



Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,
l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Individuazione di catalizzatori da impiegare con celle a combustibile
a carbonati fusi alimentati da biogas

F. Bianco, A. C. Tito, C. Mazzocchia



INDIVIDUAZIONE DI CATALIZZATORI DA IMPIEGARE CON CELLE A COMBUSTIBILE A
CARBONATI FUSI ALIMENTATI DA BIOGAS

F. Bianco, A. C. Tito, C. Mazzocchia, Politecnico di Milano, Dipartimento di Chimica, Materiali ed
Ingegneria Chimica "G. Natta"

Settembre 2010

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione e Fonti Energetiche

Tema: Sviluppo di tecnologie innovative per le applicazioni stazionarie cogenerative delle celle
a combustibile anche con utilizzo di biogas e biomasse

Responsabile Tema: Angelo Moreno, ENEA



POLITECNICO DI MILANO

DIPARTIMENTO DI CHIMICA, MATERIALI ED INGEGNERIA CHIMICA "Giulio NATTA"

Francesco Bianco mail: fbianco@chem.polimi.it

Alina C. Tito mail: atito@chem.polimi.it

Carlo Mazzocchia mail: carlo.mazzocchia@polimi.it

Tel.: 02/23993247 – 02/23993223

Individuazione di catalizzatori da impiegare con celle a combustibile a carbonati fusi alimentati da biogas.

- **Introduzione.**

Circa il 60-70% dell'idrogeno mondiale deriva da produzione SMR (Steam Methane Reforming): è una tecnologia ormai consolidata e prevede l'impiego di un sistema catalitico (tipicamente si utilizzano catalizzatori supportati a base di nichel), in grado di essere attivi ad "alte" temperature (700-800°C) per la reazione tra acqua e un idrocarburo semplice, di solito gas naturale (NG: metano costituisce ca. 95%) etano o nafta. Il biogas ottenuto da processi di digestione anaerobica presenta una composizione percentuale (vol.): 60-65 % CH₄, 30-35% CO₂, 2% H₂O, 1.8% N₂, 0.6% H₂S, 0.5% O₂, 0.2% mercaptani; il biogas ottenuto da processi di digestione in discarica presenta una percentuale inferiore di metano e di conseguenza una maggiore presenza di CO₂.

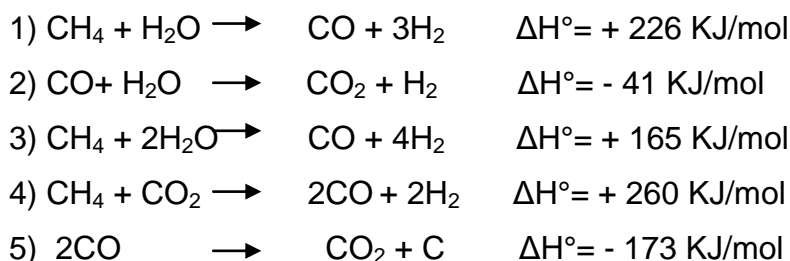
La reazione di steam reforming, che avviene tra il metano e l'acqua, è mantenuta alla temperatura di esercizio tramite la combustione di metano (generalmente circa il 25% di quello trasformato).

L'idrocarburo che alimenta l'impianto viene depurato dai composti solforati che altrimenti avvelenano i catalizzatori. La reazione catalitica di *reforming*, che avviene a temperature elevate (ca. 700-800°C), genera CO e H₂. Il CO formatosi viene fatto ulteriormente reagire con vapore acqueo in una reazione di *water gas shift* e convertito in CO₂ ottenendo ulteriore idrogeno.

Attualmente tale processo è economicamente vantaggioso, specie nelle economie di scala, per produzioni elevate dell'ordine di centinaia di Nm³/h.

- **Reazioni e meccanismi di steam reforming (stato dell'arte).**

Il meccanismo di conversione del biogas è costituito da quattro reazioni principali:



Le reazioni 1 e 3 sono quelle tipiche dello steam reforming del metano, la reazione 2 è il *water gas shift*, mentre la reazione 4 fa riferimento al *dry reforming (methan carbon dioxide reforming)*. L'alta percentuale di CO₂ presente nel biogas rende necessario, per sfruttare al meglio questa fonte energetica, il *dry reforming* del metano (reazione 4). La formazione di CO dà luogo a potenziali

Sede Leonardo:

Piazza L. Da Vinci, 32 – 20133 Milano
Tel. ++39-02 2399.3200
Fax ++39-02 7063.8173

Cod. fisc. 80057930150
Partita IVA 04376620151
Sito web: www.chem.polimi.it

Sede Mancinelli:

Via Mancinelli, 7 – 20131 Milano
Tel. ++39-02 2399.3100/3000
Fax ++39-02 2399.3180/3080



POLITECNICO DI MILANO

DIPARTIMENTO DI CHIMICA, MATERIALI ED INGEGNERIA CHIMICA "Giulio NATTA"

Francesco Bianco mail: fbianco@chem.polimi.it

Alina C. Tito mail: atito@chem.polimi.it

Carlo Mazzocchia mail: carlo.mazzocchia@polimi.it

Tel.: 02/23993247 – 02/23993223

depositi carboniosi sulla superficie del catalizzatore; per cui è fondamentale individuare il meccanismo attraverso il quale si verifica la formazione di coke in relazione ad un particolare tipo di catalizzatore e alla temperatura operativa.

