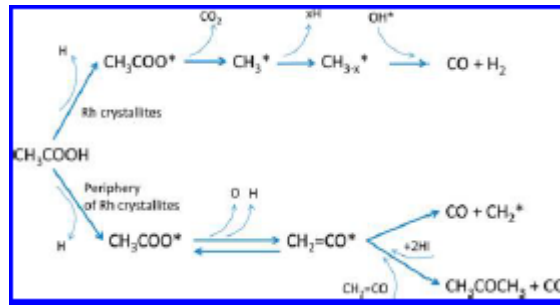


Figura I-4: Vie di reazione per lo steam reforming di acido acetico su Rh/La₂O₃/CeO₂-ZrO₂. [8]

In parallelo a questa via di reazione a prodotti di steam reforming, l'acido acetico adsorbito reagirebbe secondo un cammino di reazione diverso. La produzione di CO e di acetone tra 250°C e 370°C (Figura I-3), suggerisce che sia attiva una via di chetonizzazione osservando che la produzione di acetone è accompagnata di una produzione di CO e non di CO₂, gli autori propongono che acetone sia dovuta ad una condensazione di due cheteni piuttosto che da un chetene e un acetato (come nel caso del solo supporto). Quindi, i siti attivi metallici sono diversi dal supporto.

Lemonidou et al. propongono che l'adsorbimento di acido acetico avvenga su due tipi di siti formando CH₃CO* e CH₃COO*. L'acetato formerebbe su cristalliti di Rh e l'acile alla periferia del metallo. Le specie aciliche sono ritenute come i precursori di chetene. Quindi anche la chetonizzazione procederebbe preferenzialmente sui siti interfacciali. Anche il supporto può però contribuire a vie di chetonizzazione.

3.b) Sistemi catalitici

Diversi metalli sono stati testati per lo steam reforming di acido acetico. Possiamo distinguere i metalli di transizione: Co, Ni, Fe e Cu e i metalli nobili Pt, Pd, Rh e Ru.

Hu e Lu [10] hanno realizzato uno studio comparativo tra diversi metalli/allumina e il Ni e Co risultavano più attivi di Fe e Cu. Inoltre, il catalizzatore Ni/Al₂O₃ è più stabile del sistema Co/Al₂O₃: deposizione di coke, sinterizzazione del metallo limitate e maggiore resistività all'ossidazione del metallo [10].

È stato riportato [5] che i nobili più attivi sono Rh e Ru, che Pt e Pd mostrano un'attività minore, e che il Ni è più attivo rispetto ai metalli nobili. Però, i metalli nobili sono più stabili e limitano la deposizione di composti carboniosi. Basagiannis e Verykios [5] hanno studiato l'attività dei diversi catalizzatori confrontando le *turnover frequencies (TOFs)* di conversione di acido acetico (Figura I-5). La *turnover frequency* quantifica l'attività di un centro catalitico, per una reazione specifica in condizioni definite, attraverso il numero di cicli catalitici o reazioni molecolari avvenendo sul centro catalitico per unità di tempo.

È stato osservato che l'attività catalitica dipende dal tipo di fase metallica depositata. Il Ni presenta un'attività maggiore per atomo esposto, invece Pt è meno attivo.

Capitolo I: Stato del arte

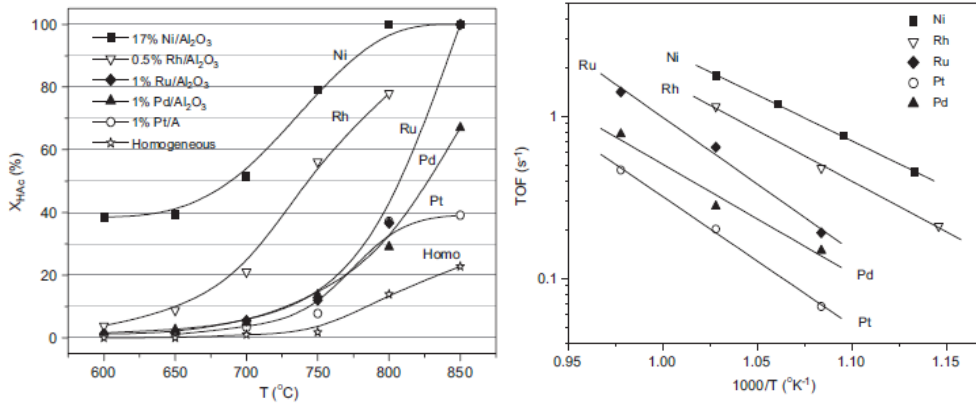


Figura I-5: Conversion di acido acetico in funzione della temperatura di reazione su 0.5% Rh/Al₂O₃, 1% Pt/Al₂O₃, 1% Pd/Al₂O₃, 1% Ru/Al₂O₃ e 17% Ni/Al₂O₃ e in assenza di catalizzatore (figura di sinistra). Arrhenius plot of turnover frequencies di conversione di acido acetico (figura di destra). Rapporto molare H₂O/HAc = 3, portata volumetrica = 290cm³/min, alimentazione: 7.5% HAc, 22.7% H₂O in He, P=1atm. [5].

L'andamento della selettività in H₂ mostra che il reforming richiede delle alte temperature. A più bassa temperatura altre reazioni dominano (Figura I-6). Per il Ni, la selettività è molto maggiore rispetto agli altri sistemi catalitici. Questo è dovuto a un carico di metallo più elevato e a una attività intrinseca maggiore.

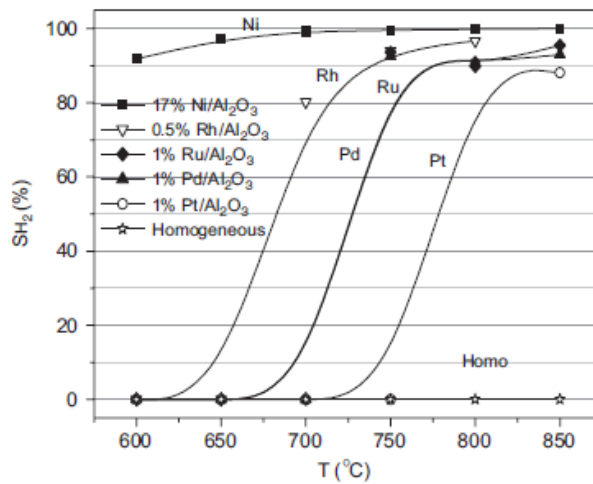


Figura I-6: Selettività in H₂ in funzione della temperatura su 0.5% Rh/Al₂O₃, 1% Pt/Al₂O₃, 1% Pd/Al₂O₃, 1% Ru/Al₂O₃ e 17% Ni/Al₂O₃ e in assenza di catalizzatore. Stesse condizioni operative che per la Figura I-5. [5].

Il supporto del sistema catalitico svolge anche un ruolo importante e può essere ottimizzato per ottenere un catalizzatore più stabile e più attivo.

Per quanto riguarda Al₂O₃, è un supporto acido ed è noto che può catalizzare le reazioni di cracking e di conseguenza la formazione di coke sul catalizzatore. Alcuni studi hanno mostrato tuttavia che la formazione di specie carboniose può essere soppressa e l'attività catalitica migliorata aggiungendo al supporto un ossido basico come MgO, CeO₂, o La₂O₃ [4] [5].

Per spiegare il ruolo dell'ossido basico, è utile riferirsi al meccanismo bifunzionale proposto da Takanabe et al. [6]. La prima via di questo meccanismo è la dissociazione di ossigenato sul sito metallico portando alla formazione di frammenti idrocarburi. La seconda via è l'adsorbimento e la dissociazione del vapore sul supporto. I gruppi idrossili migrano verso il sito metallico attraverso l'interfaccia metallo/supporto. Un volta sul metallo, reagiscono con i frammenti idrocarburi per

formare CO, CO₂ e H₂. La capacità di tenere la superficie del metallo pulita attraverso lo spillover di O e/o –OH sembra essere un importante step verso l’attività catalitica.

Le caratteristiche acido-basiche di supporto hanno anche un effetto sull’attività e la selettività di catalizzatore, nonché le caratteristiche fisicochimiche di metallo supportato, cioè la dispersione di metallo. Su MgO/Al₂O₃, la popolazione di siti acidi medi e forti è molto bassa.

Quindi, l’aggiunzione di MgO permette di ridurre l’acidità della superficie così come la forza acida. L’aumento di attività del catalizzatore aggiungendo un ossido basico sarebbe dovuto all’aumento di quantità di specie –OH. È stato anche riportato in letteratura che i supporti basici sono più attivi per la reazione di chetonizzazione [11] [12]. La differenza di attività intrinseca tra il supporto acido e il supporto basico può essere osservata dal confronto delle *Turnover frequencies* dei supporti Figura I-7.

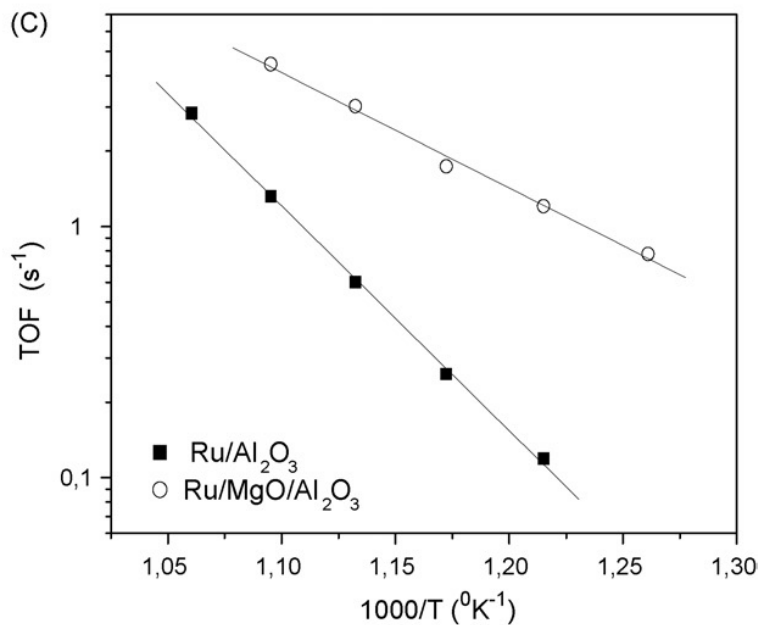


Figura I-7: Diagrammi di Arrhenius delle Turnover frequencies. Experimental conditions – massa di catalizzatore: 100 mg; dimensioni delle particelle: 0.18-0.25 mm; H₂O/HAc = 3 (rapporto molare); portata molare =290cm³/min; alimentazione = 7.5% HAc, 22.7% H₂O in He; P=1atm. [4]

La stabilità è migliorata visto che la deposizione di coke è limitata da una riduzione della popolazione di siti acidi e la gassificazione dei depositi carboniosi è facilitata dallo spillover delle specie –OH e/o O.

3.c) Disattivazione di catalizzatore – formazione di coke

È stato descritto prima un meccanismo bifunzionale per lo steam reforming di acido acetico. L’acido acetico si decompone sul metallo in specie CH_x, che subiscono un reforming dovuto alla presenza di gruppi ossidrilici generati sul supporto ossido in presenza di acqua.

Siccome la perdita di attività del catalizzatore può essere dovuta ad una deposizione di coke/oligomeri, in modo tale da migliorare la stabilità del sistema catalitico è necessario capire come avviene la formazione di specie oligomeriche.

Capitolo I: Stato del arte

È stato riportato da Takanahe et al. [13] che nei primi istanti degli esperimenti dinamici di steam reforming di acido acetico, solo i prodotti dovuti allo steam reforming sono osservati (Figura I-8). La formazione di acetone è osservata in tempi successivi mentre cala la velocità di consumo dell'acido acetico ovvero durante la disattivazione del catalizzatore.

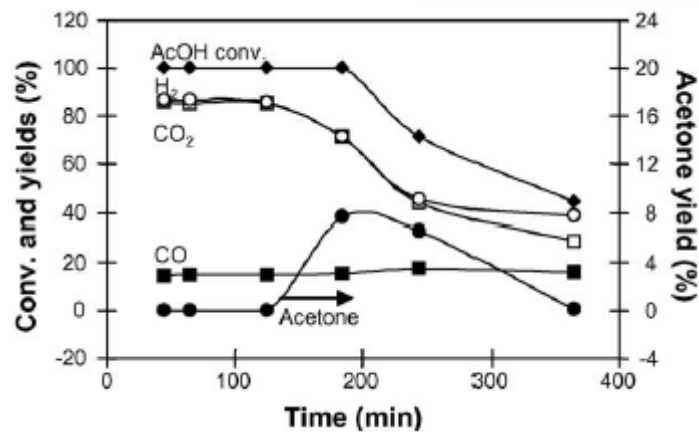


Figura I-8: Steam reforming di acido acetico su Pt/ZrO₂ (875K, H₂O/C = 5, GHSV = 40000h⁻¹, HAC = 2.5kPa) [13]

La Figura I-9 mostra delle vie di reazione possibili durante lo steam reforming di acido acetico e la formazione/consumo di acetone. Acetone formato è convertito in specie oligomeriche. Le sue vie di consumo sarebbero più veloci rispetto alla sua formazione [14].

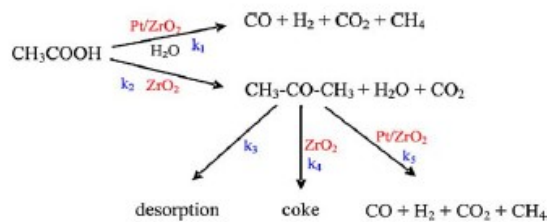


Figura I-9: Schema di reazione per lo steam reforming di acido acetico su Pt/ZrO₂. [14]

Dallo studio, riportato in [13], di steam reforming di acetone è stato scoperto che il processo è molto significativo nei primi istanti. Benché ZrO₂ sia in grado di catalizzare la formazione di acetone da acido acetico, il supporto è anche in grado di catalizzare lo steam reforming di acetone. Però durante lo steam reforming di acetone la disattivazione avviene più rapidamente. Tale osservazione implica che l'acetone svolge un ruolo importante nella disattivazione della reazione di steam reforming.

Capitolo I: Stato del arte

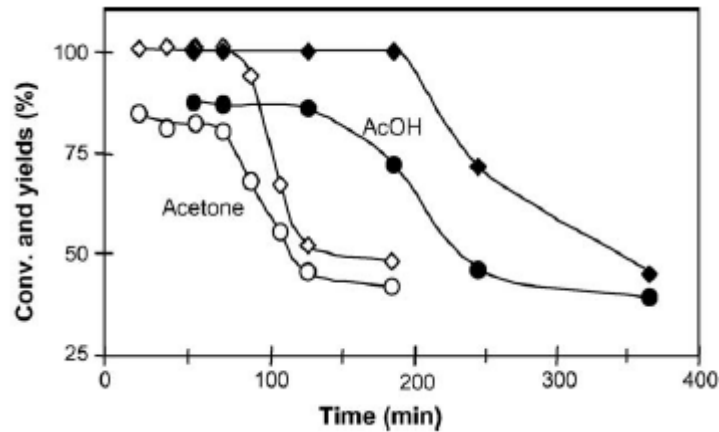


Figura I-10: Confronto tra lo steam reforming di acido acetico e di acetone ($\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$) in termine di conversione di rese in H_2 su Pt/ZrO_2 . 875K, S/C=5, GHSV=40000 h^{-1} , HAC=2.5kPa, acetone=1.7kPa. I quadrati rappresentano la conversione di acetone (simboli vuoti) e la conversione di acido acetico (simboli pieni). I cerchi rappresentano le rese in H_2 (simboli vuoti = acetone, simboli pieni = acido acetico). [13]

Takanabe et al. [13] hanno mostrato che il metano, il chetene e l'acetone sono tre prodotti che hanno la potenzialità di formare coke/oligomeri. Il sistema Pt/ZrO_2 è molto stabile per quanto riguarda lo steam reforming di metano. Inoltre, il chetene contiene due legami insaturi, però la reazione di formazione di chetene è reversibile sebbene che l'eccesso di acqua può impedire la sua formazione. Quindi si propone che l'acetone ha la più grande potenzialità di formare delle specie oligomeriche attraverso reazioni di condensazione [13].

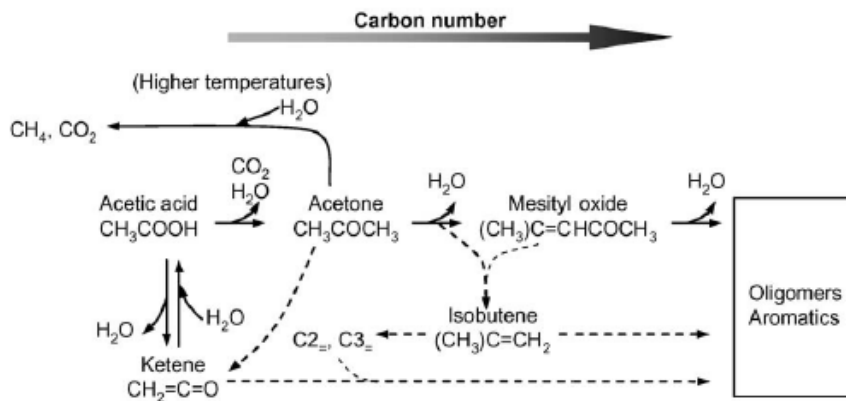
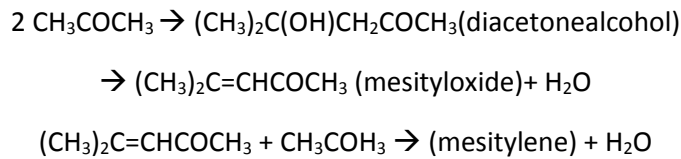


Figura I-11: Reazioni possibili per lo steam reforming di acido acetico (e di acetone) su catalizzatori a base di ZrO_2

In modo tale da sviluppare un efficace e stabile catalizzatore per lo steam reforming di acido acetico è necessario studiare con attenzione le proprietà di superficie del supporto per migliorare l'attività dell'acqua, che potrebbe sopprimere le reazioni di deidratazione indesiderati.

L'utilizzazione di CeO_2 , come supporto ha mostrato delle performance migliorate rispetto alla zirconia [14]. Il sistema Pt/CeO_2 è in grado indirettamente di minimizzare la formazione di depositi carboniosi. Le proprietà red-ox e la potenzialità dell'acqua a riossidare il supporto sono i motivi possibili per cui la formazione di coke è meno significativa. Inoltre, è nota che CeO_2 ha la capacità di scambiare

Capitolo I: Stato del arte

ossigeno implicando cambiamento di stato di ossidazione (Ce^{4+}/ Ce^{3+}). In condizioni di steam reforming il catalizzatore è allo stato ridotto, questo significa che ci sono delle vacanze di ossigeno sulla superficie della ceria. Benché l'ossigeno non sia presente in fase gas, acqua e/o CO_2 formati possono servire come agenti ossidanti. Queste molecole si dissociano sulla superficie e l'atomo di ossigeno formato riossida la ceria [15]. Maggiore è il numero di siti vacanti maggiore è la mobilità dell'atomo di ossigeno che può agire come ossidante per le specie carboniose.

Per limitare la formazione di coke è meglio operare a più alte temperature (reazioni di decomposizione favorite a bassa temperature), con un supporto basico (un acidità elevata favorisce le reazioni di cracking) e un rapporto H_2O/HAc elevato (la gasificazione è favorita). L'aggiunta di ossigeno all'alimentazione di steam reforming può migliorare anche la stabilità per la maggiore parte dei sistemi catalitici. Infatti, l'ossigeno permette la combustione di coke formato.

Capitolo II : Studio termodinamico di steam reforming e di ossidazione parziale catalitica di acido acetico

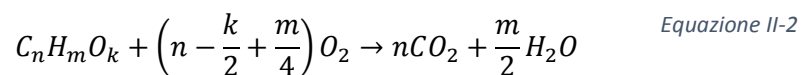
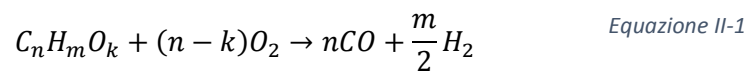
1) Introduzione

Come riportato nel capitolo stato dell'arte, il sistema di reazioni relativo allo steam reforming di acido è abbastanza complesso. Qui di seguito sono riportate le reazioni principali Tabella II-1.

Reaction		ΔH (kJ/mol)	Δn
Steam Reforming (SR)	$CH_3COOH + 2H_2O \rightleftharpoons 4H_2 + 2CO_2$ (12)	131.4	+3
Water-Gas Shift (WGS)	$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ (13)	-41.1	0
Methanation (hydrogenations)	$CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$ (14)	-206.1	-2
	$CO_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O$ (15)	-165.1	-2
	$2CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4 + CO_2$ (16)	-247.3	-2
Thermal Decomposition (TD)	$CH_3COOH \rightleftharpoons 2H_2 + 2CO$ (17)	213.7	+3
	$CH_3COOH \rightleftharpoons C_2H_4, C_2H_6, C_3H_4, \text{Coke}...$ (18)	$\Delta H > 0$	>0
Ketonization	Decarboxylation: $CH_3COOH \rightleftharpoons CH_4 + CO_2$ (19)	-33.5	+1
	$2CH_3COOH \rightleftharpoons (CH_3)_2CO + H_2O + CO_2$ (20)	16.7	+1
	$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3CO + H_2O$ $2CH_3CO \rightarrow C_2H_4 + 2CO$ (21) $2CH_3CO \rightarrow C_3H_4 + CO_2$	144.4 -76.9 -110.7	+1
Carbon formation	$CO_2 + 2H_2 \rightleftharpoons C + 2H_2O$ (22)	-90.1	0
	$CO + H_2 \rightleftharpoons C + H_2O$ (23)	-131.3	0
	$CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2$ (24)	74.8	+2
	Boudouard reaction: $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ (25)	-172.4	0

Tabella II-1: Principali reazioni presenti nel processo SR di acido acetico [16]

Il processo di ossidazione parziale catalitica può essere considerato come la combinazione delle reazioni di ossidazione e di steam reforming, in presenza di difetto di ossigeno rispetto alla combustione completa. Al sistema di possibili reazioni elencate in Tabella II-1, vanno quindi aggiunte le possibili stechiometrie di ossidazione [17]

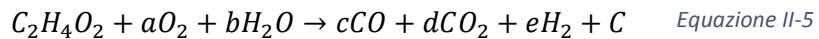


Ad esse vanno infine aggiunte le possibili post-combustioni dei prodotti di ossidazione parziale CO e H₂.



Capitolo II: Studio termodinamico di steam reforming e di ossidazione parziale catalitica di acido acetico

Risistemando le reazioni sopradescritte, il processo di CPO e reforming di acido acetico, ovvero la sua attivazione in presenza di O₂ e/o H₂O può essere espresso come:



I coefficienti a-e dipendono dalla temperatura del sistema e dalla quantità di acido acetico alimentata.

Data la complessità del sistema di reazioni sia per la CPO che per lo SR, lo studio termodinamico di SR e di CPO di acido acetico verrà effettuato attraverso la minimizzazione dell'energia di Gibb's globale del sistema, rendendo così indipendente dal sistema di reazioni.

Lo studio termodinamico basata sulla minimizzazione dell'energia libera di Gibb's richiede l'identificazione dei prodotti e dei reagenti. Per il caso di steam reforming (SR), idrogeno, monossido di carbonio, anidride carbonica, metano, carbonio (grafite), acetone, acido acetico residuo e acqua vengono qui considerati come i possibili prodotti, come riportato nei precedenti studi termodinamici realizzati [17] [18] [16]. Per il caso di CPO (ossidazione parziale catalitica) abbiamo un composto aggiuntivo rispetto allo steam reforming che è l'ossigeno.

2) Minimizzazione dell'energia libera di Gibb's

Le composizioni d'equilibrio vengono calcolate attraverso la minimizzazione dell'energia libera di Gibb's del sistema. Il software Matematica® è stato utilizzato per i calcoli relativi all'analisi. Le proprietà termodinamiche e fisico-chimiche coinvolte nel calcolo sono state selezionate da [19] e [20], e riportati in Tabella II-2 e Tabella II-3. Il calore specifico viene calcolato dalla seguente relazione [20]:

$$C_p \left[\frac{J}{mol K} \right] = A + B * T + C * T^2 + D * T^4 \quad \text{Equazione II-6}$$

Dove la temperatura è espressa in K.

Componente	Entalpia di formazione (gas ideale) [J/mol K]	Entropia di formazione (gas ideale) [J/mol K]
Acido acetico	-432800	282.5
Acetone	-215700	295.4
Acqua	-241814	188.72
Idrogeno	0	130.57
Monossido di carbonio	-110530	197.56
Biossido di carbonio	-393510	213.68
Metano	-74520	186.27
Ossigeno	0	205.149
Carbonio solido (grafite)	0	5.734
Azoto	0	191.61

Tabella II-2: Entalpia e entropia di formazione - Stato gas ideale - [19]

Capitolo II: Studio termodinamico di steam reforming e di ossidazione parziale catalitica di acido acetico

Componente	A	B	C	D
Acido acetico	4.837	254.68*10 ⁻³	-175.18*10 ⁻⁶	49.454*10 ⁻⁹
Acetone	6.301	0.2606	-1.253*10 ⁻⁴	2.038*10 ⁻⁸
Acqua	32.220	1.9225*10 ⁻³	10.548*10 ⁻⁶	-3.5940*10 ⁻⁹
Idrogeno	27.124	9.2670*10 ⁻³	-13.799*10 ⁻⁶	7.64*10 ⁻⁹
Monossido di carbonio	30.848	-12.84*10 ⁻³	27.870*10 ⁻⁶	-12.710*10 ⁻⁹
Biossido di carbonio	19.780	73.390*10 ⁻³	-55.98*10 ⁻⁶	17.14*10 ⁻⁹
Metano	19.238	52.090*10 ⁻³	11.966*10 ⁻⁶	-11.309*10 ⁻⁹
Ossigeno	28.087	-0.0042*10 ⁻³	17.447*10 ⁻⁶	-10.664*10 ⁻⁹
Carbonio solido (grafito)	-5.416	58.981*10 ⁻³	-43.559*10 ⁻⁶	11.604*10 ⁻⁹
Azoto	31.128	-13.556*10 ⁻³	26.777*10 ⁻⁶	-11.673*10 ⁻⁹

Tabella II-3: Coefficienti - Calore specifico - Stato gas Ideale [20]

Il calcolo della composizione di equilibrio si riferisce a specifiche condizioni di T, P e di composizione di alimentazione.

L'energia libera totale può essere espressa come segue (T e P costanti):

$$G = \sum_i n_i * \mu_i = \sum_i n_i * \tilde{G}_i \quad \text{Equazione II-7}$$

\tilde{G}_i : energia di Gibb's molare di specie i [J/mol]

μ_i : potenziale chimico di specie i [J/mol]

n_i : numero di moli di specie i

Nelle nostre analisi termodinamiche di SR e CPO consideriamo lo stato gas ideale per il motivo in cui la pressione critica dei reagenti e prodotti è molto maggiore della pressione operativa (1 atm). Le proprietà critiche dei composti coinvolti nell'analisi sono riportate nella Tabella II-4.

Componente	Temperatura critica [K]	Pressione critica [bar]
Acido acetico	591,95	57,4
Acetone	508,2	47,1
Acqua	647,13	219,4
Idrogeno	33,19	13,2
Monossido di carbonio	132,92	34,9
Biossido di carbonio	304,21	73,9
Metano	190,564	45,9
Ossigeno	154,58	50,2
Azoto	126,2	33,9

Tabella II-4: Condizioni critiche di temperatura e di pressione dei prodotti e reagenti presenti all'equilibrio [19]

Il potenziale chimico viene espresso come:

$$\mu_i(T, P, y) = \mu_i(T, 1)^* + R * T * \ln \frac{f_i}{f_i^o} \quad \text{Equazione II-8}$$

Capitolo II: Studio termodinamico di steam reforming e di ossidazione parziale catalitica di acido acetico

Lo stato di riferimento scelto è il gas puro, ideale a 1 atm e temperatura T.

$\mu_i(T, P, y)$: potenziale chimico di specie i [J/mol]

$\mu_i(T, 1)^*$: potenziale chimico di specie i (stato di riferimento) [J/mol]

f_i : fugacità di specie i [atm]

f_i^o : fugacità di riferimento [1 atm]

R: Costante universale della legge di gas

Generalmente la fugacità di una specie in condizione reale può essere espresso come segue:

$$f_i = P * y_i * \phi_i^v(T, P) \quad \text{Equazione II-9}$$

P: pressione del sistema

y_i : la frazione molare di specie i nella miscela

$\phi_i^v(T, P)$: il coefficiente di fugacità di specie i

Siccome consideriamo che lo stato di riferimento è il gas puro e ideale, il coefficiente di fugacità è unitario e la fugacità si riduce alla pressione parziale della specie i-esima. L'espressione di potenziale chimico diventa:

$$\mu_i(T, P, y) = \mu_i(T, 1)^* + R * T * \ln \frac{P * y_i}{P^o} \quad \text{Equazione II-10}$$

Il potenziale chimico nelle condizioni di riferimento $\mu_i(T, 1)^*$ può essere espresso come:

$$\mu_i(T, 1)^* = h_i - T * s_i \quad \text{Equazione II-11}$$

h_i : entalpia molare di specie i [J/mol]

s_i : entropia molare di specie i [J/mol/K]

T: temperatura di reazione [K]

Sommando i potenziali chimici, l'energia libera di Gibb's globale sarà una funzione da minimizzare, utilizzando i codici sviluppati su Matematica®.

I vincoli della minimizzazione sono i bilanci materiali in cui è coinvolto il numero di atomi di carbonio, idrogeno e ossigeno.

$$\sum_i k_i^j * n_i^o = \sum_i k_i^j * n_i \quad \text{Equazione II-12}$$

k_i^j : il numero di atomi di elemento j (j=C, H, O) di specie i

n_i^o : il numero di moli iniziali di specie i

n_i : il numero di moli di specie i all'equilibrio termodinamico

Un altro vincolo è che il numero di mole di ogni specie all'equilibrio non può essere minore di zero.

3) Risultati e discussioni

I risultati saranno espressi in termini di frazioni molari per i composti in fase gas e per il carbonio solido (grafito) useremo il termine di selettività in carbonio. Nel nostro caso la selettività in carbonio viene definita come il rapporto tra il numero di atomi di carbonio prodotto sotto condizioni di reazioni ed il numero di atomi di carbonio in alimentazione.

3.a) Steam reforming di acido acetico

Prima di tutto, analizziamo un caso di riferimento: uno steam reforming di acido con un rapporto $H_2O/HAc = 6$. Per tale rapporto in tutto l'intervallo di temperatura non è stata rilevata la presenza di nerofumo (Figura II-1). Ora valutiamo l'effetto della temperatura sulla distribuzione dei prodotti e dei reagenti.

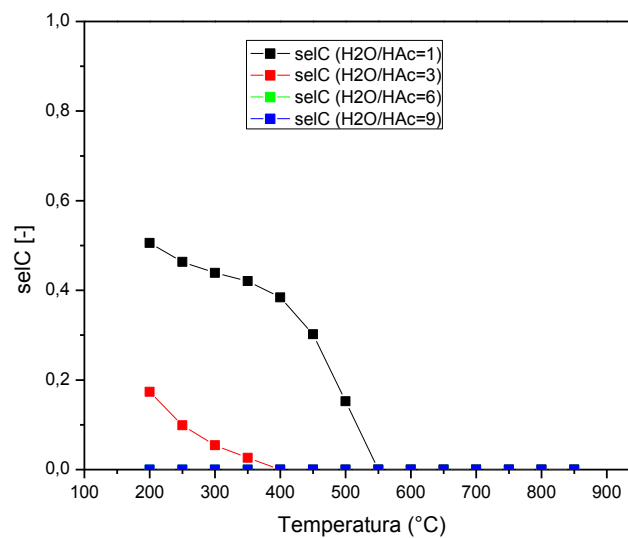


Figura II-1: Steam reforming di acido acetico - effetto del rapporto tra steam e acido acetico e della temperatura sulla selettività in carbonio all'equilibrio

Effetto di temperatura

Le composizioni all'equilibrio sono state calcolate a pressione atmosferica. È interessante notare che la conversione di acido acetico non è limitata dalla termodinamica. Infatti, l'ossigenato viene consumato completamente in tutto l'intervallo di temperatura. Per quanto riguarda l'acqua, diminuisce fino a 500°C e poi la sua frazione molare risale dovuto all'equilibrio di WGS.

Capitolo II: Studio termodinamico di steam reforming e di ossidazione parziale catalitica di acido acetico

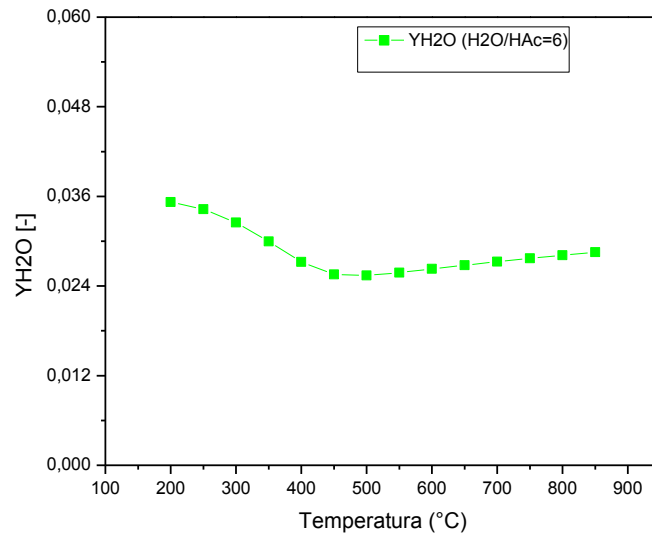


Figura II-2: Andamento della frazione molare di acqua all'equilibrio- Steam reforming di acido acetico – Rapporto $H_2O/HAc = 6$

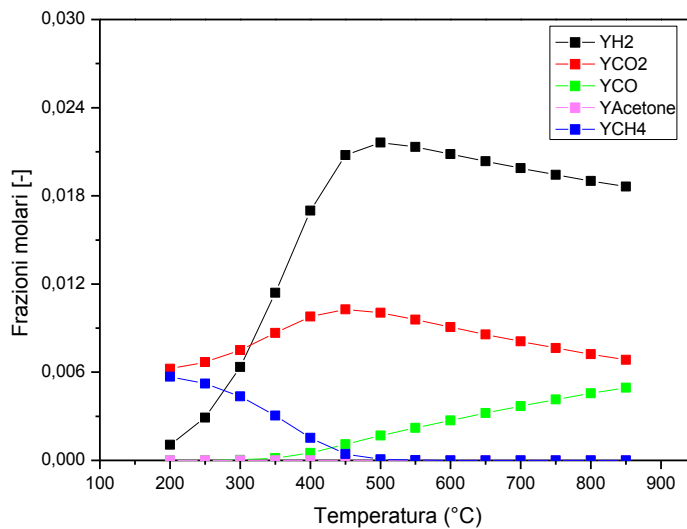


Figura II-3: Distribuzione dei prodotti di steam reforming di acido acetico- effetto di temperatura all'equilibrio ($H_2O/HAc = 6$)

Come riportato prima, i prodotti principali considerati in fase gas sono: H_2 , CH_4 , CO , CO_2 e acetone (rilevato in quantità trascurabile). La Figura II-3 rappresenta le frazioni molari dei prodotti gassosi all'equilibrio in funzione della temperatura con un rapporto tra steam e acido acetico pari a 6.

A basse temperature, la decomposizione di acido acetico a formare CH_4 e CO_2 è termodinamicamente favorita. Conseguentemente, l'acido acetico si decompone in una miscela equimolare di CH_4 e CO_2 . All'aumentare della temperatura, iniziando da 250 °C, comincia a formarsi idrogeno con consumo progressivo di metano che s'esaurisce a 500 °C; qui la frazione molare di idrogeno raggiunge un valore massimo e la frazione di acqua raggiunge un valore minimo (Figura II-2).

Capitolo II: Studio termodinamico di steam reforming e di ossidazione parziale catalitica di acido acetico

Inoltre, la produzione di CO accompagna la formazione di H₂ ma la combinazione tra equilibri di SR e WGS è tale che la sua produzione è ritardata rispetto a quella di H₂. L'aumento di CO porta ad una diminuzione di CO₂.

Effetto di rapporto steam-to-fuel

Il rapporto tra steam e acido acetico svolge un ruolo importante nel processo di steam reforming. Perciò, valutiamo il suo effetto sulla distribuzione dei prodotti e dei reagenti così come sulla possibile formazione di nerofumo (Figura II-1). Partendo dal caso di riferimento, facciamo variare il rapporto Steam-to-fuel. I casi investigati sono: 1, 3, 6, 9.

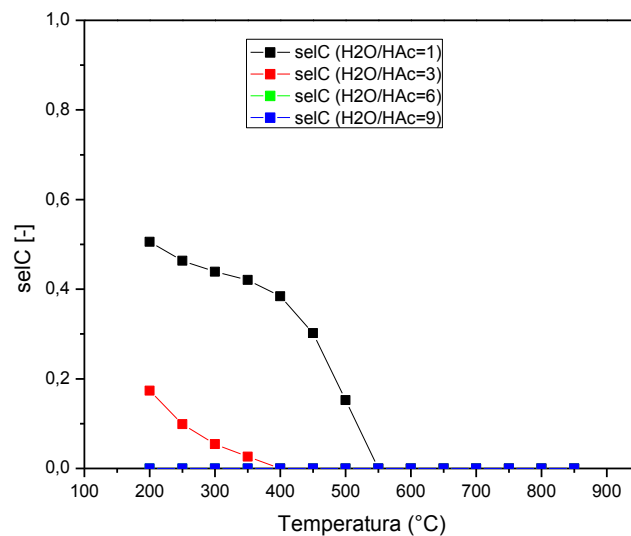


Figura II-4: Steam reforming di acido acetico - effetto del rapporto tra steam e acido acetico e della temperatura sulla selettività in carbonio all'equilibrio

Dall'analisi dell'andamento della selettività in carbonio solido in funzione del rapporto Steam-to-fuel, si può notare che i rapporti 6 e 9 sono "carbon-free". Invece per il rapporto 1, la formazione di C solido è possibile fino a 550°C e per il rapporto 3 fino a 400°C. La presenza di acqua ci permette di limitare il potenziale di formazione di C e all'aumentare della temperatura la sua produzione diminuisce. È anche importante sapere che i risultati termodinamici fornisce un'indicazione sulla potenzialità di formare carbonio solido e che nella pratica la deposizione di carbonio dipende dal sistema catalitico.

Capitolo II: Studio termodinamico di steam reforming e di ossidazione parziale catalitica di acido acetico

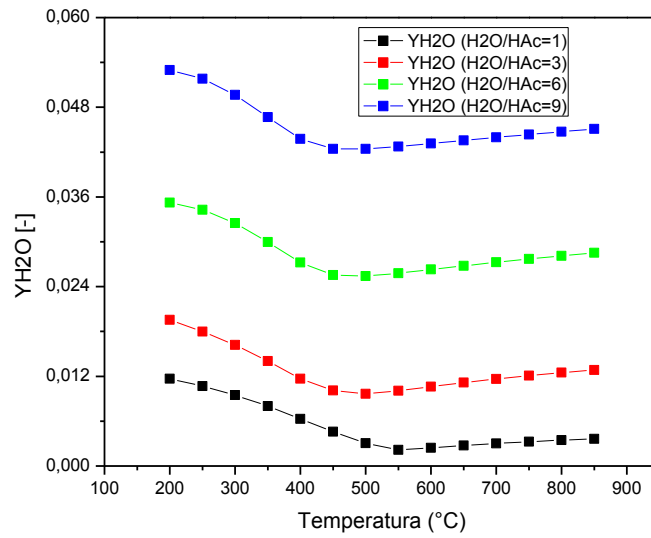


Figura II-5: Andamento della frazione molare di acqua all'equilibrio– Steam reforming di acido acetico

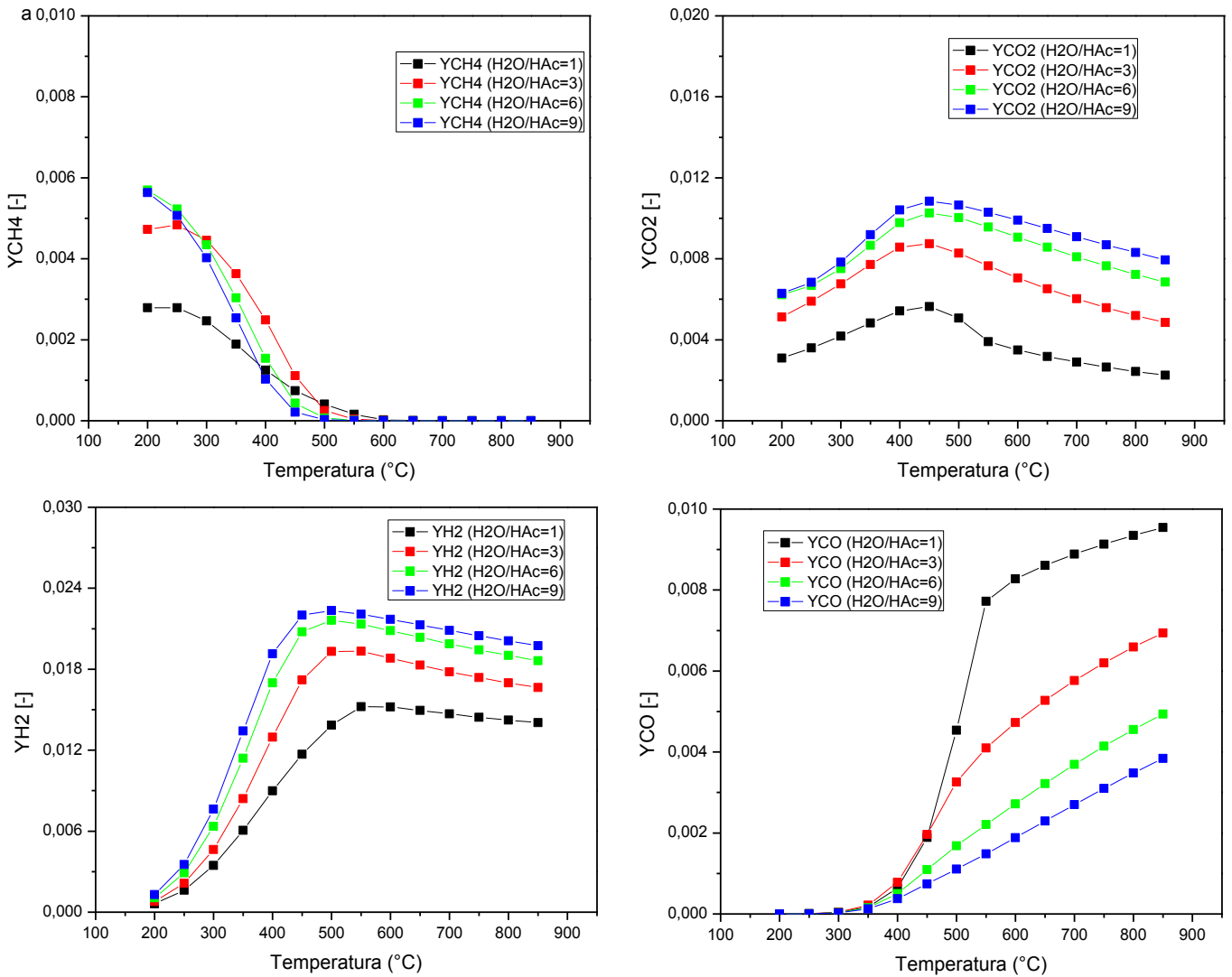


Figura II-6: Distribuzione dei prodotti di steam reforming di acido acetico - effetto del rapporto tra steam e acido acetico all'equilibrio.

Capitolo II: Studio termodinamico di steam reforming e di ossidazione parziale catalitica di acido acetico

Sulla Figura II-5 si può osservare la frazione molare di acqua in funzione del rapporto H_2O/HAc e della temperatura. Per quanto riguarda l'acido acetico la sua conversione non viene limitata dalla termodinamica e è completa in tutto l'intervallo di temperatura e per i quattro rapporti valutati. fuel.

La Figura II-6 descrive le frazioni molari dei prodotti gassosi in funzione del rapporto H_2O/HAc e della temperatura. Come previsto, la frazione molare di H_2 all'equilibrio aumenta. Lo steam reforming di metano è più favorito ai rapporti H_2O/HAc più elevati. La massima frazione molare di H_2 è raggiunta a temperature diverse secondo il rapporto steam-to-fuel. Dopo questo massimo, la frazione molare di H_2 decresce leggermente secondo l'equilibrio WGS.

Inoltre, è interessante osservare l'effetto del rapporto H_2O/HAc sulla produzione di monossido di carbonio. Fino a $350\text{ }^\circ\text{C}$ la produzione di monossido di carbonio è trascurabile, tuttavia l'effetto del rapporto H_2O/HAc diventa importante a temperatura superiore a $500\text{ }^\circ\text{C}$. Maggiore concentrazione di H_2O nella miscela di alimentazione sfavorisce la formazione di CO. Infatti come detto prima la formazione di CO è controllato dalla combinazione tra l'equilibrio di SR e di WGS.

La frazione molare di biossido di carbonio viene influenzata dal rapporto H_2O/HAc in modo diverso. A temperature inferiori a $500\text{ }^\circ\text{C}$ la formazione di CO_2 è più favorita rispetto a quella di CH_4 e CO. A temperature elevate dove SR e WGS prevalgono, CO_2 mostra una forte dipendenza dalla quantità di steam e si ottiene una quantità maggiore di CO_2 con un rapporto H_2O/HAc più elevato.

Capitolo II: Studio termodinamico di steam reforming e di ossidazione parziale catalitica di acido acetico

3.b) Ossidazione parziale catalitica di acido acetico

Invece di co-alimentare l'acqua come agente gassificante, si può anche pensare di utilizzare un agente ossidante come O_2 . Per studiare le composizioni all'equilibrio, consideriamo un caso di riferimento: rapporto $O_2/HAc = 0,5$, scelto in base al nostro esperimento di riferimento (Capitolo IV). Per tale rapporto studiato, si può notare una formazione di carbonio solido fino a $550^\circ C$ (Figura II-7). Ora valutiamo l'effetto della temperatura sulla distribuzione dei prodotti e dei reagenti per tale rapporto.

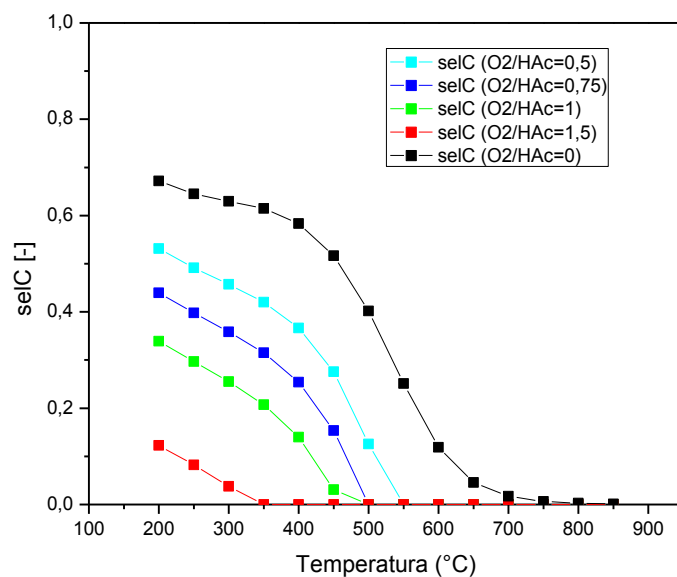


Figura II-7: Ossidazione parziale catalitica di acido acetico-effetto del rapporto tra ossigeno e acido acetico e della temperatura sulla selettività in carbonio all'equilibrio

Capitolo II: Studio termodinamico di steam reforming e di ossidazione parziale catalitica di acido acetico

Effetto di temperatura

La distribuzione dei prodotti e dei reagenti all'equilibrio di ossidazione parziale catalitica di acido acetico viene calcolata fissando la pressione a 1 atm, variando le temperature da 200 °C a 850 °C.

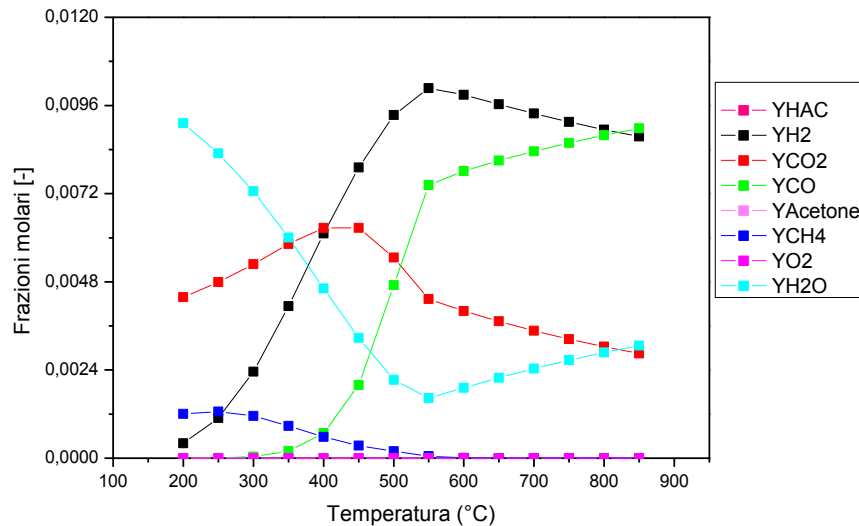


Figura II-8: Distribuzione dei prodotti e dei reagenti di ossidazione parziale catalitica di acido acetico - effetto di temperatura all'equilibrio ($O_2/HAc = 0.5$)

È molto importante notare che le conversioni di acido acetico e di ossigeno non sono limitate dall'equilibrio, raggiungendo 100% in tutto l'intervallo di temperature. I prodotti del processo di CPO sono: H_2 , CH_4 , CO , CO_2 , H_2O e carbonio solido. L'acetone, considerato nei calcoli, mostra una concentrazione all'equilibrio trascurabile.

La Figura II-8 riporta le frazioni molari dei prodotti e dei reagenti gassosi all'equilibrio in funzione della temperatura per un rapporto O_2/HAc pari a 0.5.

Si può osservare che a temperature basse CH_4 e CO_2 sono dominanti rispetto agli altri prodotti. La decomposizione di HAc a CH_4 e CO_2 è infatti molto favorita. Però, non si ottiene una quantità equimolare di CH_4 e di CO_2 e la frazione molare di CO_2 risulta molto maggiore rispetto al metano in virtù del contributo di ossidazione.

All'aumentare della temperatura da 250 °C, si osserva una diminuzione della frazione molare di CH_4 e un incremento della frazione molare di H_2 . Da 350 °C la frazione molare di CO comincia a salire fino a 550 °C temperatura a cui H_2 raggiunge un massimo. Contemporaneamente il CH_4 è completamente esaurito. Tali effetti possono essere spiegati dall'equilibrio di reforming e di WGS.

Inoltre, a alte temperature, l'equilibrio WGS regola la produzione di H_2 , di CO e di CO_2

Capitolo II: Studio termodinamico di steam reforming e di ossidazione parziale catalitica di acido acetico

Effetto di rapporto tra ossigeno e acido acetico

Il rapporto del O_2/HAc è anche un parametro importante nella reazione di ossidazione parziale catalitica. L'effetto di tale parametro rientra nel fatto che esso influenza il livello di ossidazione di acido acetico e di conseguenza la capacità di produzione H_2 . I rapporti studiati sono: 0, 0.5, 0.75, 1 e 1.5.

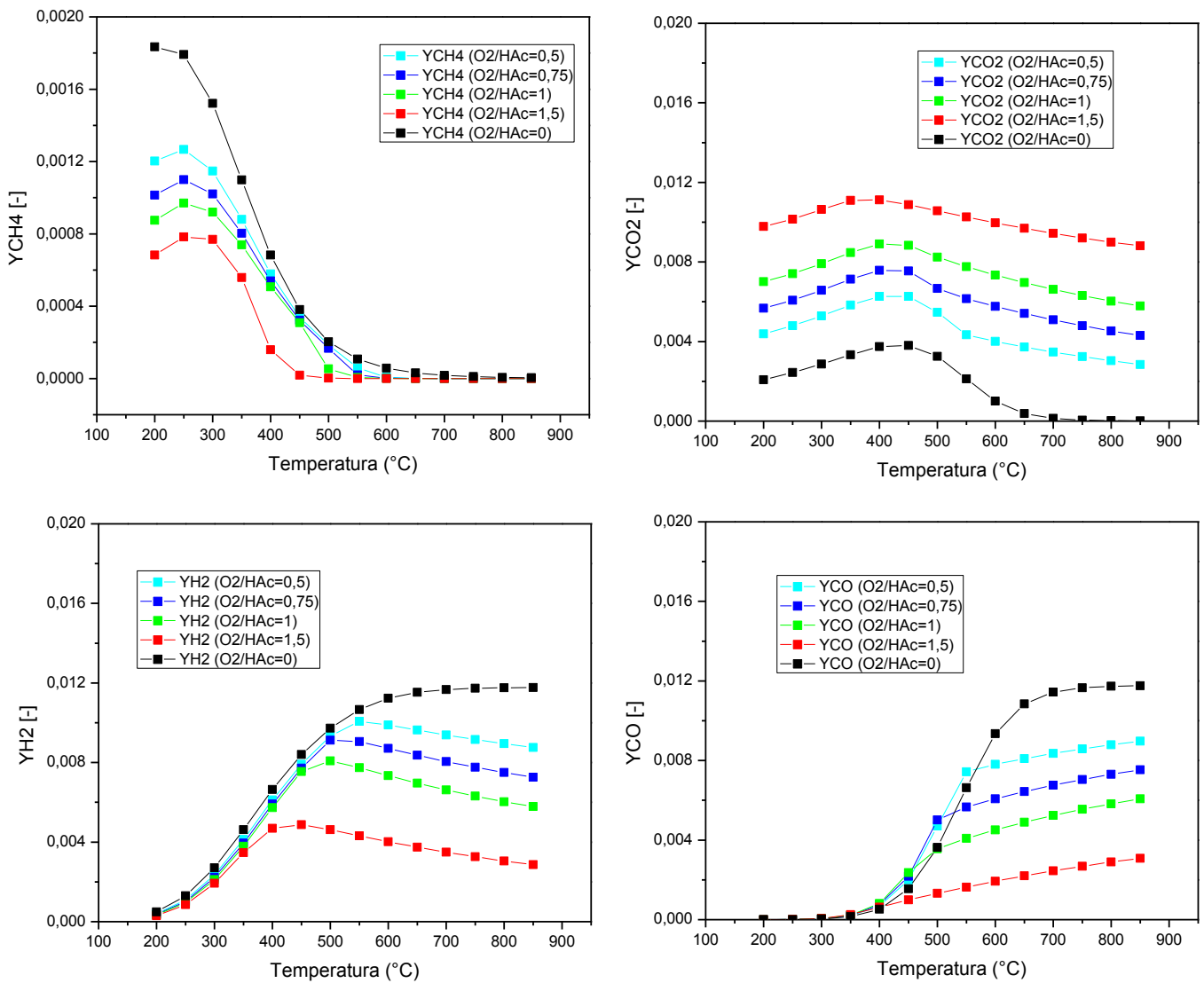


Figura II-9: Distribuzione dei prodotti di ossidazione parziale catalitica di acido acetico - effetto del rapporto tra ossigeno e acido acetico all'equilibrio.

