



## Ricerca di Sistema elettrico

Metanazione con catalizzatori a base di Ni:  
sintesi e ottimizzazione del contenuto di Ni,  
effetto della pressione e del rapporto  
 $H_2/CO$  e caratterizzazione dei campioni  
utilizzati

*F. Basile, G. Fornasari, E. Lombardi, R. Mafessanti, A. Vaccari*



METANAZIONE CON CATALIZZATORI A BASE DI NI: SINTESI E OTTIMIZZAZIONE DEL CONTENUTO DI NI,  
EFFETTO DELLA PRESSIONE E DEL RAPPORTO H<sub>2</sub>/CO E CARATTERIZZAZIONE DEI CAMPIONI UTILIZZATI

F. Basile, G. Fornasari, E. Lombardi, R. Mafessanti, A. Vaccari

Settembre 2015

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2014

Area: Produzione di Energia Elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Sviluppo di sistemi per la produzione di energia elettrica da biomasse e l'upgrading dei biocombustibili

Obiettivo: Sviluppo di sistemi di upgrading dei biocombustibili e riduzione dell'impatto ambientale

Responsabile del Progetto: Vito Pignatelli

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Sviluppo e caratterizzazione di catalizzatori di metanazione Ni/Mg/Al per impiego su corrente di gassificazione biomassa"

Responsabile scientifico ENEA: Donatella Barisano

Responsabile scientifico Università di Bologna: Francesco Basile

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 DEFINIZIONE E SPECIFICHE DEI CATALIZZATORI .....	6
2.2 SINTESI DEI CATALIZZATORI.....	6
2.3 PREPARAZIONE E PELLETTIZZAZIONE DEL CAMPIONE S-3 ( $\text{Ni}_{24}\text{Mg}_{51}\text{Al}_{25}$ ) E S-5 ( $\text{Ni}_{23.7}\text{Mg}_{56.3}\text{Al}_{20}$ ) .....	8
2.4 IMPIANTO UTILIZZATO PER LE PROVE CATALITICHE .....	8
2.5 PROVE CATALITICHE .....	10
2.6 CARATTERIZZAZIONE DEI CAMPIONI DOPO REAZIONE .....	13
3 CONCLUSIONI.....	17
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	18
5 CURRICULUM DEL GRUPPO DI LAVORO .....	19

## Sommario

La collaborazione con l'ENEA nell'ambito dell'Accordo di Programma tra il Ministero dello Sviluppo Economico e l'ENEA per le attività di ricerca e sviluppo di interesse generale per il sistema elettrico nazionale, prevede per il Piano Annuale di Realizzazione 2014 il coinvolgimento del Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari" dell'Università di Bologna per la preparazione di catalizzatori innovativi di metanazione, da impiegare nella conversione in metano di gas prodotto da gassificazione di biomassa. Le attività sono state avviate con il Piano Annuale di Realizzazione 2012-2013. Nell'accordo attuale UniBO è coinvolta:

- a) nello sviluppo di nuove formulazioni di catalizzatori a base di Ni/Mg/Al a diverso contenuto di Ni;
- b) nella modifica dell'impianto da laboratorio al fine di poter condurre la reazione di metanazione, simulando un gas derivante da gassificazione di biomasse, alla pressione di 10 e 20 atm, investigando, a queste pressioni, anche l'effetto del rapporto  $H_2/CO$ ;
- c) nella caratterizzazione dei catalizzatori post-reazione.

Sulla base della formulazione del catalizzatore più promettente  $[Ni_{23.7}Mg_{56.3}Al_{20} (M^{+2}/M^{+3} = 4)]$  – campione di riferimento denominato S-5\_650], ottenuto durante la collaborazione della scorsa annualità, sono stati sintetizzati altri due catalizzatori sempre con un rapporto  $M^{+2}/M^{+3} = 4$  caratterizzati da un minor contenuto di Ni ( $Ni_{20}Mg_{60}Al_{20}$  – S-7\_650) e maggior contenuto di Ni ( $Ni_{30}Mg_{50}Al_{20}$  – S-8\_650). I precursori, e i campioni calcinati a 650°C, sono stati caratterizzati tramite analisi XRD e hanno mostrato rispettivamente la fase idrotalcitica pura e quella di ossido misto MgO-NiO.

Utilizzando la miscela di reazione messa a punto grazie alle prove condotte nell'accordo della scorsa annualità ( $H_2 = 33\% v/v$ ;  $CO = 8\% v/v$ ;  $CO_2 = 23\% v/v$ ;  $H_2O = 31\% v/v$ ;  $CH_4 = 4\% v/v$  e  $C_2H_4 = 1\% v/v$ ), sono state condotte prove catalitiche alla temperatura di 300°C sia a pressione atmosferica (prova di riferimento) che alla pressione di 10 e 20 atm.

L'attività catalitica nella reazione di metanazione dei campioni  $Ni_{20}Mg_{60}Al_{20}$  e  $Ni_{30}Mg_{50}Al_{20}$  sono state confrontate con quella esibita dal catalizzatore di riferimento ( $Ni_{23.7}Mg_{56.3}Al_{20}$ ). Entrambi i catalizzatori mostrano un'elevata attività catalitica in tutte le condizioni di reazione, mostrando valori di resa in  $CH_4$  decisamente prossimi a quelli calcolati all'equilibrio termodinamico. L'aumento della pressione favorisce la reazione dal punto di vista termodinamico, livellando le differenze tra i vari campioni, anche se il campione a maggior contenuto di Ni mostra un'attività leggermente superiore agli altri, in tutte le condizioni operative.

L'effetto del rapporto  $H_2/CO$  è stato investigato alla pressione di 10 atm variandolo da un massimo di circa 4 fino ad un minimo di 2,5 passando da una situazione intermedia di  $H_2/CO=3$ . Questo parametro incide principalmente sulle selettività di  $CH_4$  e  $CO_2$  in quanto, variando la quantità di  $H_2$  nella miscela di reazione cambierà il contributo della reazione di WGS. Indicativamente, ad elevati rapporti  $H_2/CO$  verranno favorite le reazioni di metanazione di CO e  $CO_2$ .

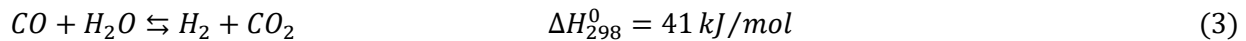
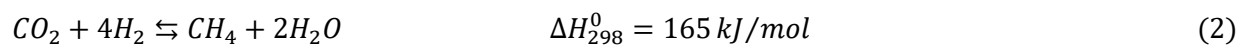
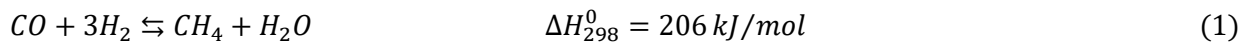
La caratterizzazione effettuata sui campioni post-reazione ha rivelato la presenza di depositi carboniosi su tutte e tre i campioni. In ogni caso la loro presenza non ha pregiudicato l'elevata attività e stabilità di questi sistemi, indice del fatto che sono presenti in piccolissime percentuali.

## 1 Introduzione

Nel presente lavoro è stato variato il contenuto di Ni delle formulazioni di catalizzatori a base di Ni/Mg/Al per la reazione di metanazione di syngas derivante da gassificazione di biomasse, al fine di ottenere biometano.

L'attività catalitica dei campioni è stata investigata in un impianto da laboratorio simulando una miscela di gas reale, dopo arricchimento in H<sub>2</sub> via water gas shift inizialmente a pressione atmosferica e 300°C.

La complessità di una miscela di gas derivante da gassificazione di biomasse comporta l'avvenimento di diverse reazioni, oltre a quella di interesse [Eq. (1)]. Sicuramente, sarà presente il contributo derivante dalla metanazione della CO<sub>2</sub> [Eq. (2)] e anche della reazione di water-gas shift (WGS – [Eq. (3)]).



Dal punto di vista termodinamico le prime due reazioni avvengono con diminuzione di numero di moli, pertanto favorite ad elevate pressioni, mentre la WGS non è influenzata da questo parametro. Lo studio dell'effetto della pressione è importante in un'ottica di scale-up del processo, in quanto condurre la metanazione in queste condizioni permette di ottenere bio-metano già in pressione, eliminando eventuali processi a valle di compressione del gas, economicamente svantaggiosi.

L'incremento della pressione, però, potrebbe agire negativamente sulla stabilità del catalizzatore, come anche il rapporto H<sub>2</sub>/CO. Come riportato in letteratura [1], l'effetto di tale rapporto è decisamente rilevante in quanto una diversa quantità di H<sub>2</sub> implica un diverso bilanciamento tra i contributi delle principali reazioni in gioco.