Riguardo la temperatura di reazione lo state dell'arte indica che a temperatura inferiore ai 700°C la conversione del CH₄ diminuisce significativamente. Calcoli termodinamici della reazione di dry reforming evidenziano che i depositi carboniosi sono favoriti a temperature inferiori a 800°C; tali depositi carboniosi includono molteplici tipologie di sottoprodotti: carbonio atomico, carbonio amorfo, carbonio cristallino grafatico [1]. I catalizzatori maggiormente studiati per lo steam reforming del biogas riguardano catalizzatori supportati a base di Nichel, anche se i depositi carboniosi risultano inferiori utilizzando catalizzatori con metalli preziosi (Pt, Pd, Rh, Re) [2-4] che per ovvi motivi economici non sono vantaggiosi su processi di larga scala, in quanto anch'essi sensibili a fenomeni di avvelenamento a causa di depositi carboniosi.

Riguardo la scelta del supporto numerosi studi indicano l'utilizzo di allumina o di ossido di magnesio; Richardson e collaboratori hanno ampiamente studiato Rh e Pt-Re supportati su γ -allumina, concludendo che il Rh risulta essere maggiormente attivo nella conversione del CH₄ a H₂ [5]. La formazione di depositi carboniosi può essere minimizzata ricorrendo ad un dry reforming con un rapporto CH₄/CO₂ ≈ 1-1.5 conducendo la reazione in un reattore a letto fluido [6]

Riguardo la formazione di depositi carboniosi Effendi *et al.* [7] riportano un accurato studio comparativo condotto su biogas purificato (H₂S ≈ 5 ppm) composto in origine da 50-60% CH₄, 40% CO₂, 1% H₂O, tracce di NH₃ (80-100 ppm) e H₂S (1000-3000 ppm) sottoposto a steam reforming catalitico caratterizzato da Ni metallico come fase attiva (11.5% wt.) e Al₂O₃ come supporto, utilizzando un reattore a letto fisso e un reattore a letto fluido [8-9]. Le prove sono state effettuate variando il rapporto miscela di gas inviato/ vapore acqueo ed in particolare il rapporto è stato fissato ad 1.5 e 0.75 (vedi Tab. 1).

Tab. 1: risultati ottenuti da steam reforming di biogas utilizzando reattori a letto fisso e letto fluido a pressione atmosferica.

Tipo reazione	Gas alimentato/ H ₂ O _{gas}	Temp. letto (C°)	CH ₄ Convers (mol %)	CO ₂ Convers (mol %)	H ₂ output	CO output	CH ₄ output	CO ₂ output	Carbonio (deposito coke) wt%
Letto fluido 1200 min.	1.5	723	90.4	74.6	57.0	35.1	2.9	5.1	<0.1
Letto fisso 360 min.	1.5	684	74.8	67.3	51.4	33.0	8.4	7.3	>16
Letto fluido 2700 min.	0.75	737	96.8	49.3	61.2	28.8	0.9	9.1	<0.1
Letto fisso 2700 min.	0.75	691	84.8	36.1	58.3	25.3	4.3	12.1	<0.1
Letto fisso 1380 min.	0.75	738	97.0	49.8	61.2	28.8	0.8	9.2	<0.1
Letto fluido 1920 min.	0.75	690	89.1	36.2	59.6	25.7	3.0	11.7	<0.1

Tutte le prove mostrano una migliore conversione del CH₄ e della CO₂ alimentati per le reazioni condotte in letto fluido, dando rese più elevata di ca. 7-15 %, mantenendo costante il rapporto CH₄/CO₂ ≈ 1.5. Le reazioni in letto fisso mostrano una rapida diminuzione dell'attività catalitica che può ritenersi praticamente nulla dopo 360 min, a causa dei depositi carboniosi che si vengono a

Sede Leonardo:

Piazza L. Da Vinci, 32 – 20133 Milano
Tel. ++39-02 2399.3200
Fax ++39-02 7063.8173

Cod. fisc. 80057930150
Partita IVA 04376620151
Sito web: www.chem.polimi.it

Sede Mancinelli:

Via Mancinelli, 7 – 20131 Milano
Tel. ++39-02 2399.3100/3000
Fax ++39-02 2399.3180/3080



POLITECNICO DI MILANO

DIPARTIMENTO DI CHIMICA, MATERIALI ED INGEGNERIA CHIMICA "Giulio NATTA"