Capitolo II: Studio termodinamico di steam reforming e di ossidazione parziale catalitica di acido acetico

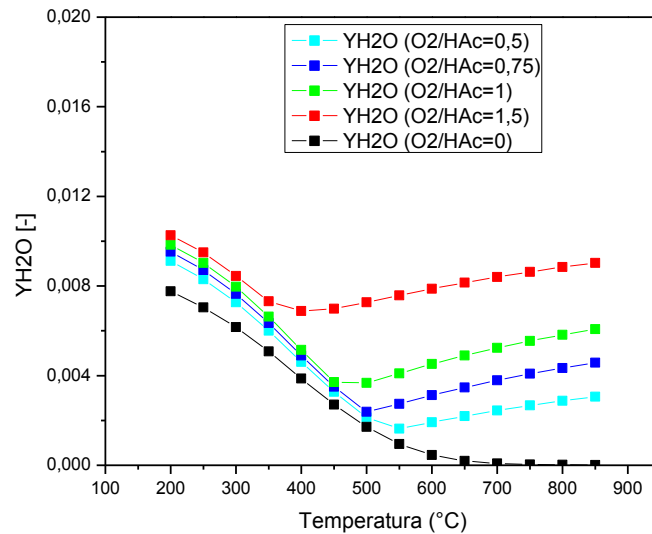


Figura II-10: Andamento della frazione molare di acqua all'equilibrio – Ossidazione parziale catalitica di acido acetico

Dall'analisi dell'andamento della selettività in carbonio solido in funzione del rapporto O_2 -to-fuel, si può notare che per tutti e cinque rapporti la formazione di carbonio solido è possibile. Però, viene shiftata a più bassa temperatura, aumentando il rapporto O_2/HAc .

È interessante notare che le conversioni di acido acetico e di ossigeno non sono limitate dall'equilibrio e tutti e due reagenti sono completamente convertiti in tutto l'intervallo di temperatura e per i rapporti O_2/HAc valutati.

La Figura II-9 descrive le frazioni molari dei prodotti gassosi in funzione del rapporto O_2/HAc e della temperatura. È molto interessante osservare che la produzione di H_2 all'equilibrio aumenta con la diminuzione del rapporto di O_2/HAc . Questo è dovuto all'aumento della concentrazione di O_2 che favorisce la combustione aumentando la selettività in acqua e diminuendo la selettività in H_2 . La massima frazione molare di H_2 si trova a 650 °C con il rapporto O_2/HAc pari a zero. Inoltre variando il rapporto O_2/HAc , la temperatura alla quale si ottiene la massima produzione di H_2 varia. Generalmente, fissando il rapporto O_2/HAc pari a zero, aumentare la temperatura superiore a 650 °C penalizza la produzione di H_2 (RWGS). Mentre per le reazioni in presenza di O_2 ossia fissando il rapporto O_2/HAc maggiore di zero, la temperatura alla quale l'innescamento della riduzione di produzione di H_2 viene anticipato, all'aumento del rapporto O_2/HAc . Tale effetto è dovuto ad una presenza più significativa di CO_2 .

Per quanto riguarda il CH_4 , all'aumento del rapporto O_2/HAc la combustione diventa più favorita. Quindi possiamo osservare un aumento della frazione molare di CH_4 e una diminuzione di CO_2 con la diminuzione del rapporto O_2/HAc .

La Figura II-9 rappresenta anche l'effetto del rapporto O_2/HAc sulla produzione di CO . Fino a 350 °C la produzione di CO è trascurabile. All'aumento del rapporto O_2/HAc la formazione di CO_2 è più favorita, a scapito di una minore formazione di CO (meno combustibile disponibile per lo steam reforming).

Per quanto riguarda l'equilibrio di reazione water gas shift, si può osservare una forte influenza del rapporto O_2/HAc pari a 1.5. Tale effetto può essere ragionato dal fatto che con il rapporto O_2/HAc

Capitolo II: Studio termodinamico di steam reforming e di ossidazione parziale catalitica di acido acetico

elevato una quantità maggiore di CO_2 è osservata. Motivo per cui a temperature elevate una quantità minore di H_2 viene prodotta.

Capitolo II: Studio termodinamico di steam reforming e di ossidazione parziale catalitica di acido acetico

3.c) Confronto tra lo steam reforming e l'ossidazione parziale catalitica

Nelle nostre analisi termodinamiche non è solo importante trovare la condizione ottimale per la massima produzione di idrogeno via SR e CPO di acido acetico, ma anche confrontare la distribuzione dei prodotti all'equilibrio. Le composizioni dei prodotti formati da SR e CPO sono riportate nella Figura II-12 in funzione della temperatura, fissando il rapporto del H_2O/HAc pari a 1 per SR e il rapporto del O_2/HAc pari a 0.5 per CPO.

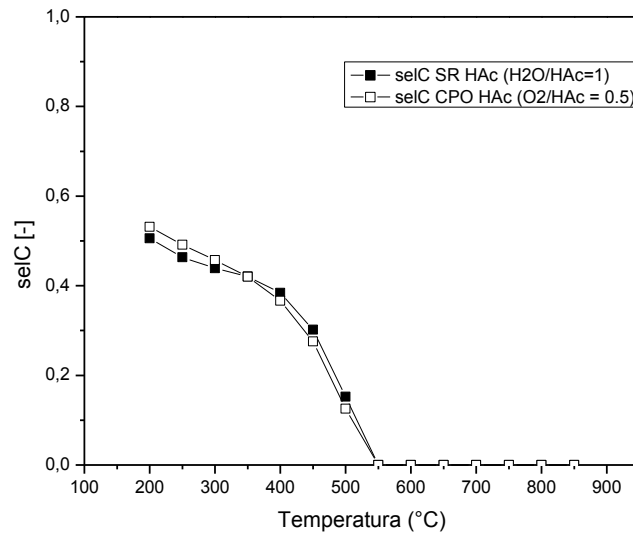


Figura II-11: Selettività al carbonio solido - Confronto CPO e SR

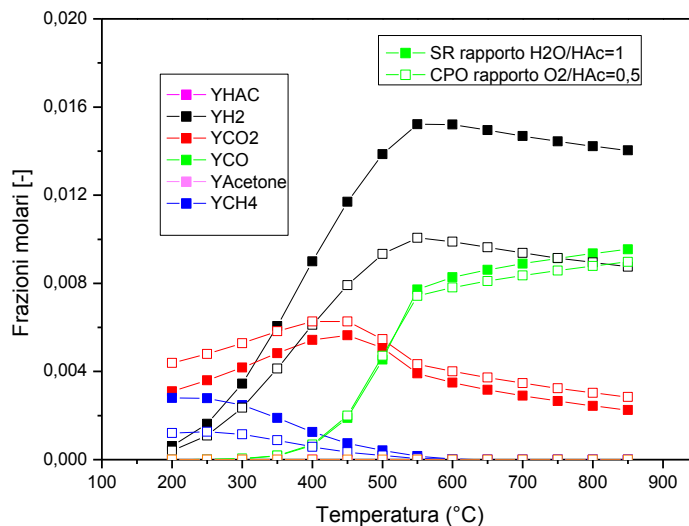


Figura II-12: Distribuzione dei prodotti all'equilibrio - confronto tra la CPO e lo SR di acido acetico

Prima di tutto, dall'analisi delle selettività in carbonio solido relative a queste condizioni operative, per entrambi i processi la produzione di coke è favorita fino a 550°C.

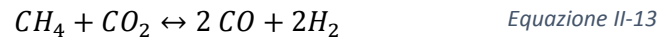
Capitolo II: Studio termodinamico di steam reforming e di ossidazione parziale catalitica di acido acetico

Si può osservare che entrambi i casi hanno quasi gli stessi andamenti di distribuzione dei prodotti in tutto l'intervallo, eccetto a temperature basse per CH_4 e CO_2 . Tali differenze di concentrazioni sono dovute al fatto che nel caso di CPO, la combustione è presente, consumando acido acetico e CH_4 , producendo maggiore CO_2 rispetto al caso di SR in cui le quantità iniziali di CO_2 e CH_4 sono formate dalla decarbossilazione di acido acetico generando tali quantità equimolari. Inoltre, la produzione di idrogeno risulta diversa tra i due casi. Meno idrogeno viene prodotto durante la CPO, dovuto al fatto che meno acido acetico è disponibile per lo steam reforming e che l'idrogeno è consumato da O_2 . Però da un altro lato, nella pratica la combustione di idrogeno può provvedere il calore necessario per soddisfare la reazione endotermica di reforming. Invece a temperature superiori a $550\text{ }^\circ\text{C}$ entrambi i casi mostrano un andamento asintotico che è dovuto all'equilibrio di WGS.

4) Dry reforming di metano – Decomposizione di acido acetico

Dall'analisi termodinamica realizzata prima, si può osservare che l'acido acetico è convertito completamente in tutto l'intervallo di temperatura e che a basse temperature l'ossigenato si decompone in CO_2 e CH_4 . Quindi sarebbe interessante di confrontare la decomposizione di acido acetico (senza agente ossidante né vapore) e il dry reforming di metano in termine di distribuzione di prodotti e soprattutto di selettività in carbonio solido. I calcoli termodinamici sono stati effettuati considerando in alimentazione lo stesso numero di atomo di carbonio.

La reazione di dry reforming di metano viene riportata come segue:



$$\Delta H_R^{298K} = 59 \text{ [kcal/mol]}$$

La distribuzione dei prodotti in termine di frazioni molari in fase gassosa è riportata sulla Figura II-14. Si può notare che le distribuzione in prodotti per tutti i due casi sono sovrapponibili. La stessa osservazione può essere fatta per la deposizione di carbonio solido (Figura II-13).

Capitolo II: Studio termodinamico di steam reforming e di ossidazione parziale catalitica di acido acetico

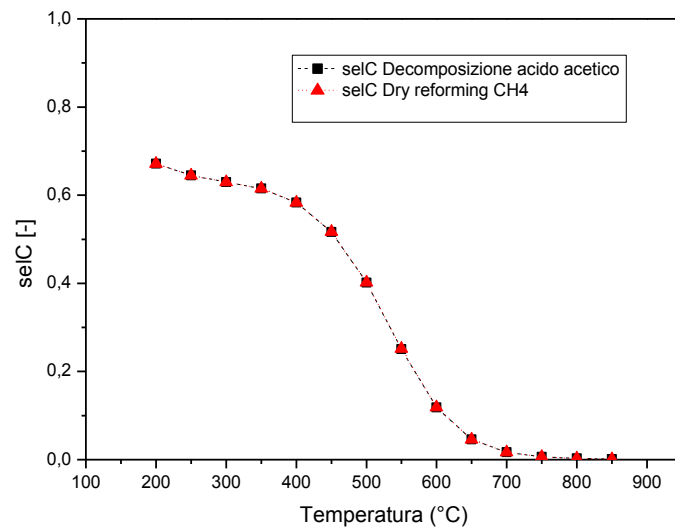


Figura II-13: Selettività in carbonio solido - Decomposizione di acido acetico e Dry reforming di CH_4

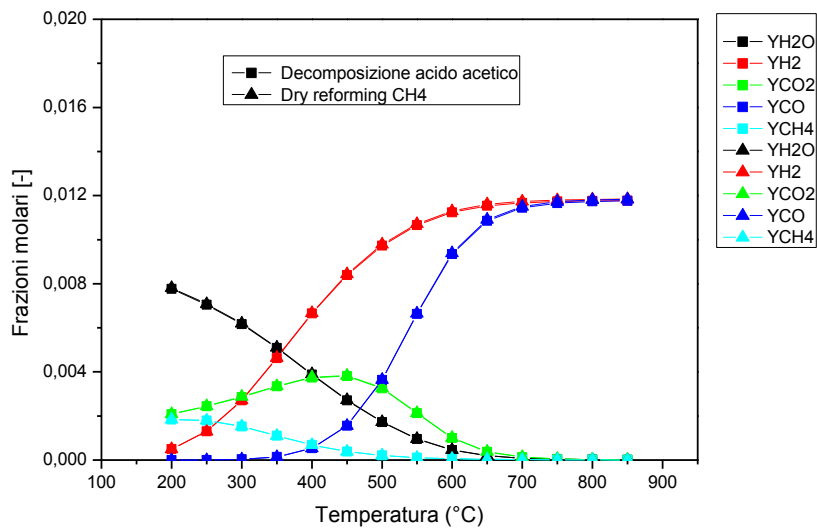


Figura II-14: Distribuzione dei prodotti all'equilibrio – Decomposizione di acido acetico e Dry reforming di metano

5) Conclusioni

Prima di tutto, la termodinamica indica che è possibile produrre i gas di sintesi attraverso la decomposizione di acido acetico senza agente ossidante né vapore. Però nella pratica, alcune limitazioni (formazione rilevante di nerofumo, bassa resa in idrogeno, ecc.) mostrano che l'utilizzo di ossigeno o/e di acqua vapore è necessario. Inoltre, dal punto di vista termodinamico, la decomposizione di acido acetico è equivalente ad un dry reforming di CH_4 .

Per quanto riguarda il processo di SR, la formazione di nerofumo è sfavorita dalla presenza di acqua. I rapporti 6 e 9 permettono di avere un processo "carbon-free", invece per gli altri due rapporti lavorare ad alte temperature è necessario per inibire la formazione di coke (sopra 550°C per il rapporto 1 e sopra 400°C per il rapporto 3). Lo stesso ragionamento può essere fatto riguardante il processo CPO; una maggiore quantità di ossigeno in alimentazione consente di limitare la formazione di coke. All'aumentare del rapporto O_2/HAc , la temperatura alla quale è inibita la deposizione di specie carboniose diminuisce. Le temperature soglie per non avere termodinamicamente la formazione di coke nel processo di CPO sono, rispettivamente per i rapporti 0.5, 0.75, 1, 1.5: 550°C , 500°C , 500°C e 350°C .

I rapporti $\text{H}_2\text{O}/\text{HAc}$ e O_2/HAc influenzano anche la produzione di idrogeno. All'aumentare della quantità di H_2O , una maggiore quantità di idrogeno viene prodotta. Invece, si deve lavorare a basso rapporto O_2/HAc per ottenere quantità di idrogeno più elevate. Perciò risulta molto importante selezionare condizioni operative ottimali risultando da un compromesso tra vari fattori: resa in idrogeno, formazione di coke, Di più l'introduzione di ossigeno può provvedere l'energia e il vapore necessari per il SR, però diminuisce la produzione di idrogeno.

Si deve tenere conto del fatto che, in pratica, le reazioni non riescano sempre a raggiungere le condizioni di equilibrio perché sotto certa condizione tali reazioni non siano sempre realizzabili in termine di cinetica. Perciò tale analisi termodinamica viene considerata come un approccio indicativo dimostrando quali prodotti possono essere formati e dove si può trovare il limite chimico.

Capitolo III : Descrizione dell'impianto e della procedura sperimentale

1) Introduzione

In questo capitolo si trattano della descrizione dell'impianto usato durante l'attività di ricerca e dello svolgimento delle prove sperimentali. L'impianto intero è posto sotto cappa e è costituito da tre parte: una sezione di alimentazione, una sezione di reazione e una sezione di analisi. Per quanto riguarda la parte sperimentale, le prove principali che sono state effettuate sono: condizionamento con CH₄, CPO di acido acetico, SR di acido acetico, dry reforming CO₂/CH₄ e TPO.

2) Alimentazione dei diversi reagenti

2.a) Alimentazione dei gas

I diversi gas utilizzati (aria, N₂, CH₄, H₂, CO₂, He, Ar) sono alimentati nel reattore attraverso linee di acciaio (Figura III-1)

- L'aria, il metano, l'elio, l'argon, il diossido di carbonio e l'idrogeno sono stoccati nelle bombole poste all'esterno del laboratorio. Il metano può essere fornito come composto puro o in miscela con azoto.
- L'azoto proviene da un serbatoio di azoto liquido situato all'esterno dell'edificio.
- Una parte del flusso di azoto è mandato ad un saturatore, all'interno del quale viene posto il combustibile liquido (in questo caso l'acido acetico).

La pressione di alimentazione dell'aria, dell'elio, dell'argo e dell'idrogeno è regolata grazie a dei riduttori di pressione posti sulla parete in modo da ottenere a monte dei mass flow controller circa 4 - 5 bar. Ciascuna linea di alimentazione (Figura III-1) contiene valvole d'intersecazione, manometri, un mass flow controller e un filtro prima ogni mass flow controller. Le linee in marrone ripresentano delle calze elettriche collegati ai controllori-regolatori di temperatura (TIC sulla Figura III-1).

Capitolo III: Descrizione dell'impianto e della procedura sperimentale

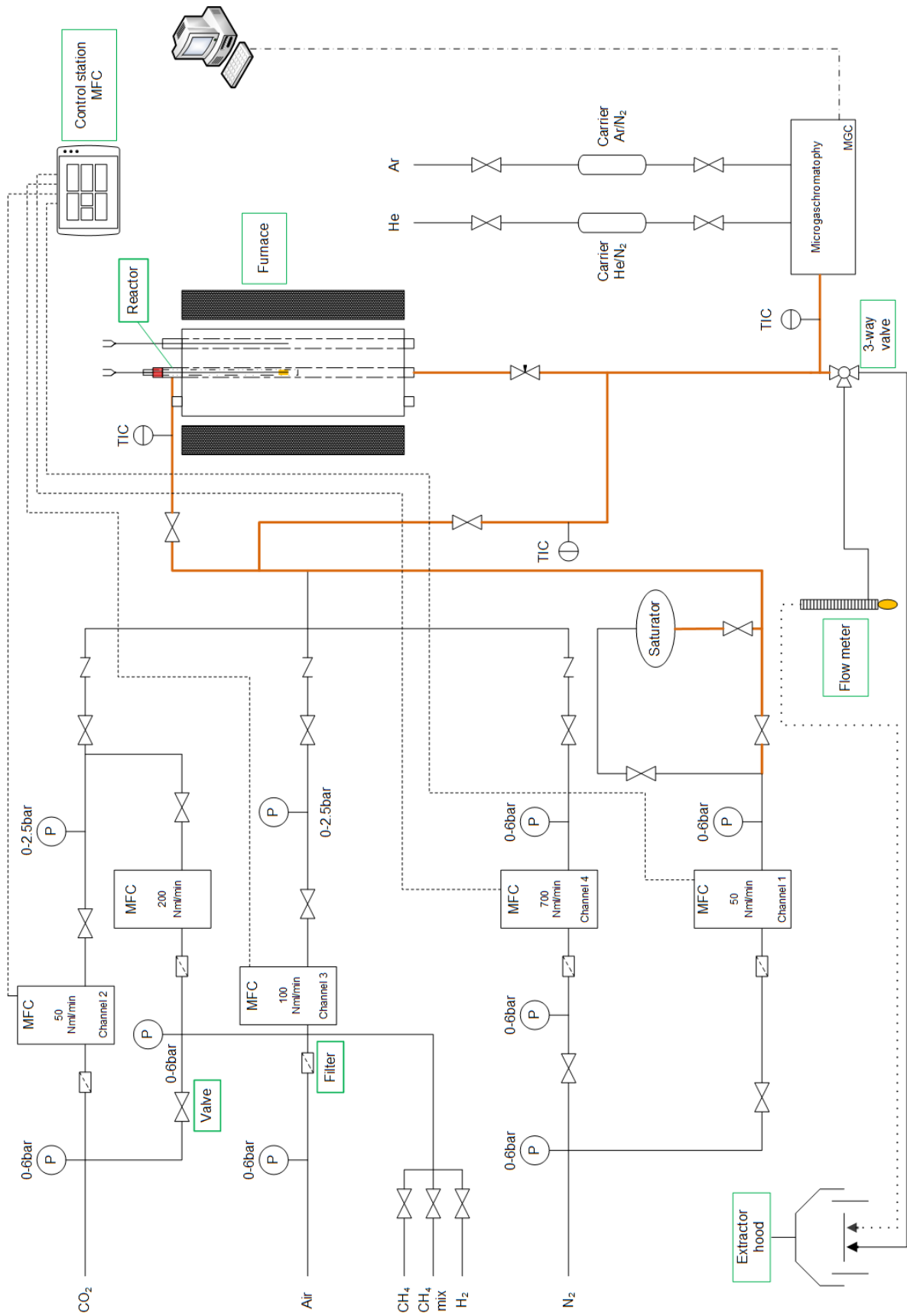


Figura III-1: Schema dell'impianto

I mass flow controller sono della marca *Brooks 5850S* con flusso nominale pari a:

- per il metano e CO₂: 50 Nml/min
- per l'aria: 100 Nml/min
- per l'idrogeno: 200 Nml/min
- per l'azoto del saturatore: 50 Nml/min
- Per l'azoto: 700 Nml/min

I mass flow controller sono collegati ad una centrale di controllo a quattro canali *Brooks 0154*. Ogni controllo di flusso è stato effettuato tramite una retta di calibrazione. Questa retta è realizzata misurando la portata di gas, grazie ad un flussimetro a bolle, corrispondente ad un valore di apertura della centrale di controllo; dopo una regressione lineare dei punti misurati si ottiene l'equazione della retta di calibrazione. La Figura III-2 mostra la retta di calibrazione per il flusso di aria. L'apertura percentuale del *Brooks* per avere un certo valore di flusso di aria è ottenuta tramite questa retta.

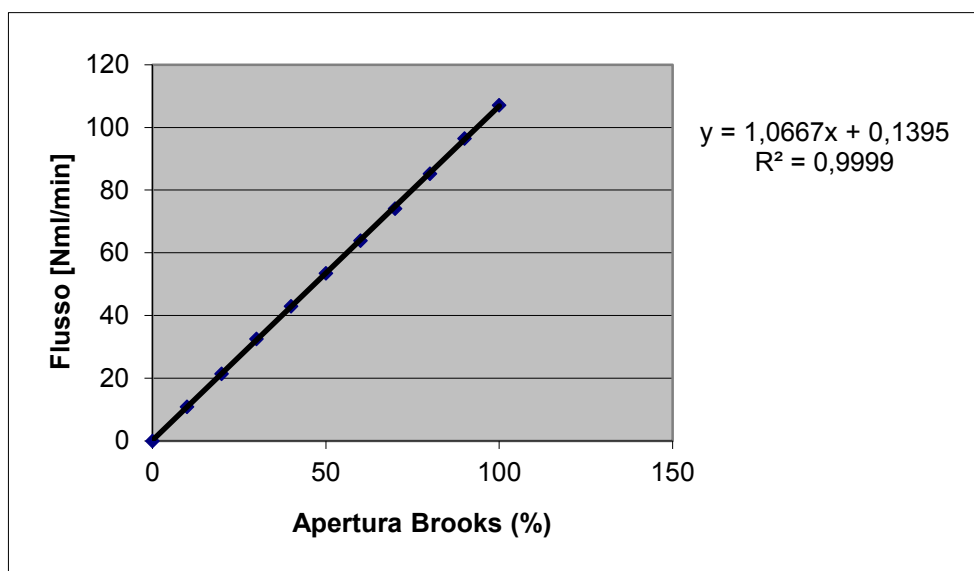


Figura III-2: Retta di calibrazione per il flusso di aria

2.b) Alimentazione del combustibile liquido

L'acido acetico, dovendo essere alimentato nel reattore sotto forma gassosa, è trasformato in gas grazie ad un saturatore (Figura III-3).

Aperto la valvola della linea del saturatore, l'azoto passa in quest'ultimo, gorgoglia e esce saturato in acido acetico. Il tratto di linea uscente del saturatore è riscaldato tramite delle calze elettriche collegate ai controllori – regolatori di temperatura. Il riscaldamento previene i fenomeni di condensazione di acqua e di acido acetico.

I parametri che devono essere controllati, per avere una quantità di liquido costante e definita, sono la temperatura del acido acetico nel saturatore e la portata di azoto in ingresso del saturatore.

Capitolo III: Descrizione dell'impianto e della procedura sperimentale

La tensione di vapore (P°) alla temperatura (T) del saturatore è data per la legge di Antoine [19].

$$\ln P^\circ = A - \frac{B}{T + C} \quad \text{Equazione III-1}$$

P° : tensione di vapore in torr

T: temperatura in °C

A, B, C sono delle costanti definite per l'acido acetico e riportate nella Tabella III-1.

	A	B	C
Acido acetico	8.02100	1936.010	258.451

Tabella III-1: Costanti della legge di Antoine per l'acido acetico [19]

La temperatura nel saturatore viene misurata immergendo nel saturatore in un becher di acqua. La temperatura dell'acqua misurata con un termometro viene considerata approssimativamente uguale a quella del saturatore.



Figura III-3: Saturatore

Oltre alla misura della temperatura, l'acqua, grazie a la sua capacità termica, limita le escursioni termiche. Infatti, piccole variazioni di temperatura possono dare luogo a delle variazioni importanti di tensione di vapore e quindi di portata di combustibile.

Se l'alimentazione di liquido (battente) nel saturatore è sufficientemente alto, se la portata di azoto non è troppo elevata e se il setto poroso del saturatore consente la formazione di bolle in dimensione contenuta, allora l'ipotesi del raggiungimento della saturazione del flusso di azoto è valida. Le sferette di vetro (corpo di riempimento) sono introdotte nel saturatore e consentono di migliorare il contatto tra il liquido e il gas. Questo corpo di riempimento favorisce la miscelazione e il raggiungimento delle condizioni di equilibrio.

Quindi la frazione molare di combustibile a saturazione può essere stimata dall'espressione seguente:

$$y_{comb} = \frac{P^\circ(T)}{P} \quad \text{Equazione III-2}$$

P: pressione di lavoro in torr

$P^\circ(T)$: tensione di vapore del combustibile alla temperatura T [°C] del saturatore

L'impianto e il saturatore lavorano a pressione atmosferica.

La portata volumetrica di combustibile in uscita del saturatore è data per l'espressione sotto:

$$Q_{comb} = \frac{y_{comb}}{1 - y_{comb}} Q_{N_2} \quad \text{Equazione III-3}$$

Q_{N_2} : portata volumetrica di azoto [Ncc/min]

Y_{comb} : frazione molare di combustibile a saturazione

3) Sezione di reazione

La sezione di reazione consiste in due parti: la prima parte è un reattore anulare e la seconda parte è un forno. Il reattore è isolato tramite una linea di bypass e due valvole di intersecazione poste a monte e a valle. Le linee di alimentazione e di bypass, i raccordi e le valvole a monte e a valle del reattore anulare vengono riscaldati a 110-130°C mediante le calze elettriche per evitare di condensare l'acqua e l'acido acetico.

3.a) Forno e Misure di temperatura

Il reattore usato nella sperimentazione viene installato in un forno di forma cilindrica (modello TZF 12/38/400 *Carbolite*) e col diametro interno pari a 6 cm e con 45 cm di lunghezza. Il forno viene riscaldato tramite tre resistenze elettriche che funzionano in modo separato e vengono controllate da tre diversi regolatori con altrettante termocoppie di tipo N (Nicrosil-Nisil). Il controllo della temperatura si fa sia sul controllore centrale (chiamato "master") dove è impostato il valore di set point della temperatura del forno, sia sui controllori laterali (chiamato "slave") dove è impostato la differenza di set point rispetto a quello di master. Per garantire l'uniformità termica nel forno, questa differenza è impostata a zero. Prima di tutta sperimentazione si deve verificare quest'uniformità perché l'ipotesi d'isotermiticità del forno sia valida.

All'interno del tubo di mullite trovandosi nel forno e del tubo ceramico su cui è depositato il catalizzatore, vengono inserite due termocoppie di tipo K (Chromel-Alumel, 1 mm di diametro e 60 cm di lunghezza). Queste termocoppie ci consentono di rilevare la variazione di temperatura al variare della posizione assiale nel forno. Con questo tipo di struttura, abbiamo la possibilità di conoscere la temperatura in ogni posizione del letto catalitico e di ottenere le informazioni dovute alle reazioni che avvengono sulla superficie del catalizzatore. Lo schema della sezione di reazione viene riportato in Figura III-4.

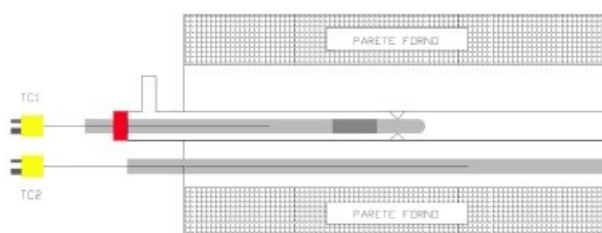


Figura III-4: Schema dell'apparecchiatura per la misura della temperatura [21] [22]

Grazie ad una valvola a tre vie, i gas di scarico possono essere indirizzati alternativamente o al vent oppure ad un flussimetro a bolle. I gas in uscita del flussimetro a bolle sono scaricati in cappa.

3.b) Descrizione del reattore

La struttura del reattore che è stato utilizzato nella sperimentazione è di forma anulare. Il reattore è costruito da un tubo ceramico di allumina sinterizzata (purezza 99.8%, fornito dalla Società ditta Franco Corradi S.N.C). Nella parte terminale, è depositato lo strato catalitico (lunghezza: 2 cm o 4 cm); il tubo ceramico viene posto in modo coassiale all'interno di un tubo di quarzo in modo tale da creare un condotto a sezione anulare attraverso il quale fluisce la miscela di reazione. Attraverso la procedura di dip-coating che verrà descritta in seguito possiamo ottenere sistemi catalitici con peso variabile da 3 a 20mg (o 40mg per i letti di 4 cm). Lo schema del reattore anulare è mostrato in Figura III-5; il diametro interno del tubo di quarzo è pari a 5 mm; il diametro esterno della bacchetta di allumina è 4 mm; mentre il canale a sezione circolare ha una spessore di 0.5 mm.

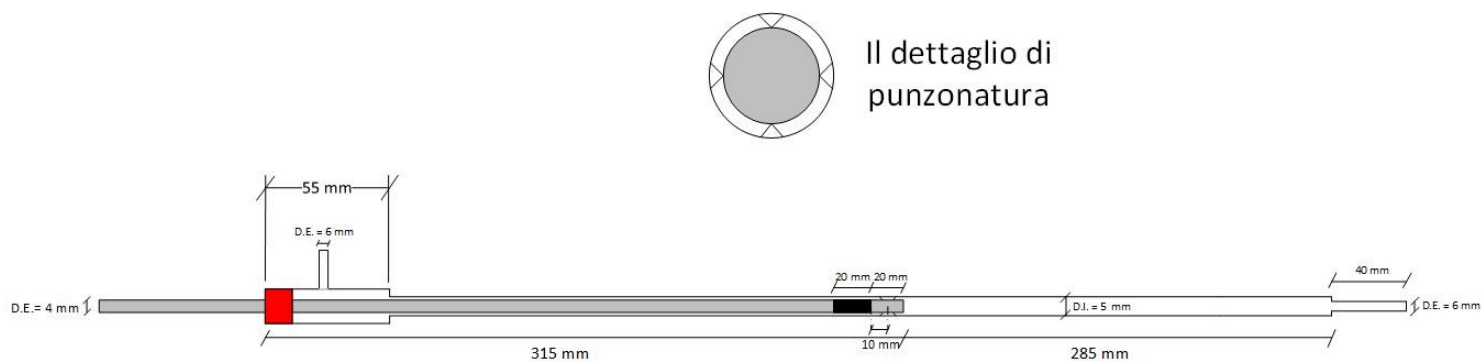


Figura III-5: Schema del reattore anulare

La scelta di questa tipologia di reattore è legata all'esigenza di studiare l'attività dei catalizzatori nelle condizioni d'interesse delle reazioni di ossidazione parziale catalitica e di steam reforming d'idrocarburi ossigenati. L'uso dei reattori convenzionali tipo a letto impaccato non ci consente di operare in condizioni severe perché ci sono forti limitazioni diffusive interne e esterne. Inoltre, si sviluppano gradienti di temperatura assiali molto significativi e alte perdite di carico; inoltre la reazione raggiunge molto velocemente l'equilibrio termodinamico. Tutte queste limitazioni e problematiche sono risolte grazie all'utilizzo del reattore anulare. Infatti, il calore viene disperso in maniera più efficace, il regime fluidodinamico in cui si opera è laminare e le perdite di carico sono trascurabili. Il reattore anulare è caratterizzato da alte velocità spaziale ed è in grado di gestire elevate temperature e tempo di contatto molto ridotto.

La quantità di catalizzatore usata è limitata in modo da raggiungere alte velocità spaziali (GHSV, Gas Hourly Space Velocity) dell'ordine 10^5 - 10^6 (es. $1.5 \cdot 10^5$ o $2 \cdot 10^6$ NI/(kg_{cat}*h)). Di conseguenza si riduce il tempo di contatto (ordine di millisecondo). In tale modo, diventa possibile studiare le reazioni molto veloci o limitate dall'equilibrio.

Gli strati catalitici sottili comportano tanti vantaggi; uno dei vantaggi principali è la misura della temperatura superficiale del catalizzatore, non osservabile direttamente con spessori così elevati. Uno strato catalitico molto sottile ci consente di trascurare i gradienti di temperatura radiali e si può assumere l'equilibrio termico nella direzione radiale. La temperatura letta dalla termocoppia interna

al tubino risulta rappresentativa della temperatura superficiale del catalizzatore ed è possibile riferire le misure di conversione a tale valore. Per quanto riguarda l'influenza sulle limitazioni diffusive è necessario distinguere tra quelle intrafasiche, ridotte in presenza degli strati catalitici sottili, e quelle interfasiche, moderate riducendo opportunamente le dimensioni del condotto anulare.

Uno strato catalitico sottile consente di smaltire per irraggiamento il calore generato dalla reazione e garantire modesti gradienti di temperatura assiali lungo il letto catalitico. Questi gradienti modesti permettono al reattore di lavorare in condizioni approssimativamente isoterme [23]. Il contenimento del ΔT sullo strato catalitico è garantito solo nei casi di elevate diluizioni della miscela reagente con cui si opera nelle prove sperimentali (>90% N₂); l'azoto permette di limitare il fenomeno di hot spot nel profilo di temperatura assiale per i seguenti motivi: 1) l'azoto introduce un volume aggiuntivo e disperde il calore; 2) il calore specifico dell'azoto è molto elevato, agisce da volano termico, assorbendo il calore evitando così un innalzamento elevato di temperatura.

4) Microgascromatografo – sezione di analisi

Per quanto riguarda l'analisi dei reagenti e dei prodotti in uscita del reattore, viene utilizzato un microgascromatografo, modello Agilent 3000 della Agilent Technologies. Lo schema del microgascromatografo viene indicato nella Figura III-6.



Figura III-6: Schema del microgascromatografo

Il gascromatografo consiste in due colonne capillari:

- La colonna A (Plot Q) utilizza il He come gas di trasporto. Rileva e effettua la separazione di aria + CO, CO₂, H₂O, acetone, acido acetico.
- La colonna B (Setacci molecolari) utilizza il Ar come gas di trasporto e effettua la separazione di H₂, N₂, O₂, CH₄, CO.

Le caratteristiche delle due colonne sono riportate in Tabella III-2.

Capitolo III: Descrizione dell'impianto e della procedura sperimentale

	Plot Q	Setacci Molecolari
Tipo di colonna	Capillari	Capillari
Lunghezza [m]	8	10
Diametro [cm]	0.32	0.32
Gas di trasporto	He	Ar
T_{max} della colonna [°C]	160	180
T colonna [°C]	140	90
T iniettore [°C]	100	100
Pressione [psi]	35	29
Sensibilità del rivelatore	Standard	Superiore
Tempo di iniezione [ms]	10	30
Tempo di analisi [s]	300	300
Pompa campione	10s	10s

Tabella III-2: Caratteristiche delle colonne del gascromatografo – Metodo "SR oxigenates"

Il tempo di analisi dipende dal tempo di ritenzione più elevato dei composti separati in colonna. Un tempo di ritenzione elevato comporta un picco con una bassa altezza e una larga ampiezza di base. Quindi risulta molto sensibile ad piccole variazioni della linea di base durante l'integrazione. Tra un'analisi ed un'altra è necessario 35 secondi di tempo morto. I componenti della miscela separati dalle colonne del gascromatografo vengono rilevati da un rivelatore a conducibilità termica (TCD). Il TCD è costituito da un ponte di Wheatstone con due rami opposti lambiti dal gas di riferimento (He e Ar) e gli altri dal gas di uscita dalla colonna. Il sistema funziona nel seguente modo: i componenti diversi dal gas di trasporto, per effetto della diversa conducibilità termica, provocano un cambiamento della temperatura dei filamenti lambiti, generando così una variazione della resistenza. Le variazioni uguali di resistenza sui lati opposti sbilanciano il ponte, determinando un segnale elettrico che permette l'individuazione e identificazione di un componente uscente dalla colonna. Il gas di trasporto non deve contenere impurezza per non alterare l'analisi. Quindi sulle linee di trasporto di He e Ar sono state installate delle trappole per l'ossigeno e per l'acqua così come un filtro (2 μm) per trattenere le polveri eventualmente trascinate. I gas di trasporto, stoccati in bombole all'esterno del laboratorio, sono utilizzati alla pressione di 5 bar come impostato dal costruttore per garantire il funzionamento corretto delle parti pneumatiche del gascromatografo che utilizzano i gas di trasporto come un gas strumentale. Questi gas vengono mantenuti in alimentazione per sempre.

4.a) Calibrazione del gascromatografo

Le analisi forniscono come risultato un cromatogramma (Figura III-7) che riporta in ordinata il segnale di tensione in μV fornito dal TCD e in ascissa il tempo. Ciascun picco rappresenta un prodotto riconosciuto dall'analizzatore, ogni uno è caratterizzato da un diverso tempo di ritenzione, indipendente dalla concentrazione e dalla quantità di prodotto da rilevare; 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 il fattore di risposta α_i relativo

Capitolo III: Descrizione dell'impianto e della procedura sperimentale

alla specie di riferimento di cui si conosce sempre il flusso di ingresso e il flusso di uscita (modello dello standard interno).

Il fattore di risposta relativo a una specie generica i viene definito nella seguente espressione:

$$\alpha_i = \frac{\frac{Q_i}{A_i}}{\frac{Q_{N_2}}{A_{N_2}}} \quad \text{Equazione III-4}$$

Dove:

- Q_i, Q_{N_2} = flusso volumetrico rispettivamente del componente i e di N_2 [Nm³/min];
- A_i, A_{N_2} = area rispettivamente associata al picco del componente i e di N_2 [μ V].

Pertanto dalla definizione il fattore di risposta di N_2 sarà unitario.

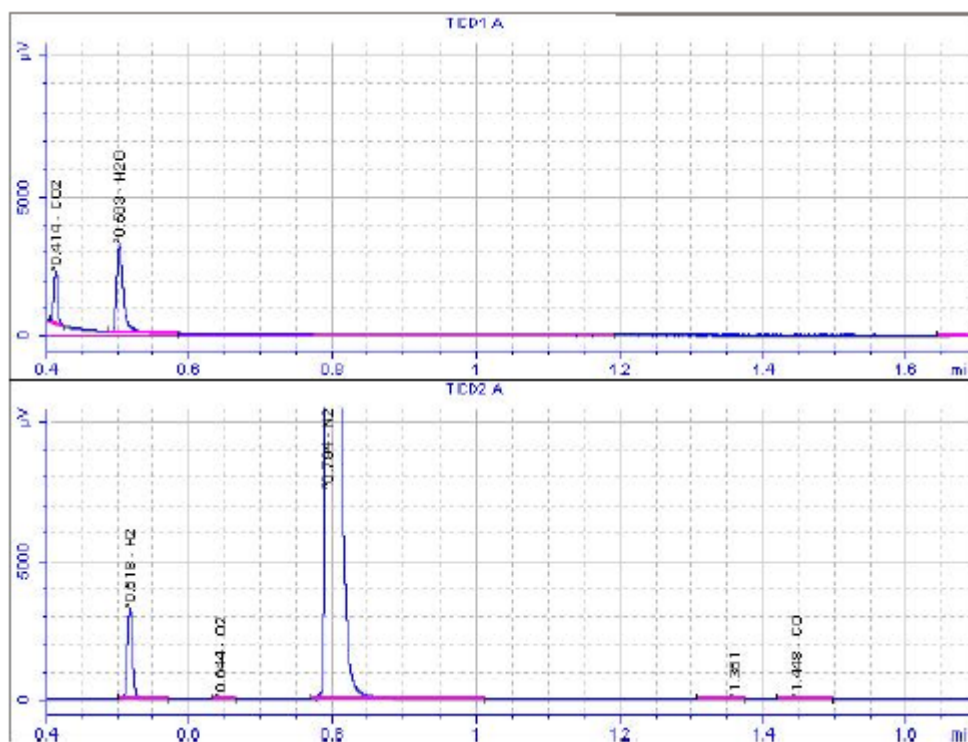


Figura III-7: Cromatogramma

La colonna A (Plot Q) non separa tra loro N_2, O_2, CO : sul cromatogramma si individua un unico picco relativo a tutte le tre specie unite. Invece la colonna B (Setacci molecolari) è in grado di separare queste tre specie: si possono calcolare i rapporti relativi tra le tre specie e identificare la frazione dell'area del picco della colonna A (Plot Q) che corrisponde all'azoto ipotizzando che N_2, O_2 e CO abbiano un fattore di risposta uguale per entrambi le colonne. I fattori di risposta dei componenti separati dalla colonna A sono riferiti quindi a questo pseudo-picco di azoto.

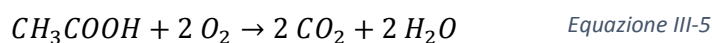
I fattori di risposta determinati sperimentalmente per ciascuna specie mediante l'analisi di miscele calibrate e i tempi di ritenzione sono mostrati in Tabella III-3. I tempi di ritenzione dipendono dal metodo di analisi utilizzato.

Capitolo III: Descrizione dell'impianto e della procedura sperimentale

Specie	Colonna	Tempo di ritenzione [min]	α_i
Aria + CO	A	0.381	
CO ₂	A	0.413	0.838
H ₂ O	A	0.505	2.000
CH ₃ COOH	A	3.502	0708
(CH ₃) ₂ CO	A	1.703	0.568
H ₂	B	0.522	0.088
O ₂	B	0.652	0.840
N ₂	B	0.793	1.000
CH ₄	B	1.070	0.430
CO	B	1.450	1.039

Tabella III-3: Tempi di ritenzione e fattori di risposta delle diverse specie relativi a N₂ – Metodo "SR oxigenates"

Per esempio, consideriamo il caso dell'acido acetico. Per determinare il suo fattore di risposta, si basa sulla reazione di combustione totale dell'acido acetico riportata di cui sotto:



Conoscendo i fattori di risposta dell'acqua, di CO₂, di O₂ e di N₂ e per un'alimentazione in reagenti nota in termini di flussi e di composizione, si determina il flusso di CO₂ utilizzando il suo fattore di risposta. Misurando l'area di acido acetico e calcolando il suo flusso dalla stechiometria della reazione di combustione totale e dal flusso di CO₂ si determina il fattore di risposta di acido acetico.

Il fattore di risposta di acetone è ricavato seguendo la stessa procedura.

4.b) Analisi dei flussi dei reagenti e dei prodotti

I risultati di ogni analisi cromatografica consistono in due cromatogrammi, riferiti alle due colonne disponibili. (Figura III-7). I risultati qualitativi del cromatogramma possono essere resi quantitativi se si conoscono i fattori di risposta α_i , la portata volumetrica di azoto Q_{N_2} e si è determinato il rapporto tra le aree dell'azoto e delle altre specie, seguendo l'Equazione III-6.

$$Q_i = \alpha_i \frac{A_i}{A_{N_2}} Q_{N_2} \quad \text{Equazione III-6}$$

Una volta noti i flussi volumetrici di ciascuna specie è possibile calcolare le conversioni di idrocarburo e ossigeno e la composizione della miscela uscente dal reattore. Le portate molari F_i per la generica specie i:

$$F_i = \frac{Q_i}{1000 * 22414} \quad \text{Equazione III-7}$$

A questo punto si calcolano le frazioni molari di ogni specie nella miscela a valle del reattore:

$$y_i = \frac{F_i}{\sum_{i=1}^{NC} F_i} \quad \text{Equazione III-8}$$

Per verificare la consistenza di ogni analisi si definiscono i bilanci al carbonio, all'idrogeno e all'ossigeno:

$$B_j = \frac{\sum_i F_i * n_{j_i}}{F_{j_{conv}}} \quad \text{Equazione III-9}$$

Dove:

- n_{j_i} è il numero di atomi di j nella specie i -esima ($j=C, H, O$)
- $F_{j_{conv}}$ è il flusso molare di atomi di j convertito.

Ciascun bilancio è definito come il rapporto tra gli atomi di carbonio, di ossigeno e idrogeno presenti nei prodotti derivati da acido acetico nella miscela in uscita dal reattore e gli atomi di carbonio, ossigeno e idrogeno convertiti; i bilanci devono risultare unitari in quanto un bilancio maggiore di uno indica una sovrastima dei prodotti di reazione, mentre un bilancio inferiore all'unità è un indice di una sottostima dei prodotti.

5) Procedure sperimentali

5.a) Procedure di avviamento

La prima operazione di avviamento dell'impianto è accensione della cappa per l'aspirazione dei gas scaricati dal vent. Poi si procede all'apertura delle bombole dei gas e delle valvole di alimentazione; invece per quanto riguarda le alimentazioni dei gas di trasporto (es. He e Ar) di solito vengono mantenute aperte per fare funzionare il microgascromatografo in modo continuo. I gas vengono regolati tramite i riduttori di pressione alla pressione di utilizzo di 4 bar per quelli di alimentazione e di 5 bar per quelli di trasporto.

In seguito si procede all'apertura delle valvole d'intercettazione poste in testa dell'impianto, si chiudono le valvole a monte e a valle del reattore.

Prima di proseguire le procedure si deve fare una prova di tenuta nel seguente modo: si chiude la valvola a valle del reattore, sulla centralina di regolatore di portata si impone una certa percentuale di apertura (la pressione massima per la prova di tenuta è 0.5-0.8 bar) per il canale 4 (alimentazione di azoto). L'azoto viene alimentato nella linea di trasporto attraversando i manometri. Si usa come manometro quello a fondo scale di 2,5 bar per avere una maggiore precisione. Si osserva un incremento di pressione graduale fino ad un certo valore, poi interrompiamo l'alimentazione di azoto, controllando se al manometro la pressione si mantiene costante in un certo tempo.

Successivamente si procede all'accensione di tutti i controllori di temperatura, regolando i potenziometri in modo che il raggiungimento del set point non sia tale da causare gli sbalzi repentini di tensione che potrebbero bruciare le resistenze di riscaldatori. Il forno viene portato gradualmente alla temperatura di set point attraverso un aumento di temperatura controllato pari a 15°C/min, in modo da evitare gli eventuali shock termici. Sulla centralina di controllo dei regolatori di portata (Figura III-8) vengono impostate le aperture percentuali per poter fornire i flussi desiderati; le aperture vengono determinate con l'uso delle rete di calibrazione. Dopo l'impostazione delle aperture percentuali dobbiamo utilizzare il Bubble-metre e il cronometro per verificare se le aperture percentuali sono corrispondenti ai flussi desiderati.



Figura III-8: Immagine della centralina di controllo dei regolatori di flusso

Il calcolo dei flussi di reagenti viene effettuato utilizzando un foglio di calcolo Excel sulla quale si imposta il peso di catalizzatore e la GHSV desiderata. Si determina il flusso totale di alimentazione nel seguente modo:

$$Flow_{tot} = Weight_{catalyst} * GHSV_{wanted} \quad \text{Equazione III-10}$$

Una volta calcolata la portata totale e fissata la composizione della miscela reagente, si calcolano le portate relative alle singole specie attraverso la retta di calibrazione delle aperture di Brooks che consentono il passaggio di tali flussi.

Nelle prove effettuate, si presta particolare attenzione ad alimentare i reagenti in modo da mantenere sempre la miscela fuori dalla limite di infiammabilità. Per questo motivo, nelle prove standard di ossidazione parziale prima di tutto si alimenta l'azoto, poi il combustibile e infine l'aria. In questo modo si opera sempre con una miscela povera di comburente. Nella Figura III-9 e Figura III-10 si riportano i diagrammi ternari dei limiti di infiammabilità della miscela CH₄/aria e acido acetico/aria. E soprattutto nel diagramma ternario di limite di infiammabilità di acido acetico, viene riportata la composizione nominale d'alimentazione (HAc=0.6%, O₂=0.3% e N₂=99.1%) in posizione ternaria per le prove di CPO.

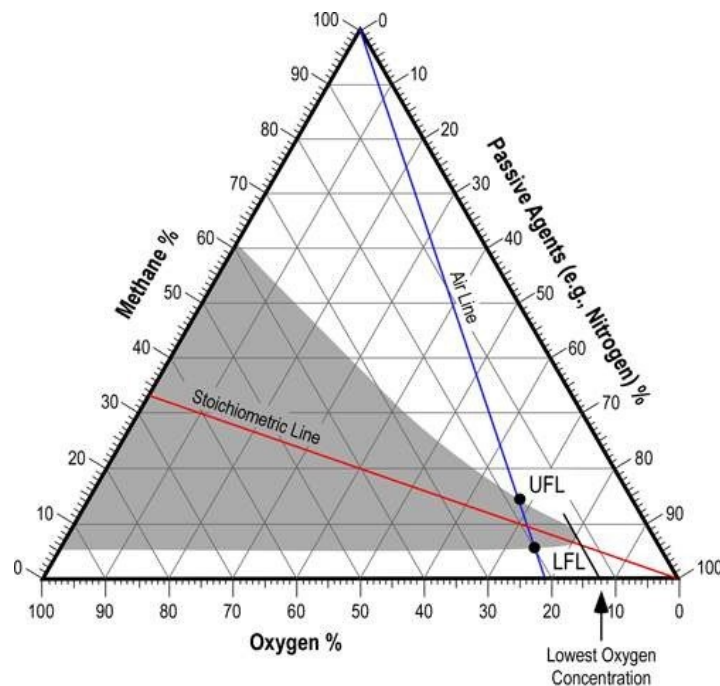


Figura III-9: Limiti di infiammabilità per CH₄/O₂/N₂; T = 26°C; P = 1 atm.

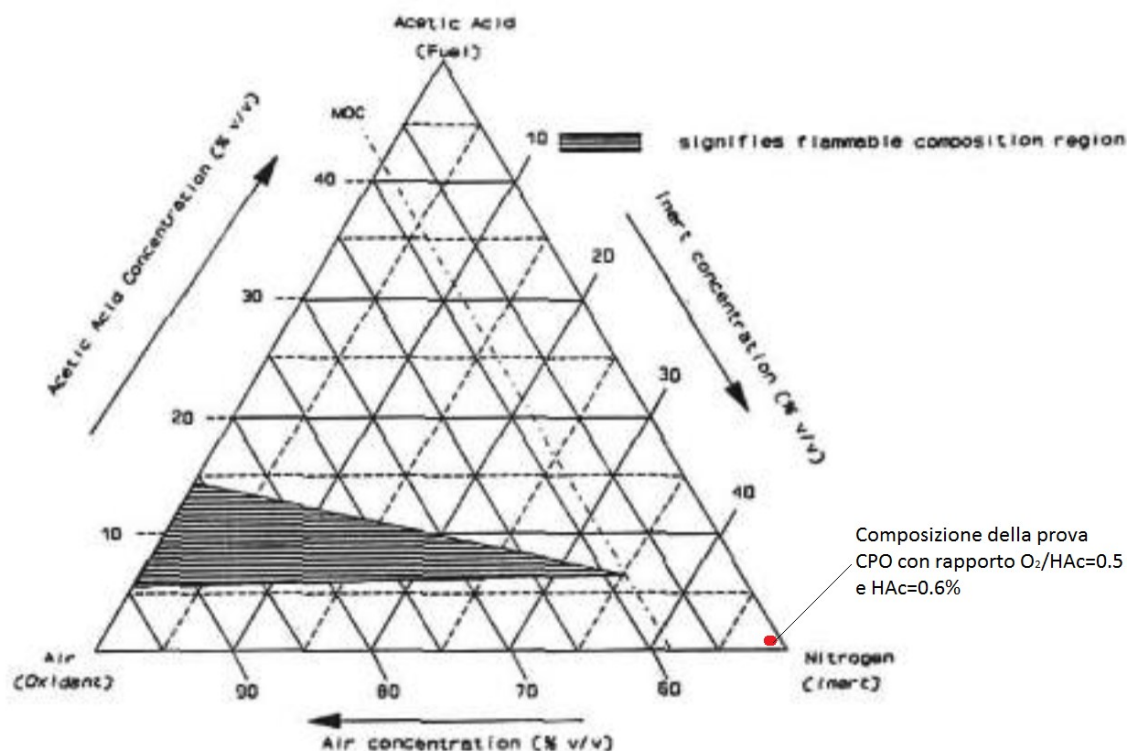


Figura III-10: Limiti di infiammabilità per acido acetico/ O_2/N_2 ; $T=155^\circ C$; $P = 1 \text{ bar}$

A questo punto si procede con accensione del gascromatografo e si imposta il metodo di analisi dal computer. Lo strumento regola automaticamente i parametri richiesti, impostando le pressioni desiderate in testa di colonne, accende le resistenze e porta le colonne, gli iniettori e la pompa di aspirazione alle temperature impostate nel metodo. Infine si accendono i filamenti dei due TCD e si effettuano le prime analisi dei reagenti per verificare la corrispondenza tra la composizione e il rapporto di O_2/C (o H_2O/C) reale della miscela alimentata e quella teorica desiderata. Terminata l'analisi dell'alimentazione si aprono le valvole di intercettazione a monte e a valle del reattore, si chiude la valvola sulla linea by-pass in modo da fare fluire la miscela di reagenti nel reattore. Si attende il raggiungimento della temperatura di set point del forno per eseguire le prime prove di attività catalitica. In corrispondenza di ogni valore intermedio di temperatura, sono eseguite le analisi gascromatografiche dei prodotti di reazione fino all'ottenimento dei dati stazionari e vengono rilevati i profili di temperatura lungo l'asse del reattore e del forno.

5.b) Procedure di spegnimento dell'impianto

Terminata ciascuna prova di attività catalitica, si effettua lo spegnimento dell'impianto. Il primo passo della procedura di spegnimento prevede di impostare il set point della temperatura del forno alla temperatura $0^\circ C$. In seguito si chiudono le valvole dei flussi di reagenti, prestando attenzione a seguire le stesse regole imposte nella procedura d'accensione in modo di evitare di portare la miscela all'interno dei limiti di infiammabilità (prima si chiude l'aria, poi il combustibile e infine l'azoto). Il passo successivo prevede lo spegnimento delle resistenze elettriche e si spurgano tutte le linee con azoto, in modo da evitare eventuali ristagni di gas pericolosi all'interno dei volumi morti. Prima di

chiudere il flusso di azoto, si fa in modo da isolare il reattore, così da lasciarlo in leggera sovrappressione di azoto. In seguito si chiudono le valvole sulle linee di alimentazione, quelle di intercettazione, in testa dell'impianto. Infine si chiudono le bombole di alimentazione dei gas. Come ultima operazione si spegne la cappa. Il microgascromatografo viene lasciato acceso per tutta la settimana lavorativa, come suggerito dal costruttore. In questo ultimo caso viene trasferito dal computer al gascromatografo il metodo denominato 'spento', che prevede di spegnere automaticamente i TCD e di raffreddare le colonne, gli iniettori e le pompe di aspirazione fino a 45°C. Una volta raggiunta questa temperatura il GC può essere spento e si possono chiudere le valvole di intercettazione in testa delle linee di alimentazione dei gas di trasporto. Periodicamente viene effettuata la pulizia chimica delle colonne cromatografiche, sempre utilizzando un metodo preimpostato denominato 'condizionamento'; tramite questa procedura le colonne vengono portate alle temperature massime ammissibili e si lasciano fluire He e Ar per 8-12 ore, con i filamenti TCD accessi. In questo modo si elimina traccia di composti eventualmente rimasti all'interno del gascromatografo.