In questo report, vengono investigati gli effetti di questi due parametri, osservando in particolare la loro influenza sull'attività e stabilità di catalizzatori derivanti da precursori idrotalcitici Ni/Mg/Al a diverso contenuto di Ni, nella reazione di metanazione di una corrente di gas derivante da gassificazione di biomasse.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 Definizione e specifiche dei catalizzatori

In base ai risultati conseguiti durante la collaborazione della scorsa annualità, è stato scelto come catalizzatore di riferimento quello caratterizzato da un rapporto  $M^{2+}/M^{3+}$  pari a 4 con la seguente formulazione:  $Ni_{23.7}Mg_{56.3}Al_{20}$ .

Sono stati quindi sintetizzati due nuovi catalizzatori contenenti un maggiore ( $Ni_{30}Mg_{50}Al_{20}$ ) e minore ( $Ni_{20}Mg_{60}Al_{20}$ ) contenuto di fase attiva, mantenendo costante il rapporto  $M^{2+}/M^{3+} = 4$ . La composizione e denominazione dei campioni preparati da precursori idrotalcitici sono elencate in Tabella 1.

**Tabella 1. Denominazione e composizione dei catalizzatori preparati da precursori idrotalcitici**

Rapporti atomici Ni/Mg/Al			
Ni	24.0	20.0	30.0
Mg	56.0	60.0	50.0
Al	20.0	20.0	20.0
%p/p NiO	35.0	30.0	42.5
<b>%p/p Ni</b>	<b>27.5</b>	<b>23.8</b>	<b>33.4</b>
Rapporto $M^{2+}/M^{3+}$	4.0	4.0	4.0
Nome campione	<b>S-5</b> (RIFERIMENTO)	<b>S-7</b>	<b>S-8</b>

### 2.2 Sintesi dei catalizzatori

I precursori idrotalcitici sono stati ottenuti tramite la preparazione per precipitazione di una soluzione contenente i sali (nitrati) di  $Ni^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$  (nei rispettivi rapporti molari), con una seconda soluzione contenente un eccesso di  $Na_2CO_3$ . Prima dell'aggiunta dei cationi il pH è stato portato al valore desiderato tramite una piccola aggiunta di  $HNO_3$ . Quindi, la precipitazione è stata condotta a pH costante ( $10 \pm 0,3$ ) tramite la continua aggiunta di una soluzione di  $NaOH$ , e ad una temperatura fissa compresa fra i 50 ed i 60°C. Alla fine dell'aggiunta della soluzione dei cationi all'interno della soluzione contenente gli anioni, il precipitato è mantenuto in temperatura ed in agitazione per circa 1 ora, dopo la quale viene filtrato e quindi lavato con  $H_2O$  bidistillata al fine di eliminare il Na derivante dall'aggiunta di  $NaOH$ . Il solido così ottenuto è stato seccato mantenendolo una notte alla temperatura di 70°C, è stato macinato e quindi trattato termicamente in aria statica (calcinazione) a 650°C per 12 ore. La temperatura massima è stata raggiunta seguendo una rampa di temperatura di 10°C/min.

I campioni sono stati caratterizzati tramite analisi XRD sia prima che dopo calcinazione, investigando un intervallo di  $2\theta$  da 5 a 80, ad una velocità di scansione di 0.1°/s.

In Figura 1 vengono riportati i profili XRD registrati sui campioni a diverso contenuto di Ni, dopo essiccamento. La fase idrotalcitica, con formula generale  $Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ , caratterizza unicamente tutti i campioni e non sono osservabili differenze derivanti dal quantitativo di Ni, indice di un'ottima interdispersione dei vari metalli nella matrice idrotalcitica.

Durante lo stadio di calcinazione, la struttura idrotalcitica evolve verso la formazione di ossido misto caratterizzata da una soluzione solida degli ossidi dei metalli presenti [2, 3, 4]. In Figura 2 sono riportati gli spettri XRD degli analoghi campioni dopo aver subito la calcinazione a 650°C. Tutti e tre i catalizzatori risultano caratterizzati dalla fase ossidica mista (MO) composta principalmente da MgO e NiO. In particolare, per quanto riguarda i campioni S-5 e S-7, si riscontra la presenza di una piccolissima quantità di fase spinello  $MgAl_2O_4$ . In ogni caso, la composizione dei catalizzatori freschi è caratterizzata da un'ottima dispersione dei

metalli Ni/Mg/Al ottenuta per collasso senza riarrangiamento della struttura idrotalcitica dopo l'evoluzione di CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Anche in questo caso, il diverso contenuto di Ni non sembra influenzare significativamente la formazione della fase MO.

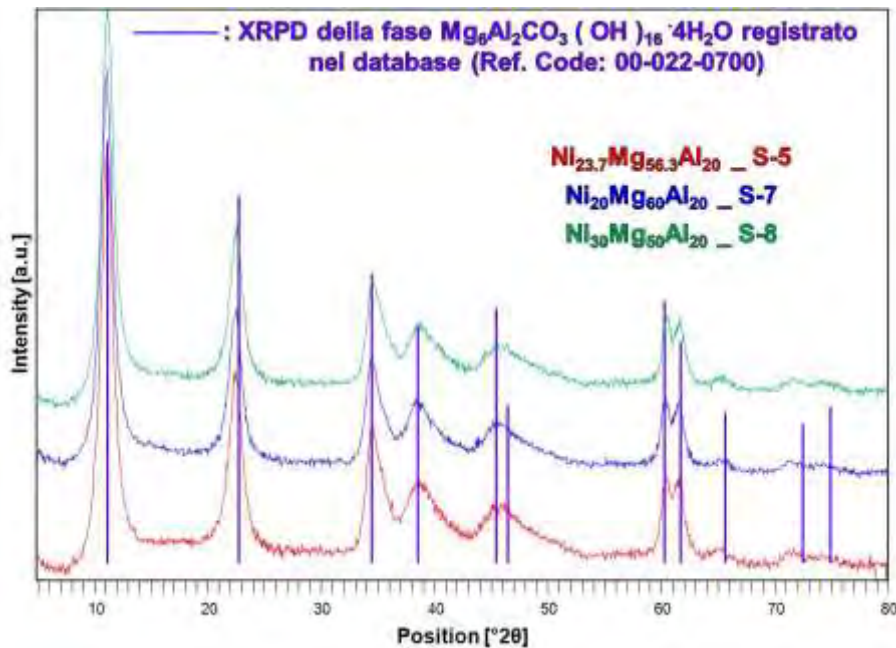


Figura 1. Spettri XRD dei precursori idrotalcitici a diverso contenuto di Ni, dopo essiccamento

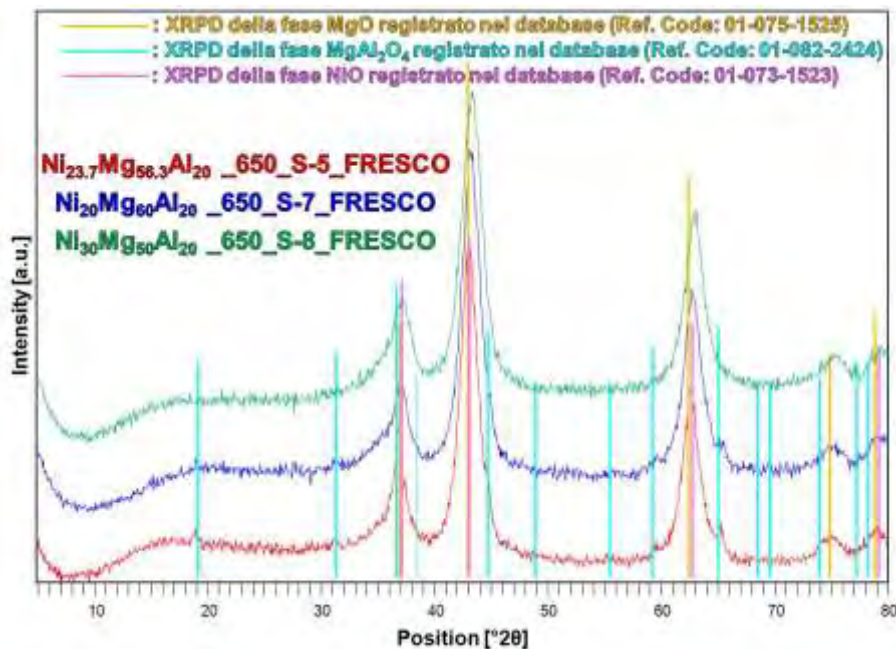


Figura 2. Spettri XRD dei campioni dopo lo step di calcinazione a 650°C

### 2.3 Preparazione e pellettizzazione del campione S-3 ( $Ni_{24}Mg_{51}Al_{25}$ ) e S-5 ( $Ni_{23.7}Mg_{56.3}Al_{20}$ )

Seguendo la stessa procedura descritta nel paragrafo 2.2, sono stati sintetizzati 100 g del campione  $Ni_{24}Mg_{51}Al_{25}$  (S-3 – caratterizzato da un rapporto  $M^{2+}/M^{3+}$  pari a 3) e 60 g circa di campione S-5, al fine di poter ottenere circa 20-30 g di pellet con granulometria compresa tra 14-20 mesh da inviare ad ENEA per le prove catalitiche nell'impianto in Trisaia.