Francesco Bianco mail: fbianco@chem.polimi.it

Alina C. Tito mail: atito@chem.polimi.it

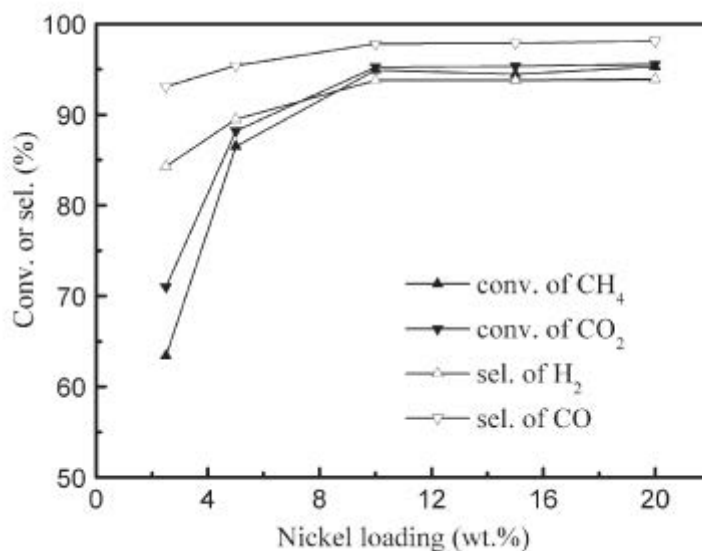
Carlo Mazzocchia mail: carlo.mazzocchia@polimi.it

Tel.: 02/23993247 – 02/23993223

formare, in particolare quando si alimenta una quantità minore di vapore acqueo (vedi rapporto gas alimentato/ $H_2O_{gas} \approx 1.5$). Si può notare inoltre una maggiore resa per le reazioni caratterizzate da un rapporto $CH_4/CO_2 \approx 0.75$, è stato dimostrato infatti che aumentando la quantità di vapore alimentato decresce anche la quantità di depositi carboniosi.

Riguardo l'attività catalitica lo stato dell'arte [10] indica che la selettività di catalizzatori a base di Ni supportato su Al_2O_3 nella conversione di CH_4 e CO_2 (steam reforming e dry reforming) aumenta all'aumentare della percentuale in peso di Ni supportato su Al_2O_3 fino ad un valore limite pari $\approx 10\%$ wt. (vedi Fig. 1), tali dati si riferiscono a reazione di reforming condotta in letto fluido su biogas purificato (H_2S 3-5 ppm).

Fig. 1: effetto della % wt. di fase attiva (Ni metallico) supportata su Al_2O_3 nella conversione di CH_4 (steam reforming), CO_2 (dry reforming) e selettività di H_2 , CO.





POLITECNICO DI MILANO

DIPARTIMENTO DI CHIMICA, MATERIALI ED INGEGNERIA CHIMICA "Giulio NATTA"

Francesco Bianco mail: fbianco@chem.polimi.it

Alina C. Tito mail: atito@chem.polimi.it

Carlo Mazzocchia mail: carlo.mazzocchia@polimi.it

Tel.: 02/23993247 – 02/23993223

Un interessante studio [11] riguardo la conversione/selettività condotto da Hou et al. mette in luce le differenze tra metalli nobili (Ru, Rh, Pt, Pd, Ir, Ni, Co) Ni e Co in termini di attività catalitica (Tab. 2)

Tab. 2: attività di differenti metalli nella conversione del CH₄ e CO₂.

Catalysts	Initial conv. (mol%) ^a		Final conv. (mol%) ^b		Deposited Carbon ^c (mg coke/g cat h)	Stability ^d	TOF ^e
	CH ₄	CO ₂	CH ₄	CO ₂			
Ni(10 wt%)/ γ -Al ₂ O ₃ ^f	71.5	77.1	67.4	73.7	24.0	-5.74	0.19
Co(10 wt%)/ γ -Al ₂ O ₃	56.0	66.0	36.9	50.3	49.4	-1.00	0.16
Ru(5 wt%)/ γ -Al ₂ O ₃	39.2	51.9	36.9	63.8	0.0	-5.82	0.41
Rh(5 wt%)/ γ -Al ₂ O ₃	57.2	64.4	56.9	63.8	0.0	-0.54	0.52
Pt(5 wt%)/ γ -Al ₂ O ₃	25.6	31.1	11.0	17.0	0.0	-57.03	0.48
Pd(5 wt%)/ γ -Al ₂ O ₃	38.8	41.2	12.7	15.8	4.9	-67.27	0.34
Ir(5 wt%)/ γ -Al ₂ O ₃	25.6	38.1	26.6	39.3	0.0	+ 4.95	0.57
Rh(5 wt%)/Yas3-8 ^g	84.4	85.2	84.8	85.5	0.0	0.00	1.38

Reaction conditions: 800 °C, CH₄ 25 ml(STP)/min, CO₂ 25 ml(STP)/min, catalyst 50 mg and space velocity 60,000 ml/(g cat h).

^a30 min on stream.

^b240 min on stream.

^caverage data during 240 min on stream.

^ddefined as: (final conv. of CH₄ - initial conv. of CH₄) / initial conv. of CH₄ × 100%.

^eTOF: turn-over frequency of CO₂, was calculated as (mol of CO₂ reacted per second)/(mol of Rh).

^f γ -Al₂O₃ was kind supplied by the Basic Research Center of Sumitomo Chemical Co., Japan (BET surface area: 9.0 m²/g).

^gMeso-porous Al₂O₃ (type: Yas3-8) was kind supplied by the Development Center of Chiyoda Chemical Co., Japan. (BET surface area: 205.9 m²/g, pore diameter: 11.7 nm).