5.c) Misura del profilo di temperatura

Tramite due termocoppie, una posta all'interno del tubino di allumina e l'altra all'interno del tubo di mullite, sono stati misurati i profili di temperatura lungo il letto catalitico e lungo il forno. La temperatura viene misurata ogni 2 mm sulla lunghezza dello strato catalitico e ogni 3 mm al fuori di parte catalitica. Le temperature rilevate dalle termocoppie vengono lette dal quadro elettrico.

I parametri seguenti sono stati calcolati dalle temperature misurate:

- La temperatura media del catalizzatore.

$$T_{media} = \frac{\int_{T_{in}}^{T_{out}} T * dx}{\int_{x_{in}}^{x_{out}} dx} \approx \frac{\sum_i T_i \Delta x_i}{L} \quad \text{Equazione III-11}$$

Dove x è la coordinata assiale del reattore, L è la lunghezza dello strato catalitico e T_i è la temperatura misurata in ogni intervallo di ampiezza Δx_i .

- La temperatura di uscita del letto catalitico
- Il ΔT tra la temperatura del letto catalitico e la temperatura del forno in ogni posizione.

Tutti i risultati derivati dalle analisi gascromatografiche sono portati nell'elenco della temperatura media dello strato catalitico.

6) Preparazione del catalizzatore supportato

È stato dimostrato in letterature che i metalli nobili (Rh, Pt, Pd, Ru, Ir) e i metalli di transizione (Co, Ni) sono dei catalizzatori attivi per la reazione di ossidazione parziale catalitica del metano [24] e di acido acetico. Però si può verificare la formazione di nerofumi; la velocità di deposito di carbonio segue l'ordine Ni>Pd>Rh>Ir. Infatti, soprattutto i catalizzatori a base di ferro e nickel favoriscono le reazioni di deposito di carbonio [25].

- Reazione di Boudouard: $2 \text{CO} \rightarrow \text{C(s)} + \text{CO}_2$

Capitolo III: Descrizione dell'impianto e della procedura sperimentale

- Decomposizione catalitica del metano: $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C(s)} + 2 \text{H}_2$
- Reazioni di condensazione

Le ricerche effettuate nel campo della CPO del metano hanno mostrato delle migliori performance in termini di resa in H_2 , di stabilità nei confronti della volatilizzazione e di resistenza al deposito di carbonio quando si usa il rodio. Estendendo queste osservazioni nel caso del acido acetico, il Rh sarà utilizzato come fase attiva per lo svolgimento delle prove di CPO in questo lavoro di tesi.

Per quanto riguarda il supporto, il materiale usato deve essere stabile termicamente (in condizione di reazione), resistere ai shock termici e non favorire l'inclusione di fase attiva [26]. In base a queste considerazioni, l' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ è stato scelto come materiale. Questa tipologia dell'allumina non è in grado di subire transizione di fase in condizione di reazione. Inoltre, la sua bassa area superficiale consente di essere inerte nei confronti dell'inclusione di Rh.

In questo lavoro di tesi, il carico nominale di Rh è pari a 2% w/w. La preparazione del catalizzatore supportato è costituita da quattro step:

- Preparazione del supporto
- Preparazione delle polveri catalitiche
- Preparazione dello slurry
- Deposizione (dip-coating)

6.a) Preparazione del supporto

Il supporto di $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ viene ottenuto per calcinazione di allumina PURALOX SBa 200 (SASOL). Il materiale, così come è fornito dalla casa produttrice, è essenzialmente costituito da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (96,9%) con tracce di impurezza; l'area superficiale è pari a 202 m^2/g .

La procedura di calcinazione è descritta qui sopra:

- Rampa di riscaldamento dalla T° ambiente fino a 1100°C (1°C/min)
- Hold di 10h a 1100°C
- Rampa di raffreddamento da 1100°C fino alla T° ambiente (2°C/min)

La verifica di fase viene fatta con un'analisi XRD oppure con un'analisi BET. L'area superficiale dell' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (misurata con BET) è pari a 8-9 m^2/g .

Durante il processo di calcinazione, la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ cambia la struttura cristallina e l'area superficiale. Però prima di ottenere l' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, si passa per la $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ e a 1100°C e la trasformazione in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ non è completa (miscela di $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$). Sopra 1100°C, l'area superficiale diminuisce drasticamente ed i pori si collapsano per dare l' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ pura [27].

Un altro supporto è stato anche utilizzato in questo lavoro di tesi per le sue proprietà basiche: l'alluminato di magnesio ($\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$), dalla SIGMA ALDRICH (*magnesium aluminium spinel nanopowder*). Questo supporto ha una area superficiale pari a 35.78 m^2/g (BET) e un volume poroso pari a 0.47 ml/g.

6.b) Polveri catalitiche

La preparazione delle polveri catalitiche prevede l'impregnazione dry del supporto con una soluzione di nitrato di rodio ($Rh(NO_3)_3$). La soluzione di precursore è una soluzione acquosa al 15,11% w/w in Rh (CHEMPUR). Il nitrato di rodio è un precursore termolabile del rodio.

L'impregnazione dry è un metodo di impregnazione senza interazioni con il supporto: l'interazione è prevalentemente di tipo fisico. La quantità di soluzione è pari al volume totale dei pori. Il vantaggio di tale tecnica di impregnazione è il bagnamento progressivo dei grani del supporto, il che può ridurre le loro eventuali rotture. Però, questo metodo non assicura un'uniformità di impregnazione [28].

In questo lavoro di tesi, il volume poroso dell'allumina è pari a V_{pori} [ml/g] = 0,21.

La quantità di soluzione impregnante (m_{sol} = [g]) da prelevare viene determinata seguendo la procedura dettagliata qui sotto.

Sappiamo che il carico nominale di Rh è pari a 2% w/w:

$$\gamma_{Rh} = 2\% \text{ w/w}$$

La massa di Rh, per avere 2% w/w, deve essere uguale a:

$$m_{Rh} = \frac{m_{polvere} \times \gamma_{Rh}}{1 - \gamma_{Rh}} \quad \text{Equazione III-12}$$

$m_{polvere}$ [g] è la massa di polvere di $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ usata.

La massa di soluzione impregnante da prelevare è data per:

$$m_{sol} = \frac{m_{Rh}}{\omega_{Rh}} \quad \text{Equazione III-13}$$

ω_{Rh} è la frazione massica di Rh nella soluzione acquosa.

Dato che il matraccio usato per effettuare l'impregnazione ha un volume determinato, la quantità di soluzione impregnante è diluita in un matraccio di 5 ml.

$$m_{sol-diluita} = R \times m_{sol} \quad \text{Equazione III-14}$$

R è il rapporto di diluizione pari a:

$$R = \frac{V_{polvere}}{V_{matraccio}} \quad \text{Equazione III-15}$$

$$V_{polvere} = V_{poroso} \times m_{polvere} \quad \text{Equazione III-16}$$

$$V_{polvere} = V_{soluzione} \text{ (Impregnazione dry)} \quad \text{Equazione III-17}$$

Dal punto di vista pratico, basta pesare $m_{\text{sol-diluita}}$ nel matraccio di 5 ml, portare a volume con acqua distillata e mescolare.

L'impregnazione delle polveri è effettuata gocciolando, con una pipetta graduata, sul supporto la soluzione di precursore preparata fino ad avere un'omogeneità di impregnazione.

Le polveri impregnate vengono essiccate in stufa a 110°C per un tempo di 3 ore. Durante questa fase avviene il processo di essiccamento. Quest'essiccamento provoca la cristallizzazione del precursore entro i pori del supporto per aver una sovrasaturazione della soluzione.

Il carico di Rh può essere verificato dall'assorbimento atomico.

6.c) Preparazione dello slurry

Una volta le polveri catalitiche impregnate con la soluzione di nitrato di rodio, viene effettuata la preparazione della sospensione di ossidi, anche chiamata slurry.

Lo slurry viene ottenuto con acqua distillata e acido nitrico (HNO_3). L'attacco chimico con HNO_3 prevede una reazione di caricamento e una reazione di dissoluzione. La soluzione subisce altresì un attacco chimico in un ball-miller con palline di zirconia durante 24h (Figura III-11). Questa procedura ci consente di ottenere una sospensione omogenea.

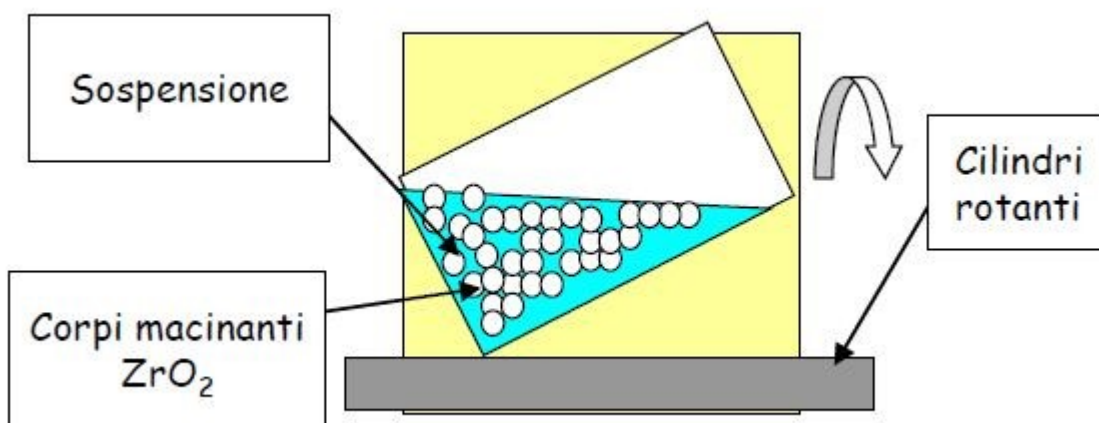


Figura III-11: Schema del Ball-milling [28]

Il ball-miller usato in laboratorio è costituito da 2 cilindri rotanti a velocità costante su cui viene appoggiato il contenitore dello slurry.

La quantità di acqua e di HNO_3 per grammo di polvere sono pari a:

- H_2O : 1,7 ml/g_{polvere}
- HNO_3 : 1,7 ml/g_{polvere}

La soluzione di acido nitrico ha una densità pari a 1,4040 g/ml e una concentrazione di 14,5640 mmol/ml.

La massa di palline di ZrO_2 è uguale a 8 volte della massa di polvere.

6.d) Procedura di dip-coating

Il dip-coating consiste nella deposizione dello strato catalitico sul supporto. Il meccanismo usato per la deposizione è costituito da una puleggia che ruota a velocità d'estrazione costante. Alla puleggia sono collegati due dischi di diametro diverso che permettono di variare la velocità spostando il cavo da un disco all'altro. Il tubino di allumina è attaccato al cavo. Figura III-12.

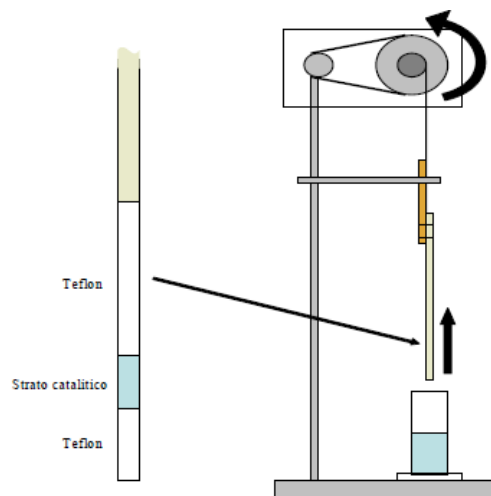


Figura III-12: Schema dell'impianto di dip-coating

Per avere uno strato catalitico di lunghezza desiderata (2cm o 4cm) e a una distanza fissata della punta del tubino, la parte fuori del letto catalitico vengono coperte da teflon (Figura III-13 e Figura III-14).



Figura III-13: Tubino con strato catalitico – supporto Al_2O_3



Figura III-14: Tubino con strato catalitico da 4 cm – supporto MgO/Al_2O_3

Capitolo III: Descrizione dell'impianto e della procedura sperimentale

Prima di essere immerso nella soluzione, la parte del tubino dove viene depositato il catalizzatore è ricoperta da primer. Questo strato intermedio consente di rendere più rugosa la superficie e di favorire la deposizione dello strato catalitico.

Una volta ricoperto di catalizzatore dalla soluzione, il tubino subisce un trattamento termico in stufa a 280°C per 10 min (essiccamento – flash drying).

Al termine dell'essiccamento, il tubino viene pesato. Il peso di catalizzatore depositato è determinato da una differenza tra il peso del tubino con primer ed il peso del tubino con catalizzatore. La pesatura viene effettuata tramite una bilancia di precisione e le misure sono ripetute almeno tre volte. Il peso di catalizzatore ottenuto è compreso tra 3 e 20 mg (fino a 40 mg per i letti da 4 cm) con gli spessori compresi tra 10 e 20 μm . È necessario ottenere degli strati catalitici sottili per limitare i fenomeni di diffusione.

Nella Tabella III-4, sono riportate le masse di catalizzatore di ogni tubino usato nelle prove.

Tubino	Massa di catalizzatore [mg]	Supporto	Lunghezza del letto catalitico [cm]
ACO1	14.9	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	2
VS	10.8	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	2
AO3	9.2	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	2
EM1	7.6	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	2
EM2	5	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	2
ACO2	19.1	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	2
A	2.3	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	2
RB1	41.6	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	4
RB2	38.5	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	4
RB3	38	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	4
PF1	8.87	MgO/Al ₂ O ₃	4
PF2	22.4	MgO/Al ₂ O ₃	4
PF3	30.6	MgO/Al ₂ O ₃	4

Tabella III-4: Massa di catalizzatore in mg di ogni tubino.

7) Descrizione delle condizioni operative delle prove sperimentali

In questa sezione si tratta delle condizioni operative scelte per svolgere i diversi esperimenti realizzati durante questo lavoro di tesi

7.a) Condizionamento con CH₄

La prova di condizionamento con CH₄ prevede di sottoporre un campione ad una prova in condizioni operative standard, finché il catalizzatore non raggiunge un'attività catalitica stabile. Le condizioni sono le seguenti:

- Alimentazione costituita da CH₄ e O₂, rispettivamente al 3% e 1.68% v/v (rapporto O₂/C = 0.56) e da N₂ come complemento.

Capitolo III: Descrizione dell'impianto e della procedura sperimentale

- GHSV paria $8 \cdot 10^5$ NI/kgcat/h, sufficientemente elevata per garantire uno scostamento dall'equilibrio termodinamico e ottenere un ampio campo di indagine degli effetti cinetici.
- Pressione atmosferica.
- Rampa di temperatura da 300°C a 850°C, con incrementi di 50°C.

7.b) Ossidazione parziale catalitica di acido acetico

Le prove di CPO sono state effettuate dopo aver sottoposto il catalizzatore ad un paio di prove di condizionamento con CPO di metano per assicurarsi della stabilità catalitica. Le condizioni di una prova standard di CPO sono:

- Alimentazione costituita da acido acetico al 0.6% v/v, O₂ al 0.3% v/v in modo da avere un rapporto O₂/AcOH = 0.5 e azoto come complemento.
- GHSV pari a $1.2 \cdot 10^6$ NI/kgcat/h
- Pressione atmosferica
- Rampa di temperatura, da 200 a 850°C, con incrementi di 50°C (25°C tra 200-300°C).

Ovviamente, secondo il parametro studiato le condizioni della prova cambiano.

7.c) Steam reforming di acido acetico

La prova di SR di acido acetico è stata svolta imponendo le condizioni seguenti:

- Alimentazione costituita da acido acetico pari al 0.6% v/v, O₂ e H₂ in concentrazione tale da avere un rapporto H₂O/AcOH=6 (si lavora in eccesso di idrogeno per assicurarsi del consumo completo di ossigeno da idrogeno) e azoto come complemento
- GHSV pari a $6 \cdot 10^5$ NI/kgcat/h
- Pressione atmosferica
- Rampa di temperatura, da 120°C a 850°C, con incrementi di 50°C.

Ovviamente, secondo il parametro studiato le condizioni della prova cambiano.

7.d) CO₂ reforming di metano

La prova di CO₂ reforming di metano è stata effettuata con le condizioni seguenti:

- Alimentazione costituita da CO₂ al 0.6% v/v, CH₄ al 0.6% v/v e N₂ come complemento
- GHSV pari a $6 \cdot 10^5$ NI/kgcat/h
- Pressione atmosferica
- Rampa di temperatura da, da 200°C a 850°C con incrementi di 50°C

Capitolo III: Descrizione dell'impianto e della procedura sperimentale

Prove di CO₂ reforming in presenza di acqua sono state anche realizzate. L'acqua è stata alimentata attraverso il saturatore e la sua quantità è tale da ottenere un rapporto Steam/C pari a 1.5.

Capitolo IV : Reattività del sistema HAc/O₂/N₂ su catalizzatori Rh/α-Al₂O₃

1) Introduzione

La crescente domanda di energia nel mondo, il controllo delle emissioni di CO₂, lo sviluppo di sistemi di conversione dell'energia sostenibile, la preoccupazione verso il costo crescente (e la riduzione delle riserve) di combustibili fossili sono alcune delle problematiche che portano scienza e tecnica ad investigare sul passaggio da un sistema economico-produttivo basato su combustibili fossili ad uno basato sulle fonte rinnovabili, per esempio la biomassa.

La biomassa può essere convertita, tramite processi specifici che massimizzano i benefici economici e ambientali e minimizzano i rifiuti e l'inquinamento, in diverse classi di biocarburanti e prodotti chimici.

I composti ossigenati, contenuti nel bio-oil ottenuto da una pirolisi della biomassa, possono essere utilizzati come combustibili. Un possibile approccio per la produzione di idrogeno e chemicals è l'ossidazione parziale catalitica e lo steam reforming di prodotti liquidi derivanti da biomasse. L'acido acetico presente in quantità maggiore nella parte acquosa del bio-oil è preso come modello per studiare la cinetica di reazione.

2) Effetto del condizionamento con CH₄

Studi pregressi inerenti all'attività catalitica di sistemi Rh/Al₂O₃ e Rh/ZrO₂ hanno mostrato che le performance del catalizzatore cambiano una volta esposta alle condizioni di reazioni [26]. Questo è stato associato ad una ricostruzione superficiale del catalizzatore. Essa consisterebbe nella progressiva scomparsa di siti difettivi (particelle di Rh molto piccole con $\phi < 1$ nm e fortemente interagenti con il supporto) a favore di una crescita di particelle più grande che espongono facce cristalline regolari e ad elevata densità. La scomparsa di siti tipo "step" e "kink" (che favoriscono le reazioni di dissociazione e inevitabilmente la formazione di coke) porta ad un progressivo aumento dell'attività "utile" ovvero dell'attività nella reazione di SR. Di cui sotto (Figura IV-1) è riportato un schema del processo di condizionamento.

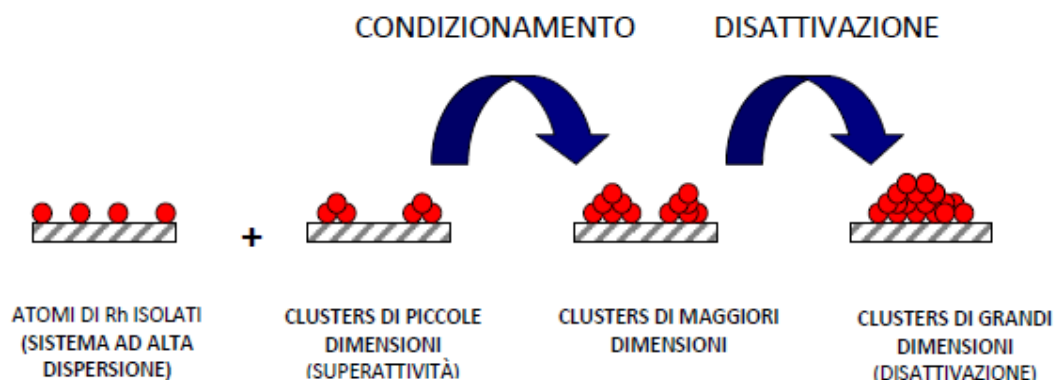


Figura IV-1: Schema del processo di condizionamento

Capitolo IV: Reattività del sistema HAc/O₂/N₂ su catalizzatori Rh/ α -Al₂O₃

Quindi la prova di condizionamento permette di raggiungere la stabilità del sistema catalitico.

È riportato sulla Figura IV-2 prove di condizionamento. Si può osservare la stabilità del catalizzatore dopo 3 run di condizionamento.

Capitolo IV: Reattività del sistema HAc/O₂/N₂ su catalizzatori Rh/ α -Al₂O₃

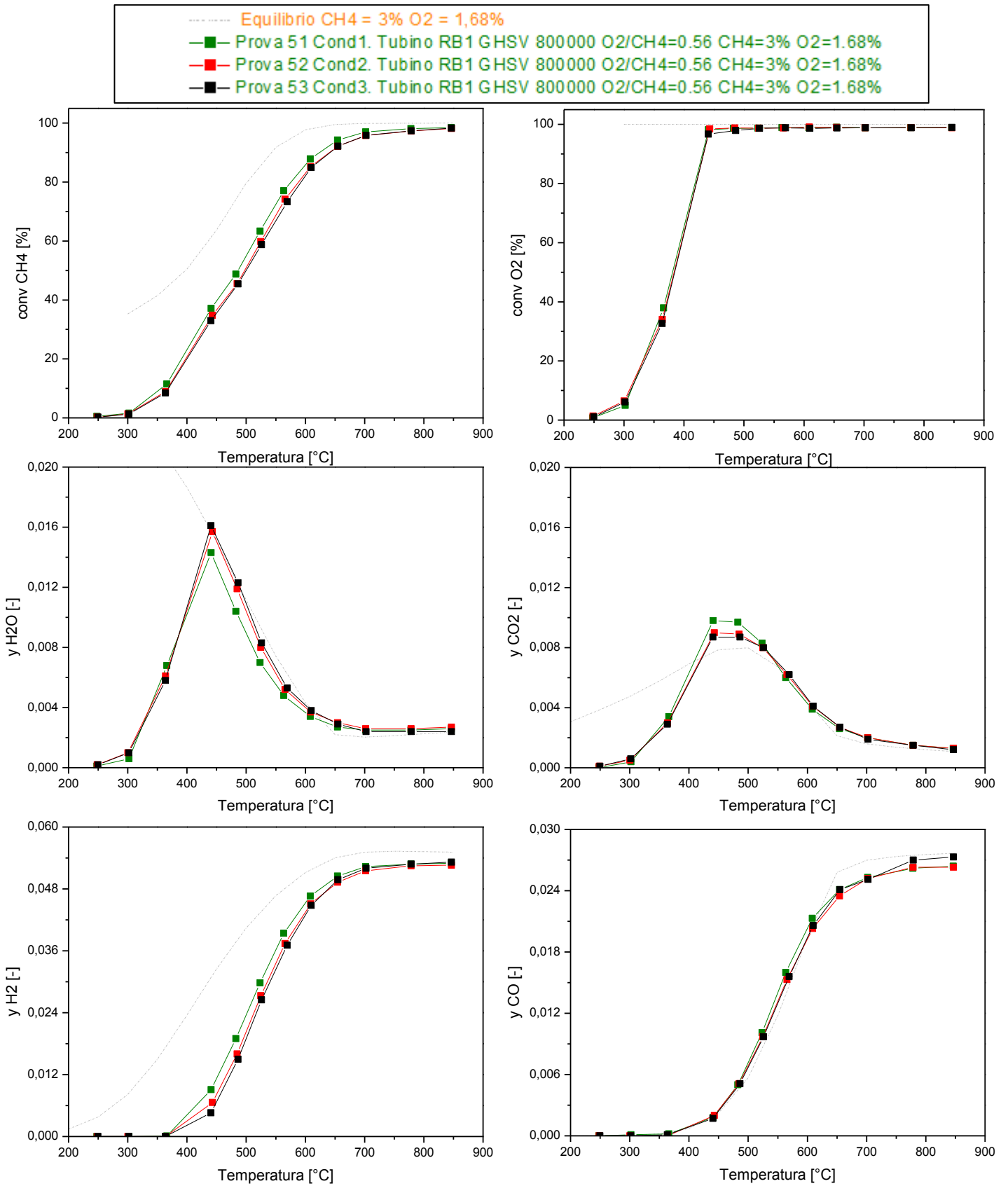


Figura IV-2: Condizionamento con metano – Tubino RB1: 41.6 mg di catalizzatore Rh/ α -Al₂O₃ – GHSV = $8 \cdot 10^5$ NI/kgcat/h – 3% di CH₄ e 1.68% di O₂

3) Reattività del sistema HAC/O₂/N₂ senza catalizzatore

In modo da indagare le possibili reazioni in fase omogenea, è stata studiata la reattività della miscela HAC/O₂/N₂ senza catalizzatore. Le condizioni operative sono le seguenti: 0.6% di HAC, 0.3% di O₂ e N₂ come complemento, portata volumetrica pari a 298 Nml/min.

La Figura IV-3 e la Figura IV-4 riportano la distribuzione dei prodotti e le conversioni dei reagenti. Il primo pannello confronta la misura di conversione valutata in base del consumo di acido acetico (simboli pieni) con la conversione alle reagenti ricalcolata in base ai prodotti di reazione analizzati in fase gassosa (CO, CO₂, (CH₃)₂CO e CH₄).

$$Conv_{AcOH} = \frac{y_{CO} + y_{CO_2} + y_{CH_4} + 3 * y_{(CH_3)CO}}{2 * y_{CH_3COOH}} \quad \text{Equazione IV-1}$$

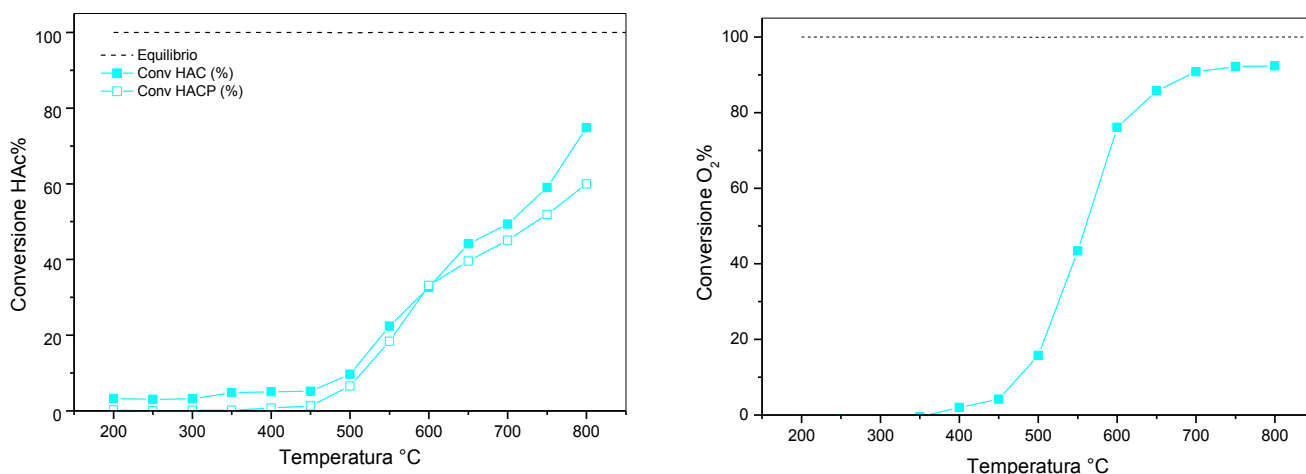
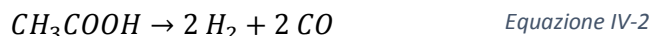


Figura IV-3 : Ossidazione parziale di acido acetico in fase omogenea – conversioni dei reagenti – Flusso = 298 Ncc/min; HAC = 0.6%; O₂ = 0.3%

Il consumo dei due reagenti, inizia da 350°C con la reazione di ossidazione e la produzione di CO₂ e H₂O. La combustione è poi accompagnata dalla produzione di CO e H₂ (decomposizione di acido acetico) da 500°C.



Alla reazione di decomposizione si aggiunge la reazione di combustione di idrogeno.



Si può notare che i profili delle frazioni molari di CO₂ e di H₂O seguono l'andamento della conversione di ossigeno, la cui conversione non raggiunge mai 100% nell'arco della prova.

Lo steam reforming (decomposizione di acido acetico e WGS) inizia da 600°C con il cambiamento di pendenza della frazione molare di acqua.

La produzione di CH₄ sopra 600°C potrebbe essere dovuta alla reazione di decarbossilazione di acido acetico, producendo CO₂.

Capitolo IV: Reattività del sistema HAC/O₂/N₂ su catalizzatori Rh/ α -Al₂O₃

La reattività del sistema in assenza di catalizzatore potrebbe essere legata alla silice che costituisce il reattore. È interessante notare che le conversioni di acido acetico e di ossigeno non raggiungono 100% nell'intervallo di temperatura studiato.

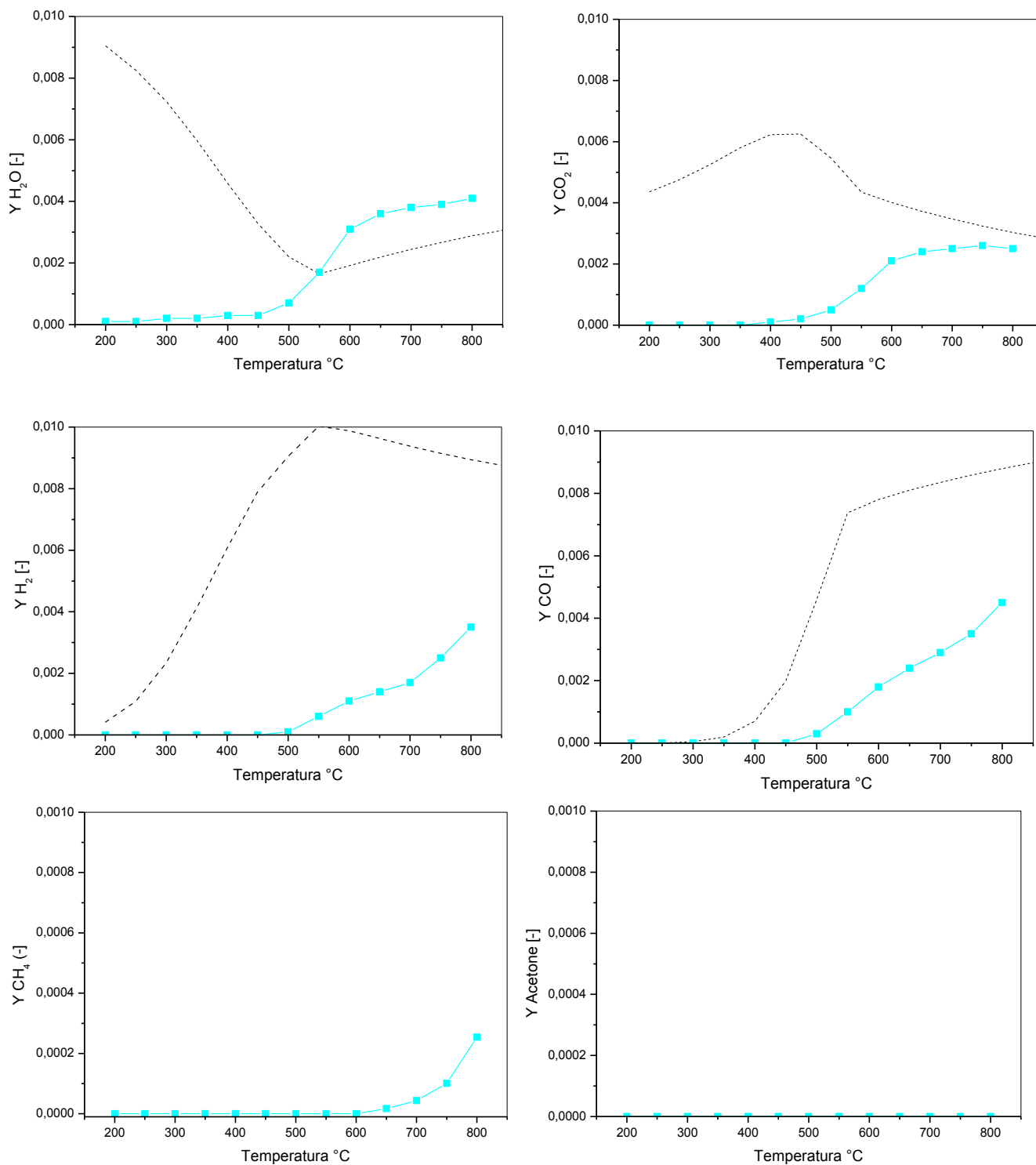


Figura IV-4 : Ossidazione parziale di acido acetico in fase omogenea – Frazioni molari dei prodotti – Flusso = 298 Ncc/min; HAC = 0.6%; O₂ = 0.3%

4) Decomposizione di acido su Rh/α-Al₂O₃

In questa sezione, illustriamo la prova di decomposizione di acido acetico sul sistema Rh/α-Al₂O₃, con un carico di Rh pari al 2% [w/w]. La concentrazione di acido acetico è pari al 0.61% e N₂ a complemento. La GHSV è pari a 1.2*10⁶ NI/kgcat/h (m_{cat} = 14.9 mg).

Le Figura IV-5 e la Figura IV-6 riportano la conversione di acido acetico e la distribuzione dei prodotti.

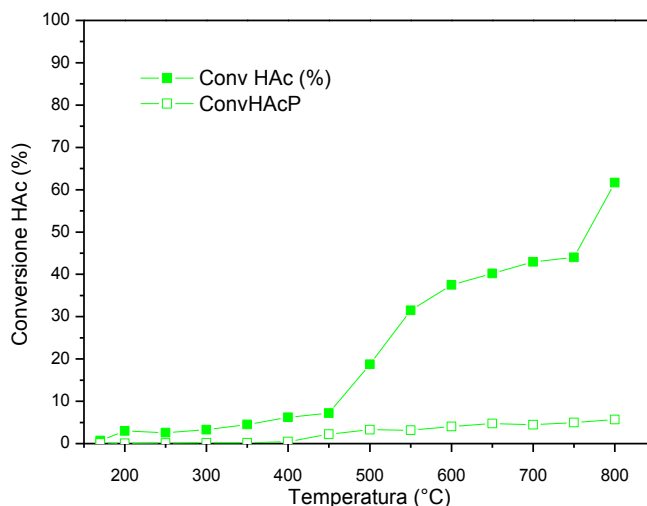
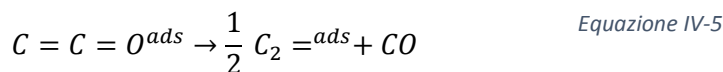
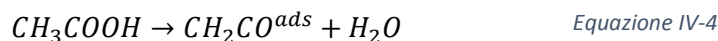


Figura IV-5: Decomposizione di acido acetico su Rh/α-Al₂O₃ – GHSV = 1.2*10⁶NI/kgcat/h – Conversione di acido acetico

Il consumo di acido acetico diventa significativo a temperature maggiori di 450°C; esso è accompagnato dalla produzione di acqua con tracce di H₂, di CO₂, di CO e di acetone

La produzione di acqua è pressoché equimolare con il consumo di acido acetico; ciò fa ritenere che essa sia dovuta alla reazione di disidratazione di acido acetico con la produzione di un intermedio chetene. Questo composto tuttavia, o altro composto C₂, non è stato osservato tra i prodotti di reazione lasciando pensare che esso dia luogo a formazione di coke, rendendo disponibili sulla superficie frammenti CH_x (x=2) che tenderebbero a polimerizzare. In analogia agli schemi di cinetici omogenei, la formazione di coke potrebbe essere così schematizzata.



Inoltre tra i prodotti di reazione sono state osservate solo tracce di CO_x, acetone e CH₄ che giustificano solo in minima parte del consumo di acido acetico (si vedono i simboli vuoti in Figura IV-5).

Capitolo IV: Reattività del sistema HAc/O₂/N₂ su catalizzatori Rh/ α -Al₂O₃

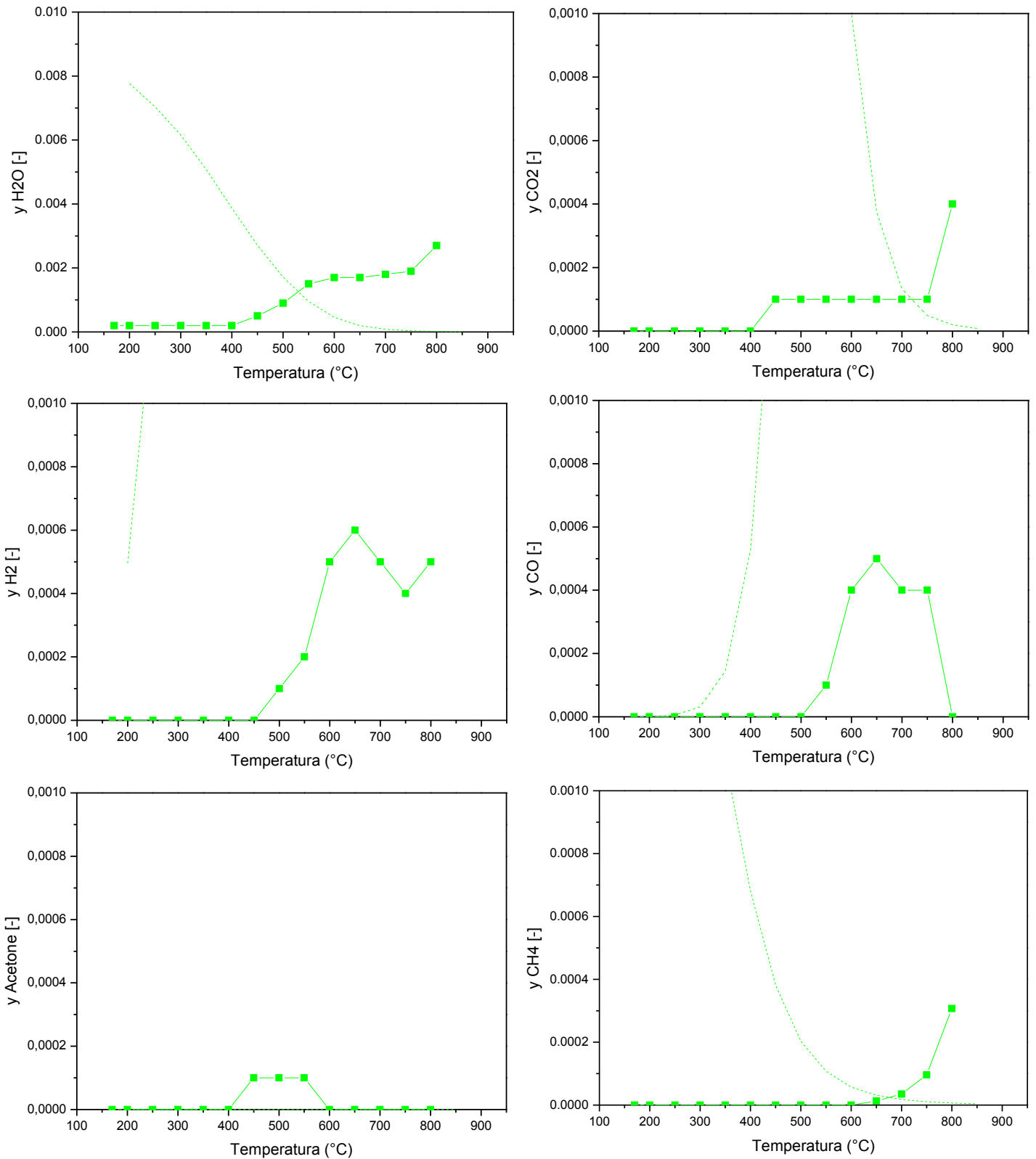
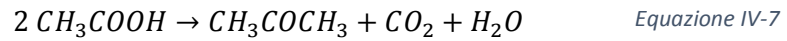


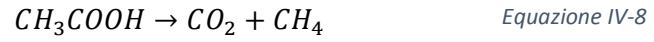
Figura IV-6: Decomposizione di acido acetico su Rh/ α -Al₂O₃ – GHSV = 1.2*10⁶Nl/kgcat/h

Capitolo IV: Reattività del sistema HAc/O₂/N₂ su catalizzatori Rh/α-Al₂O₃

La formazione di acetone sarebbe dovuta alla chetonizzazione (Equazione IV-7) di acido acetico.

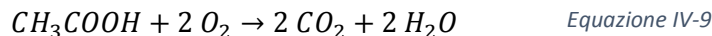


La produzione di CH₄ accompagnata da una formazione di CO₂ nel campo delle più alte temperature sarebbe legata alla reazione di decarbossilazione di acido acetico in fase omogenea (*Reattività del sistema HAc/O₂/N₂ senza catalizzatore*).



5) CPO di acido acetico su Rh/α-Al₂O₃

Il catalizzatore utilizzato è un sistema Rh/α-Al₂O₃, con un carico di rodio pari al 2% [w/w]. Per quanto riguarda la reazione di combustione totale, può essere espressa come segue:



$$\Delta H_R^{298K} = -200.16 \text{ [kcal/mol]}$$

Osserviamo che la stechiometria di ossidazione prevede un rapporto O₂/HAC = 2. Gli esperimenti sono stati condotti in modo da lavorare in condizione sottostechiometrica. Il rapporto O₂/HAC è stato variato da 0.375 a 1.5 facendo variare la quantità di O₂ tra 0.3 e 0.9% o quella di acido acetico tra 0.8 e 0.4%. Abbiamo fatto inoltre variare la velocità spaziale nel campo 1.5*10⁵ - 1.2*10⁶ NI/kgcat/h in modo da investigare l'effetto del tempo di residenza.

Tutte le prove sono state effettuate a pressione atmosferica in miscele molto diluite da N₂ (>90%) per operare in condizioni quasi isoterme. Le temperature seguono un aumento progressivo da 200 a 850°C. Per ogni prova studiata, la composizione all'equilibrio è stata calcolata con la metodologia descritta nel capitolo II.

5.a) CPO di acido acetico su Rh/Al₂O₃ – riferimento

La Figura IV-7 riporta una prova di CPO a 1.2*10⁶ NI/kgcat/h, al 0.3% di ossigeno e 0.6% di acido acetico (rapporto O₂/HAC = 0.5). Infatti, è stata scelta tale concentrazione di O₂ in modo da ossidare a CO il gruppo metile.

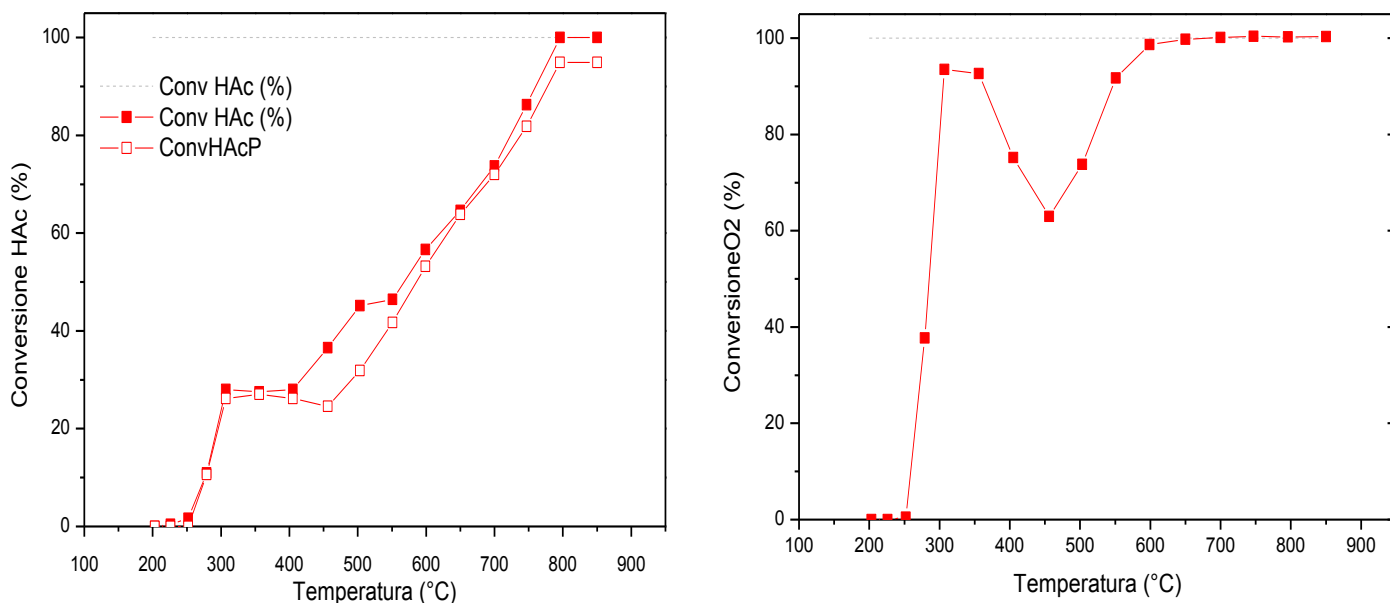


Figura IV-7: CPO di acido acetico su Rh/α-Al₂O₃ – Conversione di acido acetico e di ossigeno – GHSV = 1.2*10⁶NI/kgcat/h; 0.6% HAC e 0.3% O₂

Dai grafici di conversione si evidenzia che la temperatura di attivazione della reazione è tra 250°C e 275°C. La reazione è estremamente veloce così che la misura della dipendenza della conversione dalla temperatura è difficile. La presenza di catalizzatore ci consente, senza dubbio, di migliorare l'attività del sistema rispetto al caso omogeneo. In poco più di 50°C la conversione di O₂ è massima. Poi tra 300°C e 400°C la conversione di acido acetico raggiunge un plateau e la conversione di ossigeno diminuisce fino ad un minimo a 450°C. Dopo di che, si osserva una risalita in termine di consumo di ossigeno fino a 600°C, temperatura alla quale la conversione di ossigeno raggiunge 100%. Quindi, dall'analisi di queste curve, la complessità del processo di CPO sembra evidente e la stessa complessità implica la coesistenza e la sovrapposizione di diverse vie di reazione.

Al fine di evidenziare le vie di consumo di acido acetico, spostiamo l'attenzione sui prodotti di reazione. (Figura IV-8)

Tra 200°C e 300°C osserviamo la sola combustione totale di acido acetico; fino a questa temperatura solo CO₂ e H₂O sono osservati come prodotti di reazione. La quantità di CO₂ e d'acqua prodotti mostra che circa ¼ dell'acido acetico è convertito, in linea con la stechiometria della reazione di combustione totale (Equazione IV-9).

Dopo 300°C, la conversione di O₂ diminuisce e raggiunge un minimo a 450°C; nello stesso intervallo di temperatura la conversione di acido acetico rimane invece quasi costante. Una frazione di acido acetico viene consumata da via diverse dalla combustione (diminuzione della frazione molare di CO₂ e di O₂). Osserviamo anche la produzione di CO da 300°C.

La produzione di acetone (tra 350°C e 550°C) è associabile alla reazione di chetonizzazione di acido acetico con co-produzione di acqua e CO₂. Il chetone può essere responsabile della formazione di depositi carboniosi come riportato in letteratura [13]. Infatti, come si vede sulla curva di conversione di acido acetico, la conversione ricalcolata in base ai prodotti è inferiore alla conversione valutata dall'acido acetico in uscita. Di conseguenza, meno carbonio esce dal reattore nella miscela gassosa dei prodotti rispetto al carbonio contenuto nel reagente convertito.

A temperatura maggior di 450°C, la quantità di acqua aumenta e raggiunge un massimo. Da questa temperatura, osserviamo produzione di H₂ e la probabile attivazione di una via di reforming.

A più alte temperature le frazioni molari di CO₂ e di H₂ raggiungono l'equilibrio termodinamico e si osserva una leggera diminuzione delle frazioni molari di H₂ e CO₂, mentre la frazione molare di H₂O aumenta.

Capitolo IV: Reattività del sistema HAc/O₂/N₂ su catalizzatori Rh/ α -Al₂O₃

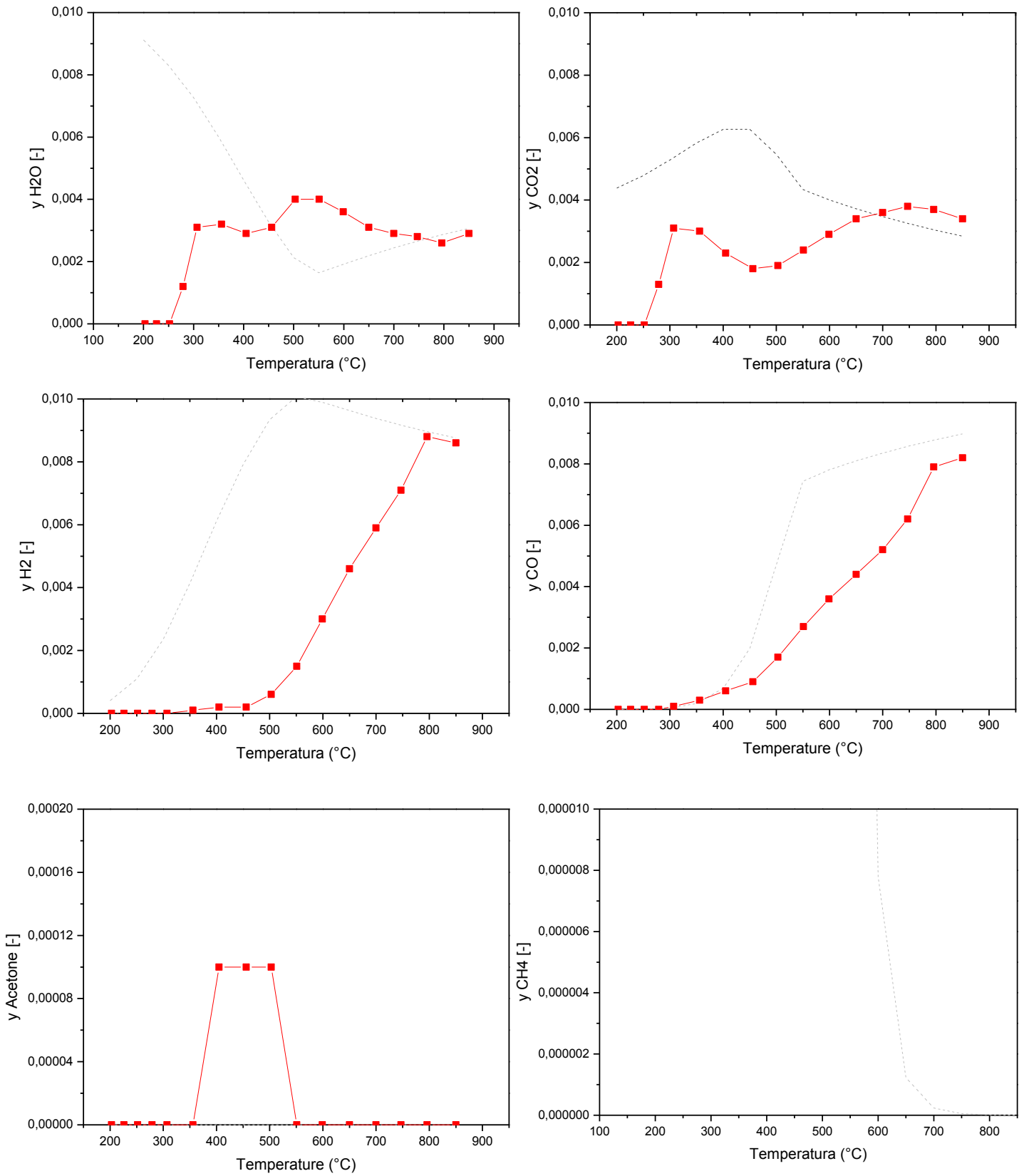


Figura IV-8: CPO di acido acetico su Rh/ α -Al₂O₃ – Frazioni molari dei diversi prodotti – GHSV = $1.2 \cdot 10^6$ Ni/kgcat/h; 0.6% HAc e 0.3% O₂

Capitolo IV: Reattività del sistema HAc/O₂/N₂ su catalizzatori Rh/α-Al₂O₃

Come osservato prima, la conversione di ossigeno cala tra 300°C e 450°C mentre la conversione di acido acetico sembra mantenersi costante. In realtà, si manifesta un errore di bilancio in carbonio che potrebbe essere dovuto ad un composto non rilevato, o ad una “perdita” di C per formazione di coke. La Figura IV-9 riporta il condizionamento di un catalizzatore che, dopo avere raggiunto la temperatura di 450°C in condizione di CPO di riferimento, è stato mantenuto in quella condizione di lavoro per 2 ore.

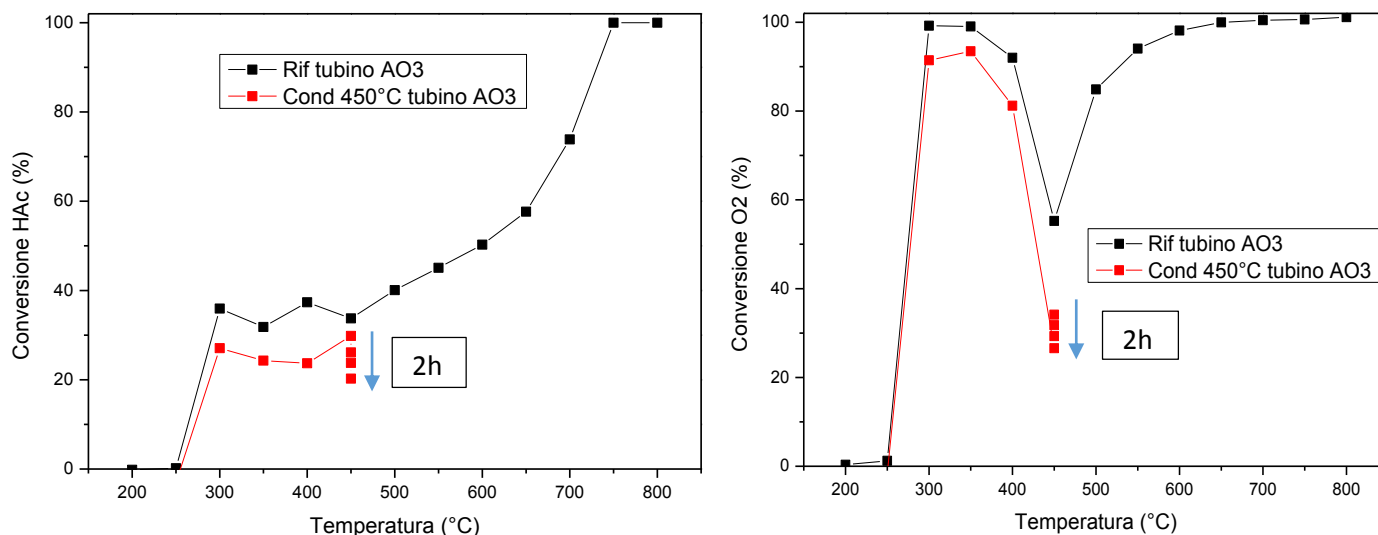


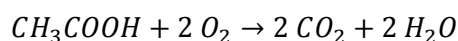
Figura IV-9: Catalizzatore condizionato a 450°C durante 2h - GHSV = 1.2*10⁶ NI/kgcat/h - 0.6% HAc e 0.3% O₂ - Rh/α-Al₂O₃

È stato osservato che la diminuzione delle conversioni di ossigeno e di acido acetico è progressiva e possiamo ritenere che sia associata alla formazione di coke (C-poisoning/avvelenamento del catalizzatore).