Tali quantità sono state preparate utilizzando un apposito reattore in acciaio di 8 L e l'agitazione è avvenuta tramite un agitatore meccanico a pale. I precipitati sono stati filtrati e lavati utilizzando una pompa da vuoto per velocizzare lo stadio di filtrazione e lavaggio. Vista la quantità di precursore ottenuta, l'essiccamento è avvenuto nell'arco di 48 ore a 70°C per ogni campione. È stata prelevata un aliquota dei campioni per caratterizzazione e conservazione.

I precursori idrotalcitici sono stati essiccati, macinati e caratterizzati mediante XRD. Lo spettro del campione S-5 è stato riportato precedentemente in Figura 1 mentre in Figura 3a viene riportato lo spettro XRD del campione S-3 dopo essiccamento. Anche in questo caso è stata ottenuta la fase idrotalcitica con un ottimo grado di purezza. La caratterizzazione XRD è stata condotta anche sul campione S-3 dopo calcinazione (Figura 3b), mostrando la formazione dell'unica fase MO composta principalmente da MgO e NiO.

La polvere di campione calcinato è stata pellettizzata tramite l'utilizzo di "pellettizzatore" in acciaio composto da una base, un corpo, due pastiglie e un pistone. La giusta quantità di polvere è stata posta tra le due pastiglie a loro volta inserite all'interno del corpo appoggiato sulla base. Viene inserito il pistone all'interno del corpo, fino al contatto con le pastiglia superiore. Il tutto viene inserito all'interno di una pressa dove la polvere viene mantenuta ad una pressione di circa 10 ton/cm<sup>2</sup> per 15-20 minuti. La pastiglia di polvere pressata viene rotta delicatamente sopra il setaccio da 14 mesh posto sopra quello da 20 mesh. I granuli che restano su quest'ultimo setaccio vengono raccolti, e si ripete tale procedura fino a raggiungere la quantità di pellets desiderata.

20-30 g di catalizzatore S-3 in pellet e la restante parte in polvere sono stati inviati ad ENEA-Trisaia. Successivamente sono stati inviati anche 20-30 g di pellet del catalizzatore S-5 calcinato.

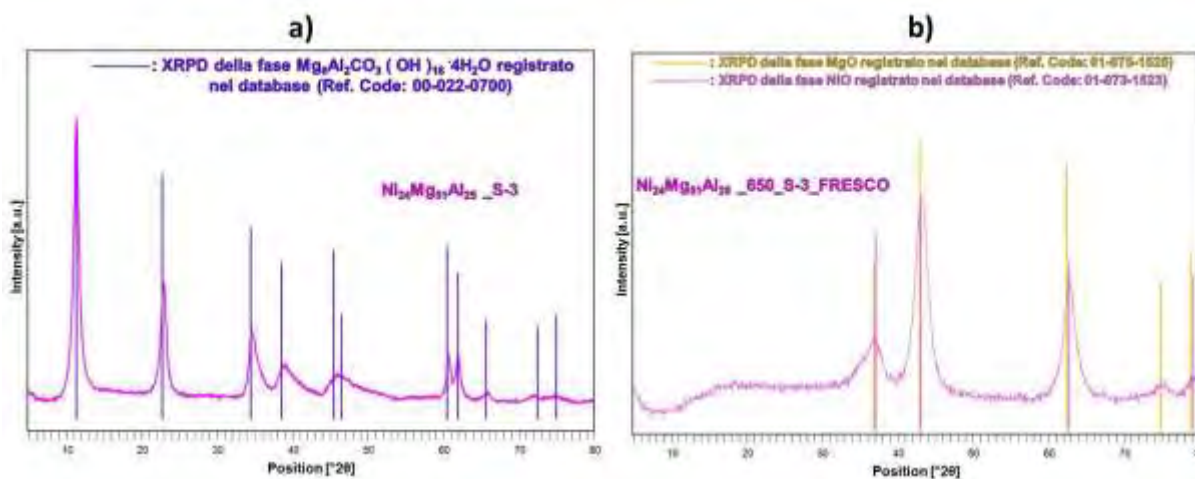


Figura 3. Spettro XRD del campione S-3 ( $M^{2+}/M^{3+}$ ): a) dopo essiccamento; b) dopo calcinazione a 650°C

### 2.4 Impianto utilizzato per le prove catalitiche

Indicativamente, l'impianto utilizzato per le prove catalitiche è stato lo stesso impiegato per le prove condotte durante la scorsa annualità, con qualche piccola modifica per riuscire a condurre i test in pressione. Ad ogni modo, riporto di seguito la descrizione dell'impianto raffigurato schematicamente in Figura 4.

- 1) **Zona di alimentazione:** i composti alimentati durante le prove sono:  $N_2$ ,  $H_2$ , MIX,  $CH_4$  e  $H_2O$ . I primi due sono stati utilizzati per la riduzione del catalizzatore ed i loro flussi sono stati opportunamente regolati con valvole a spillo poste dopo le valvole di intercettazione e regolate in maniera tale da alimentare sempre la stessa miscela riducente, composta da un rapporto volumetrico  $H_2/N_2$  pari a 1/10. Il MIX è una miscela gassosa composta da  $H_2/CO/CH_4/CO_2/C_2H_4$  nei seguenti rapporti espressi

in percentuali volumetriche: 42.09/21.93/10.87/22.18/2.93. I flussi di MIX e CH<sub>4</sub> sono stati regolati da appositi misuratori di portata (Mass Flow Controller o MFC) calibrati tramite flussimetro a bolle o contaltri a seconda della portata dei flussi. L'acqua, infine, è alimentata tramite una pompa HPLC e viene vaporizzata e premiscelata al flusso di MIX.

- 2) **Zona di reazione:** Il reattore utilizzato è tubolare in Incoloy 800 HT, con un diametro interno di 1 cm. Viene inserito verticalmente all'interno di un forno riscaldato elettricamente, del quale è stato precedentemente rilevato il profilo termico. Il letto catalitico viene posizionato nella zona isoterma tra due riempimenti di inerte (graniglia di quarzo). Il controllo della temperatura all'interno del reattore è effettuato da una termocoppia in grado di scorrere all'interno di un porta-termocoppia in acciaio posto assialmente al centro del letto catalitico.
- 3) **Zona di separazione e analisi:** è costituita principalmente da un condensatore per il vapore non reagito presente nei gas in uscita, immerso in un bagno di glicole etilenico a 1,5 °C ed una serie di trappole per impedire all'umidità residua di entrare nel resto dell'impianto. Dopo il condensatore è situato un controllore di pressione, collegato ad una centralina in maniera tale da poter controllare ed eventualmente modificare la pressione in impianto. Sono state condotte le procedure di taratura del controllore in un intervallo di pressione compreso tra 1 e 20 atm. A seguito delle prove di tenuta a queste pressioni, sono state rilevate perdite in alcune parti dell'impianto. Queste ultime sono state sostituite, ottenendo la completa tenuta dell'impianti anche a 20 atm.  
Una volta condensato il vapore, il flusso di gas secco attraversa dapprima un contaltri (per la misura dei flussi in uscita) poi passa attraverso una trappola contenente drierite per rimuovere eventuali tracce di umidità ed, infine, viene inviato ad un micro-GC equipaggiato con 2 moduli per l'analisi rispettivamente di H<sub>2</sub> con carrier gas N<sub>2</sub> e CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> che utilizza He come carrier gas.