I dati riportati in Tab. 2 evidenziano una migliore resistenza dei metalli nobili ai depositi carboniosi rispetto ai catalizzatori a base di Ni e Co, ma l'attività catalitica del Ni rispetto ai metalli nobili (eccetto il Rh) è nettamente superiore. Altro aspetto da non sottovalutare è la quantità, in termini di % wt. di fase attiva: per ottenere conversioni "paragonabili" a quelle del Co e del Ni si necessita comunque di % elevate di metalli nobili, tutti i catalizzatori testati presentano infatti % wt. pari al 5%.

Le maggiori problematiche legate all'ottenimento di H₂ da biogas tramite lo steam reforming catalitico riguardano, oltre che la formazione di depositi carboniosi, l'avvelenamento del catalizzatore determinato dal chemisorbimento di solfuri. L'avvelenamento dovuto alla presenza di solfuri, inevitabilmente presente nel biogas, provoca un rapido rallentamento dell'attività catalitica, i cui effetti dipendono dalla natura dei composti solforati derivanti dal processo di gassificazione (principalmente H₂S e COS) [12], dalla tipologia della fase attiva che caratterizza il catalizzatore (metalli nobili vs. Ni), dalle condizioni operative di reazione (ad esempio la temperatura, come visto in precedenza, è un parametro determinante: operando a T < 800 °C i depositi carboniosi sono favoriti) e dalla scelta del tipo di reattore.

Laosiripojana et al. [13] riportano un interessante studio di steam reforming catalizzato da Ni supportato su Al₂O₃. La sperimentazione è volta ad individuare l'influenza dell'H₂S nella produzione di H₂ da steam reforming di CH₄. La reazione è stata condotta a 900 °C con 0.03 atm di CH₄ e 0.05 atm. di vapore acqueo addizionando 10 ppm di H₂S.

La tabella 3 riporta i dati di steam reforming espressi come moli/hour di H₂ su Kg di metano in ingresso ottenuti con diverse concentrazioni di H₂S (2, 4, 6, 8 ppm).

Sede Leonardo:

Piazza L. Da Vinci, 32 – 20133 Milano
Tel. ++39-02 2399.3200
Fax ++39-02 7063.8173

Cod. fisc. 80057930150
Partita IVA 04376620151
Sito web: www.chem.polimi.it

Sede Mancinelli:

Via Mancinelli, 7 – 20131 Milano
Tel. ++39-02 2399.3100/3000
Fax ++39-02 2399.3180/3080



POLITECNICO DI MILANO

DIPARTIMENTO DI CHIMICA, MATERIALI ED INGEGNERIA CHIMICA "Giulio NATTA"

Francesco Bianco mail: fbianco@chem.polimi.it

Alina C. Tito mail: atito@chem.polimi.it

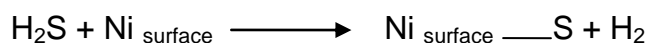
Carlo Mazzocchia mail: carlo.mazzocchia@polimi.it

Tel.: 02/23993247 – 02/23993223

Tab. 3: effetto della pressione parziale di H₂S in ingresso sulla velocità di steam reforming

Catalyst	2 ppm H ₂ S	4 ppm H ₂ S	6 ppm H ₂ S	8 ppm H ₂ S
Ni/Al ₂ O ₃	73.4 mol/kg h	58.7 mol/Kg h	42.2 mol/Kg h	33.8 mol/kg h

E' evidente che aumentando la pressione parziale di H₂S introdotta durante la reazione di steam reforming la formazione di H₂ diminuisce sensibilmente, i dati riportati confermano che per garantire performance catalitiche ottimali è necessario abbattere la concentrazione di composti solforati presenti nel biogas tal quale. L'acido solfidrico (H₂S), che può raggiungere concentrazione fino al 2% vol. nel biogas, è un composto stabile alle condizioni di processo dello steam reforming. Il nichel, metallo prevalentemente utilizzato per la conversione del biogas, come visto è un metallo sensibile all'avvelenamento provocato dai solfuri, in quanto soggetto a chemisorbimento superficiale:



E' evidente che l'interazione tra zolfo e catalizzatore modifica la natura dei siti attivi che va a influenzare e/o diminuire la velocità di adsorbimento dei gas reagenti.

Catalizzatori a base di Nichel per lo steam reforming del biogas

◆ **Precursori della fase attiva (Ni metallico)**

I catalizzatori a base di nichel sono ampiamente utilizzati nei processi di idrogenazione, idrodesolforazione e steam reforming di idrocarburi. In generale, questi catalizzatori consistono in aggregati di Ni di dimensioni nanometriche altamente dispersi su supporti ad elevata area superficiale specifica, costituiti solitamente da ossidi porosi come silice (SiO₂) allumina (Al₂O₃) e ossido di magnesio (MgO).