Possibile meccanismo di reazione tra 350°C e 450°C

Tra 350°C e 450°C, si osserva una diminuzione del consumo di ossigeno e della produzione di CO₂. Questo indica una limitazione della reazione di ossidazione totale di acido acetico. Però, si osserva una produzione di acqua. L'acido acetico non consumato dall'ossidazione sarebbe coinvolto in una reazione che permetta quindi la formazione di acqua. Questa reazione potrebbe essere una disidratazione che produce un intermedio C₂.

Analizzando la prova di riferimento abbiamo verificato che la diminuzione della conversione di O₂ corrisponde alla diminuzione della produzione di CO₂ secondo la stechiometria di ossidazione (si deve sottrarre la parte di CO₂ dovuta alla chetonizzazione). Quindi, la quantità di acqua dovrebbe diminuire della stessa quantità (data la stechiometria della reazione di ossidazione totale, Equazione IV-9).



Equazione IV-10

Capitolo IV: Reattività del sistema HAc/O₂/N₂ su catalizzatori Rh/α-Al₂O₃

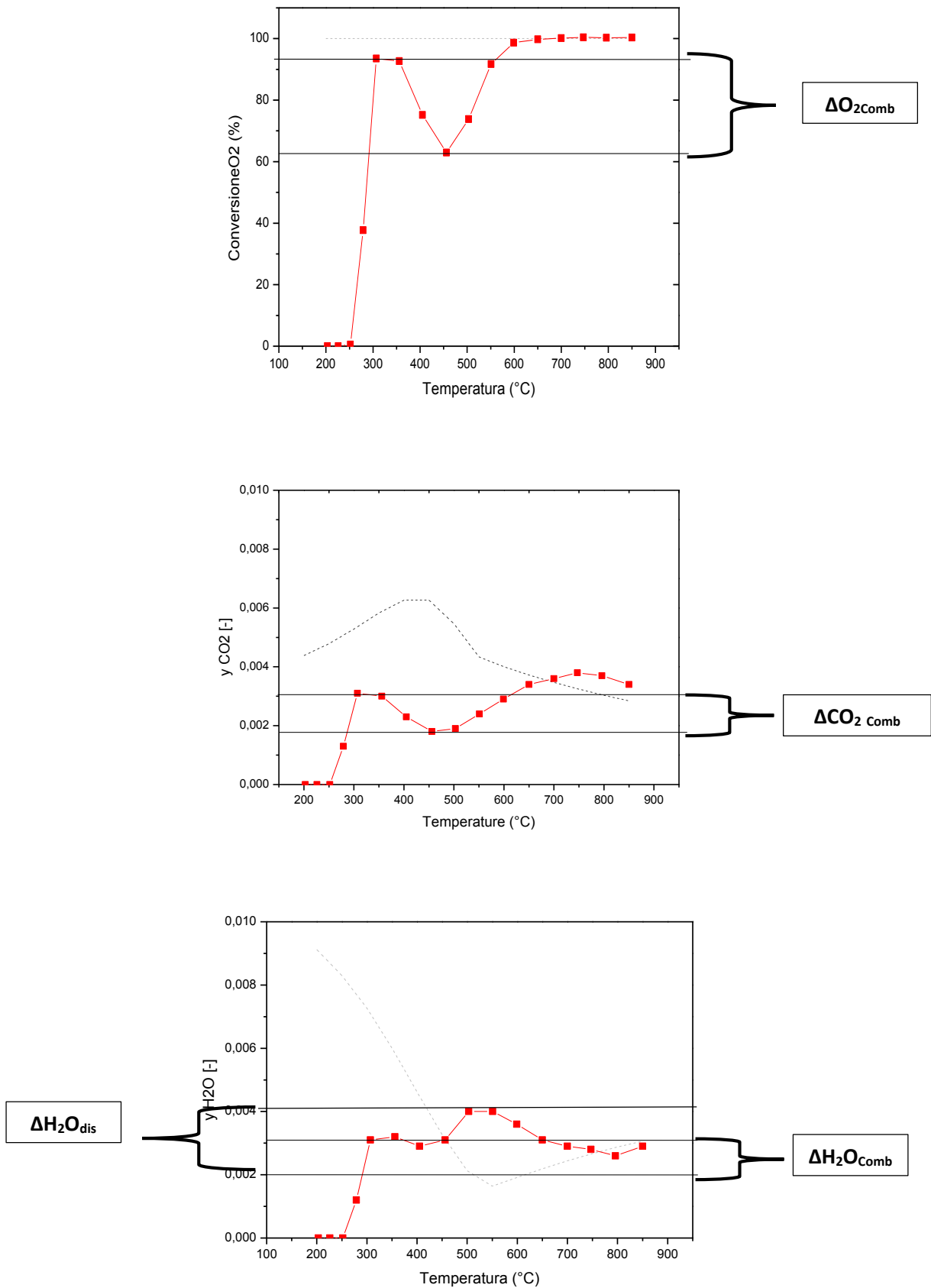
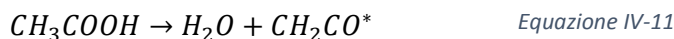


Figura IV-10: Frazioni molari di CO₂ e H₂O e conversione di ossigeno – GHSV 1.2*10⁶NI/kgcat/h – 0.6% di HAc e 0.3% O₂

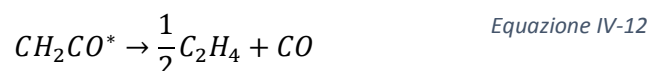
Capitolo IV: Reattività del sistema HAC/O₂/N₂ su catalizzatori Rh/α-Al₂O₃

In Figura IV-10, abbiamo ricalcolato con $\Delta H_{2O_{comb}}$ il calo di H₂O atteso in base al calo del consumo di O₂. Si osserva invece un aumento della produzione di H₂O che abbiamo indicato come $\Delta H_{2O_{dis}}$. L'extra produzione di acqua sarebbe dovuta ad un consumo di acido acetico via disidratazione. Conseguentemente, il consumo di acido acetico a 450°C sarebbe suddiviso tra ossidazione totale e reazione di disidratazione producendo un intermedio riconducibile ad un chetene.



Dopo dei calcoli, il consumo di acido acetico dalla disidratazione corrisponde alla quota di acqua che si aggiunge all'acqua di combustione.

È tuttavia noto che il chetene è molto reattivo (come previsto dalla termodinamica) e può decarbossilarsi in CO.



Infatti abbiamo osservato una produzione di CO non accompagnata dalla formazione di H₂ e quindi non riconducibile al processo di reforming.

È stato verificato che la quota di acqua da disidratazione corrisponde alla produzione di CO a 450°C. Poi l'idrocarburo C₂, non rilevato nella miscela gassosa, polimerizzerebbe e porterebbe alla formazione di coke. Però le specie adsorbite sulla superficie (specie acetate o aciliche) possono anche formare composti C₁ che andrebbe a polimerizzare.

La Figura IV-11 riporta le frazioni molari di acetone, dell'ipotetico C₂ (linee tratteggiate con simboli pieni neri) formato che spiega la perdita in carbonio nei prodotti gassosi e dell'acqua disidratazione (linee tratteggiate con simboli pieni blu).

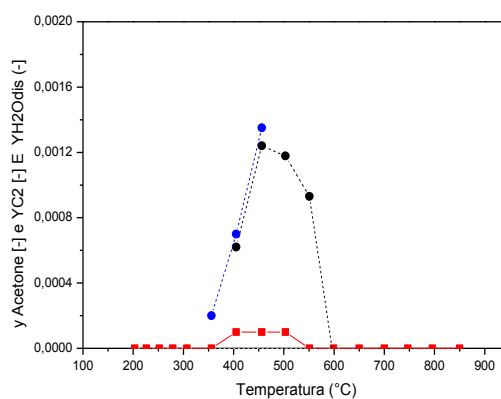


Figura IV-11: Frazioni molari di acetone, di C₂ (linee tratteggiate con simboli neri) e H₂O di disidratazione (linee tratteggiate con simboli blu) - CPO acido acetico su Rh/α-Al₂O₃ - GHSV 1.2*10⁶ NI/kgcat/h - Rapporto O₂/HAC = 0.5

Inoltre, osserviamo che le frazioni molari di acetone e del C₂ presentano lo stesso trend. Quindi, si può ipotizzare che abbiamo un intermedio comune.

In base di quest'analisi, possiamo cominciare a delineare un meccanismo di reazione.

A basse temperature osserviamo l'ossidazione totale e in analogia ai tutti idrocarburi fin qui studiati sappiamo che l'ossidazione procede su siti Rh-O* come rotture dei legami C-H e C-C a partire da un

primo step di rottura del legame RC—H. Anche nel caso del acido acetico possiamo pensare che l'ossidazione proceda con una successione di rotture C—H a carico del gruppo metile con rottura finale del legame C—C e "liberazione" di una CO₂.

Una volta completata l'ossidazione (quindi con p_{O₂} tendendo a zero) osserviamo la compresenza di una via di ossidazione e di disidratazione che porterebbe a specie carboniose sul catalizzatore. Tale via potrebbe essere originata da una modalità di adsorbimento della molecole di acido acetico su 1 o più siti Rh con formazione di un intermedio disponibile a reazioni di rottura del legame CH₃^{ads}—COOH^{ads} con possibile formazione o di aggregati carboniosi (coke) o di molecole C₃ (acetone).

Nel campo di temperature dove osserviamo una "perdita" di C si registra una diminuzione del consumo di ossigeno. Questo potrebbe originarsi da un lato da una competizione nell'adsorbimento tra O₂ (che include 2 siti adiacenti) e acido acetico, da un altro da un effetto di C-poisoning ovvero di disattivazione del catalizzatore.

Poi la diminuzione del consumo di O₂ sarebbe spiegata da una competizione tra la reazione di ossidazione, la reazione di chetonizzazione e di disidratazione che porta alla formazione di una specie molto reattiva. Questo composto, probabilmente un chetene, a sua volta produce CO e C₂ che successivamente polimerizza.

Il reforming è evidenziato con la produzione di idrogeno solo a temperature maggiore di 450°C. L'idrogeno essendo un combustibile più reattivo permette di completare il consumo di ossigeno. Dopo 450°C, le reazioni di reforming (decomposizione di HAC e altre specie presenti, e WGS) accompagnate dalle reazioni di ossidazione, spiegano la distribuzione dei prodotti e il consumo dei reagenti.

Per quanto riguarda la formazione di coke, fenomeno progressivo, sarebbe dovuta sia alla polimerizzazione di idrocarburi e alla condensazione di acetone. Il chetone e il chetene possono essere responsabili della formazione di depositi carboniosi sul catalizzatore come riportato in letteratura [13].

5.b) Effetto della velocità spaziale

Per verificare l'effetto della velocità spaziale sulla reattività del sistema, si è operato aumentando e diminuendo la GHSV rispetto al valore di $1.2 \cdot 10^6$ NI/kgcat/h, sempre mantenendo la concentrazione di reagenti pari a 0.6% di acido acetico e 0.3% di ossigeno. Il valore minimo raggiungibile con l'apparato sperimentale a disposizione, mediante un aumento del letto catalitico da 2 cm a 4 cm, è $1.5 \cdot 10^5$ NI/kgcat/h. La Tabella IV-1 riporta le prove discusse in questo paragrafo.

Prova	Tubino	Peso cat. [mg]	GHSV [NI/kgcat/h]	%HAc	%O ₂
3	ACO1	14.9	$1.2 \cdot 10^6$	0.62	0.3
6	ACO1	14.9	$6 \cdot 10^5$	0.6	0.31
57	RB1	41.6	$3 \cdot 10^5$	0.59	0.29
59	RB1	41.6	$1.5 \cdot 10^5$	0.62	0.31

Tabella IV-1: Elenco delle prove di CPO su Rh/α-Al₂O₃ - Variazione della GHSV - Rapporto: O₂/HAc = 0.5

Prima di tutto, si deve indicare che è stato difficile alimentare una quantità di acido acetico sempre uguale a 0.6%. Infatti, l'alimentazione di acido acetico viene effettuata attraverso un saturatore. La quantità di combustibile che passa in fase vapore è regolata dalla temperatura e dalla portata di azoto. La prima, essendo il saturatore non isolato termicamente, è fortemente variabile nell'arco della prova. Questo ha fatto sì che, in alcuni casi, l'acido acetico in ingresso al reattore varia sensibilmente anche all'interno dello stesso esperimento.

Le Figura IV-12 e Figura IV-13 riportano le frazioni molari dei prodotti e le conversioni dei reagenti per le prove di CPO e varie GHSV.

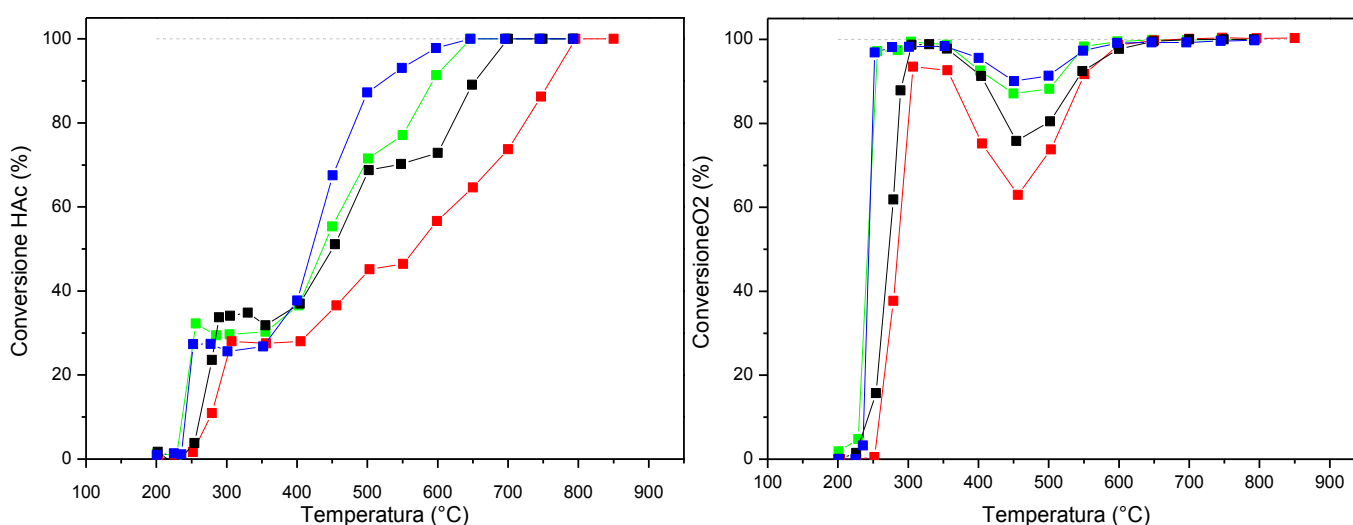
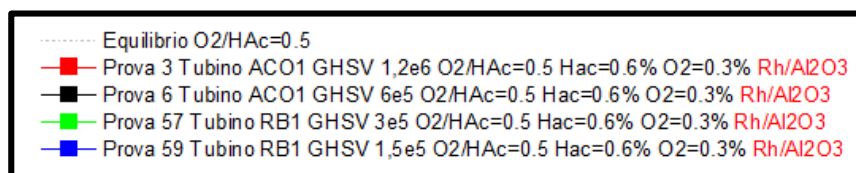


Figura IV-12: Conversioni dei reagenti - CPO acido acetico su Rh/α-Al₂O₃ - Variazione della GHSV - Rapporto O₂/HAc = 0.5

Capitolo IV: Reattività del sistema HAC/O₂/N₂ su catalizzatori Rh/ α -Al₂O₃

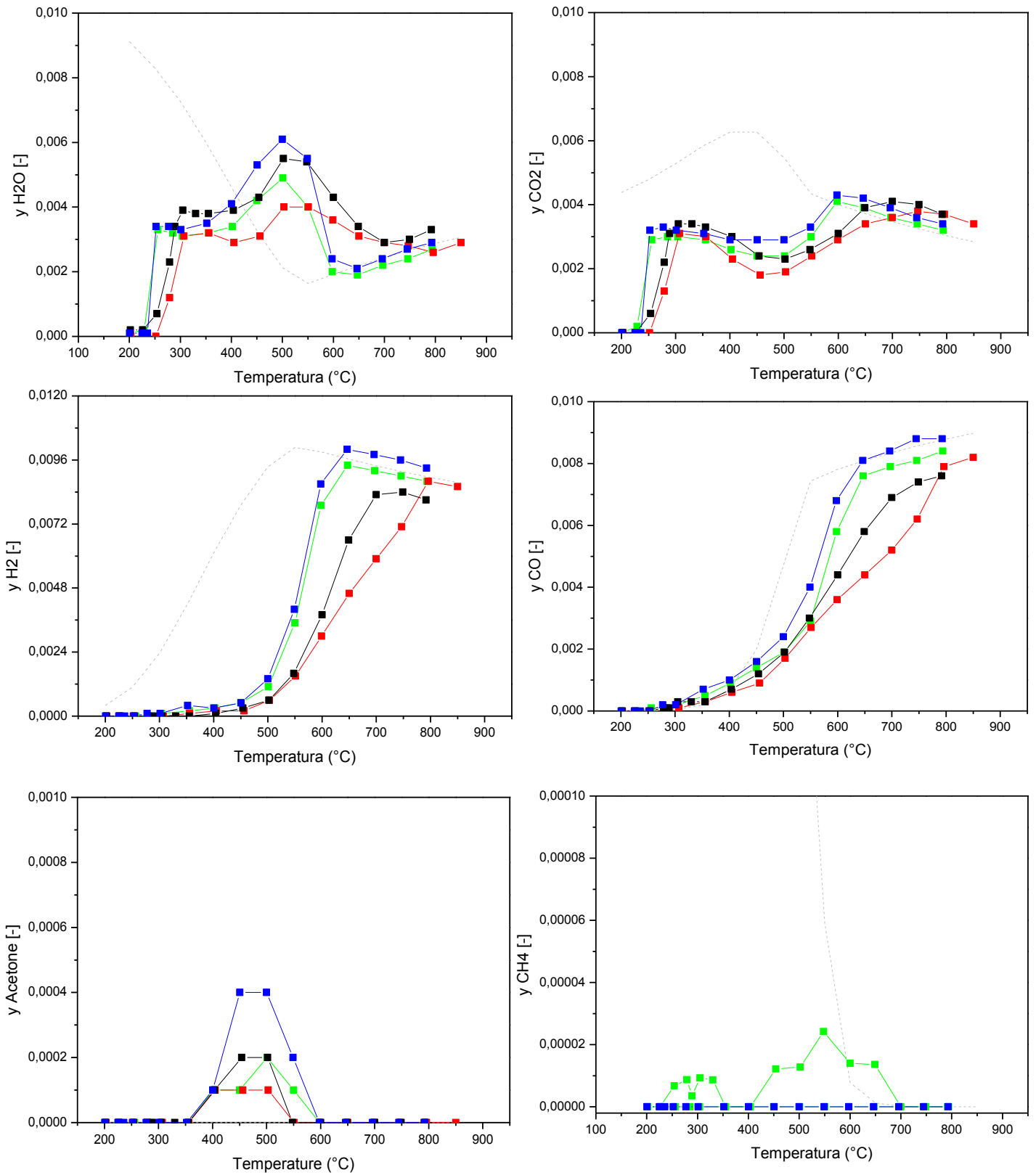


Figura IV-13: Frazioni molari dei prodotti - CPO acido acetico su Rh/ α -Al₂O₃ - Variazione della GHSV - Rapporto O₂/HAC = 0.5

Capitolo IV: Reattività del sistema HAc/O₂/N₂ su catalizzatori Rh/ α -Al₂O₃

Si può osservare che aumentando il tempo di contatto l'innescò dell'ossidazione e l'incremento della conversione dei reagenti diventano più repentini con conseguente anticipo consumo di ossigeno. Inoltre anche il reforming risulta favorito, causando una maggiore produttività di CO e H₂. Però il controllo termodinamico viene raggiunto a temperature progressivamente più basse (da 750°C a circa 600°C).

Per quanto riguarda l'intervallo di temperature corrispondente alla diminuzione in conversione di ossigeno, il minimo è sempre presente ma meno pronunciato. Contestualmente, si osserva una diminuzione della frazione molare di CO₂ meno importante.

Possiamo osservare un picco di acqua crescente con il tempo di contatto così come una produzione maggiore di acetone. Infatti, l'aumento del tempo di contatto può essere considerato come un allungamento del letto catalitico. A 400-500°C i dati ci dicono che cresce progressivamente la quota di conversione di HAc in reazioni di disidratazione/condensazione ma si osserva un "recupero" del consumo di O₂ probabilmente a spese di CO e H₂ che si vanno formando. Questo potrebbe giustificare l'evoluzione di CO₂ con il tempo di contatto.

La Figura IV-14 mostra che la formazione delle specie C₂ sembra aumentare con il tempo di contatto. Quindi il fenomeno di coking sembrerebbe più significativo a tempo di contatto maggiore.

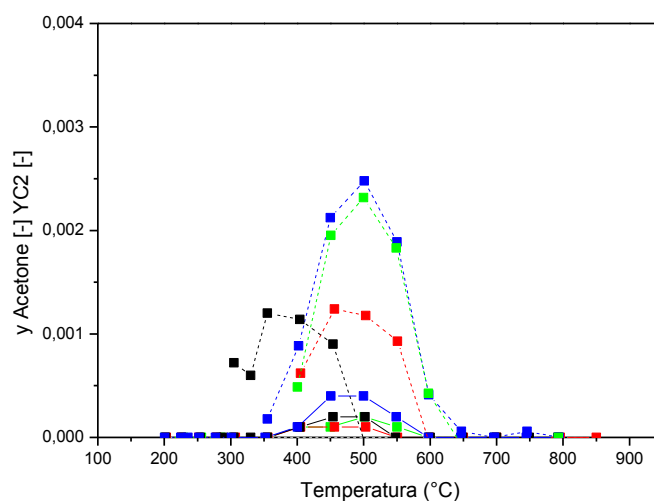


Figura IV-14: Frazioni molari di acetone e di C₂-CPO di acido acetico su Rh/ α -Al₂O₃ - Variazione di GHSV - Linee tratteggiate con simboli pieni rappresentano il composto C₂

Per quanto riguarda il metano, rilevato in concentrazioni bassissime, sarebbe dovuto ad una quantità maggiore di H₂ presente che favorisce l'idrogenazione del metile.

5.c) Effetto della concentrazione in ossigeno

Per verificare l'effetto della concentrazione di O₂ sulla reattività del sistema si è operato variando la concentrazione in O₂ da 0% a 1.5%, mantenendo fisse la quantità di acido acetico (0.6%) e la velocità spaziale (1.2*10⁶ NI/kg/h). La Tabella IV-2 riporta le prove studiate in questa sezione.

Prova	Tubino	Peso cat. [mg]	GHSV [NI/kgcat/h]	%HAc	%O ₂
3	ACO1	14.9	1.2 *10 ⁶	0.62	0.3
4	ACO1	14.9	1.2 *10 ⁶	0.6	0.61
5	ACO1	14.9	1.2 *10 ⁶	0.62	0.46
16	ACO1	14.9	1.2 *10 ⁶	0.61	0.9
17	ACO1	14.9	1.2 *10 ⁶	0.61	0

Tabella IV-2: Elenco delle prove di CPO su Rh/α-Al₂O₃ - Variazione della concentrazione in O₂ - GHSV= 1.2*10⁶NI/kg/h

Le Figura IV-15 e Figura IV-16 riportano le conversioni dei reagenti e le frazioni molari dei prodotti delle prove di CPO di acido acetico svolte.

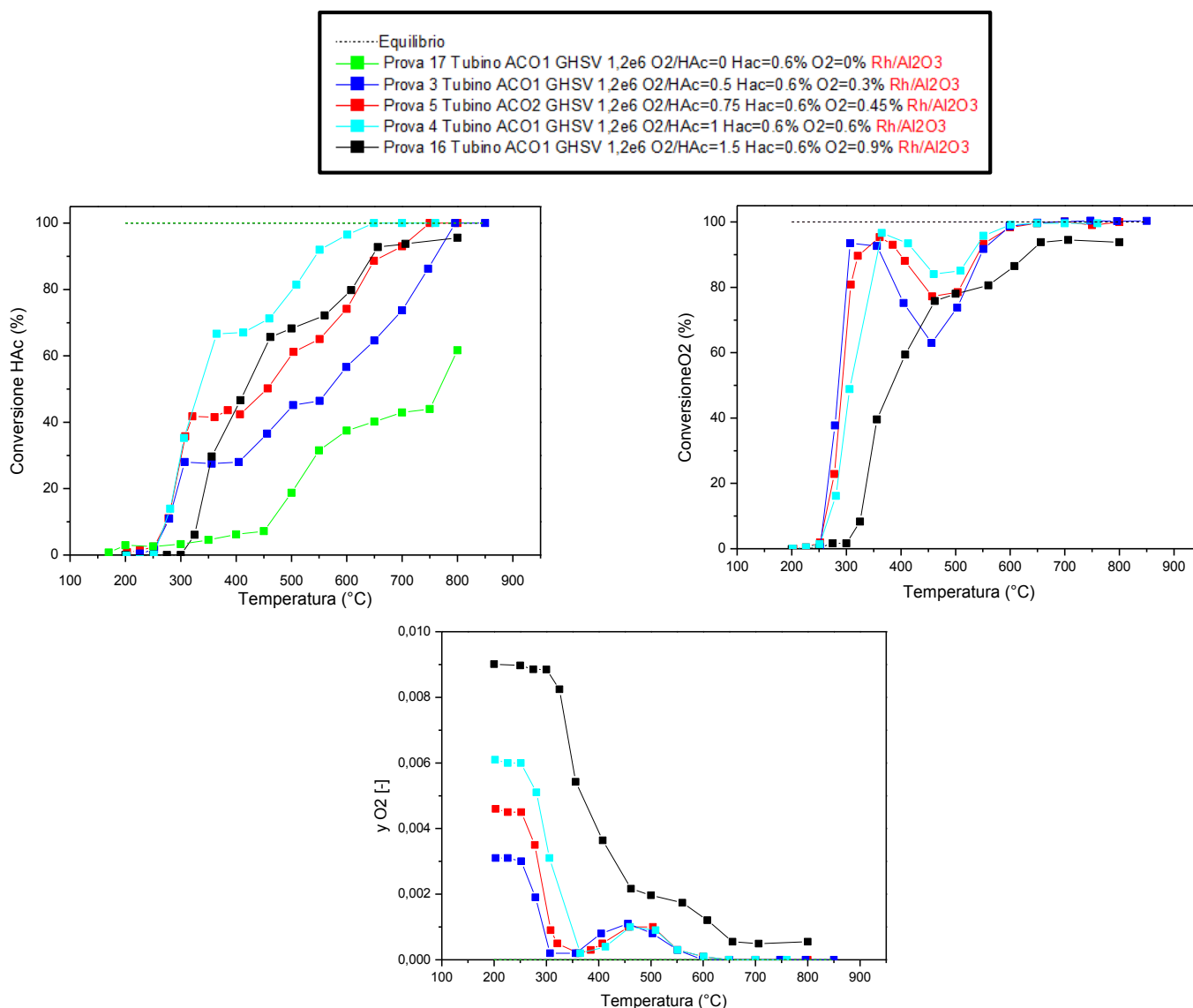


Figura IV-15: Conversioni di acido acetico e di ossigeno e frazione molare di O₂ - CPO acido acetico su Rh/α-Al₂O₃ - Variazione della concentrazione di ossigeno- GHSV = 1.2*10⁶ NI/kgcat/h

Concentriamoci sulle concentrazioni di ossigeno pari al **0, 0.5, 0.75 e 1 %** di ossigeno. Si può osservare che la decomposizione di acido acetico (senza agente ossidante) porta ad una formazione di H₂O e di un precursore di coke, via disidratazione da 400°C. Inoltre la quantità di syngas è bassissima. Di conseguenza, è necessario co-alimentare un agente ossidante, come previsto dalla termodinamica.

Il ramo di ossidazione si sviluppa tra 250°C e 300°C per le concentrazioni di ossigeno 0.3 e 0.45% (rapporti O₂/HAc = 0.5 e 0.75) e fino a 350°C per una concentrazione di ossigeno pari a 0.6% (rapporto O₂/HAc = 1) è infatti caratterizzato da una velocità di produzione di CO₂ e di H₂O che appare indipendente dalla concentrazione di O₂ in completa analogia con quanto osservato in passato nell'attivazione di idrocarburi saturi. L'evidenza che la cinetica di ossidazione è indipendente dalla concentrazione di ossigeno è riconducibile al fatto che la reazione avverrebbe per adsorbimento del reagente e rottura di legami C—H su una superficie satura di specie O*, ovvero su siti Rh—O*.

Inoltre osserviamo che lo slip di O₂ è costante, quindi questa perdita di consumo di ossigeno sarebbe indipendente dalla concentrazione in ossigeno e più probabilmente legato alla concentrazione di acido acetico. La quota di acqua di disidratazione risulta circa uguale per tutti i rapporti fin qui studiati (0.5, 0.75, 1).

Nel campo delle alte temperature dove sono attive le reazioni di decomposizioni/reforming, vediamo una produttività di CO e H₂ invariante e questo fa pensare che la cinetica che porta a syngas sia indipendente dalla concentrazione di H₂O (che cresce nella miscela dei prodotti con l'aumento della concentrazione in ossigeno) e non risente del calo di concentrazione di acido acetico disponibile (che invece decresce all'aumento della concentrazione di ossigeno). Inoltre come ci indica la termodinamica all'aumentare della quantità di ossigeno, una quantità minore di syngas viene prodotta.

Con una concentrazione di ossigeno pari al 1.5%, gli andamenti sono molto diversi. La reazione di combustione è ritardata e svolge tra 300 e 450°C (apparizione di un plateau per tutte le specie coinvolte nella reazione di combustione di acido acetico). Il catalizzatore risulta probabilmente più ossidato e questo cambierebbe radicalmente la cinetica di attivazione. Anche questa evidenza è totalmente in linea con gli studi di attivazione degli idrocarburi. 450°C è la temperatura alla quale iniziano le reazioni di reforming e dopo 650°C la reazione di WGS inversa è favorita (diminuzione di CO₂ e di H₂). La produzione di syngas è molto inferiore rispetto a quella relativa agli altri rapporti.

Capitolo IV: Reattività del sistema HAc/O₂/N₂ su catalizzatori Rh/ α -Al₂O₃

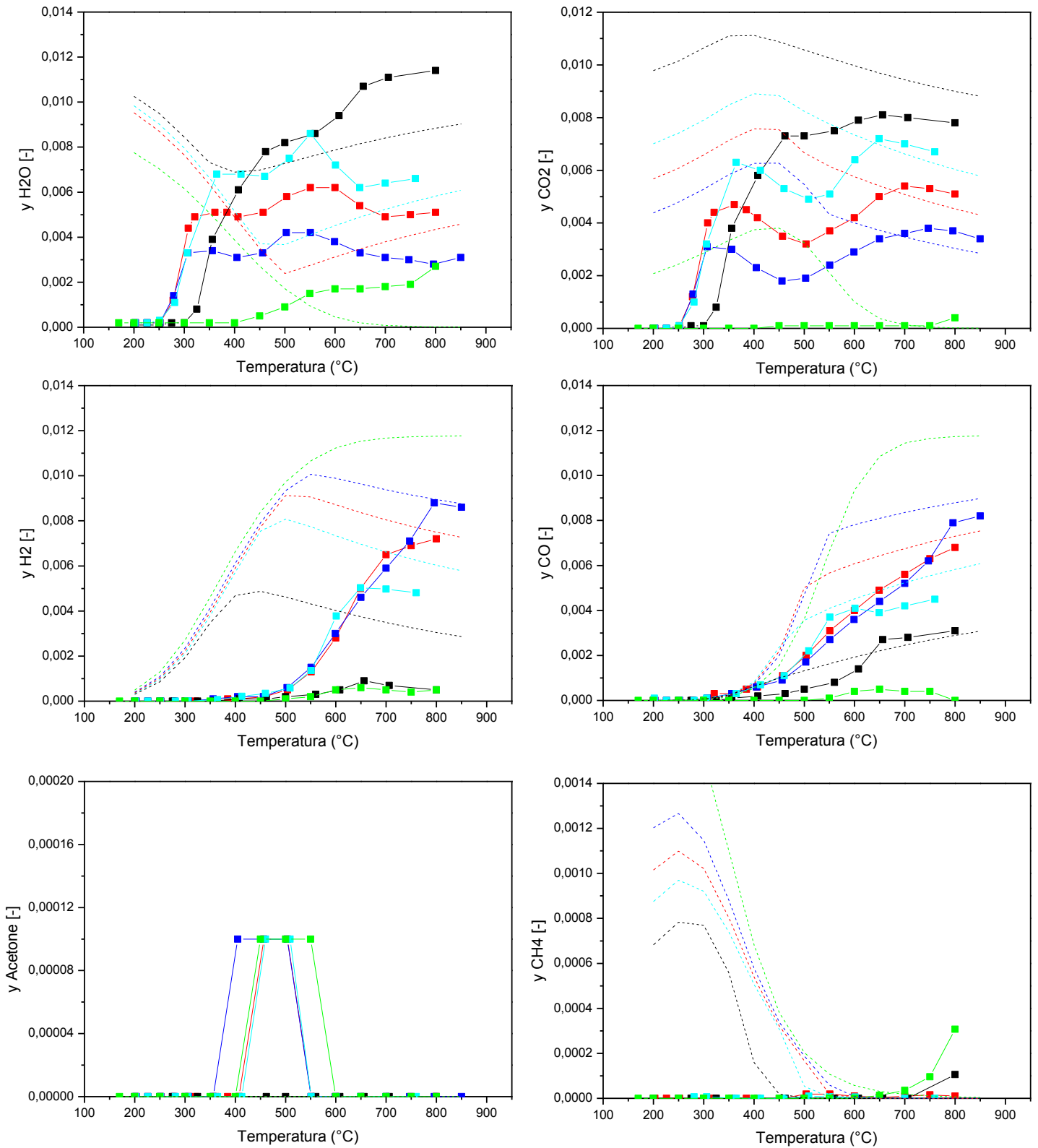


Figura IV-16: Frazioni molari dei prodotti - CPO acido acetico su Rh/ α -Al₂O₃ - Variazione della concentrazione di ossigeno-
GHSV = 1.2*10⁶ NI/kgcat/h

5.d) Effetto della concentrazione di acido acetico

Per verificare l'effetto sulla reattività del sistema della concentrazione di acido acetico sono state svolte delle prove variando la concentrazione da 0.4% a 0.8%, mantenendo fisse la quantità in ossigeno (0.3%) e la GHSV (1.2*10⁶ NI/kg/h). La Tabella IV-3 riporta le diverse prove effettuate.

Prova	Tubino	Peso cat. [mg]	GHSV [NI/kgcat/h]	HAc (%)	%O ₂ (%)
36	ACO2	19.13	1.2 *10 ⁶	0.59	0.3
37	ACO2	19.13	1.2 *10 ⁶	0.4	0.31
38	ACO2	19.13	1.2 *10 ⁶	0.81	0.29

Tabella IV-3: Elenco delle prove di CPO su Rh/α-Al₂O₃ - Variazione della concentrazione in acido acetico- GHSV= 1.2*10⁶NI/kg/h

Le Figura IV-17 e Figura IV-18 riporta le frazioni molari dei prodotti e le conversioni dei reagenti di CPO di acido acetico per diverse concentrazioni di acido acetico.

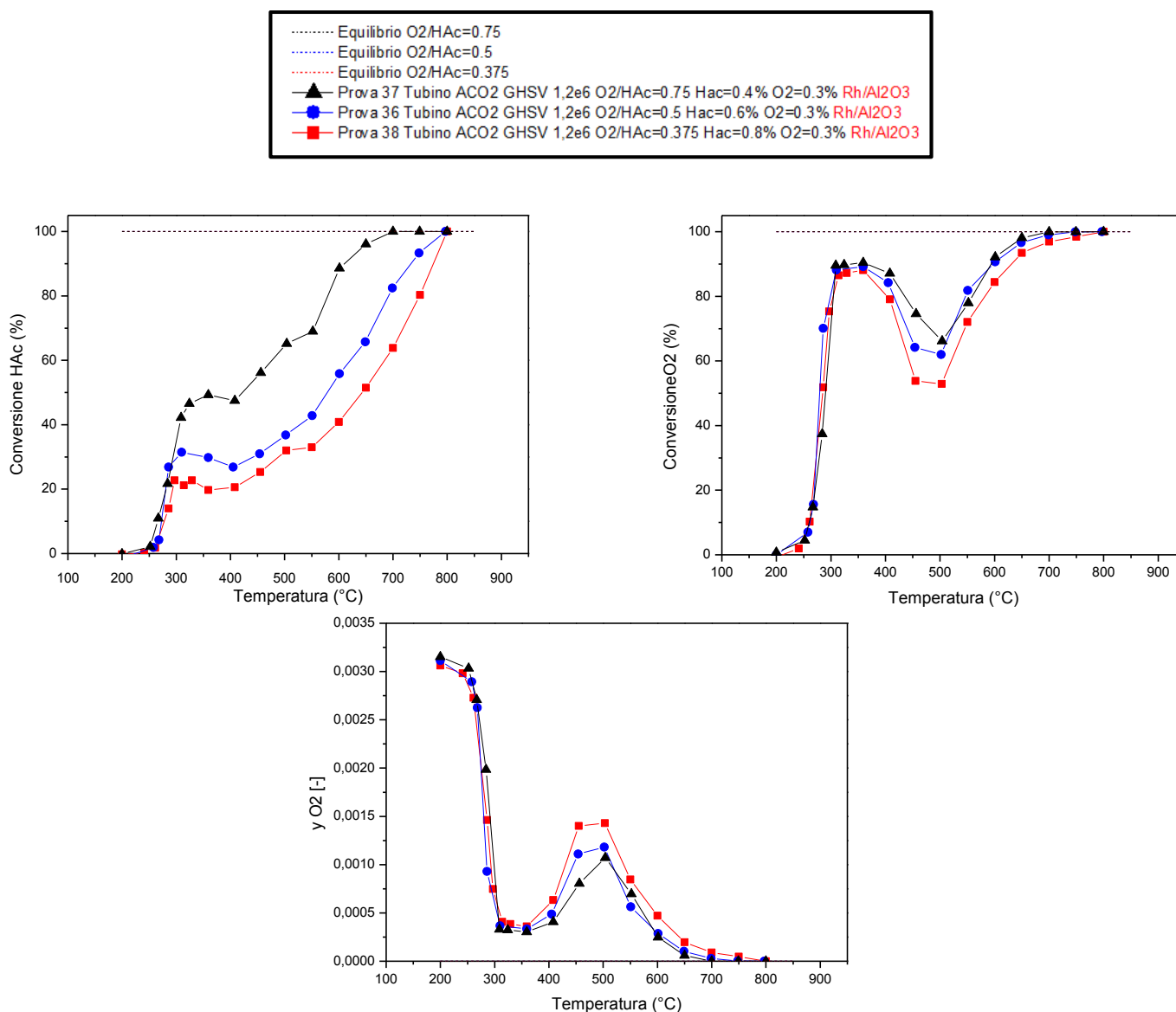


Figura IV-17: Conversioni dei reagenti e frazione molare di ossigeno - CPO acido acetico su Rh/α-Al₂O₃ - Variazione della concentrazione di acido acetico- GHSV = 1.2*10⁶ NI/kg/h

Nonostante le stesse quantità di CO₂ e di H₂O prodotte rispetto alla quantità di ossigeno convertito nell'intervallo di temperature relativo alla combustione di acido acetico (l'ossigeno è il reagente limitante). La diminuzione della conversione di ossigeno è maggiore per una quantità superiore di acido acetico in alimentazione. Dall'analisi della frazione molare di ossigeno, si può dedurre che all'aumentare della quantità di acido acetico, più siti attivi sono a favore dell'adsorbimento di acido acetico e di conseguenza le vie di consumo per disidratazione/coupling sono più favorite. A bassa temperature si registra un aumento della produzione di CO all'aumentare della concentrazione di acido acetico in alimentazione.

La cinetica di reforming non sembra risentire l'aumento della concentrazione di acido acetico.

Dopo 600°C, la quantità di CO e H₂ aumentano all'aumentare della quantità in acido acetico. Questo è dovuto al reforming di una quantità maggiore di acido acetico.

Una piccola quantità di metano viene rilevata alle alte temperature, per una concentrazione più elevato di acido acetico nell'alimentazione. Infatti, alle alte temperature l'acido acetico si decompone termicamente in CH₄ e CO₂.

Capitolo IV: Reattività del sistema HAc/O₂/N₂ su catalizzatori Rh/α-Al₂O₃

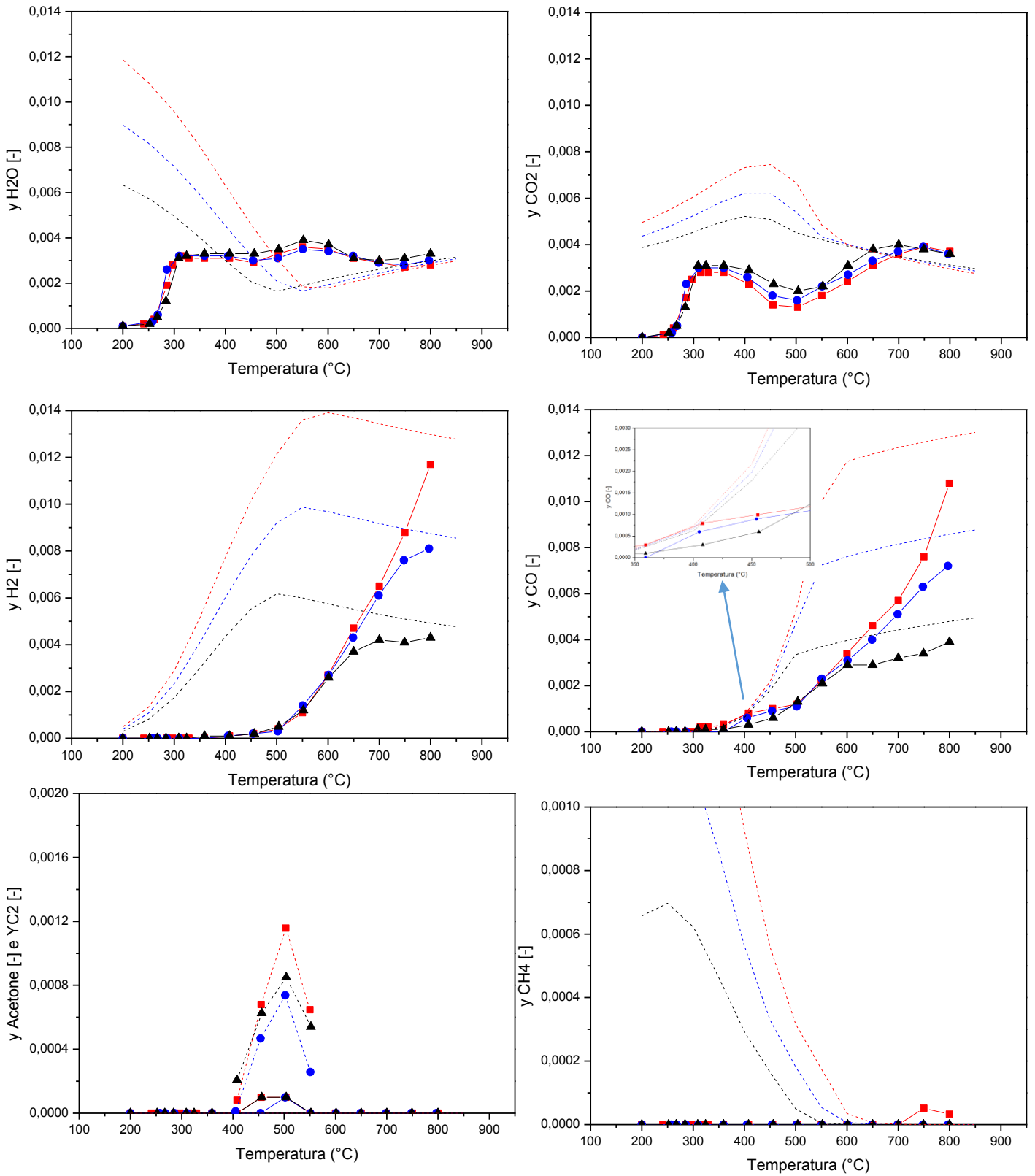


Figura IV-18: Frazioni molari dei prodotti - CPO acido acetico su Rh/α-Al₂O₃ - Variazione della concentrazione di acido acetico- GHSV = 1.2*10⁶ NI/kg/h – le linee tratteggiate rappresentano il composto C₂ ipotetico

6) Conclusione

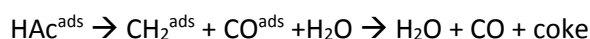
La CPO di acido acetico è caratterizzata da una complessità dei meccanismi di reazione coinvolti. Infatti, a bassa temperatura si svolge solo la reazione di combustione totale che dopo è accompagnata dalla disidratazione dell'ossigenato in un intermedio di superficie responsabile dalla formazione di coke. A temperature più elevate, il meccanismo di steam reforming si aggiunge al sistema di reazione. Infine, l'equilibrio di WGS regola la produzione di syngas, abbassando leggermente le quantità di H₂ e di CO₂ e aumentando la quantità di CO.

Prima di tutto, anche se la termodinamica ci indica una produzione di syngas senza la co-alimentazione di un agente ossidante, è necessario utilizzare ossigeno sia per motivi di forniture di calore al sistema di reforming che per una produzione di acqua necessaria al reforming e per limitare la formazione di coke.

L'attività di combustione e di steam reforming è però migliorata aumentando il tempo di contatto. La diminuzione della GHSV ci permette di ottenere una quantità maggiore di gas di sintesi.

In analogia al meccanismo di ossidazione degli idrocarburi (CH₄, C₃H₈, C₃H₆, C₈H₁₈) fin qui studiati, anche nel caso dell'acido acetico possiamo pensare che, in presenza di un elevato ricoprimento di O* la molecola si adsorbe mediante il gruppo metilico, con successiva perdita di H* e quindi con rottura del legame C-C che "libera" direttamente CO₂ dal gruppo carbossilico. Una volta consumato quasi completamente O₂, si rendono disponibili siti Rh e coppie Rh-Rh o terne Rh-Rh-Rh su cui è possibile che la molecola si adsorbe anche attraverso il gruppo carbossilico oltre che attraverso idrogeni del gruppo metilico. Questo potrebbe giustificare reazioni di rottura del legame CH₃-COOH con possibile formazione o di un precursore dell'olefine C₂ e/o di un composto ossigenato C₃. Il modo di adsorbimento di acido acetico influenza probabilmente il cammino di reazione successivo.

Inoltre, la "via chetene" nota nella pirolisi potrebbe avvenire sul catalizzatore quindi formando una specie chetene adsorbita che poi si decompone.



Per quanto riguarda lo slip di ossigeno:

- È O₂ che non riesce a reagire a causa di una competizione di adsorbimento
- È O₂ che non reagisce perché il coking avvelena il catalizzatore e la velocità di ossidazione diminuisce.

Inoltre, una quantità di ossigeno maggiore limita la produzione di H₂ e CO. Il fenomeno inverso è osservato variando la quantità di acido acetico. Però aumentando la quantità di acido acetico può dare luogo ad una formazione maggiore di nerofumo.

È anche interessante notare che ci sia una possibile formazione di nerofumo durante la CPO, dovuta alle reazioni di condensazione e di polimerizzazione. Infatti, la conversione ricalcolata in base dei prodotti è inferiore alla conversione misurata. Di conseguenza è necessario aumentare la temperatura fino a 650°C, se non di più, per iniziare la rigenerazione del catalizzatore.

Capitolo V : Reattività del sistema HAc/O₂/H₂/N₂ su Rh/α-Al₂O₃

1) Introduzione

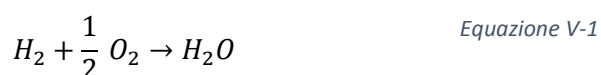
Il syngas, intermedio importante nell'industria chimica, viene prodotto principalmente da idrocarburi attraverso processi di reforming. Però fonte rinnovabili, tale la biomassa, possono anche essere utilizzate.

Inoltre, il bio-oil ottenuto da una pirolisi della biomassa è costituito da una fase acquosa composta da ossigenati tra cui il principale è l'acido acetico. Per questo motivo, lo steam reforming di acido acetico è stato molto studiato in letteratura. Dall'analisi termodinamica, sappiamo che la decomposizione dell'ossigenato senza vapore permette una produzione di syngas. Tale decomposizione è equivalente termodinamicamente al sistema CH₄-CO₂. Tuttavia, sappiamo anche dallo studio termodinamico che la co-alimentazione di vapore diminuisce il potenziale verso la formazione di nerofumo. In presenza di acqua, ci possiamo anche aspettare che la composizione di syngas risenta poi dell'equilibrio della reazione di WGS.

L'effetto di un agente ossidante è stato studiato nel capitolo precedente, quindi in questa sezione studieremo la reattività del sistema HAc/O₂/H₂. Questo sistema può essere considerato come uno steam reforming di acido acetico dato che la co-alimentazione di H₂ e O₂ permette la produzione di vapore.

2) Prove di steam reforming di acido acetico su Rh/α-Al₂O₃

Il sistema catalitico utilizzato è lo stesso delle prove di CPO. Per quanto riguarda l'alimentazione di vapore, essa è stata realizzata tramite la co-alimentazione di H₂ e O₂ in un rapporto H₂/O₂ leggermente sovrastechiometrico rispetto alla reazione di combustione di idrogeno.



$$\Delta H_R^{298K} = -57.77 \text{ [kcal/mol]}$$

Per garantire infatti il comportamento del consumo di O₂ e limitare la reazione di combustione di acido acetico, l'idrogeno è stato alimentato con eccesso tra 10 e 20% rispetto alla stechiometria della sua reazione di ossidazione. Lo stratagemma di alimentare H₂ e O₂ per la produzione di acqua vapore necessaria allo steam reforming è stato molto utilizzato per lo studio cinetico di reforming degli idrocarburi e ha mostrato una completa combustione di idrogeno prima dello sviluppo delle reazioni di reforming [29], in virtù dell'elevatissima velocità di reazione.

Per quanto riguarda le condizioni sperimentali, abbiamo fatto variare la velocità spaziale da 1.5 * 10⁵ a 6*10⁵ NI/kgcat/h (per un rapporto H₂O/HAc = 3) e abbiamo studiato l'effetto del contenuto del vapore sulla cinetica di reazione, variando il rapporto H₂O/HAc da 1 a 9 (per una GHSV di 6*10⁵NI/kgcat/h). La pressione operativa è quella atmosferica e la miscela è molto diluita da N₂ (>90%). Per ogni prova sono state calcolate le composizioni all'equilibrio.

2.a) Steam reforming di acido acetico –riferimento

Le Figura V-1 e Figura V-2 riportano una prova di steam reforming realizzata a $6 \cdot 10^5$ NI/kgcat/h di GHSV, 0.6% di acido acetico, 1.8% di ossigeno e 4% di H₂. Quindi questa alimentazione permette di ottenere almeno un rapporto H₂O/HAc pari a 6 (HAc/H₂O/H₂: 0.6%/3.6%/0.4%), condizione che secondo la termodinamica sfavorisce la formazione di nerofumo. Prima di tutto se confrontiamo la composizione nominale (linea continua sul grafico dell'acqua) con la composizione dei gas in uscita a bassa temperatura, possiamo osservare che non tutto l'ossigeno è impegnato nel consumo di H₂ ma in realtà una piccola quantità di O₂ è stata disponibile per l'ossidazione di HAc. Abbiamo infatti osservato una conversione di 5% di HAc a 300°C con formazione di CO₂ e di H₂O (in eccesso rispetto a quella attesa).

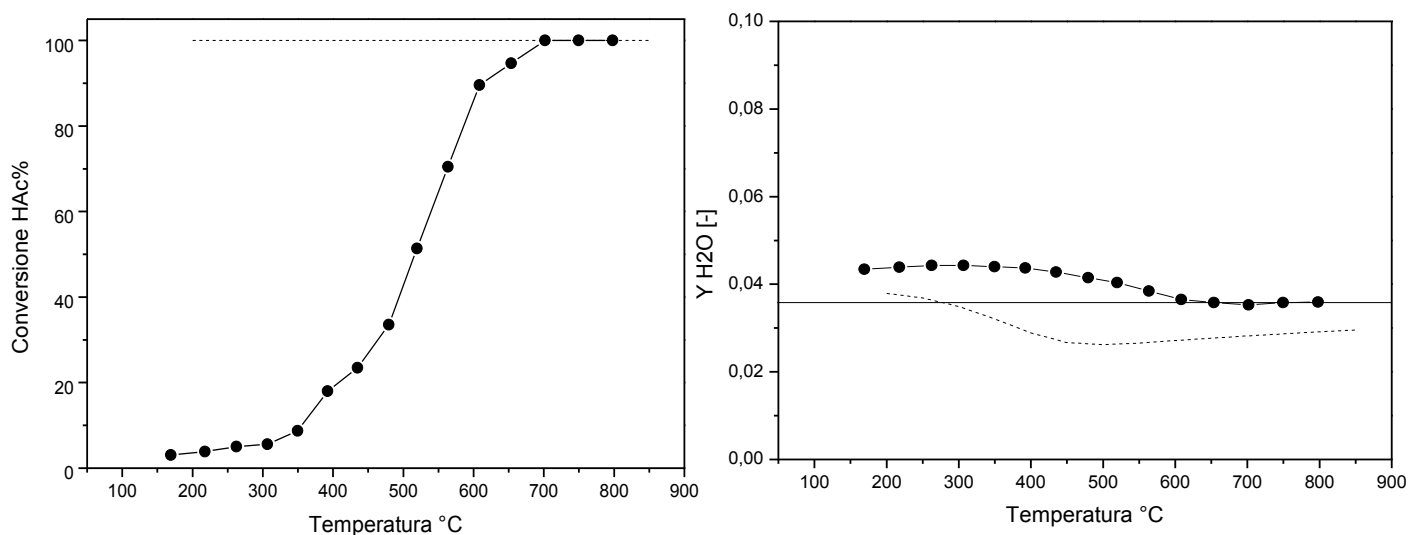
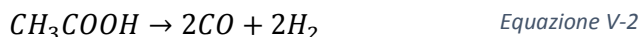


Figura V-1: Steam reforming di acido acetico su Rh/α-Al₂O₃- GHSV = $6 \cdot 10^5$ NI/kgcat/h 0.6% di HAc, 1.8% di O₂ e 4 % di H₂ (rapporto H₂O/HAc = 6)..

Da 300°C iniziano le reazioni di reforming con la produzione di CO, H₂, CO₂ e il consumo di acqua (decomposizione di acido acetico e WGS).



Ovviamente queste reazioni sono accompagnate dalle reazioni di combustione sia di idrogeno che di acido acetico.

Dopo 650°C la reazione di WGS inversa è più favorita, si può osservare un consumo di idrogeno, di CO₂ e produzione di acqua e di CO.

Infine possiamo osservare una produzione di CH₄ a bassa temperatura (tra 150°C e 500°C), dovuta molto probabilmente alla metanazione da CO₂. Infatti il rapporto H₂/CO₂ maggiore di 1 favorisce a bassa temperatura la formazione di CH₄ [30].