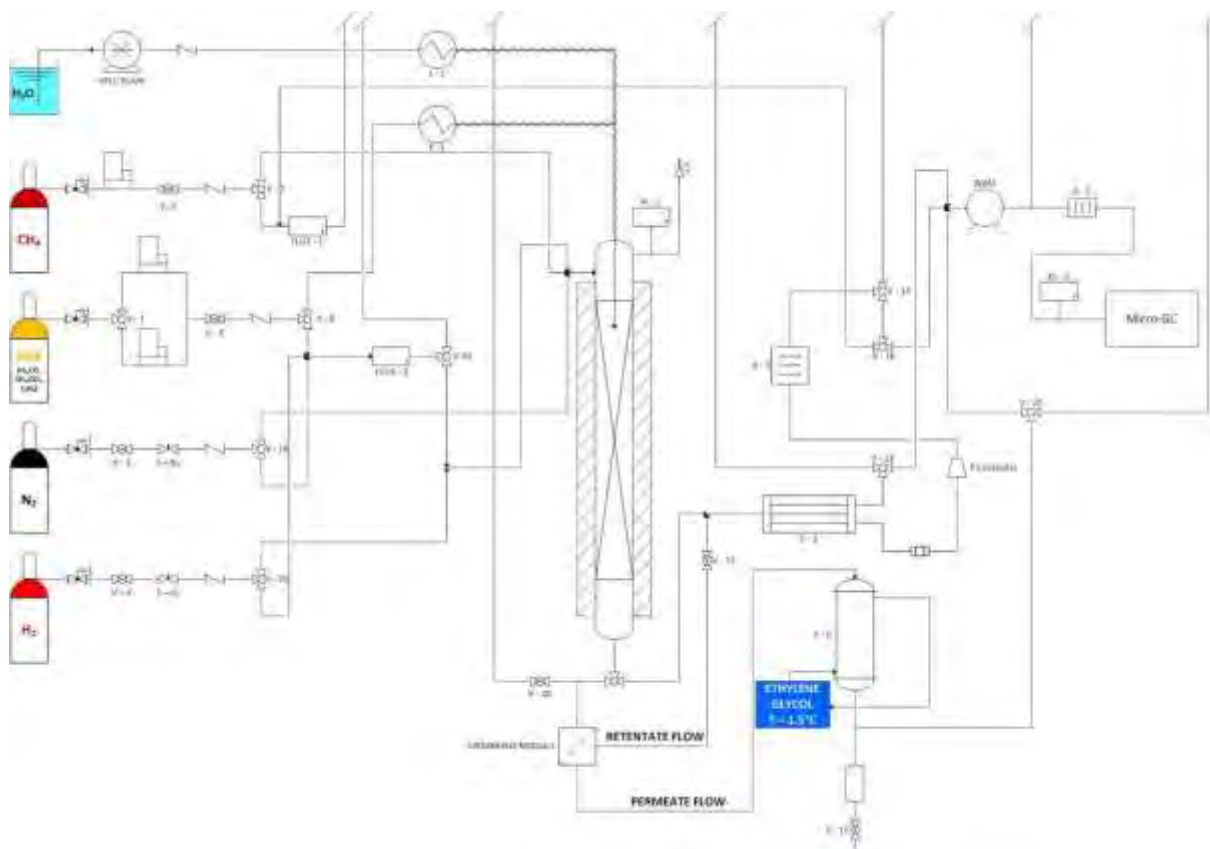


Figura 4. Schema dell'impianto da laboratorio utilizzato per le prove catalitiche di metanazione in pressione

## 2.5 Prove catalitiche

Un volume noto di catalizzatore (3 cm<sup>3</sup>) sotto forma di pellets con una granulometria compresa tra 14 e 20 mesh, viene posto all'interno del reattore in corrispondenza della zona isoterma. Il volume di catalizzatore è stato raddoppiato rispetto alle prove condotte lo scorso anno, in quanto le miscele di gas da alimentare non permettevano il mantenimento di portate di alcuni componenti, perché al di fuori del limite inferiore degli intervalli ai quali erano stati tarati i mass flow controller. Prima di inviare la miscela di reazione sul catalizzatore, viene effettuato un processo di attivazione del catalizzatore stesso, che consiste nella riduzione della fase attiva (Ni) che dopo calcinazione sarà presente sotto forma di ossido (NiO). Pertanto una miscela H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> al 10% v/v di H<sub>2</sub>, viene inviata al reattore mantenuto alla temperatura costante di 650°C per circa 12 ore.

La composizione della miscela di reazione, ottimizzata grazie alle prove condotte durante la scorsa annualità, è stata alimentata al reattore incrementando la pressione da 1 atm fino a 20 atm, passando da una situazione intermedia di 10 atm, mantenendo il forno alla temperatura di 300°C. La GHSV, e quindi il tempo di contatto dei gas sul letto catalitico, è stato mantenuto costante al valore di 20000 h<sup>-1</sup>.

Alla pressione di 10 atm sono state poi condotte prove variando il rapporto H<sub>2</sub>/CO da un massimo di 4 ad un minimo di 2,5, investigando anche un valore intermedio pari a 3. Le condizioni operative vengono riassunte e riportate in Tabella 2.

La prova a T<sub>forno</sub> = 300°C, P = 1 atm, GHSV = 20000 h<sup>-1</sup> e H<sub>2</sub>/CO = 4, è stata scelta come quella di riferimento (o di ritorno), in quanto la metanazione a basse pressioni è termodinamicamente sfavorita. Ipotizzando quindi di essere in regime cinetico, è più facile osservare eventuali piccole differenze di attività tra i catalizzatori. In queste condizioni è stata condotta sempre la prima prova, che è stata ripetuta dopo l'investigazione di ogni parametro operativo (P e rapporto H<sub>2</sub>/CO), al fine di verificare la stabilità di ogni catalizzatore.

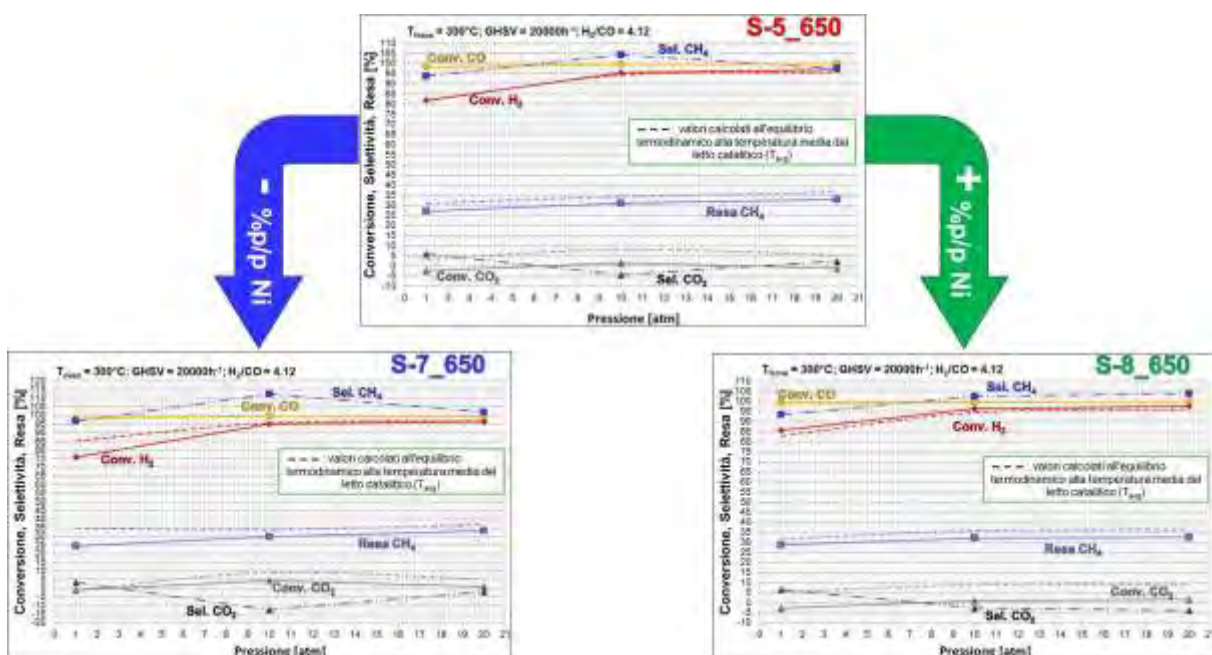
**Tabella 2. Condizioni operative nella quali sono state condotte le prove catalitiche**

	P1-4	P10-4	P20-4	P10-3	P10-2,4
T <sub>forno</sub> [°C]	300			300	
GHSV [h <sup>-1</sup> ]	20000			20000	
P [atm]	1	10	20	10	
H <sub>2</sub> /CO	4,1			3	2,4
Componente miscela	% v/v			% v/v	
H <sub>2</sub>	33			30	28
CO	8			16	17,5
CH <sub>4</sub>	4			5	6
CO <sub>2</sub>	23			23	23
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1			1	1,5
H <sub>2</sub> O (g)	31			31	30