Prendendo come esempio il caso dei catalizzatori a base di nichel supportato su allumina, si può affermare che generalmente la sequenza di operazioni unitarie utilizzata per la preparazione è la seguente: dopo impregnazione dell'allumina con una soluzione di nichel (II) si procede all'essiccamento del solido-umido, seguito da ulteriori trattamenti termici di calcinazione in aria e di riduzione in idrogeno al fine di ottenere la fase attiva (Ni metallico). Il problema principale riscontrato durante la calcinazione di catalizzatori con tenore di nichel dell'ordine del 10-12% (%wt), percentuali comunemente utilizzate per lo steam reforming del biogas, è la formazione di alluminati NiAl₂O₄ e cristalliti di NiO che sono difficili da ridurre a bassa temperatura [14-15]. Di conseguenza, sono richieste elevate temperature (> 600°C) per ridurre completamente il nichel (II), e ciò può portare a fenomeni di sinterizzazione del metallo in agglomerati di circa 20 nm, con diminuzione del grado di dispersione e dell'area metallica disponibile e quindi dell'attività. E' opportuno quindi selezionare il precursore del metallo e le condizioni operative relative ai trattamenti termici di calcinazione e riduzione, così da controllare le caratteristiche della fase attiva supportata. La formazione di alluminati di nichel è caratteristica delle tecniche di preparazione che prevedono l'utilizzo di nichel nitrato come precursore metallico.

La preparazione di catalizzatori supportati prevede generalmente tre stadi [16]; prima si deve disperdere, nella forma più fine e omogenea possibile, un sale del metallo attivo sul supporto, quindi

Sede Leonardo:

Piazza L.Da Vinci, 32 – 20133 Milano
Tel. ++39-02 2399.3200
Fax ++39-02 7063.8173

Cod. fisc. 80057930150
Partita IVA 04376620151
Sito web: www.chem.polimi.it

Sede Mancinelli:

Via Mancinelli, 7 – 20131 Milano
Tel. ++39-02 2399.3100/3000
Fax ++39-02 2399.3180/3080



POLITECNICO DI MILANO

DIPARTIMENTO DI CHIMICA, MATERIALI ED INGEGNERIA CHIMICA "Giulio NATTA"

Francesco Bianco mail: fbianco@chem.polimi.it

Alina C. Tito mail: atito@chem.polimi.it

Carlo Mazzocchia mail: carlo.mazzocchia@polimi.it

Tel.: 02/23993247 – 02/23993223

si deve trasformare questo precursore in ossido e infine ridurre l'ossido per ottenere la fase attivo (metallo).

Il primo stadio è detto dispersione e può essere realizzato per impregnazione, adsorbimento da una soluzione, coprecipitazione, o deposizione, mentre il secondo stadio è quello di calcinazione e consiste in un trattamento termico che può essere condotto sia in atmosfera inerte sia in atmosfera attiva di ossigeno. Il terzo step, ossia la riduzione dell'ossido metallico avviene per trattamento termico in atmosfera riducente (H_2). L'obiettivo principale nell'applicazione di un componente cataliticamente attivo su un supporto è di ottenere il catalizzatore in forma altamente dispersa e altamente attiva in funzione del tenore in peso di specie metallica attiva.

I precursori utilizzabili per la preparazione di catalizzatori a base di nichel supportato su allumina sono:

Precursore	Formula	Solventi utilizzabili
Nichel nitrato esaidrato	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Acqua
Nichel acetilacetato	$Ni(C_5H_7O_2)_2$	Acetone, tetraidrofurano, benzene, diclorometano, cloroformio.
Nichel idrossido	$Ni(OH)_2$	
Nichel acetato	$Ni(C_2H_3O_2)_2 \cdot 6H_2O$	Etanolo
Nichel nitrato complessato con etilendiammina	$[Ni(en)_2(H_2O)_2](NO_3)_2$	Acqua

◆ **Caratteristiche del supporto (Al_2O_3)**

Una delle caratteristiche fondamentali per un supporto è l'area superficiale. A seconda del processo per il quale si prepara il catalizzatore si sceglie se impiegare un supporto con più o meno elevata area superficiale. Per quanto concerne lo studio di un catalizzatore per lo steam reforming del biogas, viste le precedenti esperienze connesse ad attività catalitica che prevedevano l'utilizzo di un catalizzatore supportato a base di nichel (tra cui, ad esempio, la reazione di decomposizione dell'acido iodidrico e l'impiego di catalizzatori a base di Ni/Cu supportati su Al_2O_3 per lo steam reforming del bioetanolo [17-18]), si può ipotizzare di utilizzare come supporto la γ -allumina che garantisce una buona area superficiale, in modo da facilitare la dispersione del precursore. Proprio riguardo l'area superficiale si devono tenere in conto le condizioni di processo; nel caso dello steam reforming del biogas, in particolare, uno dei parametri che maggiormente può influire sull'attività del catalizzatore è la temperatura di reazione, che come indicato in letteratura è compresa in un range di temperatura 700-800°C.

Si pone quindi l'attenzione, in primis, sulla diversità di area superficiale fra l'allumina tal quale e quella calcinata a 800°C; è indispensabile infatti calcinare alla temperatura di reazione il supporto prima di iniziare i trattamenti per la preparazione del catalizzatore, in modo da non subire perdite di fase attiva.