Capitolo V: Reattività del sistema HAc/O₂/H₂/N₂ su Rh/ α -Al₂O₃

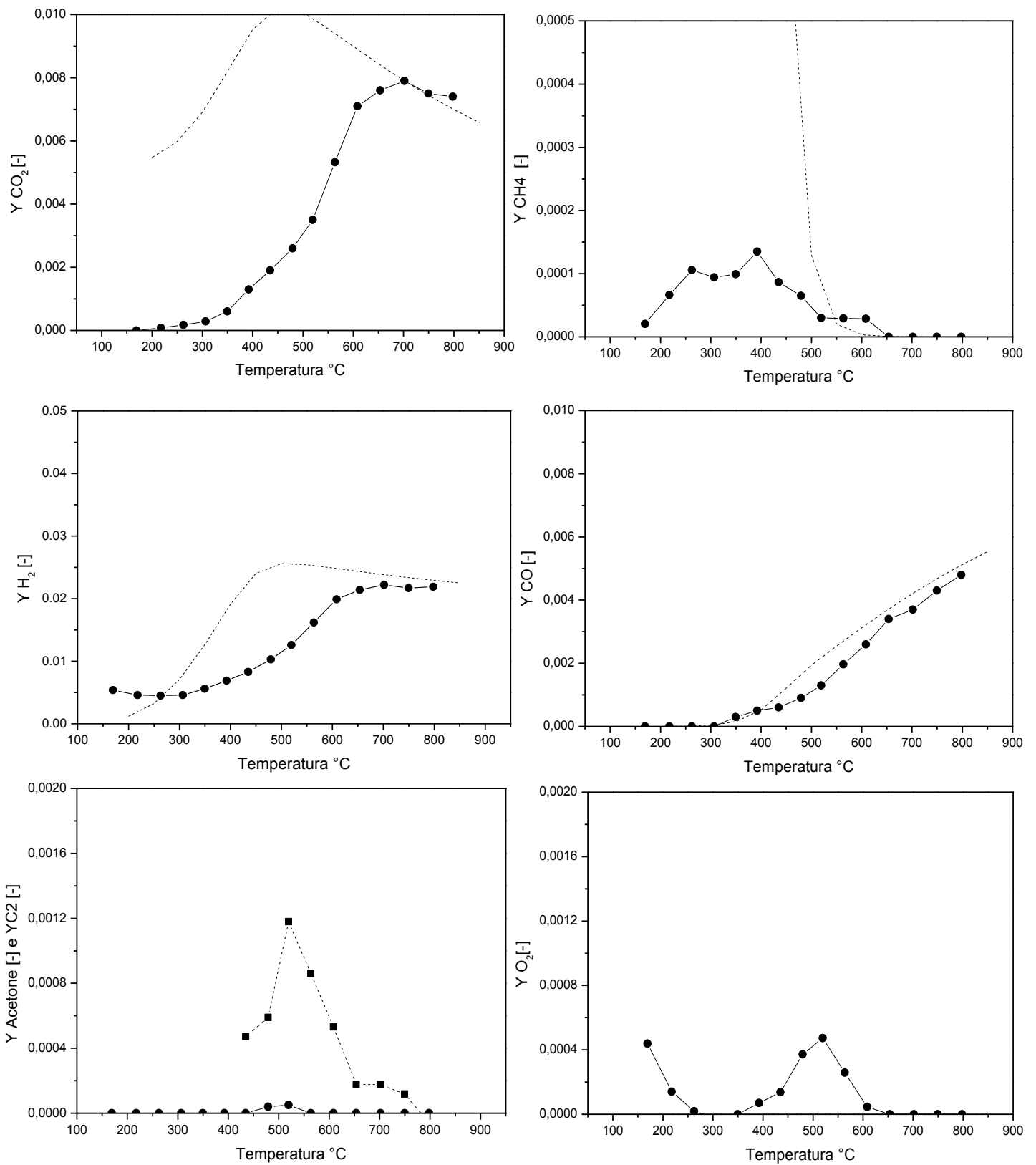


Figura V-2: Steam reforming di acido acetico su Rh/ α -Al₂O₃- GHSV = 6*10⁵ NI/kgcat/h 0.6% di HAc, 1.8% di O₂ e 4 % di H₂ (rapporto H₂O/HAc = 6). Linee tratteggiate con simboli pieni rappresentano il composto C₂ ipotetico.

Capitolo V: Reattività del sistema HAc/O₂/H₂/N₂ su Rh/ α -Al₂O₃

Per quanto riguarda l'acetone, prodotto dalla chetonizzazione di acido acetico, il suo andamento è simile a quello di O₂. Questo sembra spiegare l'adsorbimento competitivo di acido acetico rispetto a quello di O₂.

La Figura V-3 riporta la differenza tra i due tipi di conversione di acido acetico, definiti precedentemente. Infatti, tale differenza può giustificare il trend delle specie C₂ ipotetiche e O₂.

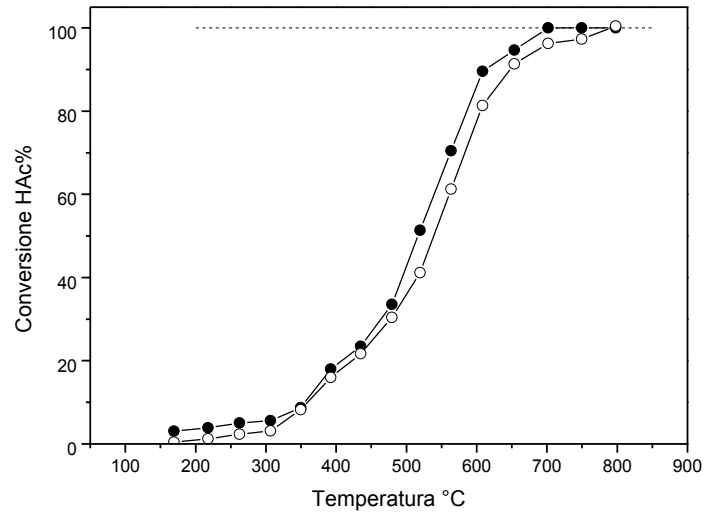


Figura V-3: Confronto tra la conversione valutata sui prodotti e la conversione basata sull'acido acetico consumato

2.b) Effetto del rapporto H₂O/HAc

Per valutare l'effetto della quantità di acqua sull'attività del sistema sono state svolte prove variando la quantità di acqua da 0.6% a 5.4% (mantenendo fissa la concentrazione in acido acetico pari al 0.6%). La GHSV è stata fissata a 6*10⁵ NI/kgcat/h. La Tabella V-1 riporta le prove realizzate.

Prova	Tubino	Peso cat. [mg]	GHSV [NI/kgcat/h]	%HAc	%O ₂	% H ₂	H ₂ O/HAc
65	RB1	41.6	6 *10 ⁵	0.59	0.3	0.63	1
60	RB1	41.6	6 *10 ⁵	0.62	0.92	2.01	3.05
63	RB1	41.6	6*10 ⁵	0.61	1.81	3.99	6.11
64	RB1	41.6	6*10 ⁵	0.6	2.74	6.03	9.3

Tabella V-1: Prove di SR di acido acetico su Rh/α-Al₂O₃ – Variazione del rapporto H₂O/ HAc- Condizioni operative

Le Figura V-4 e Figura V-5 riportano la distribuzione dei prodotti e dei reagenti per le prove di SR descritte prima.

Nota: La frazione molare di idrogeno è stata corretta sottraendo la parte in eccesso, in modo da valutare a bassa temperatura l'influenza del rapporto H₂O/HAc sulla cinetica di reazione ovvero sulla produzione netta di H₂.

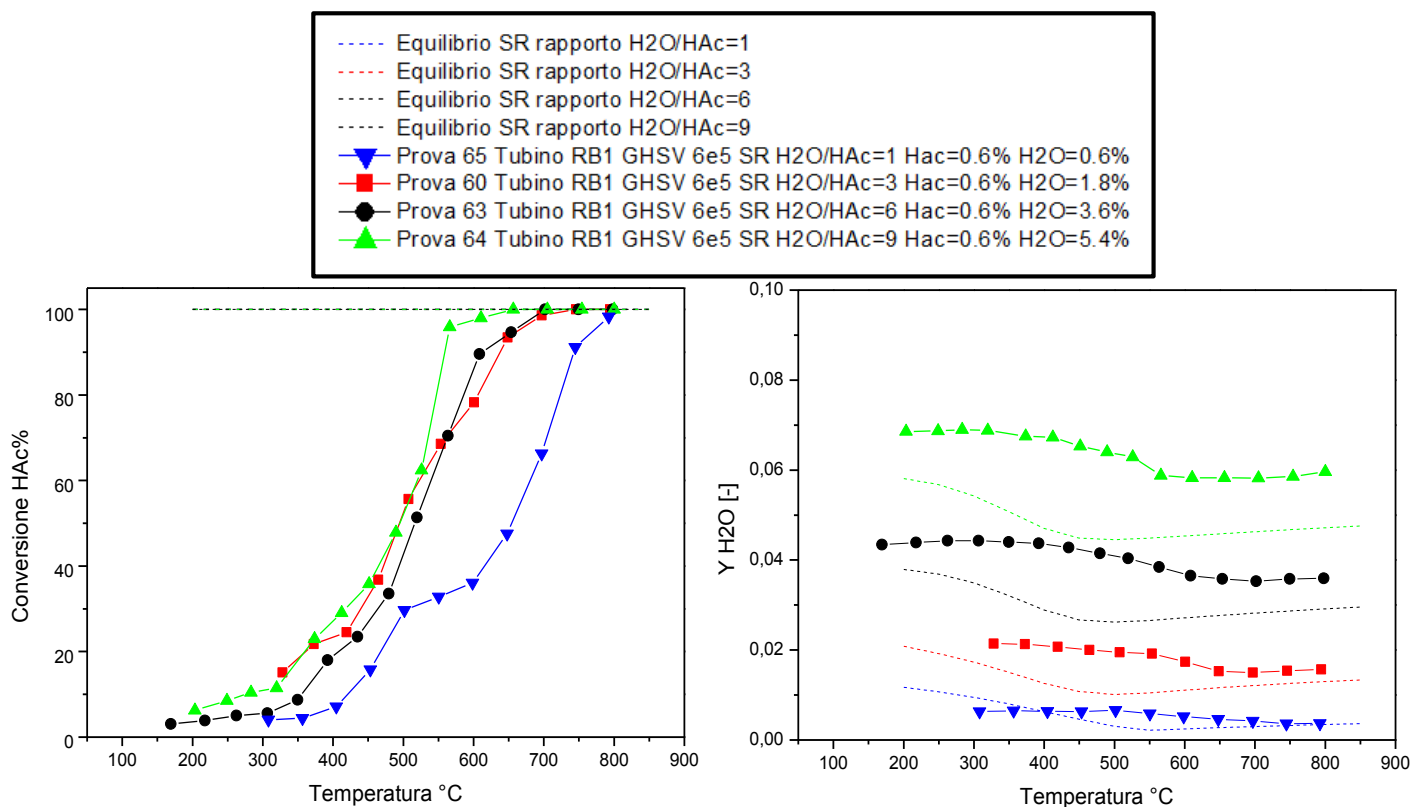


Figura V-4: Frazioni molari dei reagenti, conversione di acido acetico – SR di acido acetico su Rh/α-Al₂O₃ - Variazione della quantità di acqua- GHSV = 6*10⁵ NI/kgcat/h

Capitolo V: Reattività del sistema HAc/O₂/H₂/N₂ su Rh/ α -Al₂O₃

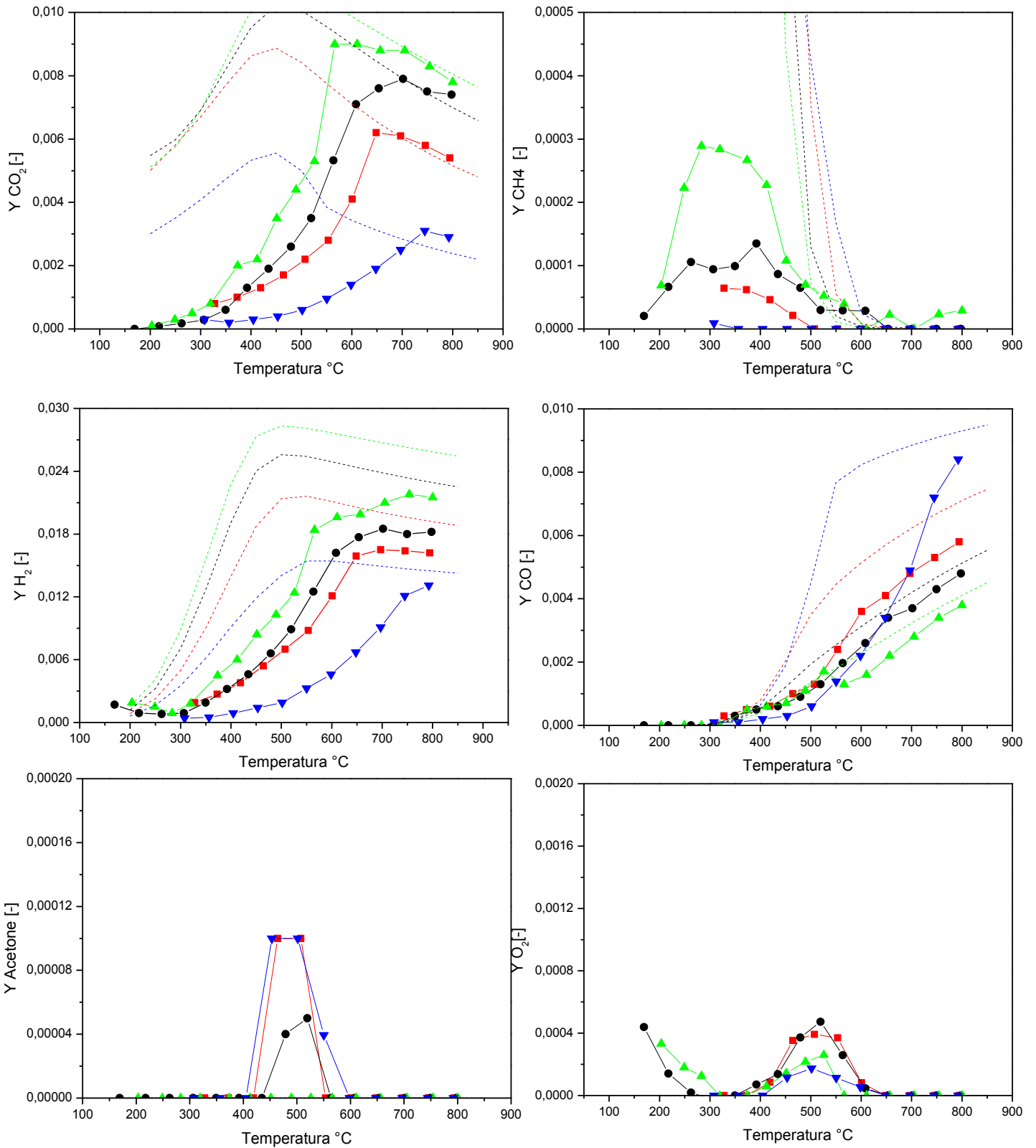


Figura V-5: Frazioni molari dei prodotti – SR di acido acetico su Rh/ α -Al₂O₃ - Variazione della quantità di acqua- GHSV = $6 \cdot 10^5$ NI/kgcat/h

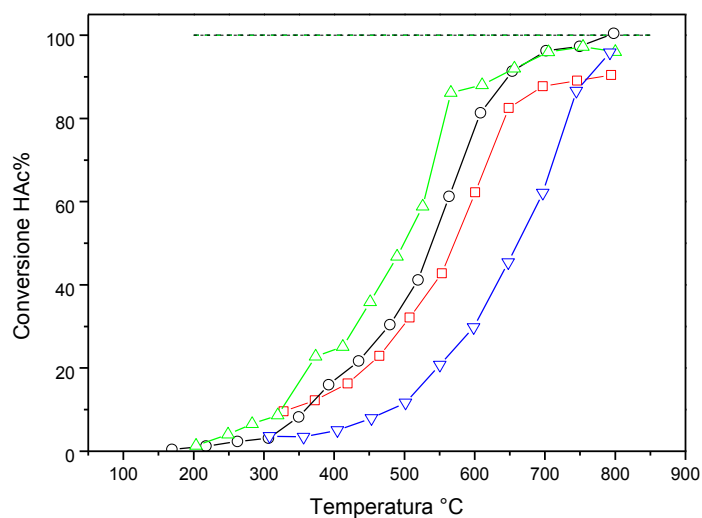


Figura V-6: Conversione di acido acetico basata sui prodotti carboniosi - SR di acido acetico su Rh/ α -Al₂O₃ - Variazione della quantità di acqua - GHSV = $6 \cdot 10^5$ NI/kgcat/h

La principale osservazione che si può ottenere è che la cinetica di reforming è indipendente della quantità di acqua alimentata. Si può analizzare che tutti run con rapporto maggiore di 3 sono molto simili. Invece per il rapporto 1, il sistema sembrerebbe in difetto di acqua. Si può osservare sulla Figura V-6 che il consumo di acido acetico risente la mancanza in H₂O; l'aumento di conversione è ritardato.

Aumentando la concentrazione di acqua, la produzione di H₂ e di CO₂ è maggiore.

Dopo 500°C, si può notare una differenza più marcata per i profili relativi alla produzione di CO e di conversione di acido acetico. L'equilibrio di WGS essendo raggiunto a quella temperatura, la frazione molare di CO per il rapporto H₂O/HAc pari 1 risulta più importante. L'aumento di H₂ e di CO₂ è coerente con l'effetto dell'aumento di concentrazione di H₂O sulla reazione di WGS.

Analizziamo ora il profilo di CH₄, tra 200°C e 500°C la concentrazione di metano aumenta passando per un massimo e poi diminuisce. La produzione di CH₄, come riportato precedentemente, sarebbe dovuta alla reazione di metanazione da CO₂, a bassa temperatura.

2.c) Effetto della velocità spaziale

In modo da valutare l'effetto della velocità spaziale sull'attività del processo di steam reforming di acido acetico, sono state svolte prove variando la velocità spaziale da 1.5*10⁵ NI/kgcat/h a 6*10⁵ NI/kgcat/h fissando il rapporto H₂O/HAc pari a 3. La Tabella V-2 riporta le prove realizzate.

Prova	Tubino	Peso cat. [mg]	GHSV [NI/kgcat/h]	HAc [%]	O ₂ [%]	H ₂ [%]	H ₂ O/HAc
62	RB1	41.6	1.5 *10 ⁵	0.64	0.9	2.12	3,1
60	RB1	41.6	6*10 ⁵	0.62	0.92	2.01	3.06

Tabella V-2: Prove di SR di acido acetico su Rh/α-Al₂O₃ - variazione di GHSV – rapporto H₂O/HAc = 3

Le Figura V-7 e Figura V-8 riportano la distribuzione dei reagenti e dei prodotti per le diverse prove realizzate. L'aumento del tempo di contatto anticipa e favorisce la produzione di syngas prima del controllo termodinamico. Inoltre, osservando le concentrazioni di CO possiamo sapere che a basse temperature, l'aumento di tempo di contatto favorisce la reazione di decarbonilazione.

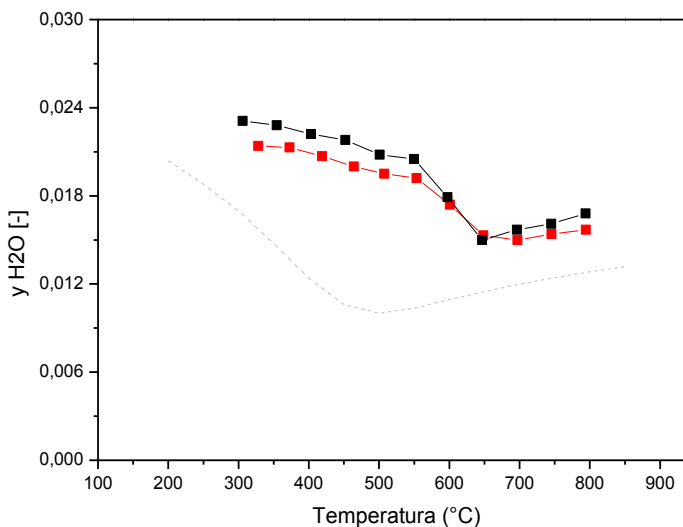
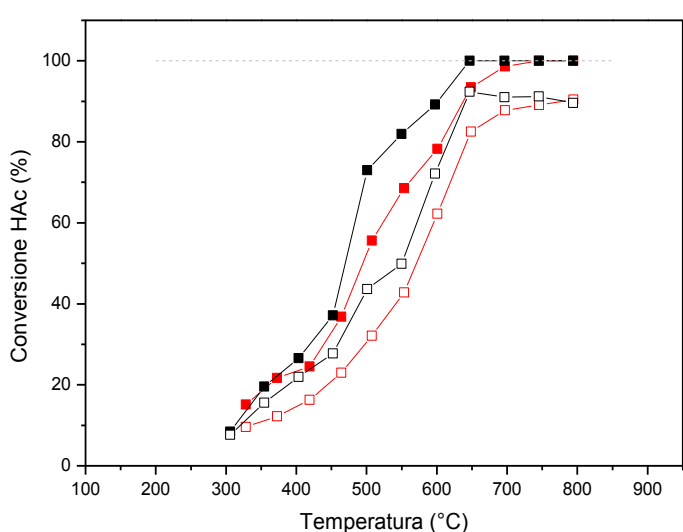
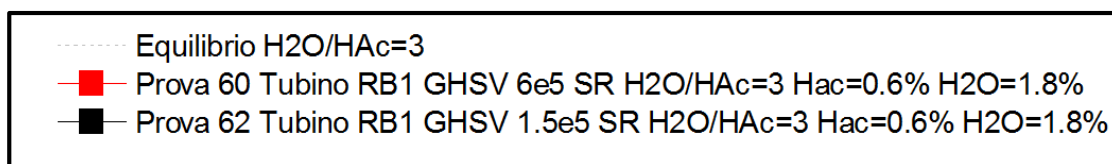


Figura V-7: Frazioni molari dei reagenti e conversione di acido acetico– SR di acido acetico su Rh/α-Al₂O₃- Variazione di GHSV – Rapporto H₂O/HAc = 3

Capitolo V: Reattività del sistema HAc/O₂/H₂/N₂ su Rh/ α -Al₂O₃

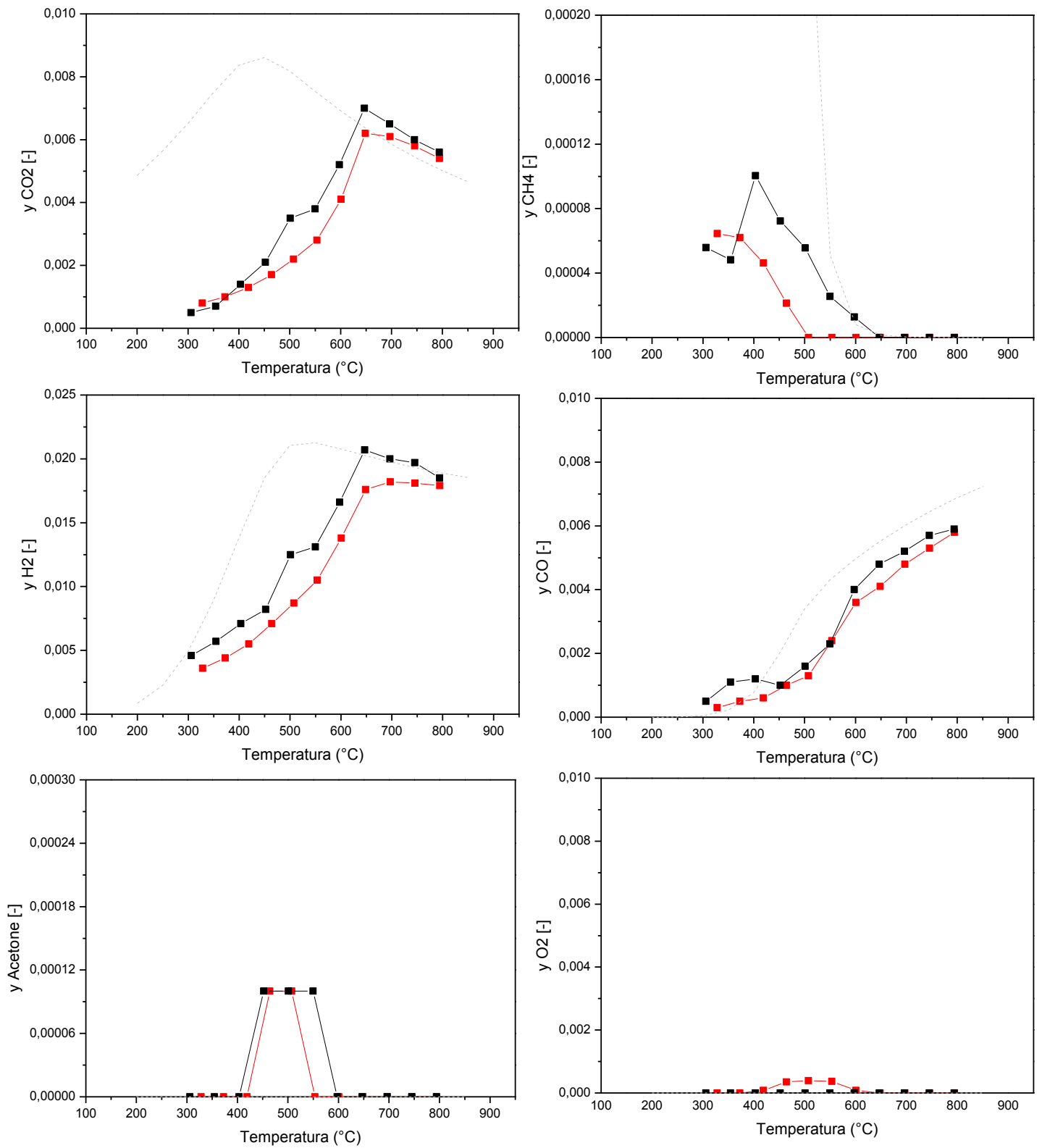


Figura V-8: Frazioni molari dei prodotti- SR di acido acetico su Rh/ α -Al₂O₃- Variazione di GHSV - Rapporto H₂O/HAc = 3

3) Confronto tra CPO e SR

La prova di steam reforming con un rapporto H₂O/HAc pari a 1 può essere considerata come una prova di CPO di acido acetico con un rapporto O₂/HAc pari a 0.5 e una quantità di H₂ pari al 0.6%. E sappiamo tuttavia che solo una ridotta frazione di O₂ è rimasta disponibile alla reazione con HAc, quindi la prova di SR è in realtà una reazione di H₂ arricchito-SR.

Quindi in questo paragrafo confronteremo le prove riportate nella Tabella V-3.

Prova	Tubino	Peso cat. [mg]	GHSV [NI/kgcat/h]	%HAc	%O ₂	% H ₂
65	RB1	41.6	6 *10 ⁵	0.6	0.3	0.63
6	ACO1	14.9	6*10 ⁵	0.6	0.3	/

Tabella V-3: Prove di CPO e di SR di acido acetico su Rh/α-Al₂O₃

Le Figura V-10 e Figura V-10 riportano la distribuzione dei reagenti, dei prodotti e la conversione di acido acetico delle prove di CPO e di SR studiate in questa sezione. Per completezza anche la prova di decomposizione di acido acetico è stata considerata; dobbiamo osservare, però che esso è stato realizzato ad una velocità spaziale più elevata.

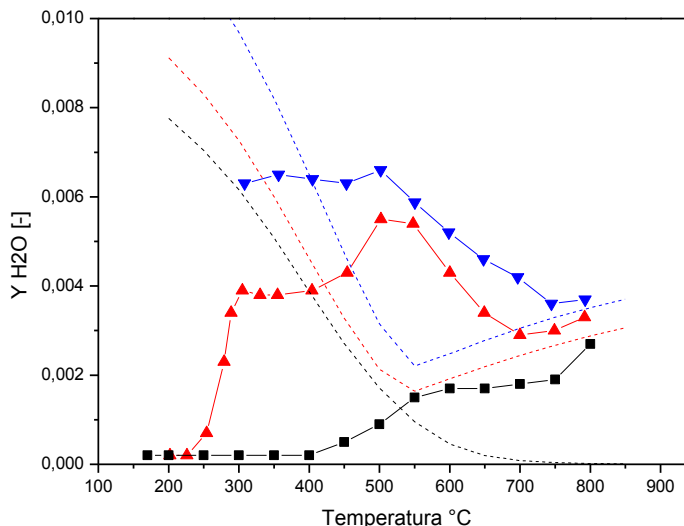
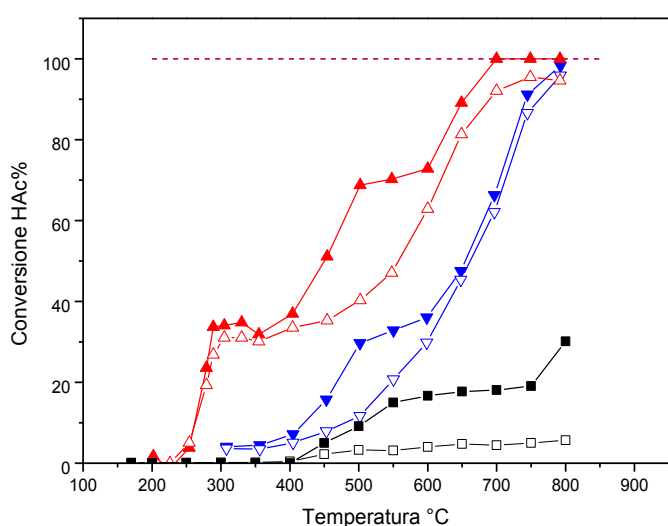
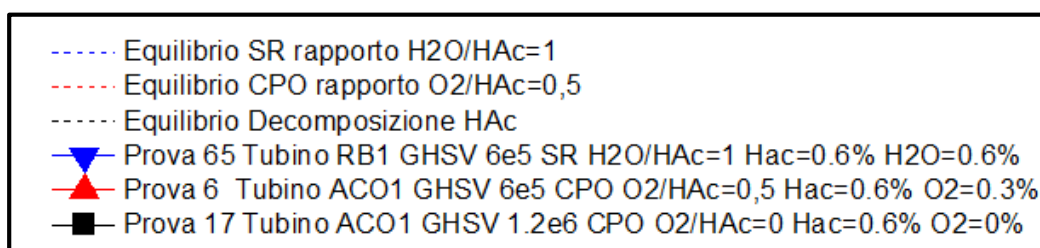


Figura V-9: Frazioni molari dei reagenti e conversione di acido acetico- CPO acido acetico: O₂/HAc = 0.5 e CPO di acido acetico in presenza di H₂ su Rh/α-Al₂O₃- GHSV = 6*10⁵NI/kgcat/h – Decomposizione di acido acetico a 1.2*10⁶NI/kgcat/h

Capitolo V: Reattività del sistema HAc/O₂/H₂/N₂ su Rh/ α -Al₂O₃

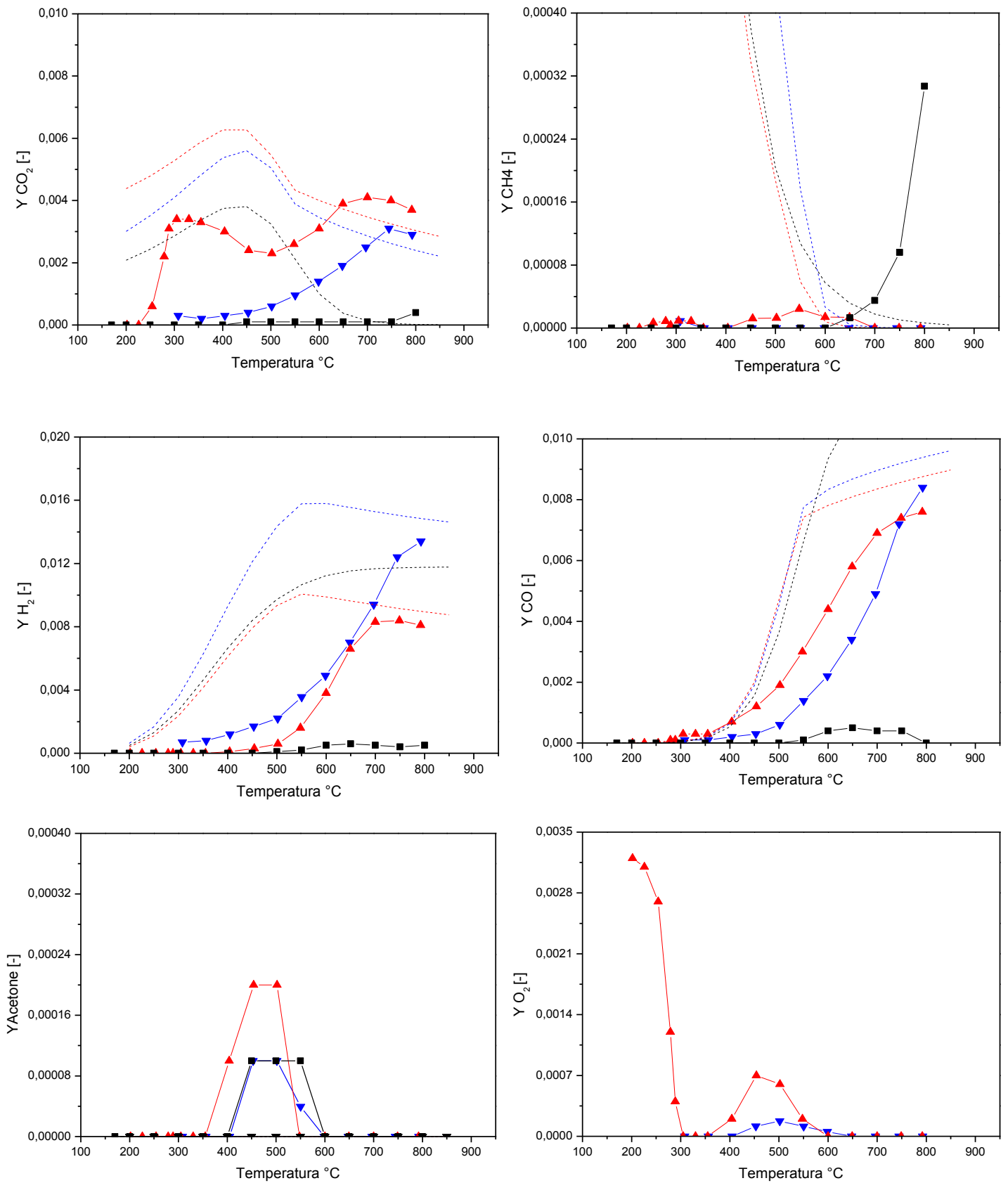


Figura V-10: Frazioni molari dei prodotti - CPO acido acetico: O₂/HAc = 0.5 e CPO di acido acetico in presenza di H₂ su Rh/ α -Al₂O₃- GHSV = 6*10⁵NI/kgcat/h – Decomposizione di acido acetico a 1.2*10⁶NI/kgcat/h

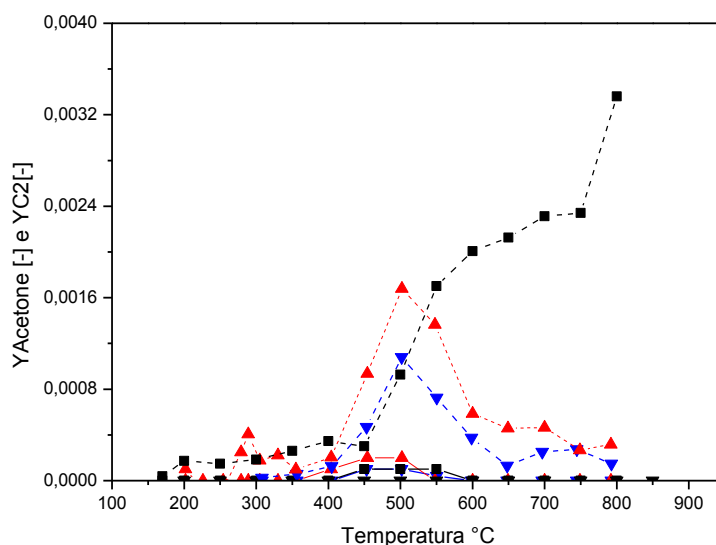


Figura V-11: Frazioni molari di acetone e del C₂ ipotetico (linee tratteggiate con simboli pieni) - CPO acido acetico: O₂/HAc = 0.5 e CPO di acido acetico in presenza di H₂ su Rh/α-Al₂O₃- GHSV = 6*10⁵Nl/kgcat/h – Decomposizione di acido acetico a 1.2*10⁶Nl/kgcat/h

Osservando gli andamenti di conversione di acido acetico, possiamo notare che la conversione di HAc misurata è maggiore di quella corrispondente ai prodotti in fase gassosa ed il gap si manifesta tra 400°C e 600°C sia in CPO, sia in SR.

La prova in assenza di O₂ o H₂O ci dice che 400°C è la temperatura a cui comincia il consumo di HAc via disidratazione e coupling con formazione di H₂O e il prodotto solido.

Il confronto della concentrazione di CO₂ suggerisce che come in SR la formazione di CO₂ è legata ad una WGS così anche il trend a crescere osservato a temperatura superiore a 500°C sia associabile alla conversione di CO che è il prodotto dalla decomposizione e SR di acido acetico. L'influenza di WGS sull'andamento di CO₂ può essere anche osservata dalla concentrazione di CO, in cui la reazione SR presenta una maggiore quantità di H₂O rispetto a CPO e favorendo di più WGS.

L'iniziale formazione di H₂ sembra "ritardata" in condizione CPO e compare comunque prima del completo consumo di O₂, è ragionevole, anzi, ritenere che incipiente formazione di H₂ contribuisce al completamento del consumo di O₂ con riduzione del contenuto di H₂ in uscita, rispetto alla prova di SR.

Osservando l'andamento di ossigeno, lo slip di O₂ in entrambi casi accade lì dove osserviamo che c'è la formazione di acetone.

Dato l'andamento della concentrazione della specie ipotetica C₂, il carbonio che manca tra i prodotti e si è quindi accumulato nel reattore ha un tipico trend a massimo, questo fenomeno anche può essere osservato dalla differenza tra la conversione di acido acetico misurata e quella ricalcolata. E si esaurisce alle alte temperature sia in condizione di CPO sia in condizione di SR, perciò possiamo dire che ad alte temperature si possono ripristinare i siti occupati e questo è riconducibile con la riproducibilità delle misure run dopo run.

4) Conclusioni

Prima di tutto, anche se la termodinamica ci indica la possibile formazione di syngas senza co-alimentare un agente ossidante, l'utilizzazione di ossigeno o di acqua vapore è necessaria per permettere la produzione di gas di sintesi e limitare la formazione di nerofumo.

Il syngas viene prodotto dalle reazioni di decomposizione di acido acetico e delle altre specie (come acetone) presenti, e di WGS. Inoltre la co-alimentazione di idrogeno e ossigeno ha mostrato la presenza della metanazione a bassa temperatura ed una piccola conversione di acido acetico da combustione. Il fenomeno quale la limitazione della reazione di ossidazione avviene contemporaneamente alla chetonizzazione nel SR è meno evidente che in CPO.

In secondo luogo, la presenza di acqua ci permette di ottenere una quantità più importante di idrogeno e di concludere che essa non influenza la cinetica di reazione per rapporti H₂O/HAc maggiore di 3.

Il principale problema come per la CPO è la possibile formazione di nerofumo attraverso polimerizzazione di C₂ e condensazione di acetone. Però la reazione di disidratazione dell'ossigenati viene limitata dalla presenza di acqua. Questo permette una produzione minore di depositi carboniosi.

Capitolo VI: Reattività su catalizzatori Rh/MgOAl₂O₃ – CPO e SR di acido acetico

1) Introduzione

Dall'analisi delle prove realizzate su catalizzatore Rh/ α -Al₂O₃ è stata osservata la possibile formazione di nerofumo. Inoltre i depositi carboniosi sarebbero dovuti alle reazioni di condensazione e di polimerizzazione [13]. Dopo delle ricerche in letteratura, l'utilizzo di ossidi basici come supporto appare una soluzione opportuna per limitare la formazione di coke.

Quindi è stato testato un catalizzatore meno acido (MgOAl₂O₃) per verificare l'effetto del supporto sulle vie di disidratazione e di cracking. In letteratura è riportato che un ossido meno acido sfavorisce le reazioni di cracking, migliora la stabilità del catalizzatore e aumenta l'attività in reforming grazie ad un spillover delle specie OH⁻ più significativo [4].

Il carico di Rh sul catalizzatore è pari al 2% e la sua preparazione è identica a quella del sistema Rh/ α -Al₂O₃.

2) Confronto tra le prove di CPO su Rh/ α -Al₂O₃ e Rh/MgOAl₂O₃

Per effettuare tale confronto abbiamo considerato due prove di CPO di acido acetico a $3 \cdot 10^5$ NI/kgcat/h, rapporto O₂/HAc = 0.5 e concentrazione di acido pari al 0.6%. La Tabella VI-1 riporta le prove confrontate.

Prova	Tubino	Peso cat. [mg]	GHSV [NI/kgcat/h]	%HAc	%O ₂	Supporto
57	RB1	41.6	$3 \cdot 10^5$	0.59	0.29	Rh/ α -Al ₂ O ₃
76	PF2	30.6	$3 \cdot 10^5$	0.6	0.3	Rh/MgOAl ₂ O ₃

Tabella VI-1: Prove di CPO di acido acetico su Rh/ α -Al₂O₃ e Rh/MgOAl₂O₃ – condizioni operative

Le Figura VI-1e Figura VI-2 riportano le conversioni di reagenti e la distribuzione dei prodotti.

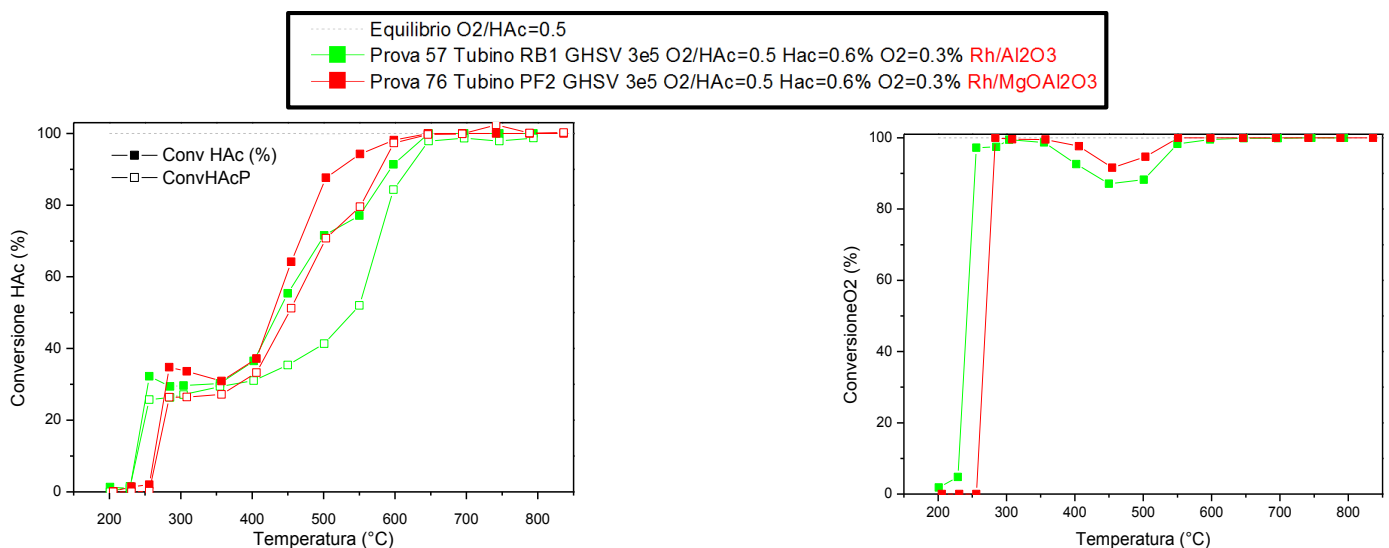


Figura VI-1: Conversioni dei reagenti - CPO acido acetico: O₂/HAc = 0.5 su Rh/ α -Al₂O₃ e Rh/MgOAl₂O₃ – GHSV = $3 \cdot 10^5$ NI/kgcat/h

Capitolo VI: Reattività su catalizzatori Rh/MgOAl₂O₃ – CPO e SR di acido acetico

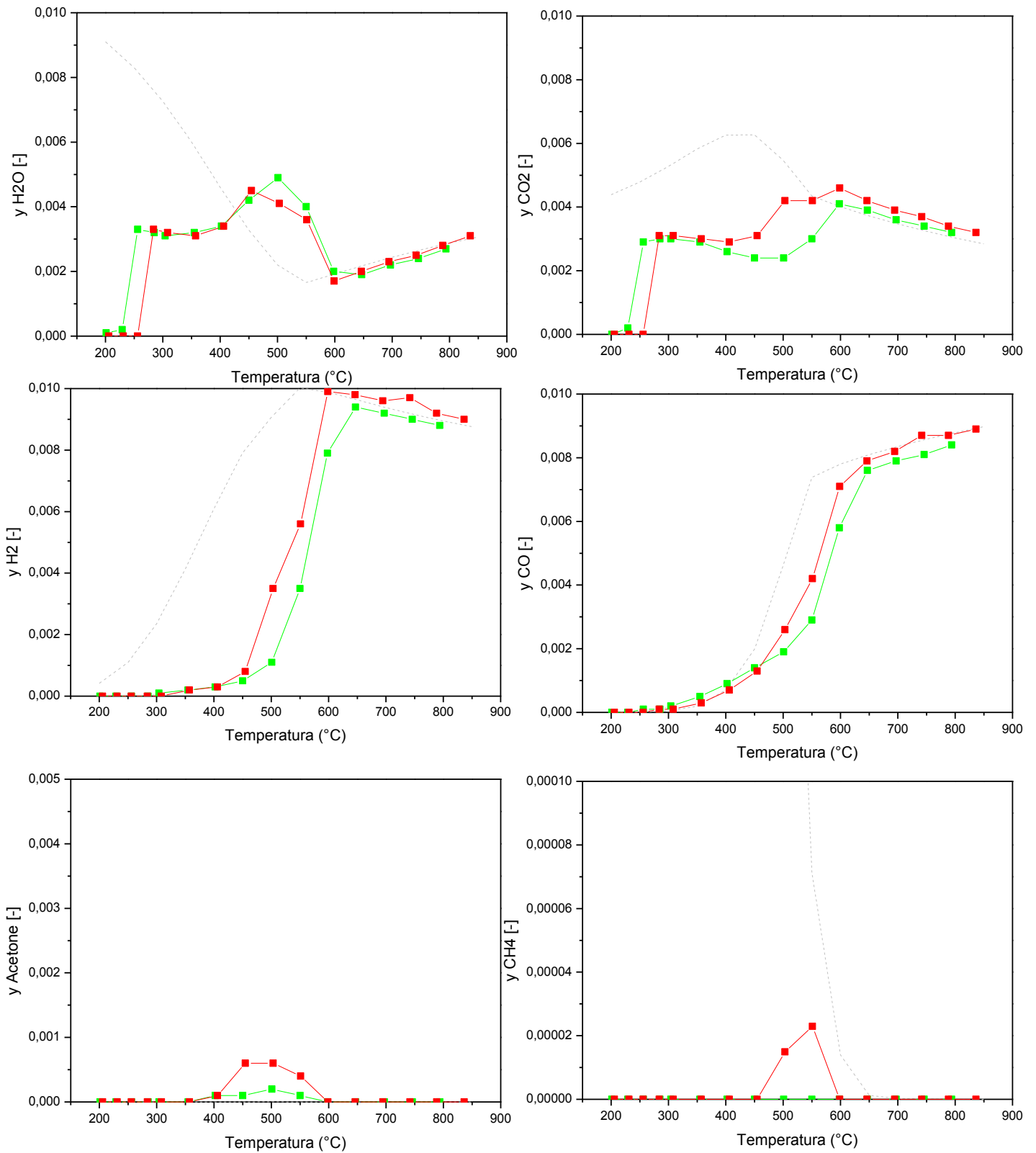


Figura VI-2: Frazioni molari dei prodotti e dei reagenti - CPO acido acetico: O₂/HAc = 0.5 su Rh/α-Al₂O₃ e Rh/MgOAl₂O₃ – GHSV = 3*10⁵NI/kgcat/h

Capitolo VI: Reattività su catalizzatori Rh/MgOAl₂O₃ – CPO e SR di acido acetico

Dall'analisi della conversione di ossigeno, delle frazioni molari di H₂O e di CO₂ si può notare un ritardo della reazione di combustione. Però la quantità massima di ossigeno raggiunta a 300°C è la stessa per tutte e due prove.

Una differenza più marcata nei profili delle frazioni molari così come nei profili di conversione è osservata da 450°C, quando le reazioni di reforming iniziano. Il processo di steam reforming viene anticipato sul supporto Rh/MgOAl₂O₃. Però una volta raggiunto il controllo termodinamico, le quantità dei prodotti di reforming sono simili.

Inoltre, la disidratazione è limitata sullo MgOAl₂O₃ come dimostrano la diminuzione meno importante della conversione di O₂ e la minore produzione di CO. Inoltre è anche osservata una frazione molare di acetone maggiore per il supporto Rh/MgOAl₂O₃. Infatti questo supporto favorisce la reazione di chetonizzazione come riportato in letteratura [11] [12]. Questa produzione maggiore di acetone spiega anche la maggiore quantità di acqua e di CO₂ nell'intervallo 350°C-450°C.

Analizziamo ora la possibile formazione di nerofumo, è riportata sulla Figura VI-3 la quantità di depositi carboniosi formati. Anche nel caso del catalizzatore Rh/MgOAl₂O₃ abbiamo una perdita di C, ma il contributo di coking è minore.

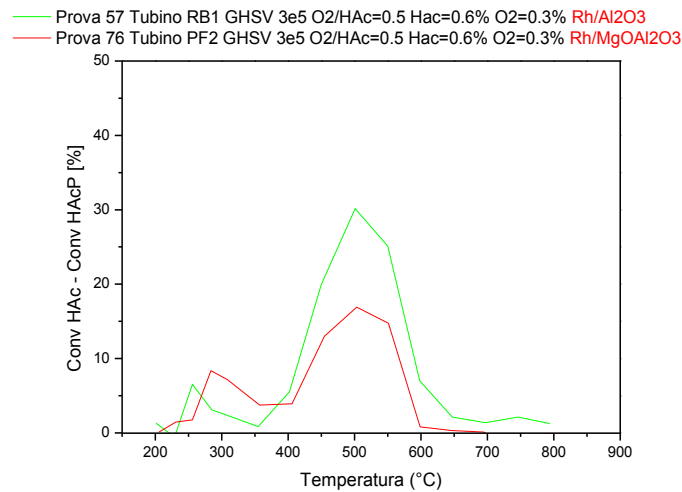


Figura VI-3: Differenza tra la conversione di acido acetico valutata dall'acido acetico uscente e la conversione basata sui prodotti (CH₄ CO₂ CO CH₃COCH₃)

3) Effetto di rapporto O₂/HAc – Rh/MgOAl₂O₃

Per valutare l'effetto di ossigeno sulla CPO di acido acetico con catalizzatore Rh/MgOAl₂O₃ sono state svolte le prove riportate in

Prova	Tubino	Peso cat. [mg]	GHSV [Ni/kgcat/h]	%HAc	%O ₂
74	PF2	30.6	3 * 10 ⁵	0.61	0.3
76	PF2	30.6	3 * 10 ⁵	0.61	0.3
77	PF2	30.6	3 * 10 ⁵	0.6	06

Tabella VI-2: Prove di CPO di acido acetico su Rh/MgOAl₂O₃ – Effetto di ossigeno - condizioni operative

Le Figura VI-4 e Figura VI-5 riportano le conversioni di reagenti e la distribuzione dei prodotti per le prove discusse prima.