In Figura 5 è riportato un confronto tra le attività catalitiche dei due catalizzatori a diverso contenuto di Ni (S-7\_650 e S-8\_650) con quella esibita dal catalizzatore di riferimento (S-5\_650), in funzione della pressione. Prendendo in considerazione i valori di conversione di H<sub>2</sub> (linee in rosso) e di resa in CH<sub>4</sub> (linee in violetto), è possibile osservare come a 1 atm, il catalizzatore a minor contenuto di Ni (S-7\_650) mostri un'attività inferiore rispetto agli altri due. I valori sperimentali, registrati durante le prove con questo catalizzatore, si distanziano da quelli calcolati all'equilibrio termodinamico (linee tratteggiate) di circa 10 punti percentuali, quando invece il campione S-5\_650 e S-8\_650 mostrano valori praticamente coincidenti con l'equilibrio. Aumentando la pressione a 10 e soprattutto a 20 atm, queste differenze non sono più visibili in quanto ci si allontana dal regime cinetico; ad ogni modo l'attività catalitica ad alta pressione è decisamente elevata (si raggiunge praticamente sempre l'equilibrio) per tutti e tre i catalizzatori.

Al fine di investigare se eventualmente la pressione potesse modificare l'equilibrio tra i contributi derivanti dalle possibili reazioni che avvengono simultaneamente, sono stati inseriti nei grafici anche le selettività in CH<sub>4</sub> e in CO<sub>2</sub>. L'analisi di quest'ultimo parametro è tuttavia da condurre con cautela in quanto, sia CH<sub>4</sub> che CO<sub>2</sub>, vengono alimentati al reattore, ed in particolare la CO<sub>2</sub> può fungere anche da reagente [Eq. (2)]. Ciononostante, osservando gli andamenti delle selettività registrate con i campioni S-5\_650 e S-7\_650, è possibile constatare un incremento della selettività in CH<sub>4</sub> (con simultanea diminuzione della selettività in CO<sub>2</sub>) passando da 1 atm a 10 atm, che poi diminuisce (aumenta, nel caso della CO<sub>2</sub>) nuovamente da 10 atm a 20 atm. Questo può significare come 10 atm sia la pressione ideale in cui avvengono simultaneamente le reazioni di metanazione di CO e CO<sub>2</sub>. Infatti, anche la conversione di CO<sub>2</sub> aumenta leggermente da 1 a 10 atm per poi riportarsi al valore iniziale alla massima pressione di esercizio. L'effetto appena discusso è maggiormente visibile nel campione a minor contenuto di Ni; nel campione di riferimento è ancora osservabile ma in maniera meno significativa, mentre per quanto riguarda il catalizzatore S-8\_650, non si osservano praticamente differenze nei dati di selettività registrati a 10 e 20 atm. Probabilmente, la maggiore quantità di fase attiva comporta un aumento dell'attività tale da pregiudicare la determinazione di queste piccole differenze.

Da queste prime prove è possibile affermare che la pressione di lavoro ottimale è risultata essere quella pari a 10 atm. Pertanto, a questa pressione sono state condotte le prove variando il rapporto H<sub>2</sub>/CO (prove P10-3 e P10-2,5 in Tabella 2). La diminuzione del rapporto H<sub>2</sub>/CO non sembra comportare significative differenze per quanto riguarda la resa in CH<sub>4</sub>, praticamente coincidente con l'equilibrio ad ogni rapporto H<sub>2</sub>/CO. Il parametro influenzato maggiormente dalla variazione di tale rapporto è, invece, la selettività in CH<sub>4</sub>.



**Figura 5. Attività catalitica in funzione della pressione dei catalizzatori a diverso contenuto di Ni (S-7\_650 e S-8\_650) confrontata con quella esibita dal campione di riferimento (S-5\_650)**

A H<sub>2</sub>/CO = 4 si registra una selettività massima in CH<sub>4</sub>, che diminuisce significativamente al diminuire del rapporto H<sub>2</sub>/CO, con il simultaneo incremento della selettività in CO<sub>2</sub>. Rapporti H<sub>2</sub>/CO inferiori implicano quantità di H<sub>2</sub> minori e, considerando le reazioni citate nel paragrafo 1, questo può agire sul contributo che deriva dalla reazione di WGS [Eq. (3)]. In questa reazione, l'H<sub>2</sub> è un prodotto, pertanto, nel momento in cui la sua quantità nella miscela di reazione diminuisce, l'equilibrio si sposta verso destra per il principio di Le Châtelier. Quindi, nelle condizioni in cui l'H<sub>2</sub> alimentato è basso, il contributo della WGS è significativo portando alla formazione di CO<sub>2</sub> convertendo CO e H<sub>2</sub>O, mentre a rapporti H<sub>2</sub>/CO maggiori risulta predominante il contributo delle reazioni di metanazione di CO e CO<sub>2</sub>.

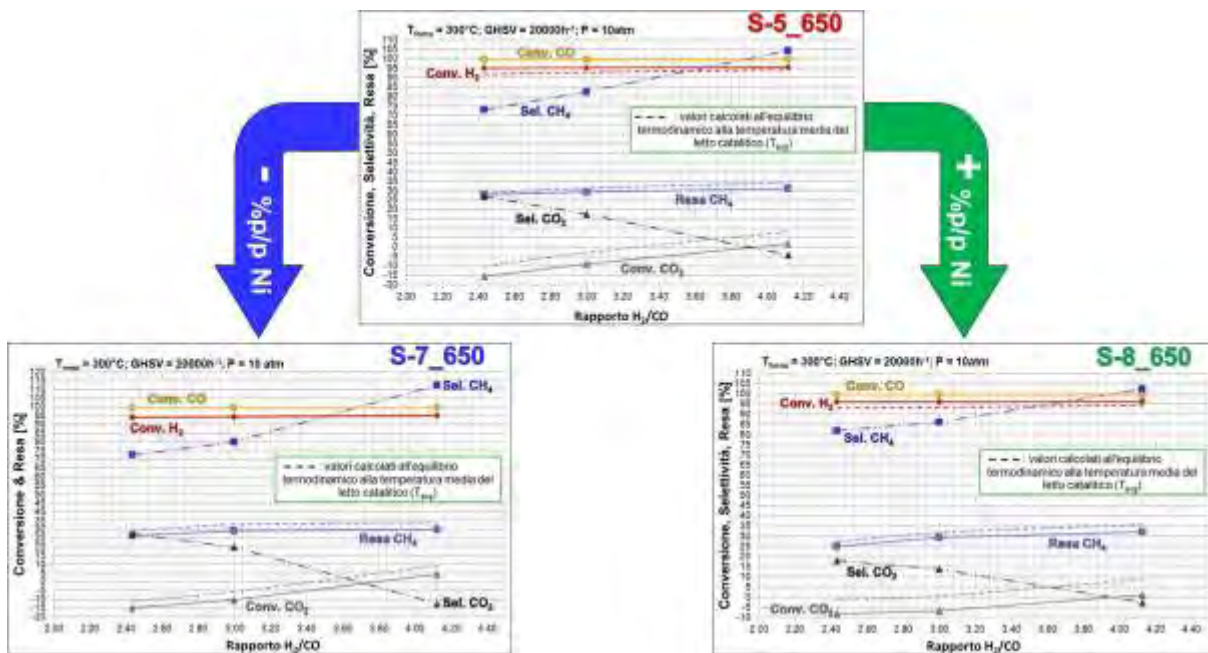


Figura 6. Attività catalitica in funzione del rapporto H<sub>2</sub>/CO dei catalizzatori a diverso contenuto di Ni (S-7\_650 e S-8\_650) confrontata con quella esibita dal campione di riferimento (S-5\_650)

In Figura 7 vengono riportate le rese in CH<sub>4</sub> registrate durante le prove di ritorno, effettuate al fine di verificare il grado di disattivazione dei catalizzatori. È possibile affermare che tutti e tre i catalizzatori mostrano un’ottima stabilità, esibendo rese in CH<sub>4</sub> praticamente invariate dopo circa 15 ore di reazione.