- l'allumina tal quale ha un'area superficiale, misurata tramite analisi B.E.T. (acronimo dal nome degli autori Brunauer, Emmett e Teller) pari a 147 m²/g;

Sede Leonardo:

Piazza L. Da Vinci, 32 – 20133 Milano
Tel. ++39-02 2399.3200
Fax ++39-02 7063.8173

Cod. fisc. 80057930150
Partita IVA 04376620151
Sito web: www.chem.polimi.it

Sede Mancinelli:

Via Mancinelli, 7 – 20131 Milano
Tel. ++39-02 2399.3100/3000
Fax ++39-02 2399.3180/3080



POLITECNICO DI MILANO

DIPARTIMENTO DI CHIMICA, MATERIALI ED INGEGNERIA CHIMICA "Giulio NATTA"

Francesco Bianco mail: fbianco@chem.polimi.it

Alina C. Tito mail: atito@chem.polimi.it

Carlo Mazzocchia mail: carlo.mazzocchia@polimi.it

Tel.: 02/23993247 – 02/23993223

- l'allumina calcinata a 800°C per due ore ha un'area superficiale, misurata tramite analisi B.E.T. pari a 105 m²/g.

Questa diversità non è inattesa, in quanto l'allumina è un ossido transiente, ossia varia la sua struttura con la temperatura, divenendo più cristallino, ma diminuendo la sua area superficiale. I due campioni sopra analizzati sono entrambi appartenenti alla fase gamma, ma hanno proprietà differenti. E' buona norma calcinare alla temperatura di reazione l'allumina prima di iniziare i trattamenti per la preparazione del catalizzatore, in modo da non subire perdite di fase attiva.

Sia l'allumina tal quale, che quella calcinata a 800°C, sono state analizzate con i raggi x, per verificare la fase che presentano. Vengono riportati di seguito gli spettri.

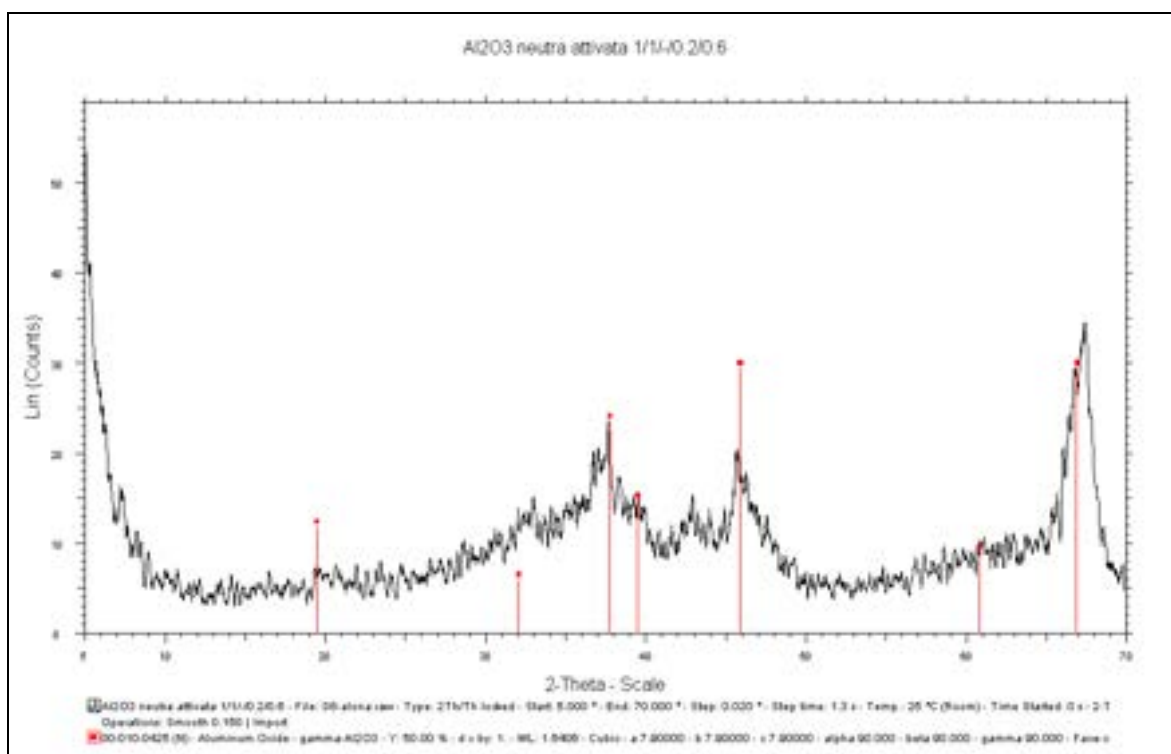


Fig. 2: XRD allumina tal quale (γ -Al₂O₃)

Sede Leonardo:

Piazza L. Da Vinci, 32 – 20133 Milano
Tel. ++39-02 2399.3200
Fax ++39-02 7063.8173

Cod. fisc. 80057930150
Partita IVA 04376620151
Sito web: www.chem.polimi.it

Sede Mancinelli:

Via Mancinelli, 7 – 20131 Milano
Tel. ++39-02 2399.3100/3000
Fax ++39-02 2399.3180/3080



POLITECNICO DI MILANO

DIPARTIMENTO DI CHIMICA, MATERIALI ED INGEGNERIA CHIMICA "Giulio NATTA"