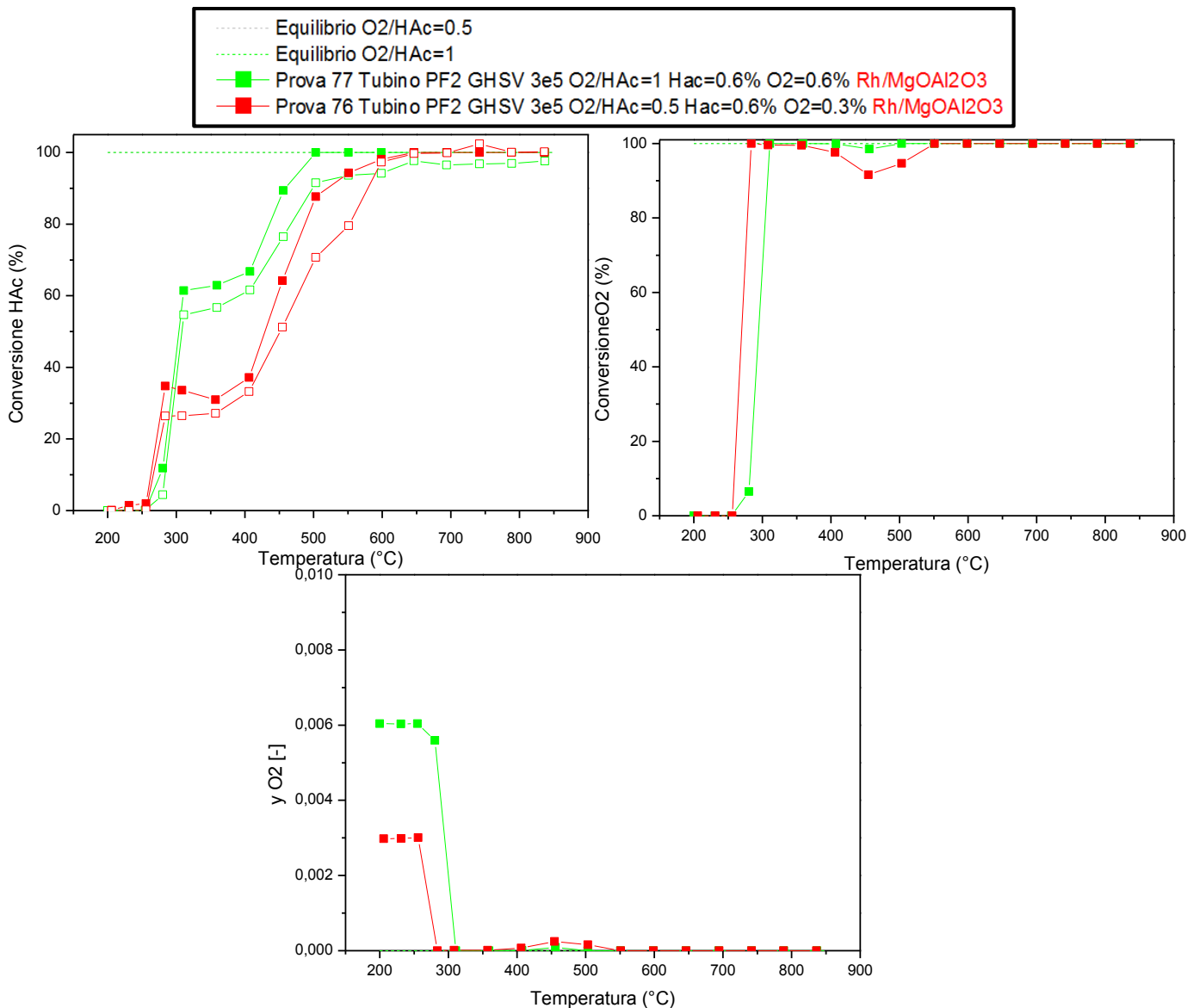


Figura VI-4: Conversioni dei reagenti e frazione molare di O₂ – CPO di acido acetico su Rh/MgOAl₂O₃ – GHSV = 3 * 10⁵ Ni/kgcat/h – Effetto di ossigeno

Capitolo VI: Reattività su catalizzatori Rh/MgOAl₂O₃ – CPO e SR di acido acetico

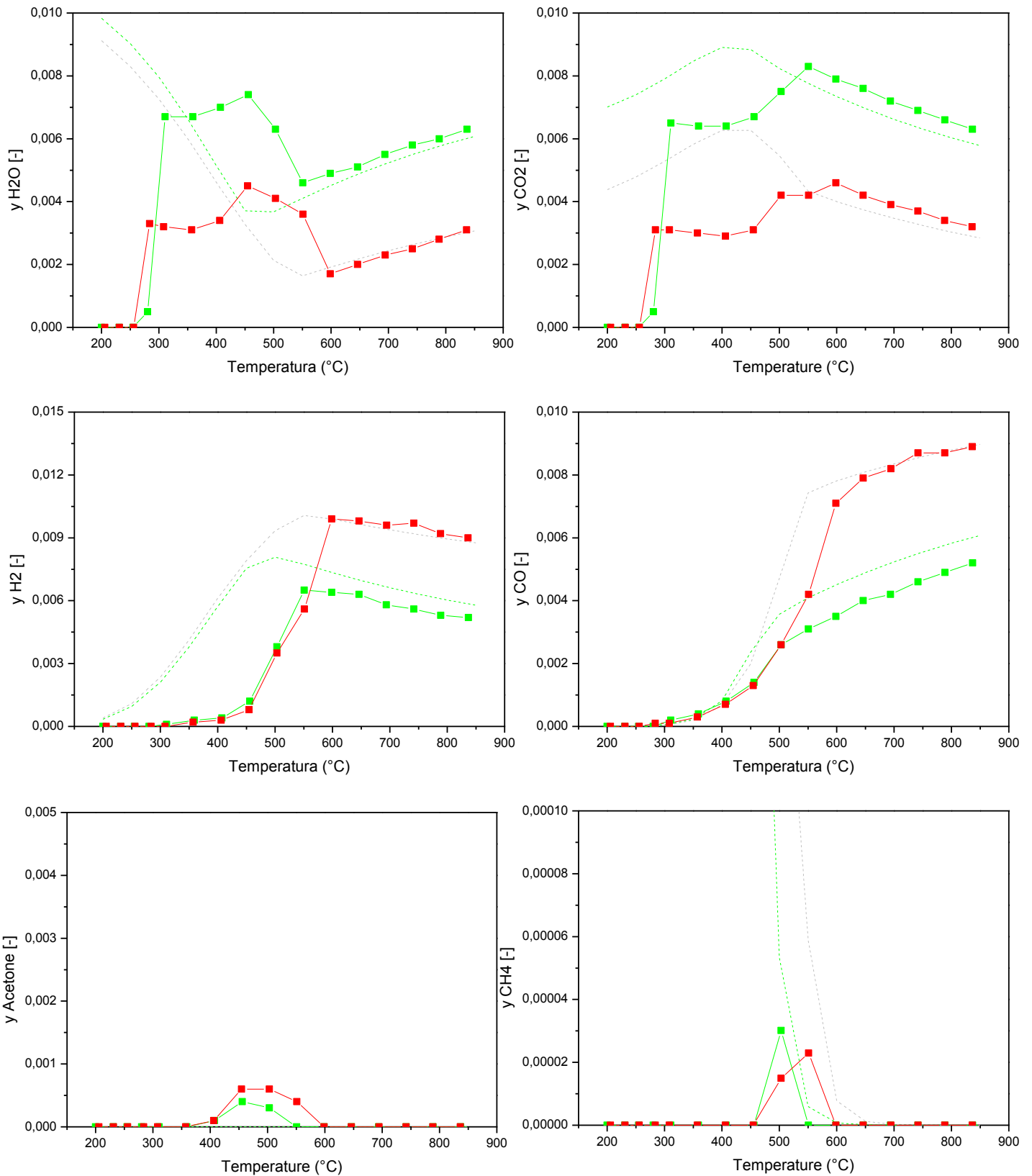


Figura VI-5: Frazioni molar dei prodotti e dei reagenti – CPO di acido acetico su Rh/MgOAl₂O₃ – GHSV = 3*10⁵NI/kgcat/h – Effetto di ossigeno

Capitolo VI: Reattività su catalizzatori Rh/MgOAl₂O₃ – CPO e SR di acido acetico

L'aumento della quantità di ossigeno permette di produrre una quantità maggiore di CO₂ e di H₂O. Però non abbiamo abbastanza dati a bassa temperatura per valutare l'effetto di ossigeno sulla cinetica di reazione di ossidazione.

Si osserva anche l'attività di reforming non è influenzata dalla variazione di ossigeno. Raggiunto l'equilibrio una minore quantità di H₂ e CO viene prodotta con una quantità maggiore di ossigeno in alimentazione (meno combustibile è disponibile per lo reforming).

Una quantità minore di acetone viene prodotta per il rapporto O₂/HAc = 1, questo spiegherebbe la minore perdita in consumo di ossigeno nell'intervallo 350°C – 600°C.

Confrontando con la prova su Rh/ α -Al₂O₃ per il rapporto O₂/HAc pari a 1, la quantità di CO prodotta a bassa temperatura è minore per la prova su MgOAl₂O₃.

4) Confronto tra le prove di SR su Rh/ α -Al₂O₃ e Rh/MgOAl₂O₃.

Per effettuare tale confronto abbiamo considerato due prove di SR di acido acetico a $3 \cdot 10^5$ NI/kgcat/h, rapporto H₂O/HAc = 3 e concentrazione di acido pari al 0.6%. La Tabella VI-3 riporta le prove confrontate.

Prova	Tubino	Peso cat. [mg]	GHSV [NI/kgcat/h]	%HAc	%O ₂	% H ₂	H ₂ O/HAc	Supporto
61	RB1	41.6	$3 \cdot 10^5$	0.62	0.91	2.02	3.1	Rh/ α -Al ₂ O ₃
75	PF2	30.6	$3 \cdot 10^5$	0.59	0.89	2.06	3.07	Rh/MgOAl ₂ O ₃

Tabella VI-3: Prove di SR di acido acetico su Rh/ α -Al₂O₃ e Rh/MgOAl₂O₃ – condizioni operative

Le Figura VI-6 e Figura VI-7 riportano la distribuzione dei reagenti e dei prodotti per tutte e due prove. Prima di tutto possiamo osservare che per il processo su MgOAl₂O₃ è stata limitata la formazione di coke, infatti la differenza tra la conversione ricalcolata e la conversione misurata è minore per la prova su MgOAl₂O₃. In secondo luogo, è che tra 450°C e 600°C, intervallo relativo alle reazioni di reforming, la produzione di H₂ e di CO₂ risulta maggiore quando si utilizza il supporto Rh/MgOAl₂O₃. La produzione di syngas viene anticipata sull'alluminato di magnesio.

Una quantità maggiore di acetone è stata anche osservata. Uniformemente al miglioramento del bilancio al carbonio l'aumento di acetone sembra evidenziare una maggiore selettività verso la chetonizzazione rispetto alla polimerizzazione e coking.

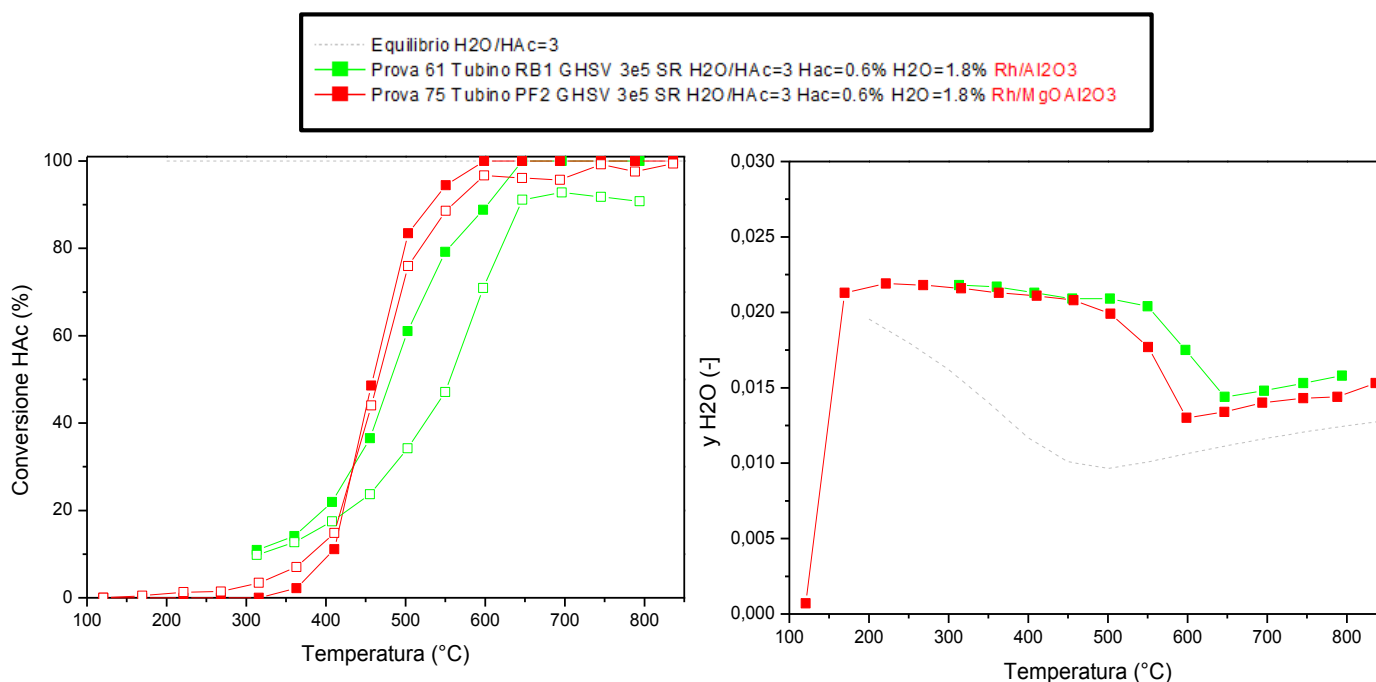


Figura VI-6: Conversione di acido acetico e frazione molare di acqua – SR acido acetico: H₂O/HAc = 3 su Rh/ α -Al₂O₃ e Rh/MgOAl₂O₃ – GHSV = $3 \cdot 10^5$ NI/kgcat/h

Capitolo VI: Reattività su catalizzatori Rh/MgOAl₂O₃ – CPO e SR di acido acetico

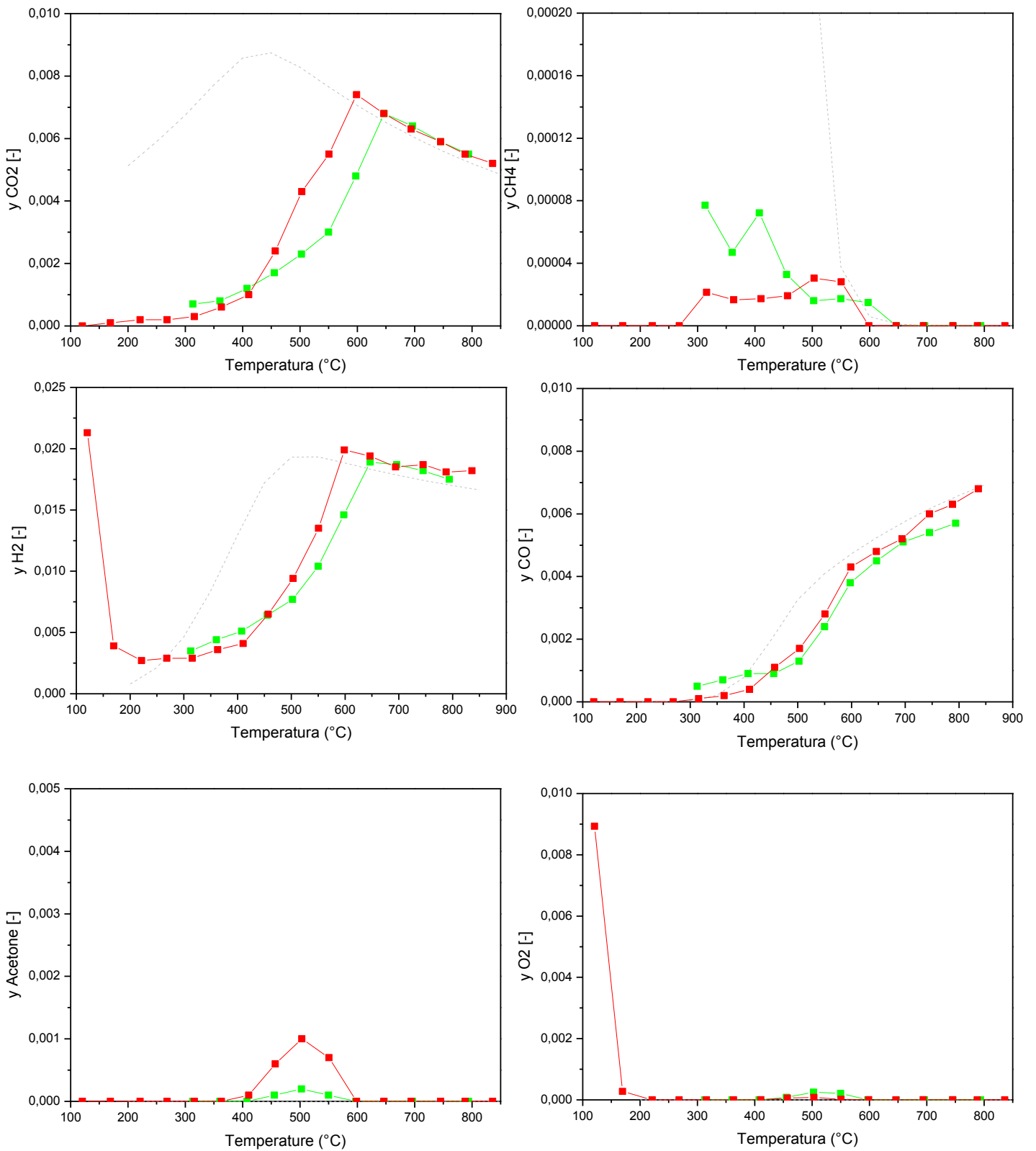


Figura VI-7: Frazioni molari dei prodotti– SR acido acetico: H₂O/HAc = 3 su Rh/α-Al₂O₃ e Rh/MgOAl₂O₃ – GHSV = 3*10⁵NI/kgcat/h

5) Effetto della quantità di acqua – Rh/MgOAl₂O₃

In modo da valutare l'effetto della quantità di acqua sull'attività del sistema sono state svolte prove variando la quantità di acqua da 0.6% a 3.6% (mantenendo fissa la concentrazione in acido acetico pari al 0.6%). La GHSV è stata fissata a $6 \cdot 10^5$ NI/kgcat/h. La Tabella VI-4 riporta le prove realizzate.

Prova	Tubino	Peso cat. [mg]	GHSV [NI/kgcat/h]	%HAc	%O ₂	% H ₂	H ₂ O/HAc
80	PF2	30.6	$6 \cdot 10^5$	0.61	0.29	0.67	0.96
78	PF2	30.6	$6 \cdot 10^5$	0.59	0.89	1.97	3.1
79	PF2	30.6	$6 \cdot 10^5$	0.61	1.73	3.87	5.86

Tabella VI-4: Prove di SR di acido acetico Rh/MgOAl₂O₃ – Effetto della quantità di acqua – Condizioni operative

Le Figura VI-8 e Figura VI-9 riportano la conversione di acido acetico e la frazione molare di acqua così come la distribuzione dei prodotti per le prove descritte prima

Nota: la frazione molare di idrogeno è stata corretta sottraendo la parte in eccesso, in modo da valutare a bassa temperatura l'influenza del rapporto H₂O/HAc sulla cinetica di reazione.

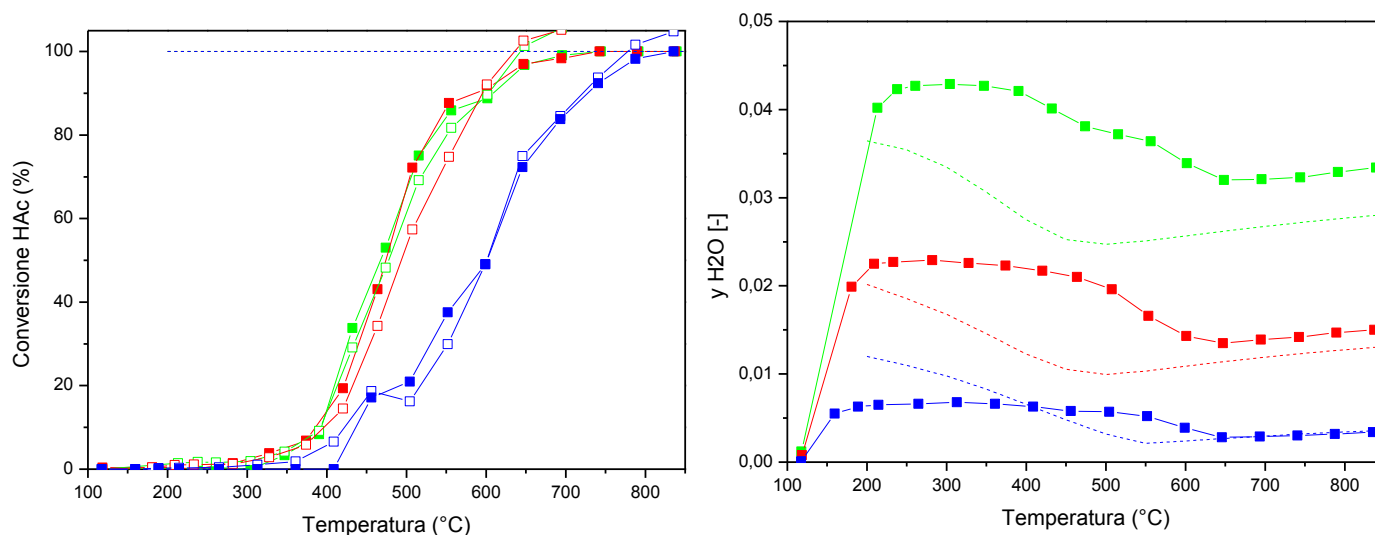
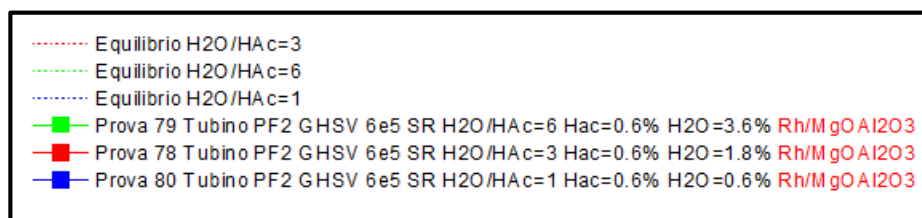


Figura VI-8: Conversioni di acido acetico e frazione molare di acqua – SR di acido acetico su Rh/MgOAl₂O₃ - Variazione della quantità di acqua- GHSV = $6 \cdot 10^5$ NI/kgcat/h

Capitolo VI: Reattività su catalizzatori Rh/MgOAl₂O₃ – CPO e SR di acido acetico

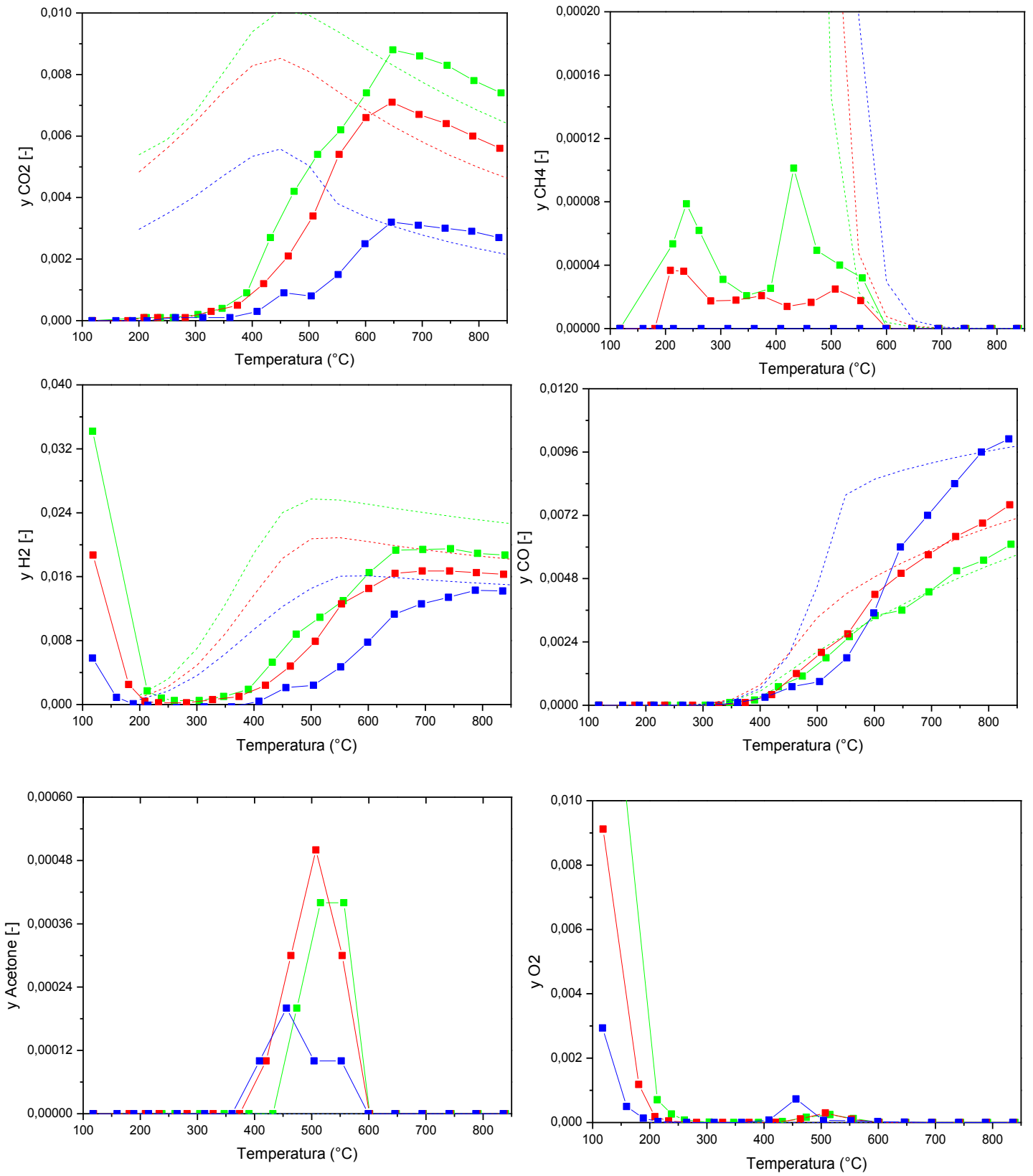


Figura VI-9: Frazioni molari dei prodotti e conversioni dei reagenti – SR di acido acetico su Rh/MgOAl₂O₃ - Variazione della quantità di acqua- GHSV = 6*10⁵ NI/kgcat/h

Capitolo VI: Reattività su catalizzatori Rh/MgOAl₂O₃ – CPO e SR di acido acetico

Le stesse osservazioni formulate per quanto riguarda l'effetto dell'acqua su catalizzatore a base di Rh/ α -Al₂O₃ possono essere fatte per il sistema Rh/MgOAl₂O₃. Nel caso di un rapporto H₂O/HAc = 1, la situazione è molto diversa, infatti si può osservare che c'è un difetto di acqua. Questo è anche dimostrato per una perdita di conversione di ossigeno maggiore e una reazione di disidratazione più favorita.

Per quanto riguarda CO è controllato dall'equilibrio di WGS, dopo 600°C la quantità di CO prodotta per il rapporto H₂O/HAc pari 1 supera le quantità relative agli altri due rapporti. Infatti, essendoci una minore quantità di acqua, la WGS è meno favorita consumando meno CO e producendo meno CO₂ e H₂

Inoltre la quantità di CH₄ risulta maggiore per il rapporto 6, effettivamente una quantità maggiore di H₂ per tale rapporto favorisce la metanazione da CO₂.

6) Effetto della velocità spaziale – Rh/MgOAl₂O₃

In modo da valutare l'effetto della velocità spaziale sull'attività del processo di steam reforming di acido acetico, sono state svolte prove variando la velocità spaziale da $1.5 \cdot 10^5$ NI/kgcat/h a $6 \cdot 10^5$ NI/kgcat/h fissando il rapporto H₂O/HAc pari a 3. La Tabella VI-5 riporta le prove realizzate.

Prova	Tubino	Peso cat. [mg]	GHSV [NI/kgcat/h]	%HAc	%O ₂	% H ₂	H ₂ O/HAc
75	PF2	41.6	$3 \cdot 10^5$	0.59	0.89	2.05	3.07
78	PF2	41.6	$6 \cdot 10^5$	0.59	0.89	1.97	3.1

Tabella VI-5: Prove di SR di acido acetico - variazione di GHSV – Rh/MgOAl₂O₃ – Condizioni operative

Le Figura VI-10 e Figura VI-11 riportano la conversione di acido acetico, la frazione molare di acqua e la distribuzione dei prodotti per le prove descritte prima.

Osserviamo uno scarso effetto della velocità spaziale, il processo è comunque molto veloce e la finestra cinetica molto limitata (400°C - 600°). Come per il catalizzatore Rh/ α -Al₂O₃ osserviamo che l'innesco della reazione è come "incernierato" a circa 400°C come se a più basse temperature prevalessero fenomeni di saturazione superficiale dovuti all'adsorbimento del reagente.

Inoltre, prima 400°C, la superficie catalitica sarebbe satura di reagenti e non permette la produzione di H₂ e CO.

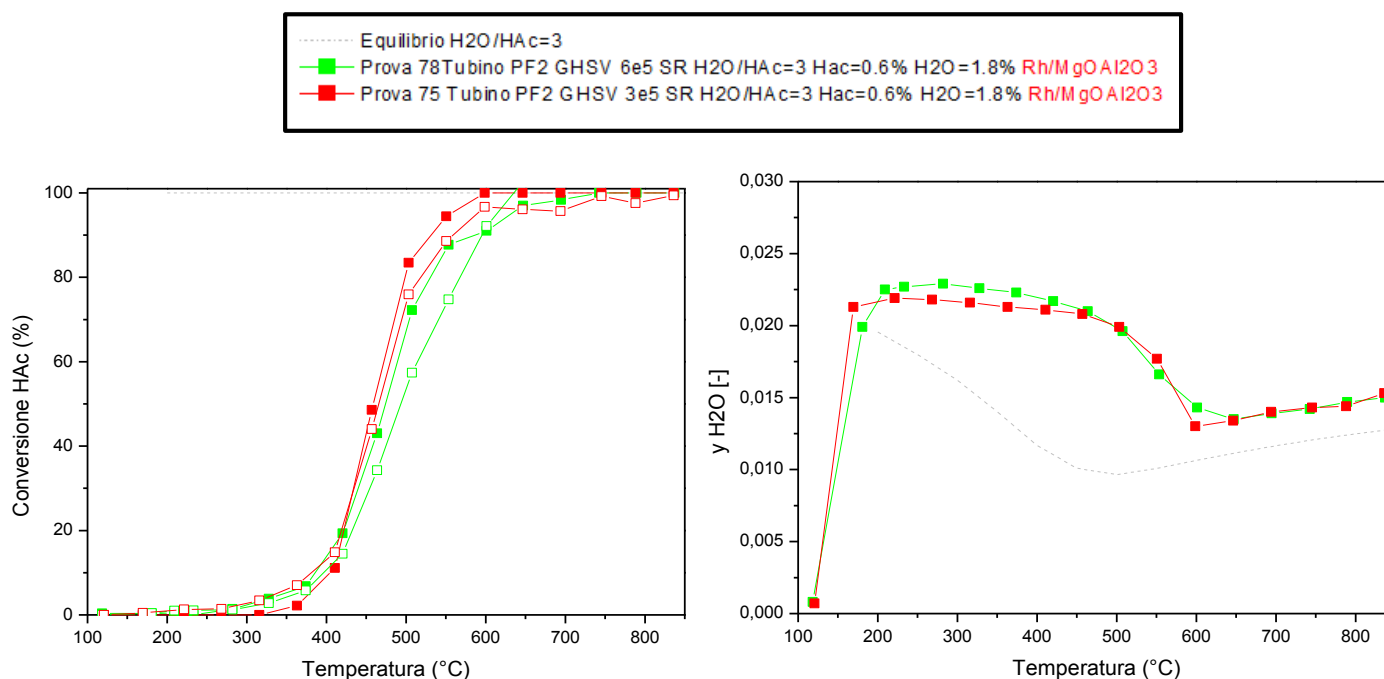


Figura VI-10: Conversione di acido acetico e frazione molare di acqua – SR acido acetico: H₂O/HAc = 3 su Rh/MgOAl₂O₃ – Variazione della GHSV.

Capitolo VI: Reattività su catalizzatori Rh/MgOAl₂O₃ – CPO e SR di acido acetico

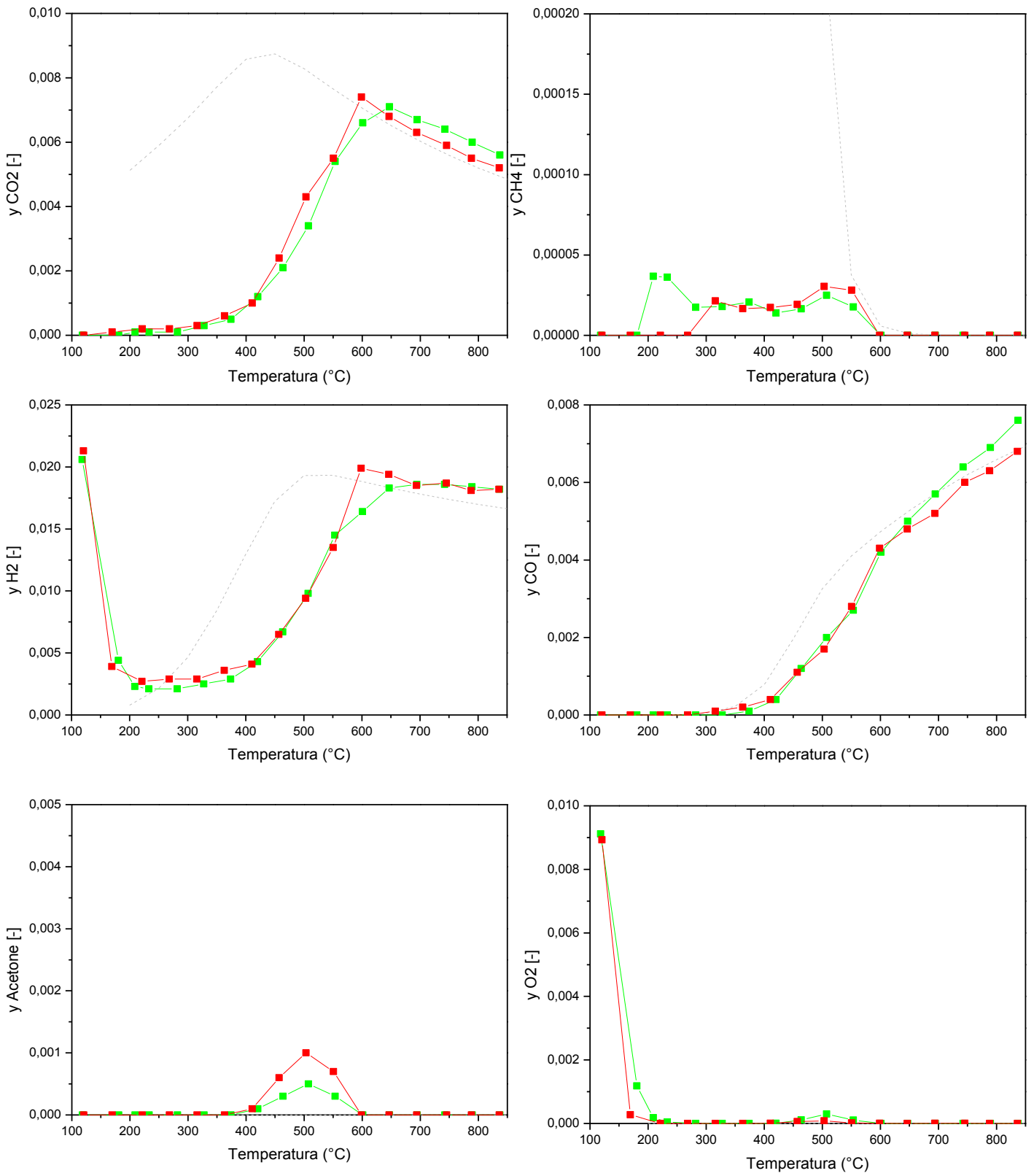


Figura VI-11: Frazioni molari dei prodotti e dei reagenti – SR acido acetico: H₂O/HAc = 3 su Rh/MgOAl₂O₃ – Variazione della GHSV.

7) Conclusioni

Il principale problema sia per la CPO che per il SR di acido acetico è la possibile formazione di nerofumo. La produzione di nerofumo avviene da 300°C ed è necessario raggiungere almeno 650°C per avviare la rigenerazione del sistema catalitico o limitare la formazione di coke. Un altro modo da limitare la formazione di nerofumo è utilizzare un ossido meno acido, come MgOAl₂O₃. Tale supporto migliora la stabilità del catalizzatore e l'attività di reforming. Lo stesso supporto limita la reazione di disidratazione e favorisce la produzione di acetone.

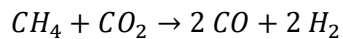
Capitolo VII : Verifica dell'equivalenza dei sistemi reagenti CH₄/CO₂/H₂O e HAc/H₂O

1) Dry reforming di metano

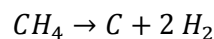
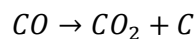
Come espresso dalla reazione di decarbossilazione di acido acetico, l'ossigenato si decompone in CH₄ e CO₂, inoltre lo studio termodinamico indica che la l'equilibrio dell'acido acetico è equivalente all'equilibrio del sistema CH₄ – CO₂. Quindi sarebbe interessante fare un breve discorso sul processo di dry reforming di metano.

Il dry reforming di metano presenta alcuni vantaggi: utilizzazione del biogas, rimozione del gas a effetto serra (CH₄ e CO₂) e conversione di gas naturale costituito da grande quantità di CO₂ in syngas. Inoltre, il dry reforming di metano permette di ottenere un basso ratio H₂/CO (=1), che è conveniente per la sintesi di ossigenati e di idrocarburi dal processo di Fischer-Tropsch.

La reazione di dry reforming di metano può essere espressa come segue:

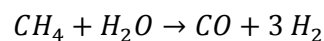


Però la produzione di syngas dal processo di dry reforming è influenzata dalla reazione inversa di WGS e ne risulta un rapporto H₂/CO inferiore a 1. Nonostante i vantaggi ambientali, il problema principale è la formazione di nerofumo. Essa è più significativa rispetto allo steam reforming o all'ossidazione parziale di metano dal momento che i rapporti O/C e H/C sono minori. Le reazioni responsabili della formazione di composti carboniosi sono la reazione di Boudouard e la reazione di decomposizione di metano, rappresentate di cui sotto.



I diversi metalli nobili (Rh, Pt, Ru, Pd) e non nobili (Ni, Co, Fe) sono stati investigati, i metalli nobili essendo più resistenti al coking. È stato riportato in letteratura [31], l'ordine di attività e di stabilità seguente per i diversi metalli nobili (supporto α-Al₂O₃): Rh > Ru > Ir > Pd > Pt. La stabilità minore del Pt e Pd può essere dovuta ad una sinterizzazione ad alte temperature. Inoltre, la deposizione di composti carboniosi può essere limitata operando ad alte temperature (come previsto dalla termodinamica), a basse spaziali e utilizzando un sistema catalitico adeguato (metalli nobili, supporto basico, promotori). Quindi, in modo da aver un processo di dry reforming efficiente in termine di produzione di syngas, è necessario sviluppare un catalizzatore molto stabile e attivo.

Uno studio cinetico del CO₂ - reforming di metano su sistema Rh/α-Al₂O₃ [32] riporta che il processo di dry reforming è la combinazione di due reazioni: lo steam reforming di metano e la reazione di WGS inversa.



Capitolo VII: Verifica dell'equivalenza dei sistemi reagenti CH₄/CO₂/H₂O e HAc/H₂O

Quest'indagine ha mostrato che la velocità di steam reforming è proporzionale alla pressione parziale di metano, mentre la velocità di reazione di RWGS è proporzionale alla pressione parziale di CO₂. Però secondo il rapporto CO₂/CH₄ lo stadio determinante del sistema di reazioni cambia. Infatti, in condizioni stechiometriche, la reazione di RWGS controlla la cinetica (attraverso la quantità di acqua prodotta) invece a più alte concentrazione in CO₂ lo stadio più lento è la reazione di steam reforming. Come riportato sulla Figura VII-1, in corrispondenza del rapporto CO₂/CH₄ = 1, la conversione di metano non raggiunge 100% e l'acqua non viene rilevata in fase gassosa. Inoltre, la reazione di RWGS non è equilibrata. Per quanto riguarda i rapporti maggiori, il consumo di metano è indipendente della quantità di acqua e la reazione di RWGS raggiunge l'equilibrio.

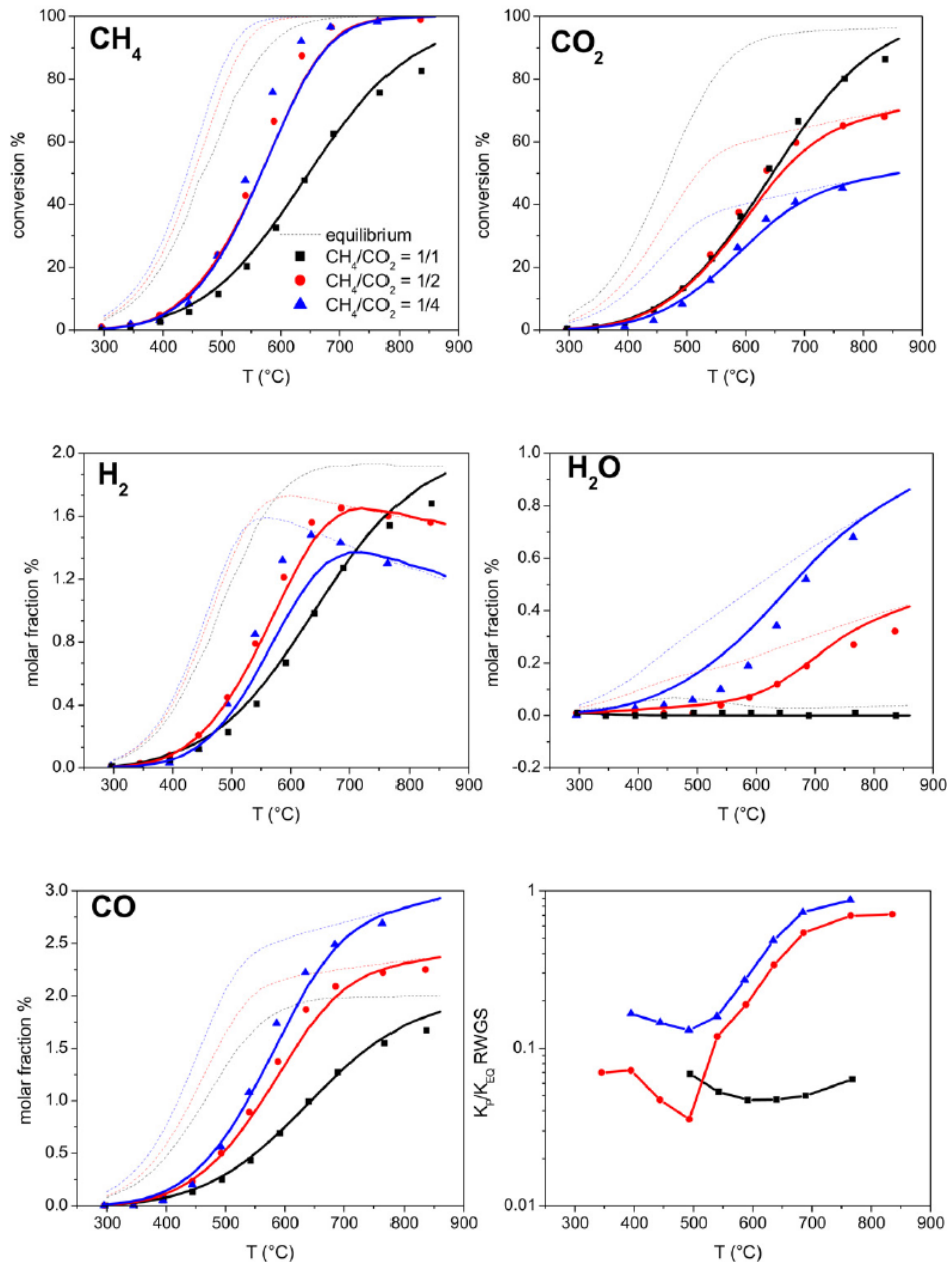


Figura VII-1: Effetto del rapporto CO₂/CH₄ sulla conversione dei reagenti e sulle frazioni molari dei prodotti. Composizione di alimentazione: CH₄ = 1% v/v, CO₂/CH₄ variabile, N₂ a complemento, GHSV = 2*10⁶ NI/kgcat/h, pressione atmosferica. [32].

2) Confronto tra SR di acido acetico e CO₂ – reforming di metano in presenza di acqua

Come previsto dalla termodinamica, il sistema CO₂ – CH₄ è equivalente al sistema costituito da acido acetico sia in presenza che in assenza di acqua.

Le prove confrontate sono riportate in Tabella VII-1. In modo tale da confrontare il dry reforming di metano con la prova di steam reforming di acido acetico sono stati scelti la stessa alimentazione in carbonio e lo stesso rapporto steam-to-carbon (1.5).

Prova	Tubino	GHSV [NI/kgcat/h]	CH ₄ (%) / HAc (%)	CO ₂ (%)	H ₂ O (%)
82	PF2	6*10 ⁵	0.59	0.6	1.82
78 (SR HAc)	PF2	6*10 ⁵	0.591	/	1.84

Tabella VII-1: Prove di CO₂ – reforming in presenza di acqua e SR di acido acetico – Rh/MgOAl₂O₃ – GHSV = 6*10⁵ NI/kgcat/h

La Figura VII-2 riporta le frazioni molari dei prodotti e dei reagenti così come le conversioni di metano e di acido acetico accompagnata della conversione di acido acetico ricalcolata in base ai prodotti di reazione in fase gas (simboli vuoti). Essa è quindi il vero termine di confronto essendo qui interessati proprio alla cinetica di formazione di CO e H₂ a partire dai due diversi sistemi reagenti.

Osservando gli equilibri relativi ai due sistemi, la distribuzione dei prodotti e dei reagenti sono equivalenti. Per quanto riguarda gli risultati sperimentali, nell'intervallo di temperatura da 300°C a 550°C, osserviamo una quasi completa sovrapposibilità delle curve di conversione di acido acetico e CH₄. Questo risultato può essere anche evidenziato osservando la distribuzione dei prodotti H₂ e CO da 300°C a 550°C.

Però alle temperature superiore a 550°C, osservando le curve di conversioni di reagenti e la produzione di syngas si differenziano; infatti la conversione di metano si appiattisce ad un valore di circa 80% che resta costante al crescere della temperatura. L'ispezione del tubino utilizzato in questi esperimenti, ha tuttavia evidenziato la crescita di un rivestimento nero sullo strato catalitico che riteniamo abbia rappresentato una sorta di barriera diffusiva, evitando fortemente lo scambio gas-solido dei reagenti. È interessante osservare che questo fenomeno si è stato manifestato nell'esperimento con metano.

Capitolo VII: Verifica dell'equivalenza dei sistemi reagenti CH₄/CO₂/H₂O e HAc/H₂O

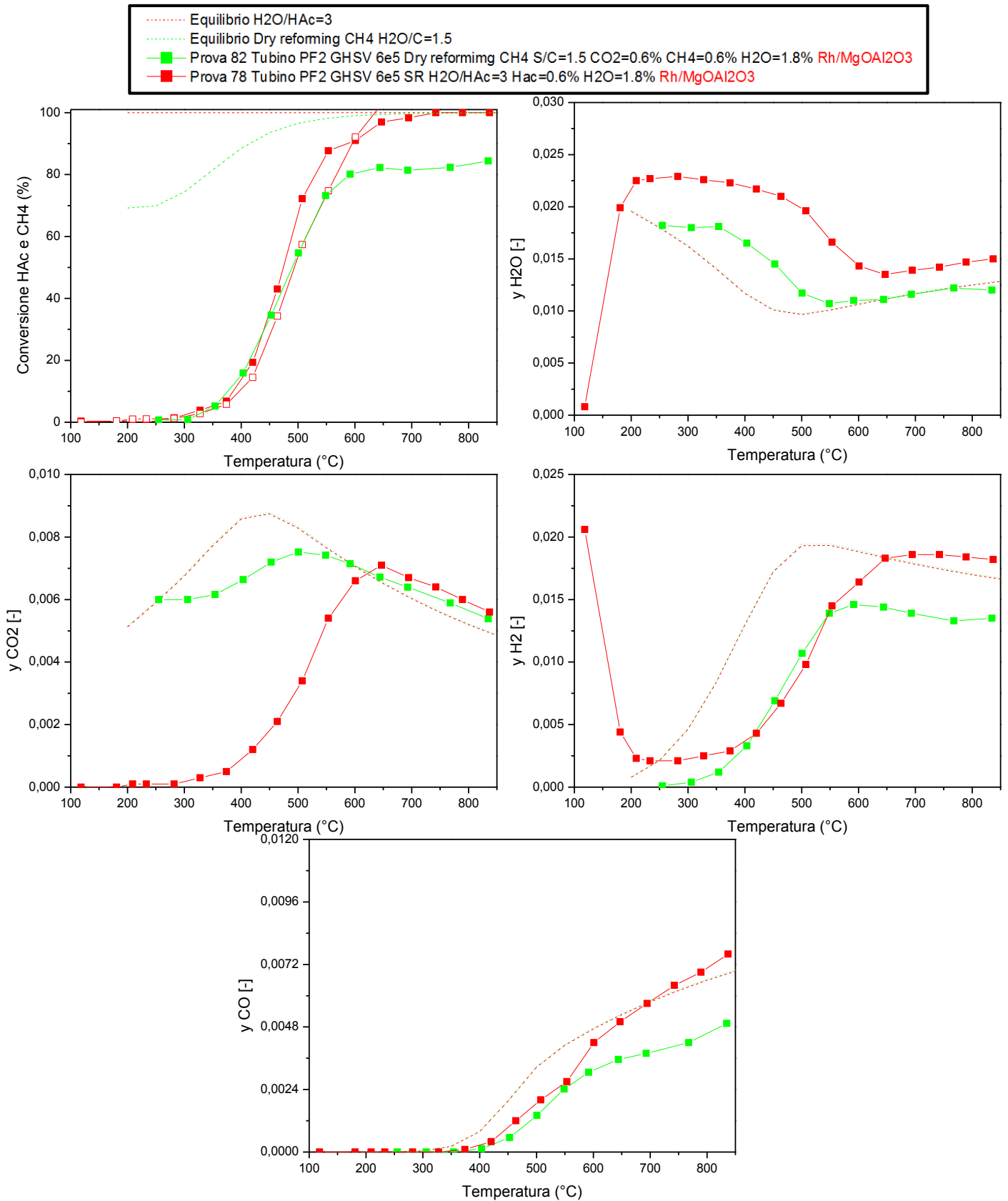


Figura VII-2: Prove di dry reforming in presenza di acqua e steam reforming di HAc - Rh/MgOAl₂O₃ - Rapporto S/C = 1.5 - GHSV = 6*10⁵ Ni/kgcat/h

3) Confronto tra CO₂-reforming di metano e SR di acido acetico

Per confrontare il dry reforming di metano con la reattività del sistema acido acetico, ci riferiamo alle prove di CO₂-reforming e di steam reforming di acido acetico con un rapporto 1 (rapporto per cui il sistema sembrava in difetto di acqua). Infatti, la prova di decomposizione di acido acetico non ci permette di confrontare le produzioni di H₂ e CO dei entrambi sistemi.

Le prove confrontate sono riportate in Tabella VII-2.

Prova	Tubino	GHSV [NI/kgcat/h]	CH ₄ (%) / HAc (%)	CO ₂ (%)	H ₂ O (%)
80 (SR HAc)	PF2	6*10 ⁶	0.61	/	0.6
83	PF2	6*10 ⁵	0.59	0.6	/

Tabella VII-2: Prove di CO₂-reforming e SR di acido acetico rapporto H₂O/HAc = 1- Rh/MgOAl₂O₃

Le prove relative allo steam reforming di acido acetico e CO₂ reforming di metano sono riportate nella Figura VII-3.

Le conversioni dei reagenti sono simili e la stessa osservazione può essere fatta dalla distribuzione dei prodotti: H₂ e CO.

Dato che per il sistema CH₄-CO₂ lo stadio lento del processo di reforming è la formazione di acqua attraverso la RWGS (rapporto CH₄/CO₂ = 1), possiamo confermare l'osservazione realizzata nelle prove di SR di acido al variare della quantità di acqua; ciò il difetto in acqua per il rapporto H₂O/HAc = 1.

Capitolo VII: Verifica dell'equivalenza dei sistemi reagenti CH₄/CO₂/H₂O e HAc/H₂O

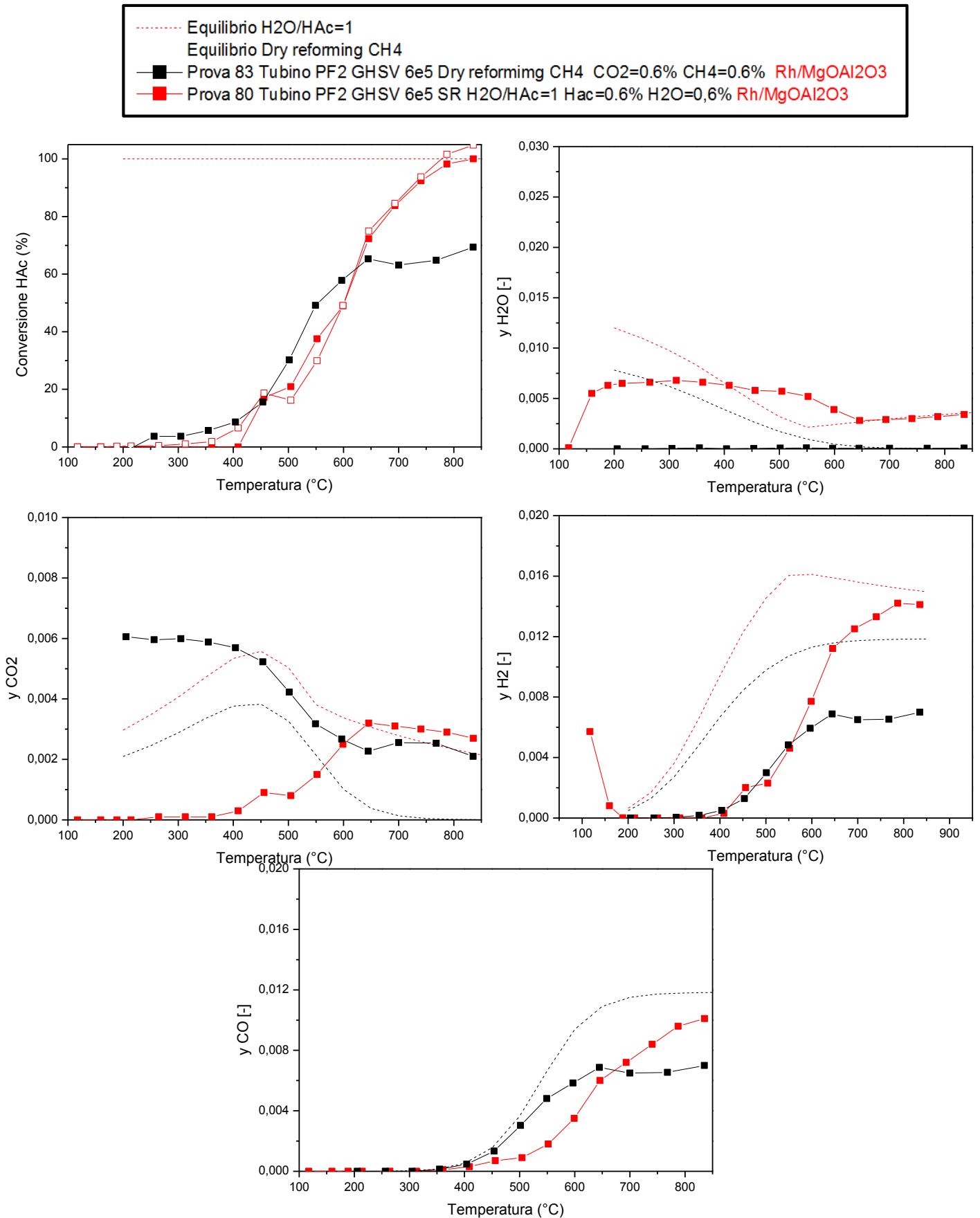


Figura VII-3: Prove di dry reforming di metano e SR di acido acetico- Rh/MgOAl₂O₃—CH₄ = 0.6%; CO₂ = 0.6%; HAc = 0.6%
H₂O = 0,6% - GHSV = 6*10⁵ Ni/kgcat/h

4) Disattivazione del catalizzatore

Come detto prima, le prove di CO₂-reforming hanno mostrato una disattivazione del catalizzatore. La stessa disattivazione sarebbe dovuta ad una esposizione del catalizzatore alle numerose prove con HAc e CH₄-CO₂. Nella Tabella VII-3 sono riportate le prove realizzate sul tubino PF2 investigato.

Prova	Tipo Prova	GHSV [NI/kgcat/h]	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	HAc (%)	O ₂ (%)	H ₂ (%)	H ₂ O (%)
72	CPO CH ₄	8*10 ⁵	2.98	/	/	1.68	/	/
73	CPO CH ₄	8*10 ⁵	3	/	/	1.68	/	/
74	CPO HAc	3*10 ⁵	/	/	0.61	0.3	/	/
75	SR HAc	3*10 ⁵	/	/	0.59	0.89	2.1	/
76	CPO HAc	3*10 ⁵	/	/	0.6	0.3	/	/
77	CPO HAc	3*10 ⁵	/	/	0.59	0.6	/	/
78	SR HAc	6*10 ⁵	/	/	0.59	0.89	1.97	/
79	SR HAc	6*10 ⁵	/	/	0.61	1.73	3.87	/
80	SR HAc	6*10 ⁵	/	/	0.61	0.29	0.67	/
81	SR HAc	6*10 ⁵	/	/	0.61	0.84	1.98	/
82	DR CH ₄ + H ₂ O	6*10 ⁵	0.57	0.59	/	/	/	1.82
83	DR CH ₄	6*10 ⁵	0.59	0.6	/	/	/	/
84	CPO CH ₄	8*10 ⁵	3	/	/	1.68	/	/

Tabella VII-3: Prove realizzate su PF2- Rh/MgOAl₂O₃

La Figura VII-4 riporta la fotografia del catalizzatore dopo le prove di reforming di CH₄ e si può osservare un annerimento dello strato catalitico. I depositi carboniosi possono essere sia dovuti alle prove con HAc che alle prove con CH₄ e CO₂.