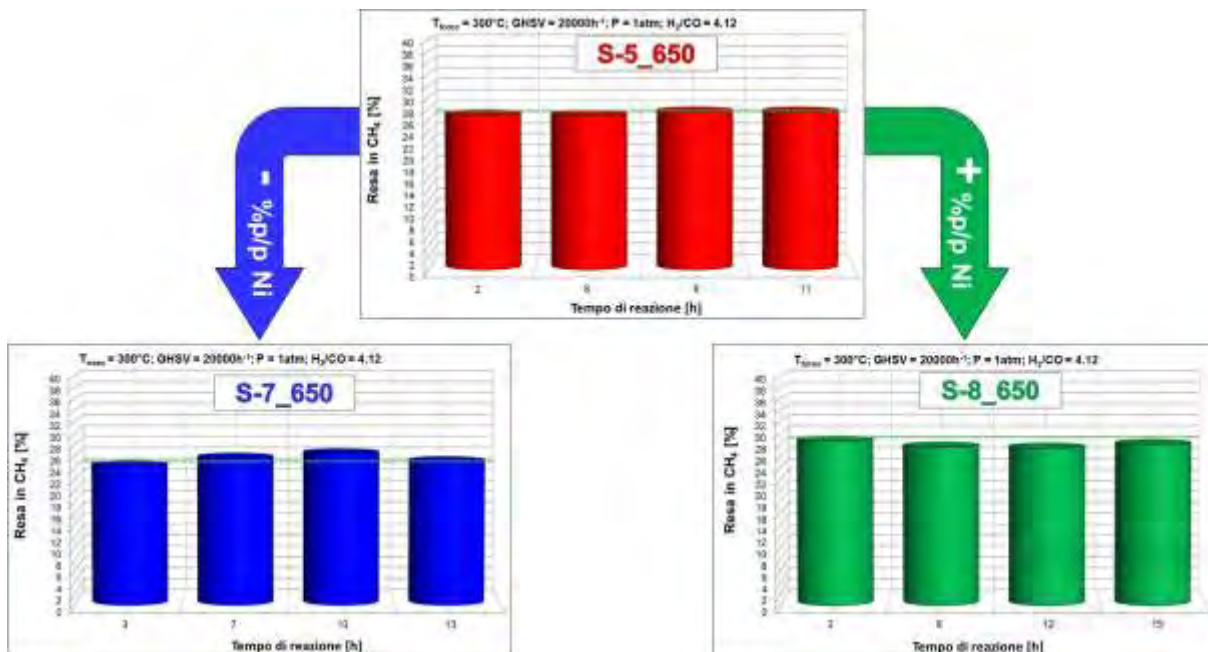


Figura 7. Grado di disattivazione dei catalizzatori a diverso contenuto di Ni investigati

## 2.6 Caratterizzazione dei campioni dopo reazione

Al termine delle prove catalitiche sono state condotte alcune analisi di caratterizzazione sui catalizzatori scaricati. In particolare, la presenza di eventuali depositi carboniosi, è stata investigata tramite analisi di spettroscopia micro-Raman, di microscopia SEM accoppiata ad una sonda EDS e cicli di ossidazione/riduzione in programmata di temperatura (TPO/R/O) sono stati effettuati accoppiando al TPDR (Temperature Programmed Desorption, Reduction, Oxidation) uno spettrometro di massa (MS) utile nell'identificazione delle specie che eventualmente si liberano durante l'esperimento.

I dati spettroscopici sono stati ottenuti tramite un micro-spettrometro Renishaw Raman RM1000 interfacciato ad un microscopio Leica DMLM (obiettivo 5x, 20x, 50x). La sorgente impiegata è caratterizzata da un laser ad  $Ar^+$  ( $\lambda = 514,5 \text{ nm}$ ;  $P_{out} = 25 \text{ mW}$ ) e per ogni campione sono stati acquisiti due o più spettri in zone differenti. In Figura 8 vengono riportati gli spettri registrati sui tre catalizzatori a diverso contenuto di Ni. Gli unici due spettri nei quali sono visibili due bande, a circa  $1350 \text{ cm}^{-1}$  e  $1600 \text{ cm}^{-1}$ , caratteristiche rispettivamente di forme di carbone prevalentemente amorfo e ordinato (tipo grafittico), sono quelli registrati sul campione di riferimento (S-5\_650). Sulla superficie degli altri due catalizzatori non viene rilevata la presenza di depositi carboniosi. Ciononostante, le bande rilevate sul campione S-5\_650 sono decisamente molto poco intense, indice della presenza di bassissime quantità di C.

Le analisi della microstruttura dei campioni dopo reazione, sono state condotte utilizzando un microscopio a scansione elettronica equipaggiato con una "Field Emission Gun" FEGSEM (JEOL – 6700F), dotato di detector EDS (PGT Spirit, Si(Li) diode detector). Effettuando un'analisi EDS su un'ampia zona del campione S-5\_650 (Figura 9) è possibile affermare la presenza di piccole quantità di C rilevate anche da analisi micro-Raman. Dall'analisi della microstruttura è stato possibile anche identificare la classica morfologia dei depositi carboniosi (Figura 10) presenti, però, solamente su alcune particelle isolate.

Effettuando lo stesso tipo di analisi sugli altri campioni a diverso contenuto di Ni è stato purtroppo riscontrato lo stesso comportamento, nonostante dagli spettri Raman di questi campioni non era rilevabile la presenza di C.

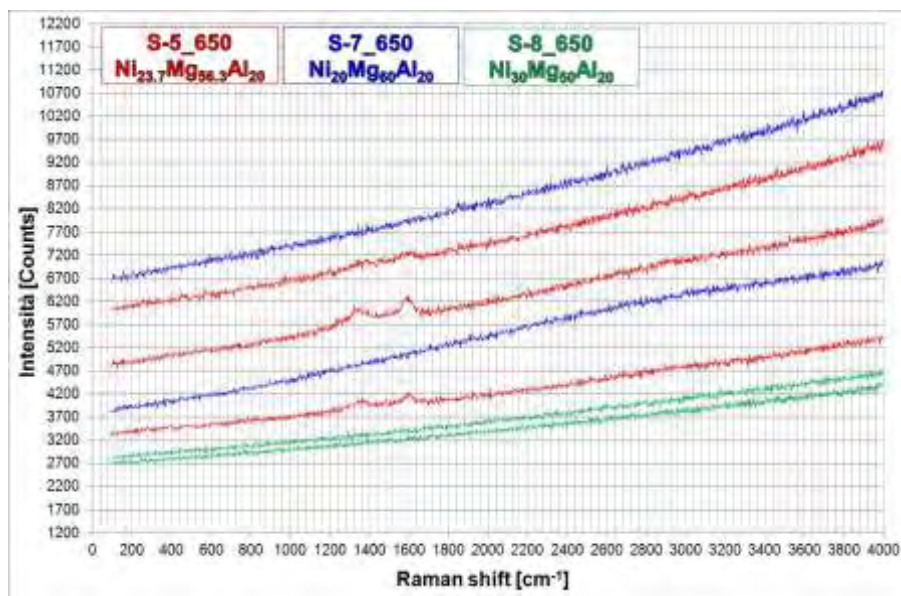


Figura 8. Spettri Raman registrati in diverse zone dei campioni dopo reazione

Essendo le analisi SEM e di spettroscopia Raman, tecniche intrinsecamente di tipo puntuale, è possibile siano state investigate delle zone in cui erano presenti piccoli depositi carboniosi, piuttosto che altre in cui tale fenomeno di disattivazione non si era verificato.

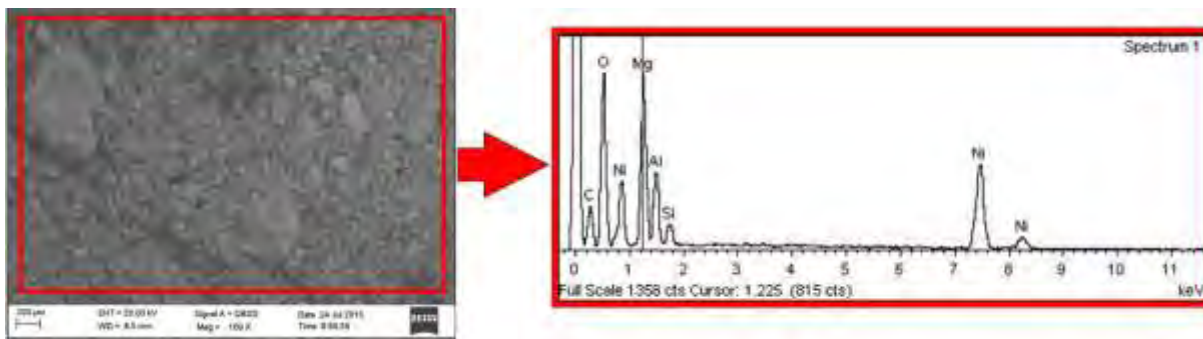


Figura 9. Immagine SEM di un'ampia zona del campione con S-5\_650 con il relativo spettro EDS



Figura 10. Immagine SEM (a sx), e relativo ingrandimento di un particolare (a dx), relativa ad una particella del campione S-5\_650 in cui è evidente la morfologia del C depositato

Un'analisi che interessa il bulk del materiale distaccandosi da problemi derivanti da disomogeneità del campione analizzato, è l'analisi TPO/R. Lo strumento utilizzato per questo tipo di caratterizzazione è l'AutoChem II 2920 (micromeritics), dotato di un detector a conducibilità termica (TCD). Tale strumento è accoppiato ad uno spettrometro di massa Cirrus 2 (MKS) equipaggiato da un quadrupolo mantenuto in alto vuoto (circa  $5 \cdot 10^{-6}$  Torr) che permette la frammentazione e la successiva determinazione delle specie chimiche.