Francesco Bianco mail: fbianco@chem.polimi.it

Alina C. Tito mail: atito@chem.polimi.it

Carlo Mazzocchia mail: carlo.mazzocchia@polimi.it

Tel.: 02/23993247 – 02/23993223

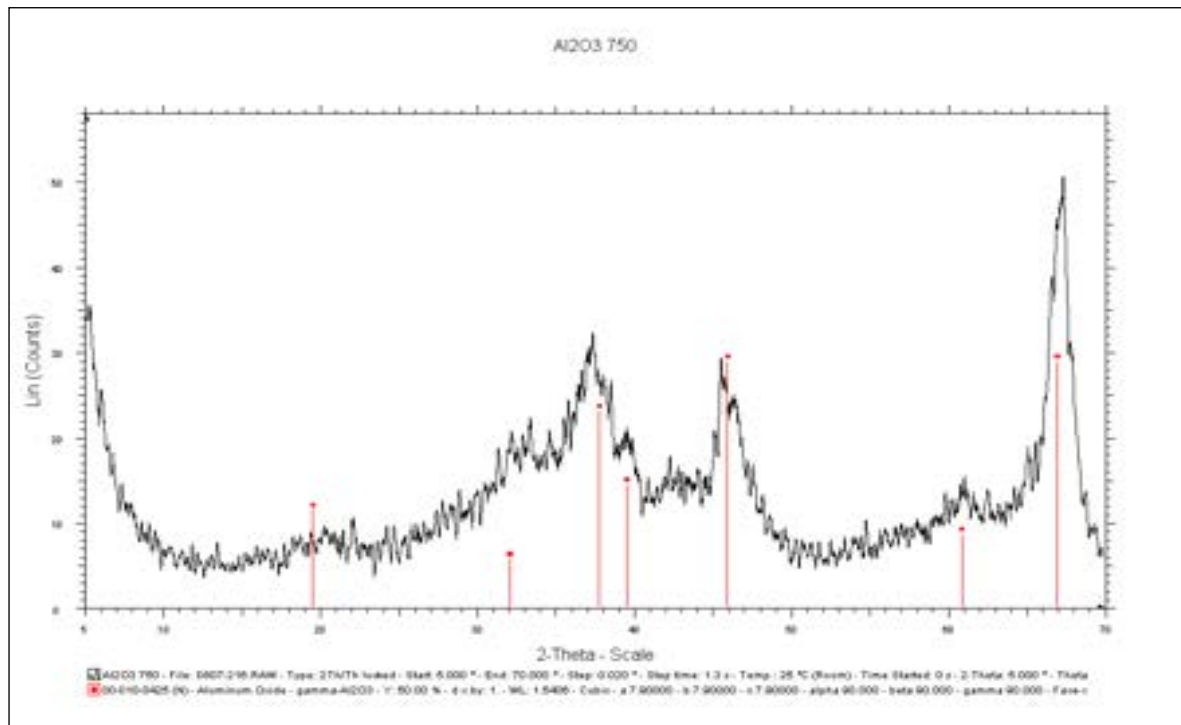


Fig. 3: XRD allumina calcinata a 800°C

Dagli spettri si traggono le seguenti conclusioni:

- entrambe sono $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$;
- quella calcinata risulta essere più cristallina (i picchi sono più marcati).

Una maggior cristallinità è caratterizzata da una minor area superficiale, come viene confermato dai dati riportati nel paragrafo precedente.

Sede Leonardo:

Piazza L. Da Vinci, 32 – 20133 Milano
Tel. ++39-02 2399.3200
Fax ++39-02 7063.8173

Cod. fisc. 80057930150
Partita IVA 04376620151
Sito web: www.chem.polimi.it

Sede Mancinelli:

Via Mancinelli, 7 – 20131 Milano
Tel. ++39-02 2399.3100/3000
Fax ++39-02 2399.3180/3080



POLITECNICO DI MILANO

DIPARTIMENTO DI CHIMICA, MATERIALI ED INGEGNERIA CHIMICA "Giulio NATTA"

Francesco Bianco mail: fbianco@chem.polimi.it

Alina C. Tito mail: atito@chem.polimi.it

Carlo Mazzocchia mail: carlo.mazzocchia@polimi.it

Tel.: 02/23993247 – 02/23993223

- Conclusioni

Sono emersi dall'analisi bibliografica alcuni argomenti essenziali che si possono così riassumere:

- ◆ I catalizzatori a base di Ni sono i più idonei per la reazione di steam reforming del metano.
- ◆ Il reforming del biogas può essere condotto con successo con catalizzatori a base di Ni a condizione che si abbassi al valore di qualche ppm la presenza di H₂S.
- ◆ La disattivazione del catalizzatore ad opera di specie carboniose può essere ben controllata lavorando in un range di temperatura adeguato e scegliendo i reattori a letto fluido.
- ◆ I metalli nobili, che sono molto poco sensibili all'avvelenamento provocato da composti solforati hanno prezzi proibitivi, per cui si deve effettuare una valutazione di tipo economico in cui si deve considerare il costo della immissione di catalizzatore fresco rispetto alla differenza di prezzo tra i metalli nobili e il Ni, per poterli eventualmente prendere in considerazione.