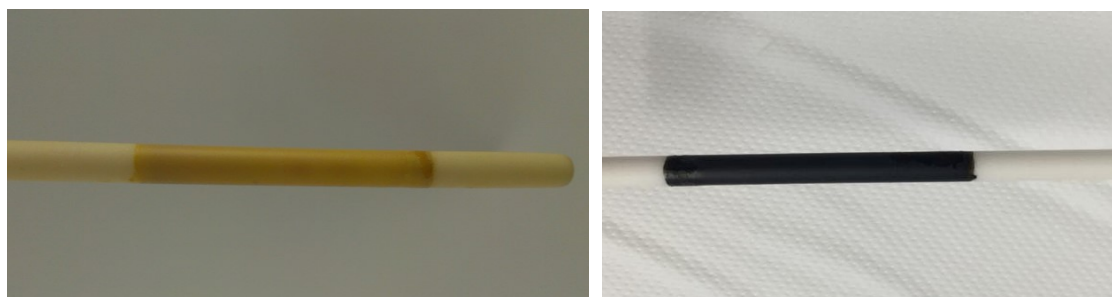


Figura VII-4: Catalizzatore PF2 prima (sinistra) e dopo (destra) CPO di acido acetico e dry reforming di metano

La disattivazione è confermata dalla prova di CPO di CH₄ riportata in Figura VII-5 confrontata con una prova di CPO di CH₄ effettuata sul catalizzatore fresco (prova 73). Figura in cui si osserva una zona di plateau dovuta alle formazioni di nerofumo dopo di che abbiamo la zona di gassificazione, il riscaldamento alle più alte temperature ripulisce in parte la superficie.

Capitolo VII: Verifica dell'equivalenza dei sistemi reagenti CH₄/CO₂/H₂O e HAc/H₂O

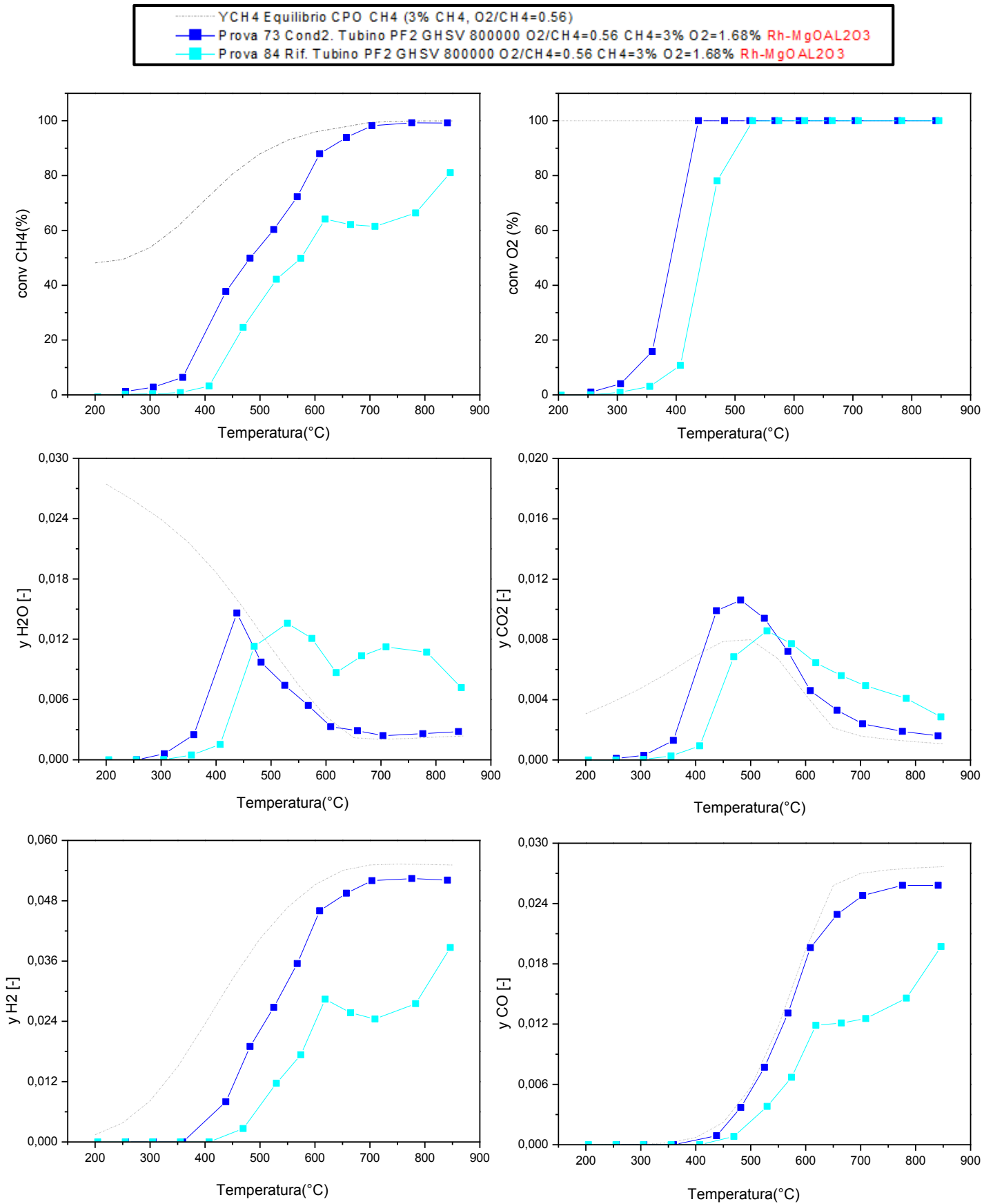


Figura VII-5: Prove di CPO di CH₄ - CH₄ = 3%; O₂ = 1.68 % - GHSV = 8*10⁵NI/kgcat/h

5) Conclusioni

Anche se la termodinamica ci indica l'equivalenza tra il sistema CH₄-CO₂ e il sistema acido acetico, lo studio cinetico mostra una similitudine nelle reattività. Per un rapporto H₂O/C pari 1.5, lo stadio lento è l'attivazione del gruppo metile attraverso la rottura del legame C—H. Invece, a basso rapporto H₂O/HAc e per il dry reforming di metano, la cinetica viene limitata dalla quantità di acqua.

Capitolo VIII : Caratterizzazione Raman del sistema Rh/Al₂O₃ dopo CPO di HAc

1) Introduzione

Durante le nostre prove di CPO di acido acetico è stata analizzata una differenza tra la conversione valutata in base ai prodotti in uscita (CH₄, acetone, CO₂ e CO) e la conversione misurata (capitolo IV). Questa differenza può essere spiegata dalla formazione di nerofumo sul catalizzatore. In letteratura [13], è stato riportato che il principale precursore di coke potrebbe essere l'acetone attraverso le sue reazioni di condensazione; in questo lavoro abbiamo raccolto evidenze a favore di un altro meccanismo di coking via disidratazione ad un intermedio di superficie che abbiamo assimilato ad un chetene-adsorbito che successivamente frantumerebbe formando specie CH_x e quindi coke.

L'analisi Raman risulta essere un metodo utile per analizzare la formazione possibile di nerofumo e identificare qualitativa mentre strutture carboniose formate durante le prove di CPO.

2) Elementi fondamentali di spettroscopia Raman

L'interazione tra una radiazione elettromagnetica e la materia può dare origine a diversi fenomeni: riflessione, rifrazione, assorbimento e diffusione. La diffusione (scattering) può essere di tipo elastico (Rayleigh) o anelastico (Raman). In questo secondo caso, l'energia ($E=h\nu$) del fotone incidente è diversa da quella dei fotoni Raman e tale differenza è pari ad un quanto vibrazionale, cioè ad un quanto di energia vibrazionale fornito o ricevuto dalla molecola.

L'energia del fotone Raman può essere maggiore del fotone incidente (scattering Raman Anti-Stokes) oppure può essere inferiore al fotone incidente (scattering Raman Stokes). La rappresentazione schematica delle varie tipologie di scattering è mostrata in Figura VIII-1. Lo scattering Rayleigh è di tipo elastico: la radiazione diffusa ha la stessa frequenza e ha la stessa lunghezza di onda di quella incidente. Nella diffusione Stokes, le radiazioni diffuse hanno una lunghezza di onda minore di quelle incidenti (frequenza maggiore). Nella diffusione Anti-Stokes, le radiazioni diffuse possiedono una lunghezza di onda maggiore di quelle incidenti (frequenza minore). L'intensità della diffusione Rayleigh è molto maggiore dell'intensità della diffusione Raman Stokes e Anti-Stokes. Lo spettro Raman è pertanto univoco per ogni singola molecola e ne permette il riconoscimento

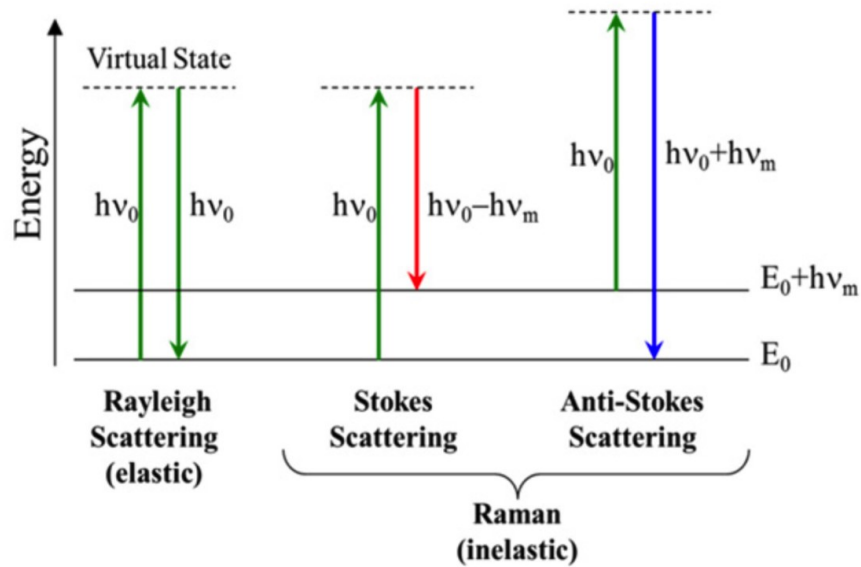


Figura VIII-1: Scattering Rayleigh, Raman Stokes e Raman anti-Stokes

3) Impianto sperimentale Raman

La strumentazione utilizzata per le analisi Raman consiste in una sorgente laser, un sistema di illuminazione del campione e un sistema che è in grado di analizzare la luce raccolta. Gli esperimenti sono stati condotti utilizzando lo strumento presso laboratorio del gruppo di ricerca della prof.ssa Chiara Castiglioni: Raman LabRam HR800, prodotto dalla HORIBA JOBIN YVON.

L'apparato è provvisto in diversi laser, aventi diverse lunghezze di onda caratteristiche che li rendono adatti a diverse attività sperimentali. Inoltre, nello strumento è presente un microscopio per la messa a fuoco e la raccolta della radiazione diffusa, attraverso la così-detta *backscattering geometry*. Il backscattering consiste nella riflessione della radiazione e nella sua diffusione nella stessa direzione di quella incidente ma in senso opposto. Un filtro long-pass posto tra campione e rivelatore consente di rimuovere lo scattering Rayleigh. La funzione dello spettrometro è di scomporre una radiazione nelle sue componenti e digitalizzare il segnale in funzione della lunghezza di onda. Le radiazioni raccolte dal microscopio arrivano, attraversando una fibra ottica, ad una fenditura. La radiazione penetra la fenditura dello spettrometro e viene collimata da uno specchio concavo, per poi essere diretta su un reticolo (grata). La grata disperde le componenti spettrali della radiazione a diversi angoli; grazie ad un secondo specchio concavo le radiazioni sono così convogliate ad un rivelatore. I fotoni possono essere assorbiti dagli elettroni del materiale semiconduttore costituente il rivelatore, che vengono eccitati e possono generare un segnale elettrico di corrente o di tensione di intensità proporzionale all'energia del fotone incidente.

4) Procedure sperimentali e condizioni operative

Prima di realizzare l'analisi Raman dei diversi tubini usati in prova di CPO, ognuno è stato condizionato in modo diverso.

La procedura di condizionamento è la seguente:

- Il catalizzatore viene sottoposto alle normali condizioni di reazione ($\text{HAc} = 0.6\%$, $\text{O}_2 = 0.3\%$ e $\text{GHSV} = 1.2 \cdot 10^6 \text{ NI}/(\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{h})$) e portato a diverse temperature di condizionamento (300-450-600 °C). Una volta verificata la correttezza delle condizioni operative e raggiunte la temperatura prescelta si è mantenuto il sistema per 2 ore.
- Al termine di ogni condizionamento si è interrotta l'alimentazione di acido acetico e di ossigeno e si procede al raffreddamento del reattore in corrente di azoto allo scopo di "congelare" la superficie catalitica, non modificando le strutture carboniose formate. Le analisi Raman sono condotte ex-situ alla temperatura di 25 °C, poiché a temperature superiori si avrebbe un effetto di saturazione del segnale, legato all'aumento di temperatura e alla lunghezza di onda del segnale emesso.
- Una volta raffreddato, il reattore viene estratto dal forno, in modo da poterlo posizionare sul sistema focale del microscopio.
- Si è aggiustata la posizione del tavolino del microscopio, in modo da poter puntare il laser in 5 diversi punti equidistanti sulla superficie catalitica lungo la coordinata assiale, la configurazione dei punti viene presentata nella Figura VIII-2.

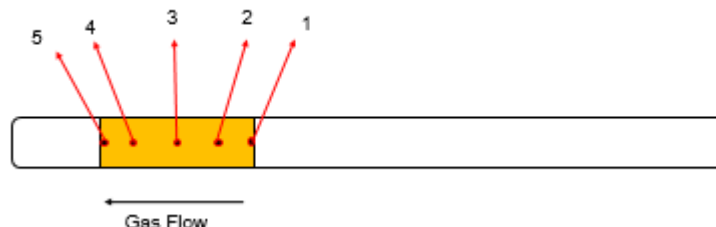


Figura VIII-2: Distribuzione assiale dei punti di analisi

- L'altezza della lente è stata regolata per consentire la messa a fuoco, in base alla visuale fornita dalla telecamera. Le operazioni di puntamento e messa a fuoco sono state effettuate con il laser acceso.

I vantaggi che rendono interessante l'utilizzo della spettroscopia Raman ai sistemi analizzati sono:

- Non è necessaria alcuna preparazione del campione;
- Non è sensibile alle bande di assorbimento dell'acqua;
- È possibile focalizzare e raccogliere la radiazione Raman attraverso materiali trasparenti come il quarzo di cui è costituito il reattore.

Il problema principale presente in questo genere di spettroscopia è dovuto alla variazione dell'intensità del segnale raccolto con la messa a fuoco e per la presenza di interferenze dovute ad emissioni di fluorescenze dallo stesso composto analizzato o da impurezze presenti. Dal momento che l'intensità di segnale è molto sensibile alla messa a fuoco, non è possibile confrontare il valore assoluto dell'altezza o dell'area sottesa ad un picco misurato in un dato punto con un altro picco rilevato su un altro catalizzatore o anche in un diverso punto dello stesso catalizzatore.

5) Analisi degli spettri

Gli spettri raccolti vengono presentati nei grafici che mostrano la variazione di lunghezza di onda rispetto all'eccitatrice espressa come Raman Shift (cm⁻¹) e in ordine l'intensità del segnale. Gli spettri rappresentano dei disturbi dovuti alle radiazioni cosmiche incidenti sul rilevatore o disturbi legati a cattive compensazioni della luce ambiente, che vengono rimossi dall'apposito software LABSPEC. Il software OMNIC è invece utilizzato per caratterizzare i picchi (determinando area e frequenza).

In Figura VIII-3 è mostrato un esempio di spettro raffigurante le più comuni tipologie di carbonio (in termine di struttura) che in letteratura sono più frequentemente osservate sulla superficie di catalizzatori impiegati per il trattamento di idrocarburi.

A seconda delle diverse forme che il carbonio può assumere, lo spettro Raman presenta diversi segnali caratteristici:

- Il picco D (Disorder, lunghezza di onda 1350 cm⁻¹), rappresenta il grado di disordine, dovuto a una vibrazione di respiro degli anelli aromatici presenti nella struttura carboniosa, e in generale, è indice di strutture amorfe.
- Il picco G (Graphite, lunghezza di onda 1575 cm⁻¹) rappresenta le strutture grafite; deriva dallo stretching C-C del sistema aromatico.
- I picchi RBM (Radual Breathing Mode, lunghezza di onda 200-400 cm⁻¹) sono associati ai nanotubi di carbonio; viene riportato in Figura VIII-4.
- Il picco 2D; essendo l'armonica del picco D.

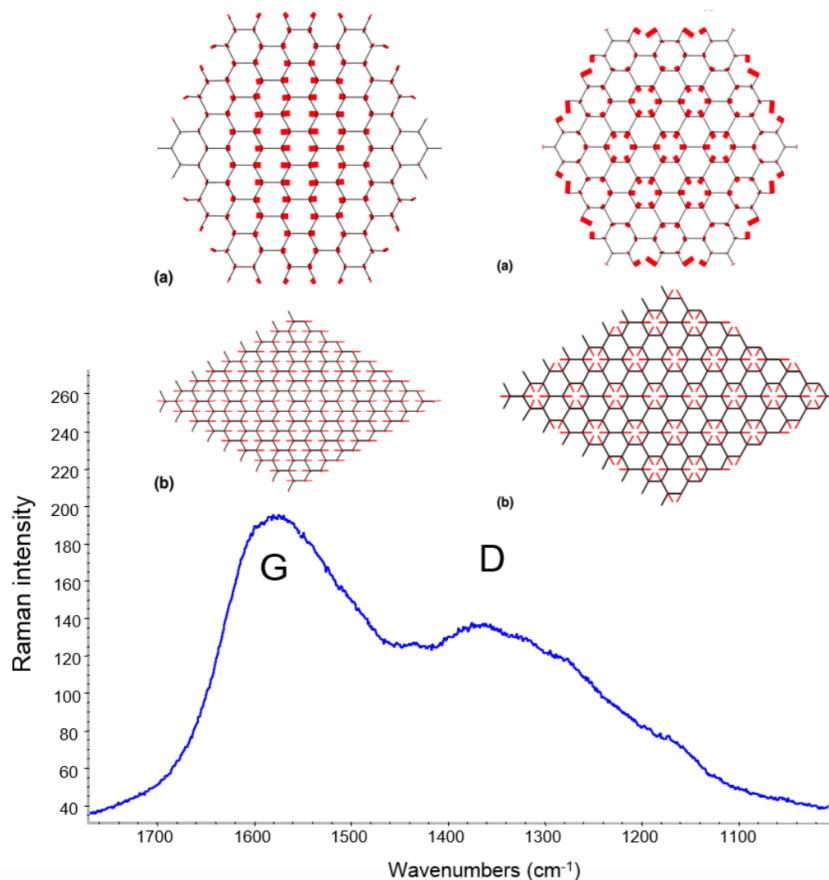


Figura VIII-3: Esempi di picchi D e G e relativi autovalori [33]

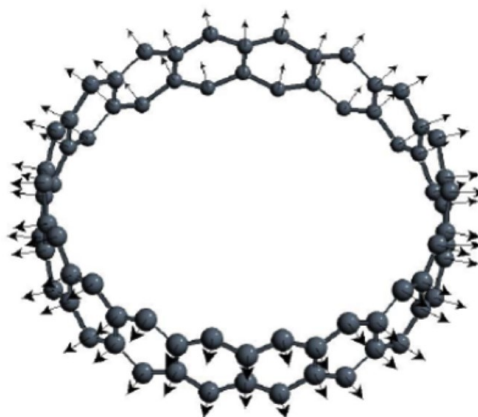


Figura VIII-4: Autovettori dei picchi RBM

Come abbiamo detto prima non è possibile acquisire le indicazioni in termine quantitativo tramite analisi degli spettri Raman e perciò non si confronta il valore dell'area dei picchi in termini assoluti. Tuttavia, si può stimare il rapporto tra i diversi tipi di aree di picchi presenti nell'analisi. Di conseguenza, il rapporto tra le aree del picco D e del picco G rappresenta l'indicatore del grado di ordine del materiale depositato sul catalizzatore. Tanto maggiore è tale rapporto D/G (>1.8), tanto ce ne saranno le specie carboniose di tipo amorfo e disordinato. Per il rapporto D/G intermedio (tra 1 e 1.8), significa che il carbonio presente sulla superficie del catalizzatore può essere di tipo grafitico e anche più organizzato. Mentre un rapporto D/G inferiore a 1 indica la presenza di specie carboniose rilevantemente organizzate in forma di nanotubi. I valori ottenuti indicano la transizione da un tipo di deposito ad un altro tipo.

Prima di passare alla discussione dei risultati bisogna evidenziare che, siccome esiste la non uniformità dei catalizzatori utilizzati, gli spettri raccolti mostrano spesso una fluorescenza di diversa intensità. Per facilitare l'analisi degli spettri, alcuni di essi vengono modificati moltiplicando l'intensità del segnale con un fattore di correzione o aggiungendo un valore al segnale originario. Per tale motivo, in sede di analisi degli spettri, è necessario prendere in considerazione del rapporto segnale/rumore, ovvero il rapporto tra l'intensità dei picchi e quella dei rumori. Uno spettro di buona qualità viene realizzato mediante un elevato rapporto segnale/rumore.

6) Analisi Raman del catalizzatore Rh/Al₂O₃ condizionato mediante CPO di acido acetico

Le analisi Raman sono state realizzate sui tubini EM1, AO3 e EM2 per cui le caratteristiche sono riportate in Tabella VIII-1.

Tubino	Peso di cat (mg)	T [°C] di condizionamento
EM1	7.6	300°C
AO3	9.2	450°C
EM2	5	600°C

Tabella VIII-1: Tubini utilizzati per l'analisi Raman

Le Figura VIII-5, Figura VIII-6 e Figura VIII-7riportano le prove di CPO e di condizionamento effettuate su tutti i tre tubini.

Capitolo VIII: Caratterizzazione Raman del sistema Rh/Al₂O₃ dopo CPO di Hac

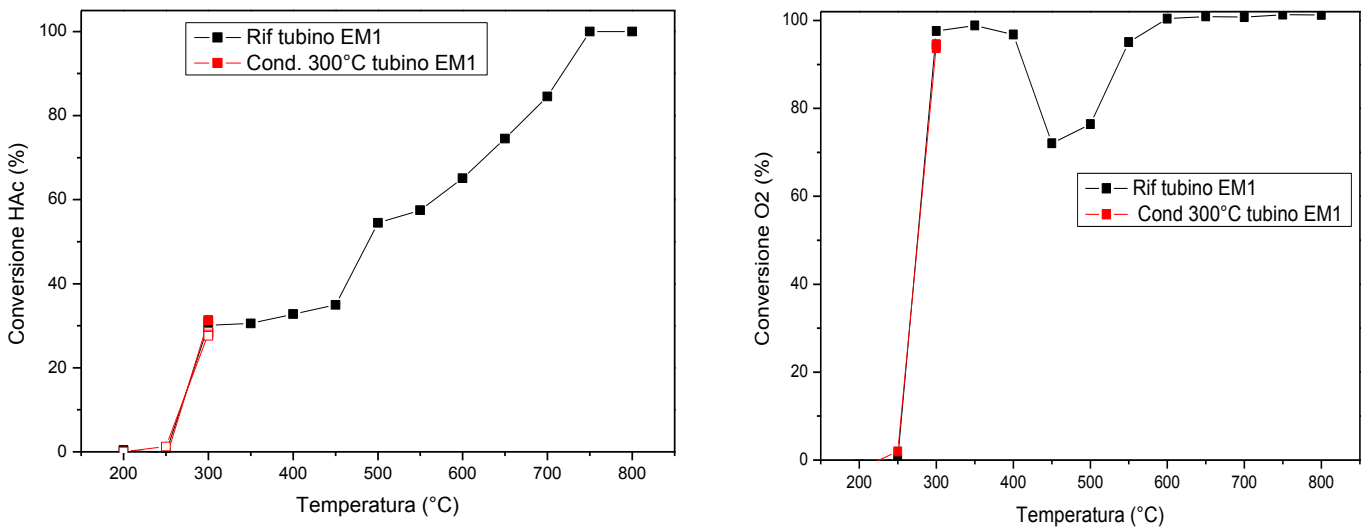


Figura VIII-5: Prova di CPO e di condizionamento - Tubino EM1

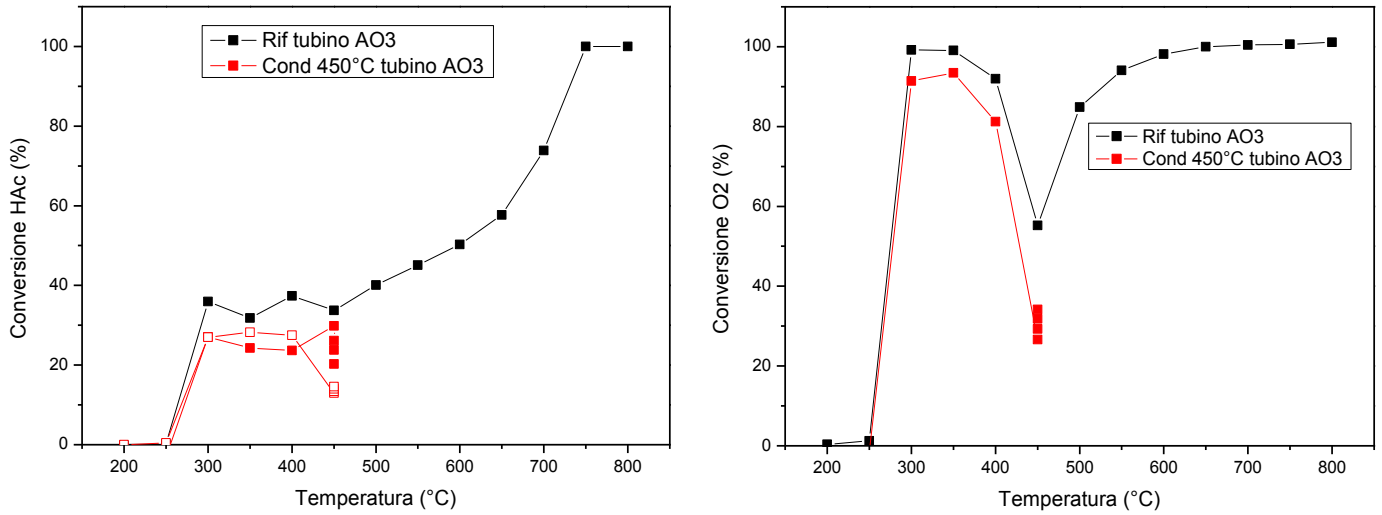


Figura VIII-6: Prove di CPO e di condizionamento - Tubino AO3

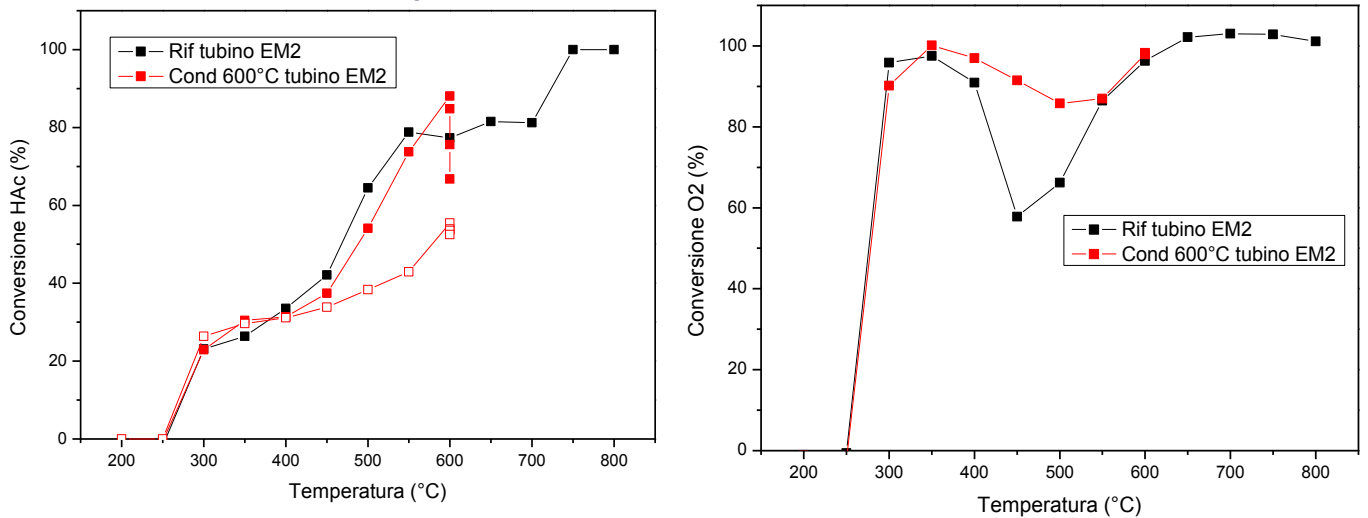


Figura VIII-7: Prove di CPO e di Condizionamento - Tubino EM2

Capitolo VIII: Caratterizzazione Raman del sistema Rh/Al₂O₃ dopo CPO di HAc

Come atteso, per il tubino EM1 condizionato a 300°C non si è osservata nessuna differenza tra la conversione in base all'acido acetico consumato e la conversione ricalcolata in base ai prodotti gassosi. I dati di reattività escluderebbe pertanto la formazione di coke.

Per il tubino condizionato a 450°C si può osservare una diminuzione progressiva della conversione di acido acetico sia misurata che ricalcolata in base ai prodotti in fase gassosa. Tale fenomeno può essere interpretata come una disattivazione dovuta alle possibili vie di formazione delle specie carboniose depositate sul catalizzatore. Per quanto riguarda il tubino condizionato a 600°C, si può notare la stessa diminuzione progressiva della conversione di acido acetico mentre quella di O₂ rimane sempre nello stesso punto, questo effetto potrebbe essere spiegato da un avviamento di rigenerazione del catalizzatore.

Per il condizionamento del tubino EM2 da 450°C a 600°C, c'è chiaramente stato un accumulo importante di carbonio. Dalla figura possiamo osservare che la conversione in base ai reagenti in uscita si è mossa verso quella ricalcolata dai prodotti in fase gassosa. Tale fenomeno vuol dire che il sistema è passato attraverso un transitorio con accumulo di carbonio, che ha poi raggiunto lo stato stazionario.

Le Figura VIII-8, Figura VIII-9 e Figura VIII-10 riportano le analisi Raman fissando la temperatura e variando la posizione. -

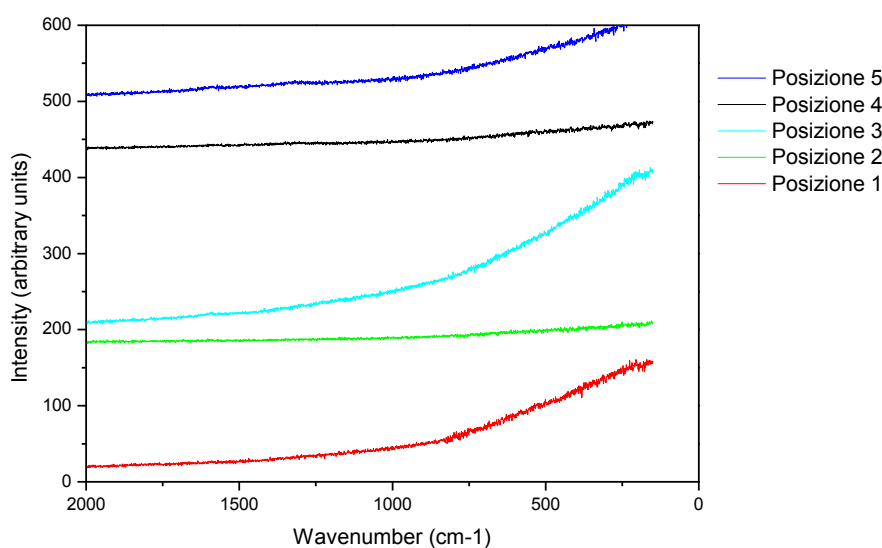


Figura VIII-8: Analisi Raman - Effetto della posizione - 300°C

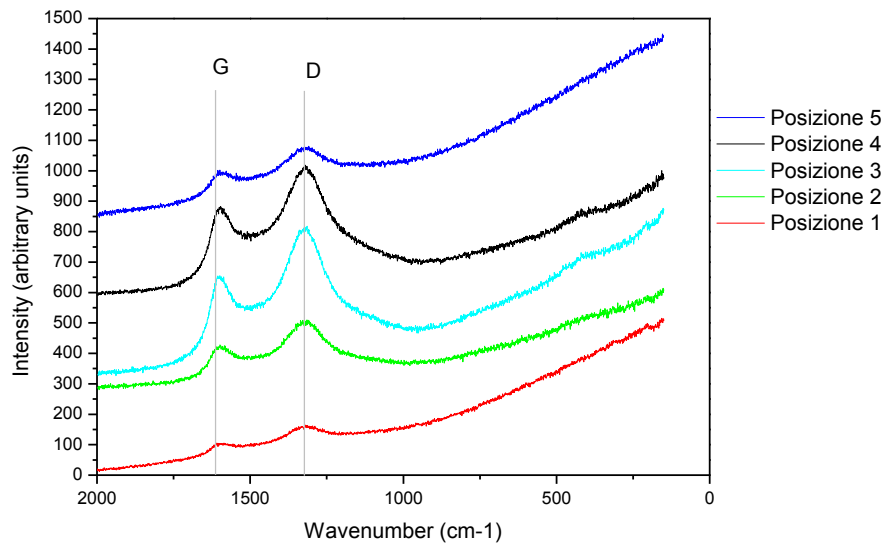


Figura VIII-9: Analisi Raman - Effetto della posizione - 450°C

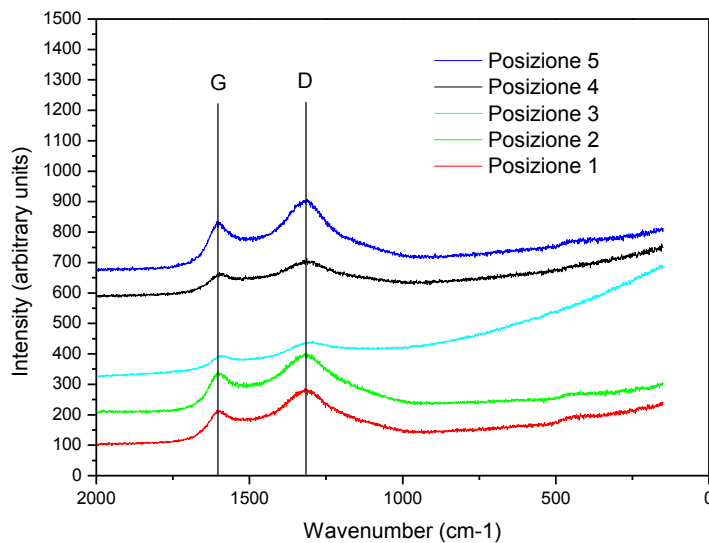


Figura VIII-10: Analisi Raman - Effetto della posizione - 600°C

Dall'analisi dei spettri Raman a 300°C non è rilevata la presenza di depositi carboniosi. Questo è in linea con le prove di CPO e di condizionamento realizzate a quella temperatura. Mentre aumentando la temperatura fino a 450 °C, sui i spettri Raman relativi appaiono dei picchi. Queste osservazioni indicano che c'è la formazione di depositi carboniosi principalmente in modo disordinato ($D/G > 1$).

I spettri Raman a 600°C sono molto simili a quelli di 450°C e mostrano la presenza dei picchi D e G e quindi la presenza di depositi carboniosi, in linea con le prove di CPO e di condizionamento. Anche a questa temperatura i depositi carboniosi si sono formati in modo disordinato.

7) Conclusioni

Dalle analisi Raman effettuate, si può notare la formazione di specie carboniose durante l'ossidazione parziale di acido acetico. Questa deposizione inizierebbe da 300°C e proseguirebbe almeno fino a 600°C. Questi depositi carboniosi sono formati principalmente in forma disordinata. È stato riportato in letteratura che depositi carboniosi disordinati si formano sopra 350°C e corrispondono ad un complesso di molecole poliaromatiche. Questi componenti sono dovuti alle reazioni di condensazione e di riarrangiamento [34] [3].

La formazione di carbonio durante la CPO di acido acetico non è soltanto dovuto al combustibile, che svolge comunque un ruolo importante, ma anche al sistema catalitico sia supporto che fase attiva. Le osservazioni contenute in questo capitolo sono perciò una conferma di quello osservato durante le prove di CPO e forniscono delle indicazioni qualitative sulla tipologia di coke formata.

Capitolo IX : Caratterizzazione del sistema Rh/Al₂O₃ mediante Ossidazione in programmata di temperatura

1) Deposito carbonioso – Ossidazione in programmata di temperatura

Come detto prima, la deposizione di specie carboniose è un problema principale per lo steam reforming catalitico. Infatti, questo deposito porta ad una rapida disattivazione del catalizzatore dovuto ad un avvelenamento dei siti attivi e/o ad un bloccaggio dei pori.

La deposizione di coke è dipendente dalla temperatura, dal rapporto steam-to-fuel ma anche dal sistema catalitico. Nel capitolo precedente ovvero Analisi degli Spettri Raman, si è osservata la formazione delle specie carboniose da circa 350°C fino a 600°C ed all'aumento della temperatura, i depositi carboniosi sulla superficie catalitica sono in forma più disordinata. Perciò in questo capitolo, proveremo a stimare quantitativamente e qualitativamente il carbonio solido depositato sul catalizzatore, realizzando un'ossidazione in programmata di temperatura (TPO). Tale esperimento consiste in alimentare aria ed aumentare la temperatura progressivamente, e analizzare i prodotti di combustione delle specie carboniose.

È stato riportato in letteratura uno studio TPO su un sistema Ni/La₂O₃/Al₂O₃ [3]. Dopo steam reforming di acido acetico con l'alimentazione dei reagenti pari a 0.5% di HAC e 1.5% di H₂O; a 500°C (A) e 700°C (B) per 2 ore. Successivamente, le prove di TPO sono state eseguite con l'alimentazione di 1% O₂/He, una velocità di salita di temperatura pari a 15°C/min fino a 750°C. In Figura IX-1, si possono osservare due picchi di CO₂. Il picco a più bassa temperatura è legato ad un coke depositato sulla superficie del metallo, invece il picco a più alta temperatura è correlato ad un coke depositato sul supporto, probabilmente dovuto a specie acetati/carbonati. Il picco associato al carbonio di supporto è aumentato significativamente al crescere della temperatura di SR e il suo massimo è shiftato da 750°C a circa 600°C.

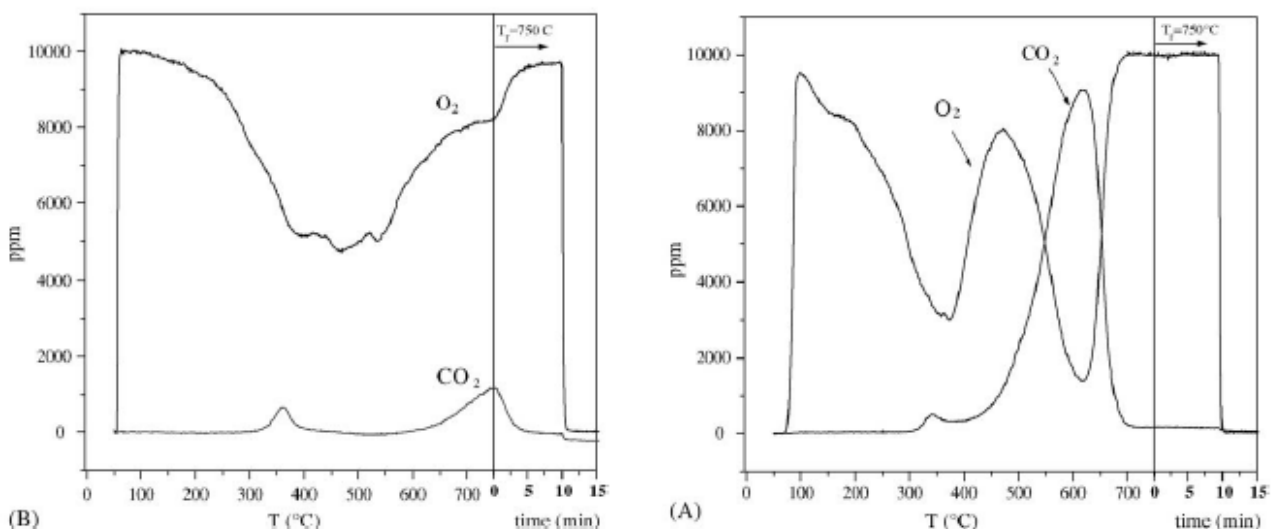


Figura IX-1: Risposte di TPO di O₂ e CO₂ – Catalizzatore condizionato durante 2h a 500°C (A) e 700°C (B) (0.5% CH₃COOH e 1.5% H₂O in He) e raffreddato alla temperatura ambiente – Condizioni di TPO: 1% O₂/He, 15°C/min fino a 750°C. [3]

2) Analisi TPO su catalizzatore Rh/ α -Al₂O₃

Dopo aver sottoposto i catalizzatori EM1, AO3 e EM2 a prove di condizionamento riferite nel capitolo precedente, è possibile effettuare delle prove di TPO per verificare la presenza di specie carboniose sulla superficie catalitica. Le prove TPO relative a tali tre catalizzatori prevedono le seguenti condizioni operative:

- Miscela di alimentazione ossidante costituita d'aria (79% N₂ e 21% O₂);
- Portata volumetrica d'aria pari a 7 Nml/min;
- Pressione operativa pari 1 atm;
- La scala di temperatura da 100 °C a 860 °C per i catalizzatori EM1 e EM2, mentre per il catalizzatore AO3 fino a 950 °C con una velocità di 2 °C/min e con un opportuno tempo di hold finale in modo da aver un esaurimento o un'emissione asintotica della CO₂ uscente dal reattore.

Le evoluzioni della CO₂ in funzione del tempo e della temperatura per i catalizzatori EM1, AO3 e EM2 sono riportate nelle

Figura IX-2, Figura IX-3 e Figura IX-4. Il segnale iniziale è legato al desorbimento di CO₂ presente sulla superficie del catalizzatore, dopo di che il flusso di CO₂ registrato è dovuto alla combustione di depositi carboniosi.

Nel profilo di flusso CO₂ per il catalizzatore EM1 riportato nella

Figura IX-2, si possono osservare tre picchi principali, molto probabilmente riconducibili a differenti specie di nerofumo formate durante le reazioni. Il primo picco accade a temperatura circa pari a 250 °C in cui la formazione di coke avverrebbe in una zona più vicina al metallo; il secondo picco ed il terzo picco appaiono alle temperature rispettivamente pari a 450 °C e 575 °C. La formazione di questo coke corrispondente a tali temperature avverrebbe in un posto più allontanato dai siti attivi. Una volta raggiunta la temperatura di 860 °C, è stato effettuato un hold complessivo di 7 ore, durante il quale si assiste alla rimozione completa del carbonio presente sulla superficie catalitica. Però al termine del hold, non si è osservata una completa rimozione del nerofumo (il flusso di CO₂ uscente dal reattore ha raggiunto un valore asintotico ma diverso da zero), che potrebbe essere legato ad una categoria di specie carboniose quale richiederebbe maggiore energia di attivazione per soddisfare la condizione di ossidazione, di conseguenza richiederebbe una temperatura superiore.

Capitolo IX: Caratterizzazione del sistema Rh/Al₂O₃ mediante Ossidazione in programmata di temperatura

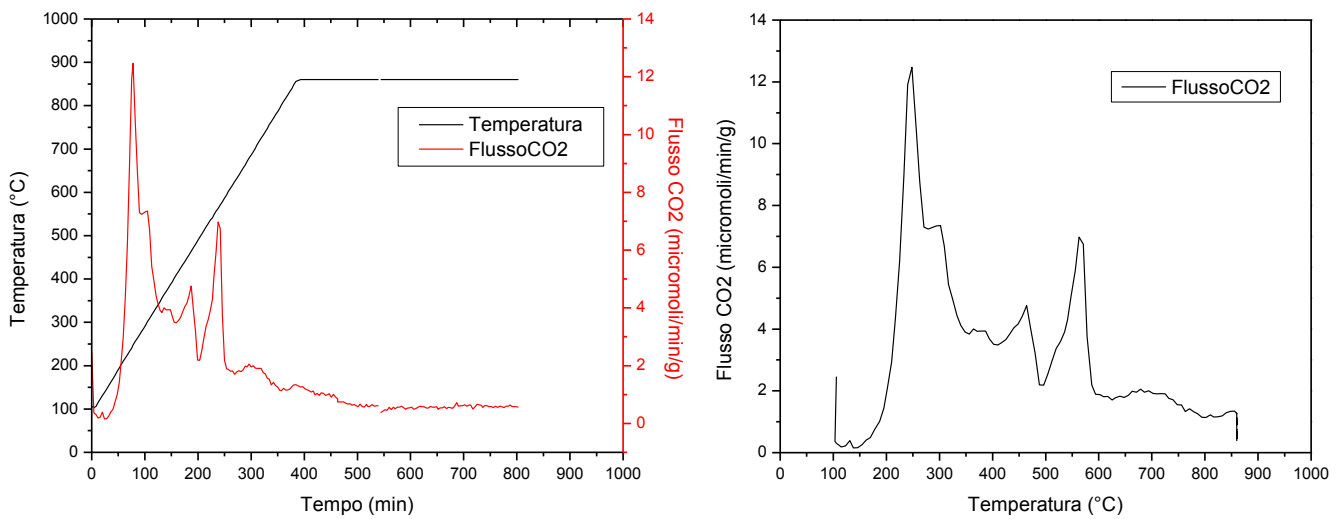


Figura IX-2: Risposta di CO₂ in $\mu\text{mol}/\text{min}/\text{gcat}$ in funzione del tempo (sinistra) e della temperatura (destra) – Condizioni operative: O₂ = 21%, N₂ = 79%, F_{aria} = 7 Nml/min Tubino EM1

La TPO del catalizzatore AO3 presentata nella Figura IX-3, riporta quattro picchi principali. I primi due picchi si trovano a temperature circa 250 °C e 350 °C e si può dedurre che siano legati rispettivamente alla combustione della specie volatile adsorbite e del nerofumo depositato al più vicino del sito metallico. Il terzo e quarto picchi trovandosi circa a 550 °C e 650°C, sarebbero dovuti all'ossidazione di coke meno attivo. Dopo un hold di circa 6 ore a 860°C, si osserva una diminuzione del flusso CO₂ uscente, ma non un esaurimento completo. La temperatura del forno è stata quindi aumentata fino a 950 °C per ossidare completamente il nerofumo presente. Essendoci tale incremento di temperatura, si è notata una crescita del flusso CO₂ e poi un andamento asintotico.

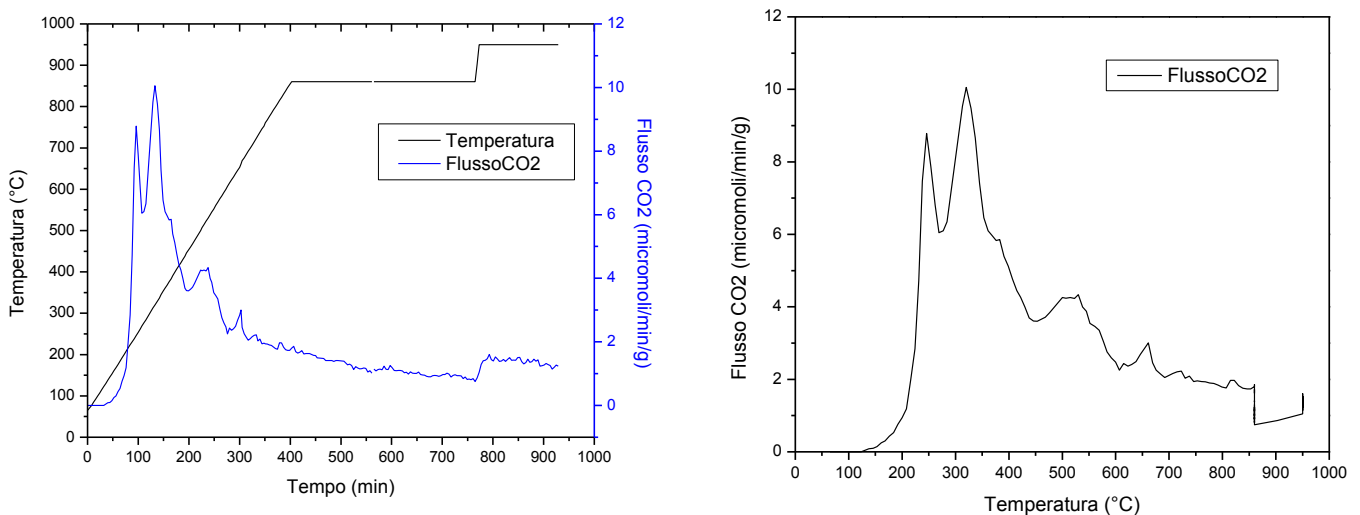


Figura IX-3: Risposta di CO₂ in $\mu\text{mol}/\text{min}/\text{gcat}$ in funzione del tempo (sinistra) e della temperatura (destra) – Condizioni operative: O₂ = 21%, N₂ = 79%, F_{aria} = 7 Nml/min Tubino AO3

Capitolo IX: Caratterizzazione del sistema Rh/Al₂O₃ mediante Ossidazione in programmata di temperatura

La TPO del catalizzatore EM2 presentata nella Figura IX-4 mostra due picchi: uno a 250°C e l'altro a 500°C legati tutti due a delle specie carboniose di attività diverse. Inoltre, il hold a 860°C ha rilevato una formazione continua di CO₂. La prima componente a 250°C ingloba il picco a 300°C il cui si vede la spalla.

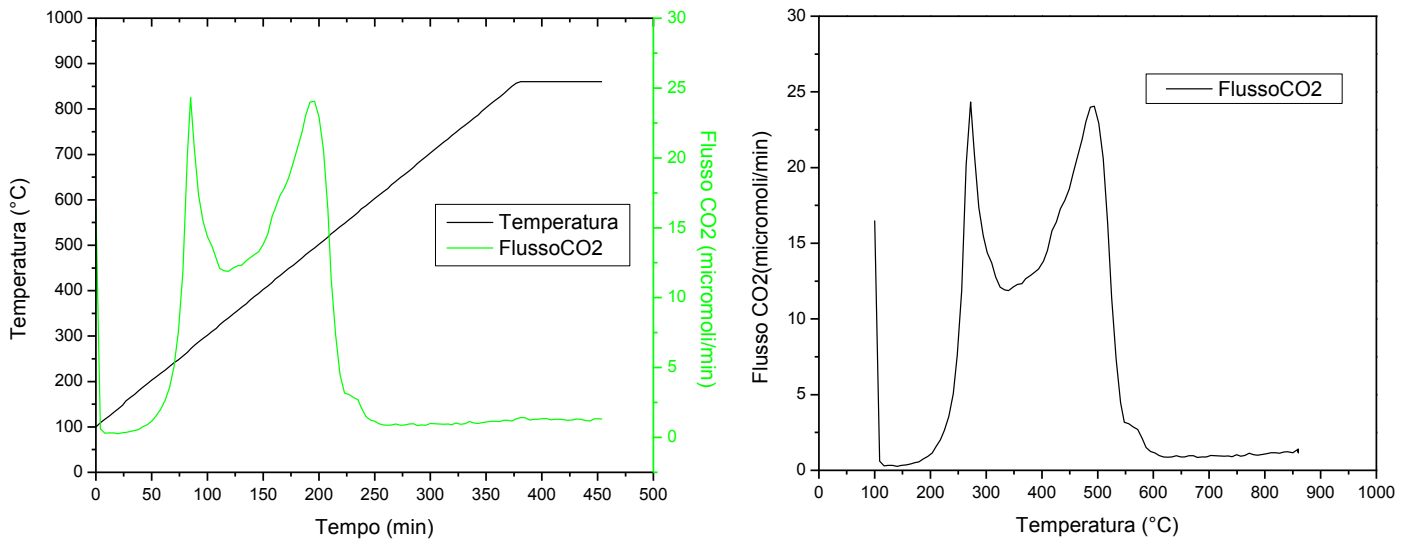


Figura IX-4: Risposta di CO₂ in $\mu\text{mol}/\text{min}/\text{gcat}$ in funzione del tempo (sinistra) e della temperatura (destra) – Condizioni operative: O₂ = 21%, N₂ = 79%, F_{aria} = 7 Nml/min Tubino EM2

Considerando tutte e tre prove TPO, con hold a temperature elevate si osserva sempre un piccolo flusso residuo di CO₂ in modo asintotico, tale risultato potrebbe essere anche spiegato dal fatto che tramite i flussi molto bassi, abbiamo favorito un fenomeno di desorbimento e riadsorbimento di CO₂ proveniente dal prodotto di ossidazione precedente.

Dall'osservazioni dei grafici di TPO è difficile individuare o associare la corrispondenza dei diversi picchi alla tipologia del carbonio (come fatto nelle analisi riportate in letteratura [3]). Però in modo generale a bassa temperatura, la risposta di CO₂ è legato ad un deposito carbonioso più attivo, e all'aumentare della temperatura la reattività del coke diminuisce. Questo può essere interpretato come un allontanamento dal sito attivo.

Consideriamo ora l'evoluzione della produzione di CO₂ in funzione della temperatura di condizionamento Figura IX-5. Prima di tutto, si può osservare una variazione del profilo di flusso di CO₂ in funzione della temperatura di condizionamento. Effettivamente per la più bassa temperatura di condizionamento, possiamo notare un picco verso 250°C e l'inizio di un altro picco a 300°C, quest'ultimo si sviluppa in modo più pronunciato per il profilo relativo alla temperatura di condizionamento di 450°C. Inoltre, i due picchi, tra 450 e 600°C per il catalizzatore condizionato a 300°C, sembrano fondersi per dare un picco più allargato nel profilo relativo alla temperatura di condizionamento di 450°C. Per quanto riguarda il profilo relativo al condizionamento realizzato a 600°C, il primo picco potrebbe essere dovuto ad una combinazione dei due picchi osservati nei profili dei catalizzatori condizionati a 450°C e 300°C. Il secondo picco di quello profilo (condizionamento a 600°C) sarebbe dovuto ad un'amplificazione dei picchi localizzati tra 400°C e 600°C relativi agli altri due profili.

Se trascuriamo il picco di più bassa temperatura molto probabilmente associato alla combustione di specie più volatili e adsorbite (ad esempio intermedi HC o ossigenati) e osserviamo invece l'andamento del comportamento a circa 300°C e circa 500°C, possiamo vedere che entrambi

Capitolo IX: Caratterizzazione del sistema Rh/Al₂O₃ mediante Ossidazione in programmata di temperatura

crescono al crescere di temperatura di reazione ma la componente di alte temperatura cresce molto di più.