Inviando un flusso di gas riducente (5%  $H_2/Ar$ ) o ossidante (5%  $O_2/He$ ) al campione all'interno del reattore posto in un forno, e aumentando la temperatura seguendo una determinata velocità di riscaldamento, è possibile osservare i consumi rispettivamente di  $H_2$  o  $O_2$  che avvengono a diverse temperature. In questo modo è possibile identificare le varie specie che si riducono o si ossidano e le loro interazioni all'interno della matrice.

Nel caso in cui si vogliono analizzare campioni dopo reazione, in cui la fase attiva sarà sotto forma ridotta, viene effettuato un ciclo di ossidazione/riduzione/ossidazione (TPO/R/O) seguendo i passaggi sotto elencati:

- incremento della temperatura da 50 a 950°C alla velocità di 10°C/min con successiva isoterma per 30 min, inviando al campione 50 mL/min di miscela 5%  $O_2/He$ ;
- diminuzione della temperatura fino a 50°C in flusso di He;
- incremento della temperatura da 50 a 950°C alla velocità di 10°C/min con successiva isoterma per 30 min, inviando al campione 50 mL/min di miscela 5%  $H_2/Ar$ ;

- diminuzione della temperatura fino a 50°C in flusso di He;
- incremento della temperatura da 50 a 950°C alla velocità di 10°C/min con successiva isoterma per 30 min, inviando al campione 50 mL/min di miscela 5% O<sub>2</sub>/He.

In genere, un consumo di H<sub>2</sub> o O<sub>2</sub>, viene rilevato al TCD come segnale negativo, mentre la formazione di gas sarà identificato come positivo. Questo significa che, se sono presenti depositi carboniosi, durante il primo step di ossidazione, si raggiungerà una temperatura alla quale si verificherà la loro combustione con conseguente formazione presumibilmente di CO e CO<sub>2</sub>. Grazie all'utilizzo dello spettrometro di massa è poi possibile identificare la natura delle specie prodotte.

Per quanto riguarda il campione S-7\_650 è stata condotta questo tipo di caratterizzazione, mentre per il campione S-8\_650 è stato possibile registrare solamente il profilo TCD in quanto si sono riscontrati problemi legati all'accensione del filamento del detector dello spettrometro di massa. Ciononostante è possibile comunque avere indicativamente un'idea della presenza o meno di carbone anche su questo campione.

In Figura 11a sono riportati i profili TCD dell'O<sub>2</sub> (in azzurro – asse Y primario) e il profilo registrato alla massa relativo all'H<sub>2</sub>O (asse Y secondario), mentre in Figura 11b lo stesso segnale TCD dell'O<sub>2</sub> (asse Y primario) è accoppiato ai segnali registrati alla massa relativi a CO e CO<sub>2</sub> (asse Y secondario). Inizialmente (125°C) si riscontra la formazione di H<sub>2</sub>O, dovuta al desorbimento di piccole quantità fisi-adsorbite sul campione. Il picco positivo del profilo MS dell'H<sub>2</sub>O, coincidente con quello negativo registrato al TCD a 328°C, deriva dall'ossidazione del Ni a NiO. A 378 e 429°C si osserva un picco positivo al TCD che coincide principalmente con la formazione di piccolissime quantità di CO e CO<sub>2</sub> (Figura 11b) derivanti dalla combustione di carbone prevalentemente di tipo amorfo (viste le temperature relativamente basse alle quali brucia). Infine, a 665°C si osserva un'altra leggera formazione di CO e CO<sub>2</sub> a seguito della combustione di una minima quantità di C caratterizzato da una struttura più ordinata (tipo grafite).

Per il campione S-8\_650 scaricato è stato registrato solo il profilo TCD dell'O<sub>2</sub>, riportato in Figura 12. Tale profilo ha un andamento analogo a quello relativo al campione a minor contenuto di Ni (S-7\_650). Il picco negativo relativo all'ossidazione del Ni a 325°C, è logicamente più intenso dato il maggior contenuto di fase attiva presente in questo campione. I picchi positivi registrati a 411, 657 e 675°C identificano anche in questo caso la presenza di piccole quantità di depositi carboniosi di tipo amorfo ed ordinato.

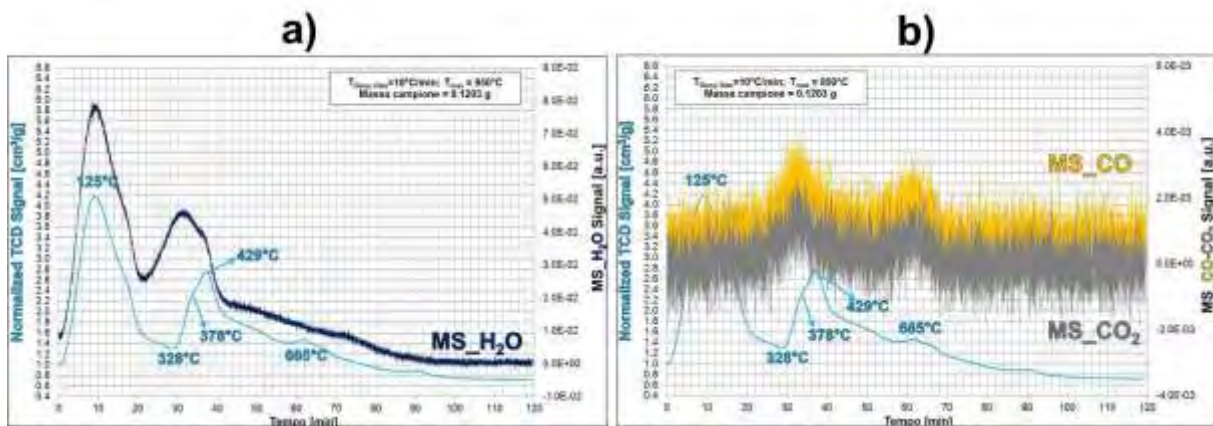


Figura 11. Analisi TPO effettuata sul campione S-7\_650 dopo reazione: a) profilo TCD dell'O<sub>2</sub> (asse Y primario) + profilo MS dell'H<sub>2</sub>O (asse Y secondario); b) profilo TCD dell'O<sub>2</sub> (asse Y primario) + profili MS di CO e CO<sub>2</sub> (asse Y secondario)

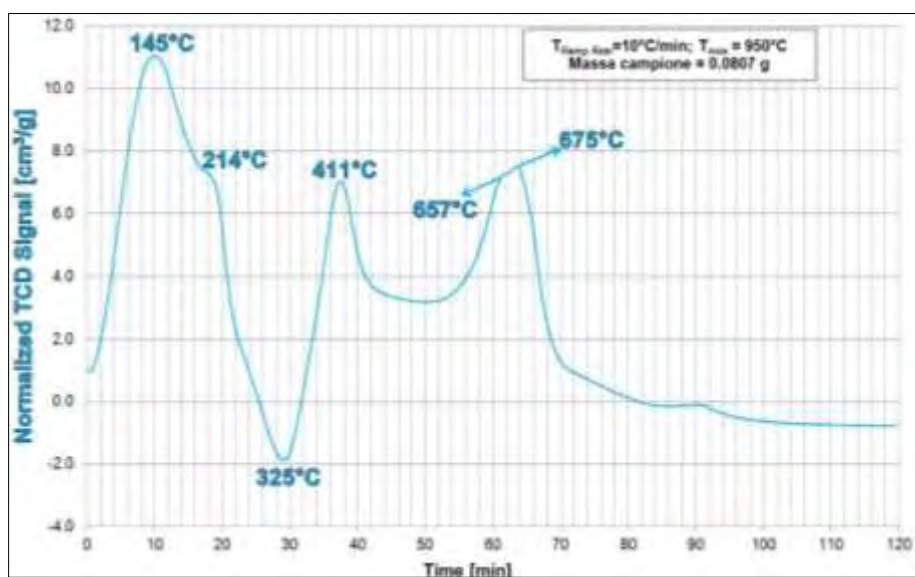


Figura 12. Profilo TCD dell'O<sub>2</sub> registrato durante l'analisi TPO effettuata sul campione S-8\_650 dopo reazione

### 3 Conclusioni

Sulla base della formulazione caratterizzante il catalizzatore ( $\text{Ni}_{23.7}\text{Mg}_{56.3}\text{Al}_{20}$  – S-5\_650) risultato essere il più promettente dopo le prove condotte nell'ambito del progetto di collaborazione della scorsa annualità, sono stati preparati due nuovi catalizzatori a diverso contenuto di Ni ( $\text{Ni}_{20}\text{Mg}_{60}\text{Al}_{20}$  – S-7\_650 e  $\text{Ni}_{30}\text{Mg}_{50}\text{Al}_{20}$  – S-8\_650), seguendo il metodo di co-precipitazione a pH costante, volto all'ottenimento di strutture di tipo idrotalcitico.