Bibliografia:

- 1- "The role of carbon deposition on precious metal catalyst activity during dry reforming of biogas" F. Barrai, T. Jackson, N. Whitmore, M. J. Castaldi. *Catalyst Today* 129 (2007) 391-396.
- [2] J. Staniforth and K.J. Kendall, *Power Sources* 71 (1998), p. 275.
- [3] T. Naumann and C.J. Myren, *Power Sources* 56 (1995), p. 45
- [4] J.R. Rostrup-Nielsen, *Natural gas conversion II*, *Stud Surf Sci Catal* 81 (1994), p. 25.
- [5] J.T. Richardson, M. Lei, B. Turk, K. Forster, Martyn V. Twigg "Reduction of model steam reforming catalysts: NiO/ α -Al₂O₃". *Applied Catalysis A: General* 110 (1994) 217-237.
- [6] A. Effendi, K. Hellgardt, Z.G. Zhang, T. Yoshida. Optimising H₂ production from biogas via combined steam reforming and CO shift reactions. *Fuel* 84 (2005) 869-874.
- [7] A. Effendi, Z.-g. Zhang, K. Hellgardt, K. Honda, T. Yoshida. Steam reforming of a clean model biogas over Ni/Al₂O₃ in fluidized and fixed-bed reactors. *Catalysis today* 77 (2002) 181-189.
- [8] Twigg, M. V. *Catalyst Handbook*, 2nd ed.; Manson Publishing: London, U.K., 1996.
- [9] Rostrup-Nielsen, J. R.; Sehested, J. Hydrogen and synthesis gas by steam and CO₂ reforming. *Adv. Catal.* 2002, 47, 65–139.
- [10] Z. Hao, Q. Zhu, Z. Jiang, B. Hou, H. Li. Characterization of areogel Ni/Al₂O₃ catalyst and investigation on their stability for CH₄-CO₂ reforming in a fluidized bed. *Fuel processing technology* 90 (2009) 113-121.
- [11] Z. Hou, P. Chen, H. Fang, X. Zheng, T. Yashima. Production of synthesis gas via methane reforming with CO₂ on noble metals and small amount of noble-(Rh) promoted Ni catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy* 31 (2006) 555-561.
- [12] Y. Itaya, K. Kawahara, C. Woong Lee, J. Kobayashi, N. Kobayashi, S. Hatano, S. Mori. Dry gas cleaning process by adsorption of H₂S into activated cokes gasification of carbon resources. *Fuel* 88 (2009) 1665-1672.
- [13] N. Laosiripojana, S. K. Rajesh, W. Singhto, T. Palikenon, S. Pengyong. Effect of H₂S, CO₂ and O₂ on catalytic methane steam reforming over Ni catalyst on CeO₂ and Al₂O₃ supports.

Sede Leonardo:

Piazza L. Da Vinci, 32 – 20133 Milano
Tel. ++39-02 2399.3200
Fax ++39-02 7063.8173

Cod. fisc. 80057930150
Partita IVA 04376620151
Sito web: www.chem.polimi.it

Sede Mancinelli:

Via Mancinelli, 7 – 20131 Milano
Tel. ++39-02 2399.3100/3000
Fax ++39-02 2399.3180/3080



POLITECNICO DI MILANO

DIPARTIMENTO DI CHIMICA, MATERIALI ED INGEGNERIA CHIMICA "Giulio NATTA"

Francesco Bianco mail: fbianco@chem.polimi.it

Alina C. Tito mail: atito@chem.polimi.it

Carlo Mazzocchia mail: carlo.mazzocchia@polimi.it

Tel.: 02/23993247 – 02/23993223

- [14] M.Che , Stu. Bridging the gap between solution and solid-state chemistry: molecular recognition at the liquid–solid interface. *Surf. Sci. Catal.* 130° (2000) 115.
- [15] E.Heracleous, A.F.Lee, K.Wilson, A.A.Lemonidou – Investigation of Ni-based alumina supported catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene: structural characterization and reactivity studies. *Journal of Catalysis* – 2005.
- [16] BY G.J.K. Acres, A. J. Bird, J.W. Jenkins, F. King. "The design and preparation of supported catalysts".
- [17] Favuzza P., Felici C., Mazzocchia C., Spadoni A., Tarquini P., Tito A. C. Ni catalyst deactivation in the reaction of hydrogen iodide decomposition *Chemical engineering Transaction*, 12 (2009) 73-79.
- [18] G.S. Sau, F. Bianco, M. Lanchi, R. Liberatore, C.V. Mazzocchia, A. Spadoni, C.A. Tito, P. Tarquini, G. Diaz, F. Pin. Cu–Zn–Al based catalysts for low temperature bioethanol steam reforming by solar energy *International Journal of Hydrogen Energy* (accettato: 15/04/2010).

Sede Leonardo:

Piazza L.Da Vinci, 32 – 20133 Milano
Tel. ++39-02 2399.3200
Fax ++39-02 7063.8173

Cod. fisc. 80057930150
Partita IVA 04376620151
Sito web: www.chem.polimi.it

Sede Mancinelli:

Via Mancinelli, 7 – 20131 Milano
Tel. ++39-02 2399.3100/3000
Fax ++39-02 2399.3180/3080