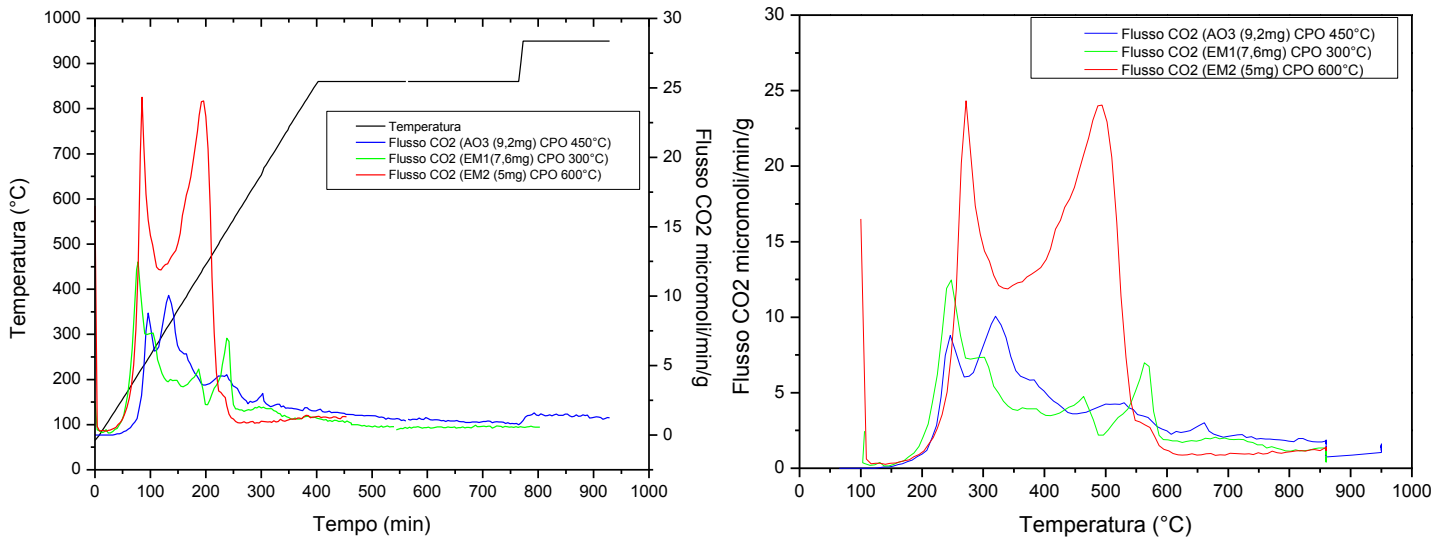


Figura IX-5: Risposta di CO₂ in $\mu\text{mol}/\text{min}/\text{gcat}$ in funzione del tempo - Condizioni operative: O₂ = 21%, N₂ = 79%, F_{aria} = 7 Nml/min

3) Quantificazione del deposito carbonioso

È pertanto possibile quantificare l'accumulo di nerofumo presente sul catalizzatore integrando la curva del flusso molare di CO₂ nel tempo.

Dalla stechiometria della reazione di combustione del nerofumo, utilizzando le μmoli di CO₂, si può calcolare il numero di moli di carbonio depositato sulla superficie.



Per facilitare il calcolo del rapporto tra moli di carbonio depositate e moli di Rh presenti nel catalizzatore, i dati specifici del catalizzatore vengono riportati nella Tabella IX-1.

Noti i pesi dei catalizzatori ed i carichi di Rh, le moli di Rh si ricavano con la seguente equazione.

$$moli_{Rh} = peso_{cat} * \frac{carico_{Rh}}{PM_{Rh}} \quad \text{Equazione IX-2}$$

Il rapporto tra le moli di carbonio e le moli di Rh viene calcolato tramite la relazione espressa come segue:

$$\frac{C}{Rh} = \frac{Flusso_{CO_2}}{moli_{Rh}} \quad \text{Equazione IX-3}$$

Specifica Catalizzatore	Peso [mg]	Carico [%]	Lunghezza [cm]	Area CO ₂ [μmoli]	Supporto	molc/molRh
EM1	7.6	2	4	11.423	α-Al ₂ O ₃	7.73
AO3	9.2	2	4	18.395	α-Al ₂ O ₃	10.29
EM2	5.0	2	4	13.547	α-Al ₂ O ₃	13.94

Tabella IX-1: Dati specifici ai catalizzatori analizzati per TPO

Sulla Figura IX-8 si può osservare il catalizzatore condizionato a 600°C prima l'ossidazione e dopo l'ossidazione. L'immagine prima la TPO mostra uno strato nero di carbonio depositato sullo letto catalitico, strato di carbonio meno evidente sui catalizzatori condizionati a 300°C e 450°C (

Figura IX-6 Figura IX-7).

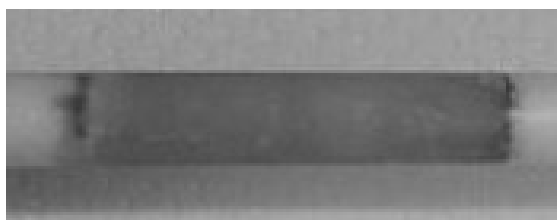


Figura IX-6: Catalizzatore condizionato a 300°C Prima TPO (sinistra) e dopo TPO (destra)

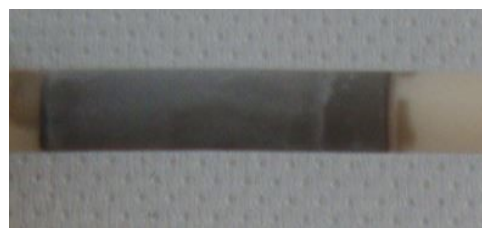


Figura IX-7: Catalizzatore condizionato a 450°C Prima TPO (sinistra) e dopo TPO (destra)

Capitolo IX: Caratterizzazione del sistema Rh/Al₂O₃ mediante Ossidazione in programmata di temperatura

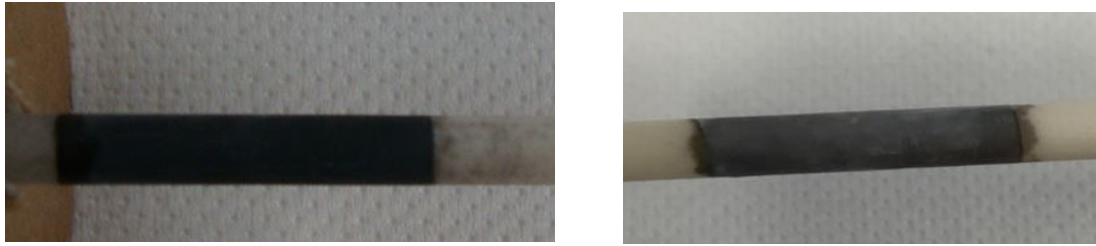


Figura IX-8: Catalizzatore condizionato a 600°C - Prima TPO (sinistra) e dopo TPO (destra)

4) Conclusioni

Al fine di poter analizzare quantitativamente e qualitativamente la formazione del nerofumo sulla superficie catalitica, sono stati realizzati gli esperimenti TPO sui catalizzatori EM1, AO3 e EM2.

Tale tipo di sperimentazione si basa sull'ossidazione del nerofumo depositato sul catalizzatore tramite l'alimentazione dell'aria, e dopo di che mediante il MicroGC viene rilevata e analizzata la composizione del flusso uscente dal reattore, rilevando l'area di CO₂ al fine di calcolare il rapporto tra moli di C e moli di Rh.

I profili TPO mostrano la possibile formazione di diversi tipi di specie carboniose andando dalle più alla meno reattive. Su base di tali analisi, si potrebbe accennare l'esistenza di un processo di cokizzazione sempre in evoluzione iniziando da 300°C e continuando fino ad almeno 600°C con la deposizione di carbonio sia sulle specie attive che sul supporto o in periferia del rodio.

Inoltre, i rapporti C/Rh mostrano che il catalizzatore condizionato a 600°C ha un rapporto C/Rh maggiore e quello condizionato a 300°C ne ha un minore. Infatti, tale risultato è coerente con le analisi spettri Raman in cui da 300°C e 600°C c'è stato un accumulo di carbonio sulla superficie.

Conclusioni

Il gas di sintesi, intermedio importante nell'industria chimica, viene prodotto principalmente da idrocarburi tramite processi di reforming. Tuttavia, la crescente domanda di energia nel mondo, il controllo delle emissioni dei gas a effetto serra, il costo crescente e la riduzione delle riserve di combustibili fossili spingono ad investigare via produzione e conversione dell'energia basate sulle fonti rinnovabili, tra cui la biomassa.

La conversione della biomassa attraverso processi di pirolisi permette di ottenere un biol-oil in cui la parte acquosa è molto ricca di ossigenati e soprattutto di acido acetico. Questi ossigenati in linea di principio possono essere convertiti in syngas a partire da processi di steam reforming.

Nel presente lavoro di tesi sono stati condotti esperimenti di ossidazione parziale catalitica e di steam reforming di acido acetico su catalizzatori a base di Rh supportato su $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e MgOAl_2O_3 in modo da studiare le modalità di attivazione dell'acido acetico e la via di trasformazione in syngas in presenza di O_2 e/o H_2O .

I catalizzatori sono stati preparati tramite dip-coating di tubini di ceramica in una sospensione ottenuta attraverso macinazione delle polveri catalitiche. Le stesse polveri sono state ottenute per impregnazione dry con una soluzione di nitrati di Rh.

Gli esperimenti sono stati svolti in un reattore anulare, che ha consentito di lavorare a basso tempo di contatto senza elevate perdite di carico e in condizioni quasi isoterme.

Dall'analisi termodinamica realizzata inizialmente possono essere tratte le seguenti conclusioni:

- La produzione di syngas da acido acetico non richiede strettamente l'utilizzo di vapore e neanche di un agente ossidante. Esso può infatti avvenire per semplice decomposizione; però la formazione di depositi carboniosi è rilevante.
- La co-alimentazione di vapore permette di limitare la formazione di nerofumo e per i rapporti $\text{H}_2\text{O}/\text{HAc}$ maggiori di 6 tale formazione viene eliminata a temperature minori di 200°C . La presenza di acqua nel sistema favorisce la produzione di H_2 .
- Anche la co-alimentazione di ossigeno limita la formazione di nerofumo. Aumentando la quantità di O_2 , la formazione di nerofumo è possibile solo a basse temperature. Però l'aumento di ossigeno in alimentazione diminuisce la quantità di H_2 ottenibile.

Per quanto riguarda gli esperimenti di ossidazione parziale catalitica di acido acetico, abbiamo osservato che il processo di conversione è controllato dalla cinetica e lo schema di reazione consiste principalmente in reazioni di ossidazione totale, di steam reforming e dell'equilibrio di WGS. Solo a temperatura superiore a 650°C , il processo è governato dalla termodinamica. Le seguenti osservazioni possono essere fatte:

- La reazione di ossidazione si innesca dopo 250°C ed è così veloce che poco più di 50°C l'ossigeno raggiunge la conversione massima.
- A partire da 350°C fino a 450°C , si è osservato una diminuzione del consumo di ossigeno. Riteniamo che questo può essere spiegato sia da una competizione di adsorbimento tra acido acetico e ossigeno su siti Rh sia da fenomeni di carbonio-poisoning attivati da reazioni di disidratazione e di chetonizzazione che favoriscono la formazione di precursori di coke, quali chetene e acetone. In questo stesso intervallo di temperatura, abbiamo evidenziato la

Conclusioni

formazione di H₂O non riconducibile a via di ossidazione ma spiegabile proprio da via di disidratazione-coupling.

- A temperature maggiori di 500°C, il consumo di ossigeno riparte e le reazioni di reforming a produzione CO e H₂ e WGS controllano la distribuzione dei prodotti.
- Ad alte temperature l'equilibrio di WGS regola la composizione del syngas, abbassando l'idrogeno e il diossido di carbonio e aumentando la quantità di monossido di carbonio.
- Errori sono stati osservati nei bilanci al carbonio che abbiamo associati alla formazione di specie non desorbite, implicando che coke si forma anche in presenza di O₂ a basse temperature.
- L'aumento della quantità di ossigeno in alimentazione abbassa la produzione di H₂, non come l'aumento della quantità di acido acetico che permette una produzione di CO e di H₂ maggiore.

Per quanto riguarda gli esperimenti di steam reforming condotti co-alimentando H₂ e O₂, abbiamo osservato che il processo è controllato dalla cinetica e consiste in reazioni di reforming e dell'equilibrio di WGS ad alte temperatura. Abbiamo potuto ottenere i seguenti aspetti:

- La limitazione della reazione di disidratazione, dovuta ad una quantità sufficiente di acqua nella miscela e quindi un fenomeno di coking minore.
- Gli esperimenti hanno anche mostrato che la quantità di acqua influenza la cinetica con una situazione difettiva ed essa diventa il controllante dell'attività di SR per il rapporto steam-to-fuel pari a 1.

L'utilizzo di un supporto meno acido, MgOAl₂O₃, ha mostrato un'attività di reforming migliorata e una formazione di coke più limitata rispetto a α -Al₂O₃. Infatti, la reazione di disidratazione è meno favorita mentre la reazione di chetonizzazione è più favorita, producendo maggiore acetone.

Per concludere sulla parte sperimentale sono state svolte degli esperimenti di dry-reforming di metano in modo da verificare l'equivalenza, prevista dalla termodinamica, tra il sistema CH₄-CO₂ e l'acido acetico. Lo studio cinetico ha confermato la similitudine tra entrambi sistemi tal che nel caso di rapporto steam-to-fuel maggiore di 1, il controllante dell'attività di reforming è la rottura del legame C-H.

Infine, le analisi Raman e TPO hanno mostrato la presenza di depositi carboniosi principalmente disordinati, la cui formazione inizia da 300°C e continua fino a almeno 600°C. Dopo questa temperatura inizierebbe la rigenerazione del catalizzatore.

Per riassumere, la produzione di syngas in quantità apprezzabile da acido acetico necessita effettuare la co-alimentazione di ossidante. I processi di CPO e di SR sono caratterizzati da meccanismi complessi in cui l'adsorbimento competitivi dei reagenti deve essere presi in conto per sviluppare catalizzatore più stabile e più selettivi; il supporto svolge un ruolo anche importante soprattutto per quanto riguarda la formazione di specie carboniose.

Elenco delle figure

FIGURA I-1: COMPOSIZIONE MEDIA DEL BIO-OIL PRODOTTO ATTRAVERSO FLASH PIROLISI DI DUE TIPI DI BIOMASSA. [2]	7
FIGURA I-2: MECCANISMO DI REAZIONE PROPOSTO PER LO STEAM REFORMING DI ACIDO ACETICO SU UN CATALIZZATORE PT/ZRO ₂ [6]	9
FIGURA I-3: DISTRIBUZIONE DEI REAGENTI E DEI PRODOTTI IN TPR PER LO STEAM REFORMING DI ACIDO ACETICO SU (A) CE ₂ O ₂ -ZRO ₂ E (B) RH/LA ₂ O ₃ / CE ₂ O ₂ -ZRO ₂ . [8]	10
FIGURA I-4: VIE DI REAZIONE PER LO STEAM REFORMING DI ACIDO ACETICO SU RH/LA ₂ O ₃ / CE ₂ O ₂ -ZRO ₂ . [8]	11
FIGURA I-5: CONVERSIONI DI ACIDO ACETICO IN FUNZIONE DELLA TEMPERATURA DI REAZIONE SU 0.5% RH/A ₂ O ₃ , 1% PT/AL ₂ O ₃ , 1% Pd/AL ₂ O ₃ , 1% RU/AL ₂ O ₃ E 17% NI/AL ₂ O ₃ E IN ASSENZA DI CATALIZZATORE (FIGURA DI SINISTRA). ARRHENIUS PLOT OF TURNOVER FREQUENCIES DI CONVERSIONE DI ACIDO ACETICO (FIGURA DI DESTRA). RAPPORTO MOLARE H ₂ O/HAC = 3, PORTATA VOLUMETRICA = 290CM ³ /MIN, ALIMENTAZIONE: 7.5% HAC, 22.7% H ₂ O IN HE, P=1ATM. [5].	12
FIGURA I-6: SELETTIVITÀ IN H ₂ IN FUNZIONE DELLA TEMPERATURA SU 0.5% RH/A ₂ O ₃ , 1% PT/AL ₂ O ₃ , 1% Pd/AL ₂ O ₃ , 1% RU/AL ₂ O ₃ E 17% NI/AL ₂ O ₃ E IN ASSENZA DI CATALIZZATORE. STESSE CONDIZIONI OPERATIVI CHE PER LA FIGURA I-5. [5].	12
FIGURA I-7: DIAGRAMMI DI ARRHENIUS DELLE TURNOVER FREQUENCIES. EXPERIMENTAL CONDITIONS – MASSA DI CATALIZZATORE: 100 MG; DIMENSIONI DELLE PARTICELLE: 0.18-0.25 MM; H ₂ O/HAC = 3 (RAPPORTO MOLARE); PORTATA MOLARE =290CM ³ /MIN; ALIMENTAZIONE = 7.5% HAC, 22.7% H ₂ O IN HE; P=1ATM. [4]	13
FIGURA I-8: STEAM REFORMING DI ACIDO ACETICO SU PT/ZRO ₂ (875K, H ₂ O/C = 5, GHSV = 40000H ⁻¹ , HAC = 2.5KPA) [13].	14
FIGURA I-9: SCHEMA DI REAZIONE PER LO STEAM REFORMING DI ACIDO ACETICO SU PT/ZRO ₂ . [14]	14
FIGURA I-10: CONFRONTO TRA LO STEAM REFORMING DI ACIDO ACETICO E DI ACETONE (CH ₃ COCH ₃ + H ₂ O -> 2CH ₄ + H ₂ O) IN TERMINE DI CONVERSIONE DI RESE IN H ₂ SU PT/ZRO ₂ . 875K, S/C=5, GHSV=40000H ⁻¹ , HAC=2.5KPA, ACETONE=1.7KPA. I QUADRATI RAPPRESENTANO LA CONVERSIONE DI ACETONE (SIMBOLI VUOTI) E LA CONVERSIONE DI ACIDO ACETICO (SIMBOLI PIENI). I CERCHI RAPPRESENTANO LE RESE IN H ₂ (SIMBOLI VUOTI = ACETONE, SIMBOLI PIENI = ACIDO ACETICO). [13]	15
FIGURA I-11: REAZIONI POSSIBILI PER LO STEAM REFORMING DI ACIDO ACETICO (E DI ACETONE) SU CATALIZZATORI A BASE DI ZRO ₂	15
FIGURA II-1: STEAM REFORMING DI ACIDO ACETICO - EFFETTO DEL RAPPORTO TRA STEAM E ACIDO ACETICO E DELLA TEMPERATURA SULLA SELETTIVITÀ IN CARBONIO ALL'EQUILIBRIO	21
FIGURA II-2: ANDAMENTO DELLA FRAZIONE MOLARE DI ACQUA ALL'EQUILIBRIO– STEAM REFORMING DI ACIDO ACETICO – RAPPORTO H ₂ O/HAC = 6	22
FIGURA II-3: DISTRIBUZIONE DEI PRODOTTI DI STEAM REFORMING DI ACIDO ACETICO- EFFETTO DI TEMPERATURA ALL'EQUILIBRIO (H ₂ O/HAC = 6).....	22
FIGURA II-4: STEAM REFORMING DI ACIDO ACETICO - EFFETTO DEL RAPPORTO TRA STEAM E ACIDO ACETICO E DELLA TEMPERATURA SULLA SELETTIVITÀ IN CARBONIO ALL'EQUILIBRIO	23
FIGURA II-5: ANDAMENTO DELLA FRAZIONE MOLARE DI ACQUA ALL'EQUILIBRIO– STEAM REFORMING DI ACIDO ACETICO.....	24
FIGURA II-6: DISTRIBUZIONE DEI PRODOTTI DI STEAM REFORMING DI ACIDO ACETICO - EFFETTO DEL RAPPORTO TRA STEAM E ACIDO ACETICO ALL'EQUILIBRIO.....	24
FIGURA II-7: OSSIDAZIONE PARZIALE CATALITICA DI ACIDO ACETICO-EFFETTO DEL RAPPORTO TRA OSSIGENO E ACIDO ACETICO E DELLA TEMPERATURA SULLA SELETTIVITÀ IN CARBONIO ALL'EQUILIBRIO.....	26
FIGURA II-8: DISTRIBUZIONE DEI PRODOTTI E DEI REAGENTI DI OSSIDAZIONE PARZIALE CATALITICA DI ACIDO ACETICO - EFFETTO DI TEMPERATURA ALL'EQUILIBRIO (O ₂ /HAC = 0.5).....	27
FIGURA II-9: DISTRIBUZIONE DEI PRODOTTI DI OSSIDAZIONE PARZIALE CATALITICA DI ACIDO ACTICO - EFFETTO DEL RAPPORTO TRA OSSIGENO E ACIDO ACETICO ALL'EQUILIBRIO.	28
FIGURA II-10: ANDAMENTO DELLA FRAZIONE MOLARE DI ACQUA ALL'EQUILIBRIO – OSSIDAZIONE PARZIALE CATALITICA DI ACIDO ACETICO.....	29
FIGURA II-11: SELETTIVITÀ AL CARBONIO SOLIDO - CONFRONTO CPO E SR	31
FIGURA II-12: DISTRIBUZIONE DEI PRODOTTI ALL'EQUILIBRIO – CONFRONTO TRA LA CPO E LO SR DI ACIDO ACETICO.....	31
FIGURA II-13: SELETTIVITÀ IN CARBONIO SOLIDO - DECOMPOSIZIONE DI ACIDO ACETICO E DRY REFORMING DI CH ₄	34
FIGURA II-14: DISTRIBUZIONE DEI PRODOTTI ALL'EQUILIBRIO – DECOMPOSIZIONE DI ACIDO ACETICO E DRY REFORMING DI METANO	34
FIGURA III-1: SCHEMA DELL'IMPIANTO.....	37
FIGURA III-2: RETTA DI CALIBRAZIONE PER IL FLUSSO DI ARIA	38
FIGURA III-3: SATURATORE	39
FIGURA III-4: SCHEMA DELL'APPARECCHIATURA PER LA MISURA DELLA TEMPERATURA [21] [22]	40

Elenco delle figure

FIGURA III-5: SCHEMA DEL REATTORE ANULARE	41
FIGURA III-6: SCHEMA DEL MICROGRASCROMATOGRAFO	42
FIGURA III-7: CROMATOGRAMMO	44
FIGURA III-8: IMMAGINE DELLA CENTRALINA DI CONTROLLO DEI REGOLATORI DI FLUSSO	47
FIGURA III-9: LIMITI DI INFIAMMABILITÀ PER CH ₄ /O ₂ /N ₂ ; T = 26°C; P = 1 ATM.....	47
FIGURA III-10: LIMITI DI INFIAMMABILITÀ PER ACIDO ACETICO/O ₂ /N ₂ ; T=155°C; P = 1 BAR.....	48
FIGURA III-11: SCHEMA DEL BALL-MILLING [28].....	52
FIGURA III-12: SCHEMA DELL'IMPIANTO DI DIP-COATING	53
FIGURA III-13: TUBINO CON STRATO CATALITICO – SUPPORTO Al ₂ O ₃	53
FIGURA III-14: TUBINO CON STRATO CATALITICO DA 4 CM – SUPPORTO MGO/Al ₂ O ₃	53
FIGURA IV-1: SCHEMA DEL PROCESSO DI CONDIZIONAMENTO.....	57
FIGURA IV-2: CONDIZIONAMENTO CON METANO – TUBINO RB1: 41.6 MG DI CATALIZZATORE RH/A-Al ₂ O ₃ – GHSV = 8*10 ⁵ NL/KGCAT/H – 3% DI CH ₄ E 1.68% DI O ₂	59
FIGURA IV-3 : OSSIDAZIONE PARZIALE DI ACIDO ACETICO IN FASE OMOGENEA – CONVERSIONI DEI REAGENTI – FLUSSO = 298 NCC/MIN; HAC = 0.6%; O ₂ = 0.3%	60
FIGURA IV-4 : OSSIDAZIONE PARZIALE DI ACIDO ACETICO IN FASE OMOGENEA – FRAZIONI MOLARI DEI PRODOTTI – FLUSSO = 298 NCC/MIN; HAC = 0.6%; O ₂ = 0.3%	61
FIGURA IV-5: DECOMPOSIZIONE DI ACIDO ACETICO SU RH/A- Al ₂ O ₃ – GHSV = 1.2*10 ⁶ NL/KGCAT/H – CONVERSIONE DI ACIDO ACETICO.....	62
FIGURA IV-6: DECOMPOSIZIONE DI ACIDO ACETICO SU RH/A- Al ₂ O ₃ – GHSV = 1.2*10 ⁶ NL/KGCAT/H	63
FIGURA IV-7: CPO DI ACIDO ACETICO SU RH/A-Al ₂ O ₃ – CONVERSIONE DI ACIDO ACETICO E DI OSSIGENO – GHSV = 1.2*10 ⁶ NL/KGCAT/H; 0.6% HAC E 0.3% O ₂	65
FIGURA IV-8: CPO DI ACIDO ACETICO SU RH/A-Al ₂ O ₃ – FRAZIONI MOLARI DEI DIVERSI PRODOTTI – GHSV = 1.2*10 ⁶ NL/KGCAT/H; 0.6% HAC E 0.3% O ₂	67
FIGURA IV-9: CATALIZZATORE CONDIZIONATO A 450°C DURANTE 2H - GHSV = 1.2*10 ⁶ NL/KGCAT/H - 0.6% HAC E 0.3% O ₂ - RH/A-AL ₂ O ₃	68
FIGURA IV-10: FRAZIONI MOLARI DI CO ₂ E H ₂ O E CONVERSIONE DI OSSIGENO – GHSV 1.2*10 ⁶ NL/KGCAT/H – 0.6% DI HAC E 0.3% O ₂	69
FIGURA IV-11: FRAZIONI MOLARI DI ACETONE, DI C ₂ (LINEE TRATTEGGIATE CON SIMBOLI NERI) E H ₂ O DI DISIDRATAZIONE (LINEE TRATTEGGIATE CON SIMBOLI BLU) - CPO ACIDO ACETICO SU RH/A-Al ₂ O ₃ - GHSV 1.2*10 ⁶ NL/KGCAT/H - RAPPORTO O ₂ /HAC = 0.5	70
FIGURA IV-12: CONVERSIONI DEI REAGENTI - CPO ACIDO ACETICO SU RH/A-Al ₂ O ₃ - VARIAZIONE DELLA GHSV - RAPPORTO O ₂ /HAC = 0.5	72
FIGURA IV-13: FRAZIONI MOLARI DEI PRODOTTI - CPO ACIDO ACETICO SU RH/A-Al ₂ O ₃ - VARIAZIONE DELLA GHSV - RAPPORTO O ₂ /HAC = 0.5	73
FIGURA IV-14: FRAZIONI MOLARI DI ACETONE E DI C ₂ - CPO DI ACIDO ACETICO SU RH/A-Al ₂ O ₃ - VARIAZIONE DI GHSV - LINEE TRATTEGGIATE CON SIMBOLI PIENI RAPPRESENTANO IL COMPOSTO C ₂	74
FIGURA IV-15: CONVERSIONI DI ACIDO ACETICO E DI OSSIGENO E FRAZIONE MOLARE DI O ₂ - CPO ACIDO ACETICO SU RH/A-Al ₂ O ₃ - VARIAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI OSSIGENO- GHSV = 1.2*10 ⁶ NL/KGCAT/H.....	75
FIGURA IV-16: FRAZIONI MOLARI DEI PRODOTTI - CPO ACIDO ACETICO SU RH/A-Al ₂ O ₃ - VARIAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI OSSIGENO- GHSV = 1.2*10 ⁶ NL/KGCAT/H	77
FIGURA IV-17: CONVERSIONI DEI REAGENTI E FRAZIONE MOLARE DI OSSIGENO - CPO ACIDO ACETICO SU RH/A-Al ₂ O ₃ - VARIAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ACIDO ACETICO- GHSV = 1.2*10 ⁶ NL/KG/H	78
FIGURA IV-18: FRAZIONI MOLARI DEI PRODOTTI - CPO ACIDO ACETICO SU RH/A-Al ₂ O ₃ - VARIAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI ACIDO ACETICO- GHSV = 1.2*10 ⁶ NL/KG/H – LE LINEE TRATTEGGIATE RAPPRESENTANO IL COMPOSTO C ₂ IPOTETICO	80
FIGURA V-1: STEAM REFORMING DI ACIDO ACETICO SU RH/A-Al ₂ O ₃ - GHSV = 6*10 ⁵ NL/KGCAT/H 0.6% DI HAC, 1.8% DI O ₂ E 4 % DI H ₂ (RAPPORTO H ₂ O/HAC = 6)..	83
FIGURA V-2: STEAM REFORMING DI ACIDO ACETICO SU RH/A-Al ₂ O ₃ - GHSV = 6*10 ⁵ NL/KGCAT/H 0.6% DI HAC, 1.8% DI O ₂ E 4 % DI H ₂ (RAPPORTO H ₂ O/HAC = 6). LINEE TRATTEGGIATE CON SIMBOLI PIENI RAPPRESENTANO IL COMPOSTO C ₂ IPOTETICO.	84
FIGURA V-3: CONFRONTO TRA LA CONVERSIONE VALUTATA SUI PRODOTTI E LA CONVERSIONE BASATA SULL'ACIDO ACETICO CONSUMATO	85

Elenco delle figure

FIGURA V-4: FRAZIONI MOLARI DEI REAGENTI, CONVERSIONE DI ACIDO ACETICO – SR DI ACIDO ACETICO SU RH/A-AL ₂ O ₃ - VARIAZIONE DELLA QUANTITÀ DI ACQUA- GHSV = 6*10 ⁵ NL/KGCAT/H.....	86
FIGURA V-5: FRAZIONI MOLARI DEI PRODOTTI – SR DI ACIDO ACETICO SU RH/A-AL ₂ O ₃ - VARIAZIONE DELLA QUANTITÀ DI ACQUA- GHSV = 6*10 ⁵ NL/KGCAT/H.....	87
FIGURA V-6: CONVERSIONE DI ACIDO ACETICO BASATA SUI PRODOTTI CARBONIOSI - SR DI ACIDO ACETICO SU RH/A-AL ₂ O ₃ - VARIAZIONE DELLA QUANTITÀ DI ACQUA - GHSV = 6*10 ⁵ NL/KGCAT/H	88
FIGURA V-7: FRAZIONI MOLARI DEI REAGENTI E CONVERSIONE DI ACIDO ACETICO– SR DI ACIDO ACETICO SU RH/A-AL ₂ O ₃ - VARIAZIONE DI GHSV – RAPPORTO H ₂ O/HAC = 3.....	89
FIGURA V-8: FRAZIONI MOLARI DEI PRODOTTI– SR DI ACIDO ACETICO SU RH/A-AL ₂ O ₃ - VARIAZIONE DI GHSV – RAPPORTO H ₂ O/HAC = 3	90
FIGURA V-9: FRAZIONI MOLARI DEI REAGENTI E CONVERSIONE DI ACIDO ACETICO- CPO ACIDO ACETICO: O ₂ /HAC = 0.5 E CPO DI ACIDO ACETICO IN PRESENZA DI H ₂ SU RH/A-AL ₂ O ₃ - GHSV = 6*10 ⁵ NL/KGCAT/H – DECOMPOSIZIONE DI ACIDO ACETICO A 1.2*10 ⁶ NL/KGCAT/H.....	91
FIGURA V-10: FRAZIONI MOLARI DEI PRODOTTI - CPO ACIDO ACETICO: O ₂ /HAC = 0.5 E CPO DI ACIDO ACETICO IN PRESENZA DI H ₂ SU RH/A-AL ₂ O ₃ - GHSV = 6*10 ⁵ NL/KGCAT/H – DECOMPOSIZIONE DI ACIDO ACETICO A 1.2*10 ⁶ NL/KGCAT/H.....	92
FIGURA V-11: FRAZIONI MOLARI DI ACETONE E DEL C2 IPOTETICO (LINEE TRATTEGGIATE CON SIMBOLI PIENI) - CPO ACIDO ACETICO: O ₂ /HAC = 0.5 E CPO DI ACIDO ACETICO IN PRESENZA DI H ₂ SU RH/A-AL ₂ O ₃ - GHSV = 6*10 ⁵ NL/KGCAT/H – DECOMPOSIZIONE DI ACIDO ACETICO A 1.2*10 ⁶ NL/KGCAT/H.....	93
FIGURA VI-1: CONVERSIONI DEI REAGENTI - CPO ACIDO ACETICO: O ₂ /HAC = 0.5 SU RH/A-AL ₂ O ₃ E RH/MGOAL ₂ O ₃ – GHSV = 3*10 ⁵ NL/KGCAT/H.....	95
FIGURA VI-2: FRAZIONI MOLARI DEI PRODOTTI E DEI REAGENTI - CPO ACIDO ACETICO: O ₂ /HAC = 0.5 SU RH/A-AL ₂ O ₃ E RH/MGOAL ₂ O ₃ – GHSV = 3*10 ⁵ NL/KGCAT/H	96
FIGURA VI-3: DIFFERENZA TRA LA CONVERSIONE DI ACIDO ACETICO VALUTATA DALL'ACIDO ACETICO USCENTE E LA CONVERSIONE BASATA SUI PRODOTTI (CH ₄ CO ₂ CO CH ₃ COCH ₃).....	97
FIGURA VI-4: CONVERSIONI DEI REAGENTI E FRAZIONE MOLARE DI O ₂ – CPO DI ACIDO ACETICO SU RH/MGOAL ₂ O ₃ – GHSV = 3*10 ⁵ NL/KGCAT/H – EFFETTO DI OSSIGENO	98
FIGURA VI-5: FRAZIONI MOLARI DEI PRODOTTI E DEI REAGENTI – CPO DI ACIDO ACETICO SU RH/MGOAL ₂ O ₃ – GHSV = 3*10 ⁵ NL/KGCAT/H – EFFETTO DI OSSIGENO	99
FIGURA VI-6: CONVERSIONE DI ACIDO ACETICO E FRAZIONE MOLARE DI ACQUA – SR ACIDO ACETICO: H ₂ O/HAC = 3 SU RH/A-AL ₂ O ₃ E RH/MGOAL ₂ O ₃ – GHSV = 3*10 ⁵ NL/KGCAT/H	101
FIGURA VI-7: FRAZIONI MOLARI DEI PRODOTTI– SR ACIDO ACETICO: H ₂ O/HAC = 3 SU RH/A-AL ₂ O ₃ E RH/MGOAL ₂ O ₃ – GHSV = 3*10 ⁵ NL/KGCAT/H.....	102
FIGURA VI-8: CONVERSIONI DI ACIDO ACETICO E FRAZIONE MOLARE DI ACQUA – SR DI ACIDO ACETICO SU RH/MGOAL ₂ O ₃ - VARIAZIONE DELLA QUANTITÀ DI ACQUA- GHSV = 6*10 ⁵ NL/KGCAT/H	103
FIGURA VI-9: FRAZIONI MOLARI DEI PRODOTTI E CONVERSIONI DEI REAGENTI – SR DI ACIDO ACETICO SU RH/MGOAL ₂ O ₃ - VARIAZIONE DELLA QUANTITÀ DI ACQUA- GHSV = 6*10 ⁵ NL/KGCAT/H	104
FIGURA VI-10: CONVERSIONE DI ACIDO ACETICO E FRAZIONE MOLARE DI ACQUA – SR ACIDO ACETICO: H ₂ O/HAC = 3 SU RH/MGOAL ₂ O ₃ – VARIAZIONE DELLA GHSV.	106
FIGURA VI-11: FRAZIONI MOLARI DEI PRODOTTI E DEI REAGENTI – SR ACIDO ACETICO: H ₂ O/HAC = 3 SU RH/MGOAL ₂ O ₃ – VARIAZIONE DELLA GHSV.	107
FIGURA VII-1: EFFETTO DEL RAPPORTO CO ₂ /CH ₄ SULLA CONVERSIONE DEI REAGENTI E SULLE FRAZIONI MOLARI DEI PRODOTTI. COMPOSIZIONE DI ALIMENTAZIONE: CH ₄ = 1% v/v, CO ₂ /CH ₄ VARIABILE, N ₂ A COMPLEMENTO, GHSV = 2*10 ⁶ NL/KGCAT/H, PRESSIONE ATMOSFERICA. [32].	110
FIGURA VII-2: PROVE DI DRY REFORMING IN PRESENZA DI ACQUA E STEAM REFORMING DI HAC - RH/MGOAL ₂ O ₃ - RAPPORTO S/C = 1.5 - GHSV = 6*10 ⁵ NL/KGCAT/H	112
FIGURA VII-3: PROVE DI DRY REFORMING DI METANO E SR DI ACIDO ACETICO- RH/MGOAL ₂ O ₃ – CH ₄ = 0.6%; CO ₂ = 0.6%; HAC = 0.6% H ₂ O = 0,6% - GHSV = 6*10 ⁵ NL/KGCAT/H.....	114
FIGURA VII-4: CATALIZZATORE PF2 PRIMA (SINISTRA) E DOPO (DESTRA) CPO DI ACIDO ACETICO E DRY REFORMING DI METANO	115
FIGURA VII-5: PROVE DI CPO DI CH ₄ – CH ₄ = 3%; O ₂ = 1.68 % - GHSV = 8*10 ⁵ NL/KGCAT/H.....	116
FIGURA VIII-1: SCATTERING RAYLEIGH, RAMAN STOKES E RAMAN ANTI-STOKES	119
FIGURA VIII-2: DISTRIBUZIONE ASSIALE DEI PUNTI DI ANALISI.....	120
FIGURA VIII-3: ESEMPI DI PICCHI D E G E RELATIVI AUTOVALORI [33]	121
FIGURA VIII-4: AUTOVETTORI DEI PICCHI RBM.....	122

Elenco delle figure

FIGURA VIII-5: PROVA DI CPO E DI CONDIZIONAMENTO - TUBINO EM1	123
FIGURA VIII-6: PROVE DI CPO E DI CONDIZIONAMENTO - TUBINO AO3	123
FIGURA VIII-7: PROVE DI CPO E DI CONDIZIONAMENTO - TUBINO EM2	123
FIGURA VIII-8: ANALISI RAMAN - EFFETTO DELLA POSIZIONE - 300°C.....	124
FIGURA VIII-9: ANALISI RAMAN - EFFETTO DELLA POSIZIONE - 450°C.....	125
FIGURA VIII-10: ANALISI RAMAN - EFFETTO DELLA POSIZIONE - 600°C.....	125
FIGURA IX-1: RISPOSTE DI TPO DI O ₂ E CO ₂ – CATALIZZATORE CONDIZIONATO DURANTE 2H A 500°C (A) E 700°C (B) (0.5% CH ₃ COOH E 1.5% H ₂ O IN HE) E RAFFREDDATO ALLA TEMPERATURA AMBIENTE – CONDIZIONI DI TPO: 1% O ₂ /HE, 15°C/MIN FINO A 750°C. [3].....	127
FIGURA IX-2: RISPOSTA DI CO ₂ IN μMOL/MIN/GCAT IN FUNZIONE DEL TEMPO (SINISTRA) E DELLA TEMPERATURA (DESTRA) – CONDIZIONI OPERATIVE: O ₂ = 21%, N ₂ = 79%, F _{ARIA} = 7 NML/MIN TUBINO EM1.....	129
FIGURA IX-3: RISPOSTA DI CO ₂ IN μMOL/MIN/GCAT IN FUNZIONE DEL TEMPO (SINISTRA) E DELLA TEMPERATURA (DESTRA) – CONDIZIONI OPERATIVE: O ₂ = 21%, N ₂ = 79%, F _{ARIA} = 7 NML/MIN TUBINO AO3	129
FIGURA IX-4: RISPOSTA DI CO ₂ IN μMOL/MIN/GCAT IN FUNZIONE DEL TEMPO (SINISTRA) E DELLA TEMPERATURA (DESTRA) – CONDIZIONI OPERATIVE: O ₂ = 21%, N ₂ = 79%, F _{ARIA} = 7 NML/MIN TUBINO EM2.....	130
FIGURA IX-5: RISPOSTA DI CO ₂ IN μMOL/MIN/GCAT IN FUNZIONE DEL TEMPO - CONDIZIONI OPERATIVE: O ₂ = 21%, N ₂ = 79%, F _{ARIA} = 7 NML/MIN.....	131
FIGURA IX-6: CATALIZZATORE CONDIZIONATO A 300°C PRIMA TPO (SINISTRA) E DOPO TPO (DESTRA)	132
FIGURA IX-7: CATALIZZATORE CONDIZIONATO A 450°C PRIMA TPO (SINISTRA) E DOPO TPO (DESTRA)	132
FIGURA IX-8: CATALIZZATORE CONDIZIONATO A 600°C - PRIMA TPO (SINISTRA) E DOPO TPO (DESTRA)	133

Elenco delle tabelle

TABELLA II-1: PRINCIPALI REAZIONI PRESENTI NEL PROCESSO SR DI ACIDO ACETICO [16]	17
TABELLA II-2: ENTALPIA E ENTROPIA DI FORMAZIONE - STATO GAS IDEALE - [19]	18
TABELLA II-3: COEFFICIENTI - CALORE SPECIFICO - STATO GAS IDEALE [20]	19
TABELLA II-4: CONDIZIONI CRITICHE DI TEMPERATURA E DI PRESSIONE DEI PRODOTTI E REAGENTI PRESENTI ALL'EQUILIBRIO [19] ..	19
TABELLA III-1: COSTANTI DELLA LEGGE DI ANTOINE PER L'ACIDO ACETICO [19]	39
TABELLA III-2: CARATTERISTICHE DELLE COLONNE DEL GASCROMATOGRFO – METODO “SR OXIGENATES”	43
TABELLA III-3: TEMPI DI RITENZIONE E FATTORI DI RISPOSTA DELLE DIVERSE SPECIE RELATIVI A N ₂ – METODO “SR OXIGENATES” ..	45
TABELLA III-4: MASSA DI CATALIZZATORE IN MG DI OGNI TUBINO.	54
TABELLA IV-1: ELENCO DELLE PROVE DI CPO SU RH/A-AL ₂ O ₃ - VARIAZIONE DELLA GHSV - RAPPORTO: O ₂ /HAC = 0.5	72
TABELLA IV-2: ELENCO DELLE PROVE DI CPO SU RH/A-AL ₂ O ₃ - VARIAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE IN O ₂ – GHSV= 1.2*10 ⁶ NL/KG/H	75
TABELLA IV-3: ELENCO DELLE PROVE DI CPO SU RH/A-AL ₂ O ₃ - VARIAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE IN ACIDO ACETICO– GHSV= 1.2*10 ⁶ NL/KG/H	78
TABELLA V-1: PROVE DI SR DI ACIDO ACETICO SU RH/A-AL ₂ O ₃ – VARIAZIONE DEL RAPPORTO H ₂ O/ HAC- CONDIZIONI OPERATIVE	86
TABELLA V-2: PROVE DI SR DI ACIDO ACETICO SU RH/A-AL ₂ O ₃ - VARIAZIONE DI GHSV – RAPPORTO H ₂ O/HAC = 3	89
TABELLA V-3: PROVE DI CPO E DI SR DI ACIDO ACETICO SU RH/A-AL ₂ O ₃	91
TABELLA VI-1: PROVE DI CPO DI ACIDO ACETICO SU RH/A-AL ₂ O ₃ E RH/MGOAL ₂ O ₃ – CONDIZIONI OPERATIVE	95
TABELLA VI-2: PROVE DI CPO DI ACIDO ACETICO SU RH/MGOAL ₂ O ₃ – EFFETTO DI OSSIGENO - CONDIZIONI OPERATIVE	98
TABELLA VI-3: PROVE DI SR DI ACIDO ACETICO SU RH/A-AL ₂ O ₃ E RH/MGOAL ₂ O ₃ – CONDIZIONI OPERATIVE	101
TABELLA VI-4: PROVE DI SR DI ACIDO ACETICO RH/MGOAL ₂ O ₃ – EFFETTO DELLA QUANTITÀ DI ACQUA – CONDIZIONI OPERATIVE	103
TABELLA VI-5: PROVE DI SR DI ACIDO ACETICO - VARIAZIONE DI GHSV – RH/MGOAL ₂ O ₃ – CONDIZIONI OPERATIVE	106
TABELLA VII-1: PROVE DI CO ₂ – REFORMING IN PRESENZA DI ACQUA E SR DI ACIDO ACETICO– RH/MGOAL ₂ O ₃ – GHSV = 6*10 ⁵ NL/KGCAT/H	111
TABELLA VII-2: PROVE DI CO ₂ – REFORMING E SR DI ACIDO ACETICO RAPPORTO H ₂ O/HAC = 1– RH/MGOAL ₂ O ₃	113
TABELLA VII-3: PROVE REALIZZATE SU PF2– RH/MGOAL ₂ O ₃	115
TABELLA VIII-1: TUBINI UTILIZZATI PER L'ANALISI RAMAN	122
TABELLA IX-1: DATI SPECIFICI AI CATALIZZATORI ANALIZZATI PER TPO	132

Bibliografia

- [1] I. Pasquon and G. Pregaglia, *Principi della chimica industriale*, Milano: CittàStudi, 1994.
- [2] R. Trane, S. Dahl, M. Skjoth-Rasmussen and A. Jensen, "Catalytic steam reforming of bio-oil," *International journal of hydrogen energy*, vol. 37, pp. 6447-6472, 2012.
- [3] A. Basgiannis and X. Verykios, "Reforming reactions of acetic acid on nickel catalysts over a wide temperature range," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 308, pp. 182-193, 2006.
- [4] A. Basagiannis and X. Verykios, "Influence of the carrier on steam reforming of acetic acid over Ru-based catalysts," *Applied Catalysts B Environmental*, vol. 82, pp. 77-88, 2008.
- [5] A. Basagiannis and X. Verykios, "Catalytic steam reforming of acetic acid for hydrogen production," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 3343-3355, 2007.
- [6] K. Takanahe, K.-i. Aika, K. Inazu, T. Baba, K. Seshan and L. Lefferts, "Steam reforming of acetic acid as a biomass derived oxygenate: Bifunctional pathway for hydrogen production over Pt/ZrO₂ catalysts," *Journal of Catalysts*, vol. 243, pp. 263-269, 2006.
- [7] K. I. Gursahani, R. Alcalà, R. D. Cortright and J. A. Dumesic, "Reaction Kinetics measurements and analysis of reaction pathways for conversions of acetic acid, ethanol and ethyl-acetate over silica-supported Pt," *Applied Catalysis A:General*, vol. 222, pp. 369-392, 2001.
- [8] A. A. Lemonidou, E. C. Vagia and J. A. Lercher, "Acetic acid reforming over Rh supported on La₂O₃/CeO₂-ZrO₂: Catalytic performance and reaction pathway analysis," *ACS Catalysis*, vol. 3, pp. 1919-1928, 2013.
- [9] R. Pestman, R. M. Koster, A. Van Duijne, J. Pieterse and V. Ponc, "Reactions of Carboxylic Acid to Ketones," *Journal of Catalysis*, vol. 168, pp. 265-272, 1997.
- [10] X. Hu and G. Lu, "Comparative study of alumina-supported transition metal catalysts for hydrogen generation by steam reforming of acetic acid," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 99, pp. 289-297, 2010.
- [11] M. Hasan, M. Zaki and L. Pasululety, "Oxide-catalyzed conversion of acetic acid into acetone an FTIR spectroscopy investigation," *Applied Catalysis A: General*, vol. 243, pp. 81-92, 2003.
- [12] M. Glinski, J. Kijenski and A. Jakubowski, "Ketones from monocarboxylic acids: Catalytic ketonization over oxide systems," *Applied Catalysis A:General*, vol. 128, pp. 209-217, 1995.
- [13] K. Takanahe, K.-i. Aika, K. Seshan and L. Lefferts, "Catalyst deactivation during steam reforming of acetic acid over Pt/ZrO₂," *Chemical Engineering Journal*, vol. 120, pp. 133-137, 2006.
- [14] B. M. Güell, I. Babich, K. Nichols, J. Gardeniers, L. Lefferts and K. Seshan, "Design of a stable steam reforming catalyst - A promising route to sustainable hydrogen from biomass oxygenates," *Applied Catalysis B:Environmental*, vol. 90, pp. 38-44, 2009.

Bibliografia

- [15] E. C. Vagia and A. A. Lemonidou, "Investigations on the properties of ceria-zirconia-supported Ni and Rh catalysts and their performance in acetic acid steam reforming," *Journal of Catalysis*, vol. 269, pp. 388-396, 2010.
- [16] Saioa Goicoechea, Heike Ehrich, Pedro L. Arias, Norbert Kockmann, «Thermodynamic analysis of acetic acid steam reforming for hydrogen production,» *Journal of Power Sources*, pp. 312-322, 2015.
- [17] E. C. Vagia and A. A. Lemonidou, "Thermodynamic analysis of hydrogen production via autothermal reforming of selected components of aqueous bio-oil fraction," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, pp. 2489-2500, 2008.
- [18] E. C. Vagia e A. A. Lemonidou, «Thermodynamic analysis of hydrogen production via steam reforming of selected components of aqueous bio-oil fraction,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 212-223, 2007.
- [19] R. H. Perry, D. W. Green and J. O. Maloney, *Perry's Chemical, Engineers' Handbook seventh edition*, Mc Graw-Hill, 1997.
- [20] J. Gmehling, B. Kolbe, M. Kleiber and J. Rarey, *Chemical Thermodynamics for Process Simulation*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012.
- [21] E. Moiola, "Studio cinetico e caratterizzazione Raman dell'ossidazione parziale catalitica di isotano e normal-ottano," Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione. Corso di laurea magistrale in Ingegneria Chimica. Dipartimento di Energia, Tesi di Laurea presso il Politecnico di Milano, 2013-2014.
- [22] V. Mazzoleni and N. Spazzadeschi, "STUDIO CINETICO DEL PROCESSO DI OSSIDAZIONE PARZIALE DI CH₄ PER LA PRODUZIONE DI H₂: CATALIZZATORI Rh/ α -Al₂O₃ AD ALTO CARICO," Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione. Corso di laurea magistrale in Ingegneria Chimica. Dipartimento di Energia, Tesi di Laurea presso il Politecnico di Milano, 2005-2006.
- [23] A. Beretta, P. Baiardi, D. Prina, P. Forzatti, "Analysis of a catalytic annular reactor for very short contact times," *Chem. Eng. Science*, pp. 765-773, 1999.
- [24] K. H. Hofstad, J. Hoebink, A. Holmen and G. Marin, "Partial oxidation of methane to synthesis gas over rhodium catalysts," *Catalysis Today*, vol. 40, p. 157170, 1998.
- [25] J. B. Claridge, M. L. Green, S. C. Tsang, A. P. York, A. T. Ashcroft and P. D. Battle, "A study of carbon deposition on catalysts during the partial oxidation of methane to synthesis gas," *Catalysis Letters*, vol. 22, pp. 299-305, 1993.
- [26] T. Bruno, A. Beretta, G. Groppi, M. Roderi and P. Forzatti, "A study of methane partial oxidation in annular reactor: activity of Rh/ α -Al₂O₃ and Rh/ZrO₂ catalysts," *Catalysis Today*, no. 99, pp. 89-98, 2005.
- [27] S. Zhong-Xi, T.-T. Zheng, Q.-B. Bo, M. Du and W. Forsling, "Effects of calcination temperature on the size and wall crystalline structure of mesoporous alumina," *Colloid and Interface Science*, vol. 319, pp. 247-251, 2008.

Bibliografia

- [28] L. Castoldi and L. Lietti, Catalisi e processi catalitici industriali, Dipartimento di Energia, Giulio Natta: Corso preso Politecnico di Milano.
- [29] A. Donazzi, A. Beretta, G. Groppi and P. Forzatti, "Catalytic partial oxidation of methane over 4% Rh/a-Al₂O₃ catalyst Part I: kinetic study in annular reactor," *Journal of Catalysis*, vol. 255, pp. 241-258, 2008.
- [30] A. N. D'urso, Studio cinetico della reazione di metanazione su Rh/a-Al₂O₃, Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione. Corso di laurea magistrale in Ingegneria Chimica. Dipartimento di Energia: Tesi di Laurea presso il Politecnico di Milano, 2012-2013.
- [31] Z. Hou , P. Chen, H. Fang, X. Zheng e T. Yashima, «Production of synthesis gas via methane reforming with CO₂ on noble metals and small of noble(-Rh-) promoted Ni catalysts,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 31, n. 5, pp. 555-561, 2006.
- [32] A. Donazzi, A. Beretta, G. Groppi and P. Forzatti, "Catalytic partial oxidation of methane over 4% Rh/a-Al₂O₃ catalyst. Part II: Role of CO₂ reforming," *Journal of catalysis*, vol. 255, pp. 259-268, 2008.
- [33] C. Castiglioni , M. Tommasini and G. Zerbi, "Philosophical transaction of the Royal Society of London Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences," vol. 362, p. 2425, 2004.
- [34] M. Guisnet e P. Magnoux, «Organic chemistry of coke formation,» *Applied catalysis A:General*, vol. 212, pp. 83-96, 2001.
- [35] D. Pierro e A. Sommariva, «Ossidazione parziale catalitica di isoottano, propilene e etanolo su catalizzatori Rh/a-Al₂O₃; influenza dei gruppi funzionali sulla cinetica di reazione,» Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione. Corso di laurea magistrale in Ingegneria Chimica. Dipartimento di Energia, Tesi di Laurea presso il Politecnico di Milano, 2011-2012.
- [36] R.-N. T., «Manufacture of hydrogen,» *Catalysis Today*, vol. 106, pp. 293-296, 2005.
- [37] Rostrup-Nielsen JR, Sehested J, Norskov JK., «Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO₂ reforming,» *Advances in catalysis*, vol. 47, pp. 62-139, 2002.
- [38] Ni M, Leung DYC, Leung MKH, Sumathy K., «An overview of hydrogen production from biomass,» *Fuel Processing technology*, vol. 87, n. 5, pp. 461-472, 2006.
- [39] L. S. Gaudernack B, "Hydrogen from natural gas without release of CO₂ to the atmosphere.,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 23, no. 12, pp. 1087-1093, 1998.
- [40] M. Usman, W. Wan Daud and H. F. Abbas, "Dry reforming of methane: Influence of process parameters - A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 45, pp. 710-744, 2015.
- [41] B. Pagani, "Ossidazione parziale e steam reforming di propano su catalizzatori Rh/a-Al₂O₃," p. 168, 2010.
- [42] L. S. Gaudernack B, «Hydrogen from natural gas without release of CO₂ to the atmosphere.,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 23, n. 12, pp. 1087-1093, 1998.

Bibliografia

- [43] A. Beretta, B. Tiziana, G. Gianpiero, I. Tavazzi e P. Forzatti, «Conditionning of Rh/a-Al₂O₃ catalysts for H₂ production via CH₄ partial ocidation at high space velocity,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 70, pp. 515-524, 2007.
- [44] A. A. Lemonidou, E. C. Vagia e J. A. Lercher, «Acetic acid reforming over Rh supported on La₂O₃/CeO₂-ZrO₂: Catalytic performance and reaction pathway analysis,» *ACS Catalysis*, vol. 3, pp. 1919-1928, 2013.
- [45] A. Donazzi, D. Pagani, A. Lucotti, M. Tommasini, A. Beretta, G. Groppi, C. Castiglioni, P. Forzatti, «Annular reactor testing and Raman surface characterization in the CPO of methane and propylene,» *Applied catalysis*, pp. A: Genral 474, 149-158 (2014).
- [46] A. Donazzi, D. Pagani, A. Lucotti, M. Tommasini, A. Beretta, G. Groppi, C. Castiglione e P. Forzati, «Annular reactor testing and Raman surface characterization in the CPO of methane and propylene,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 474, pp. 149-158, 2014.
- [47] «www.horiba.com/scientific/products/raman-spectroscopy/,» [Online].