I campioni sono stati caratterizzati dopo essiccamento e successivamente dopo calcinazione a  $650^{\circ}\text{C}$ , tramite analisi XRD. Dagli spettri registrati, è possibile confermare rispettivamente la fase idrotalcitica e quella dell'ossido misto (MO) formatosi a seguito del collasso senza riarrangiamento della struttura idrotalcitica dopo l'evoluzione di  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , che avviene durante la calcinazione. Entrambe le fasi sono caratterizzate da un ottimo grado di purezza, senza la presenza di altre fasi cristalline accessorie.

L'attività catalitica dei catalizzatori S-7\_650 e S-8\_650 è stata studiata nella reazione di metanazione di syngas derivante da gassificazione di biomasse al fine di produrre bio metano come valido sostituto del metano presente nel gas naturale di origine fossile, e confrontata con l'attività catalitica esibita dal campione di riferimento, ovvero S-5\_650.

Le prove catalitiche sono state condotte con una miscela di alimentazione composta da  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  e  $\text{H}_2\text{O}$  in percentuali stabilite in base ai risultati conseguiti nell'ambito del progetto di collaborazione dello scorso anno. Durante il progetto relativo a quest'anno sono stati investigati gli effetti della pressione e del rapporto  $\text{H}_2/\text{CO}$  sull'attività catalitica di questi sistemi. Le differenze più significative, in termini di conversione di  $\text{H}_2$  e resa in  $\text{CH}_4$ , si riscontrano conducendo la prova a pressione atmosferica in quanto tali condizioni permettono di lavorare in regime cinetico piuttosto che termodinamico. Il campione caratterizzato dal minor contenuto di Ni (S-7\_650) mostra un'attività leggermente inferiori agli altri due, probabilmente dovuta alla minor quantità di fase attiva. Tale differenza non è più osservabile una volta che si aumenta la pressione a 10 e quindi 20 atm, condizioni nelle quali tutti i catalizzatori hanno un'elevata attività raggiungendo praticamente l'equilibrio termodinamico. Considerando però i valori di selettività in  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ , è possibile confermare come alla pressione intermedia di 10 atm (e  $\text{H}_2/\text{CO} = 4$ ) venga raggiunto il miglior compromesso tra l'avvenimento simultaneo della reazione di metanazione di  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$ .

L'effetto del rapporto  $\text{H}_2/\text{CO}$  è stato studiato a 10 atm, conducendo prove diminuendo questo rapporto da un massimo di 4 fino a raggiungere un valore circa pari a 2.5, attraversando una situazione intermedia caratterizzata da  $\text{H}_2/\text{CO} = 3$ . La variazione del contenuto di  $\text{H}_2$  nella corrente di alimentazione influenza principalmente le selettività in  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ , in quanto agisce sul contributo derivante dalla reazione di WGS. Minori rapporti  $\text{H}_2/\text{CO}$  implicano un significativo contributo della WGS comportando un aumento della selettività in  $\text{CO}_2$  simultaneamente seguito da una diminuzione della selettività in  $\text{CH}_4$ . Pertanto, è necessario lavorare a rapporti  $\text{H}_2/\text{CO}$  non troppo bassi per non sfavorire le reazioni di metanazione di  $\text{CO}$  nei confronti di quella di  $\text{CO}_2$ .

La stabilità di questi sistemi catalitici è stata ulteriormente investigata. Tutti e tre i campioni esibiscono un'ottima stabilità, mostrando conversioni di  $\text{CH}_4$  praticamente inalterate anche dopo circa 15 ore di reazione.

Sui campioni dopo reazione, sono state condotte analisi di caratterizzazione al fine di determinare possibili cause di disattivazione avvenute durante le prove catalitiche. I dati ottenuti tramite spettroscopia Raman identificano piccole quantità di carbone presente solamente sul campione di riferimento S-5\_650. Conducendo analisi SEM-EDS, la presenza di piccole quantità di carbone sono state riscontrate anche negli altri due campioni a diverso contenuto di Ni. Infine, da analisi TPO/R/O-MS, la presenza di questi depositi è stata ulteriormente confermata, anche se le quantità in gioco sono davvero piccolissime, giustificando l'elevata attività e stabilità messa in luce dai risultati ottenuti durante le prove catalitiche.

## 4 Riferimenti bibliografici

1. W. Ram Kang, K. Bong Lee, " Effect of operating parameters on methanation reaction for the production of synthetic natural gas ", Korean J. Chem. Eng., 30 (2013), 1386-1394.
2. G. Fornasari, M. Gazzano, D. Matteuzzi, F. Trifirò, A. Vaccari, A. Applied Clay Science, v. 10, (1995) p. 69-82.
3. F. Basile, L. Basini, M. D Amore, G. Fornasari, A. Guarinoni, D. Matteuzzi, G. Del Piero, F. Trifirò, A. Vaccari, Journal of Catalysis, 173 (1998) pp.247-256.
4. M. Gazzano, W Kagunya, D. Matteuzzi, A. Vaccari Journal of Physical Chemistry B, 101(23) (1997) pp. 4514-4519.

## 5 Curriculum del gruppo di lavoro

Il gruppo di lavoro del progetto ha elevate competenze nello studio dei catalizzatori ottenuti da precursori idrotalcitici e nei processi di produzione ed utilizzo di idrogeno. L'attività è testimoniata da una intensa ricerca industriale in collaborazione con aziende nazionali ed internazionali (Air Liquide, enitecnologie) e dalla partecipazione a progetti europei sia come dipartimento (Greenair, FP7) che attraverso i membri coinvolti nel progetto (Next GTL, LC FP7). Negli ultimi 10 anni sono stati pubblicati circa 60 lavori internazionali e sono stati presentati 10 brevetti europei e internazionali, relativi allo sviluppo di processi per la produzione e l'utilizzo di idrogeno o di sviluppo di sistemi idrotalcitici. Questi dati sono l'evidenza della capacità di accoppiare ricerca scientifica ad innovazione e ricerca industriale. Le persone coinvolte hanno notevoli competenze nello studio dei processi termochimici delle biomasse con particolare attenzione ai processi di cleaning e upgrading; tale competenza è testimoniata dalla partecipazione del dipartimento in progetti europei (CHRISGAS, IP FP6, Greensyngas FP7). In questi progetti il dipartimento di Chimica Industriale ha avuto un ruolo rilevante nel coordinare lo studio dei processi catalitici per il cleaning e la produzione di gas di sintesi ( $H_2/CO$ ) da biomasse a valle di impianti di gassificazione, anche attraverso lo studio su impianti pilota (100 kWth), accumulando esperienze significative di ricerca e di sviluppo industriale.

Il Gruppo sviluppo processi a cui appartiene il personale impegnato nel progetto è dotato di più di 20 impianti collegati a sistemi di analisi tipo GC, HPLC o GC-MS per lo studio di processi catalitici ed è dotato di sistemi di caratterizzazione di solidi di tipo chimico e superficiale (XRF, chemisorption) analisi termiche (DTA/DSC TPRDO) analisi spettroscopiche (Raman con microscopia ottica e cella ad alta temperatura per analisi "in operando", IR drift, Uv-visibile NIR, NMR stato solido, XRD) e fisico (porosimetria) e sistemi accoppiati come SEM con sonda EDX e Raman utile per lo studio delle deposizioni di carbone e per lo studio di disattivazione e avvelenamento del catalizzatore.