

PRODUZIONE DI IDROGENO ATTRAVERSO OSSIDAZIONE PARZIALE DEL METANO

Francesco Basile*, Giuseppe Fornasari*, Daniel Gary^o, Valentina Rosetti*, Angelo Vaccari*

^oDipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali, Università di Bologna, Viale del Risorgimento 4,40136 Bologna, ^o Air Liquide, Centre de Recherche Claude Delorme, 1, Chemin de la Porte des Loges, BP 126, Les Loges-en-Josas - 78354 Jouy-en-Josas Cedex, France

SOMMARIO

L'idrogeno non è una fonte di energia primaria, come il petrolio o il gas naturale, ma un vettore energetico che pertanto deve essere prodotto. La sua produzione può utilizzare un'ampia varietà di alimentazioni (combustibili fossili, biomasse, acqua) e un ampio ventaglio di tecnologie già applicate (steam reforming, autothermal reforming).

Una scelta alternativa, adattabile anche alla produzione su piccola scala, è la reazione di ossidazione parziale del metano condotta a basso tempo di contatto, in quanto il processo si autosostiene grazie al calore prodotto dalla reazione. Il processo risulta molto promettente per la semplicità di costruzione e per l'elevata produttività anche in impianti di piccole dimensioni.

Sono stati studiati nuovi catalizzatori nanostrutturati ottenuti da precursori di tipo idrotalcitico modificati, contenenti Rh e/Ni come fase attiva. La reazione di ossidazione parziale è stata studiata in condizioni autotermiche, e si è anche confrontato il profilo termico della fase gas e quello della superficie del catalizzatore, monitorando le variazioni della temperatura in funzione del tempo di contatto. Successivamente sono stati confrontati catalizzatori ottenuti da precursori idrotalcitici contenenti come anioni dell'interstrato anioni silicati al posto dei classici carbonati, ottenendo un notevole miglioramento dal punto di vista delle prestazioni catalitiche e della resistenza termica e meccanica. Il campione migliore è stato poi riprovato dopo essere stato utilizzato per 18 giorni in impianto pilota, mostrando ancora elevate prestazioni catalitiche e stabilità nel tempo.

INTRODUZIONE

L'idrogeno è stato indicato in modo unanime dal mondo scientifico ed industriale come vettore energetico del futuro dovuto al fatto che la combustione di H₂ in aria produce H₂O, senza altre sostanziali emissioni inquinanti, in quanto le emissioni degli NO_x possono essere minimizzate con opportune strategie di combustione.

L'impatto ambientale dell'impiego di idrogeno come carburante dipende da come esso viene prodotto; la produzione di H₂ a partire da materie prime fossili rende in effetti l'idrogeno una sorgente indiretta di CO₂. Di qui la grande attenzione verso l'ottimizzazione delle sfruttamento di sorgenti ad elevato contenuto di H, soprattutto il gas naturale.

Attualmente la produzione di idrogeno da gas naturale avviene attraverso il processo di steam reforming [1, 2] (Fig. 1a) il cui costo d'investimento cresce linearmente con le dimensioni in quanto il processo avviene in un reattore multitubolare inserito in una fornace ma la cui costruzione per apparati di piccole dimensioni si dimostra scarsamente efficiente. In alternativa è stato proposto l'utilizzo del processo di autothermal reforming (Fig. 1b) che prevede la reazione del metano con O₂ e H₂O in un bruciatore che produce una miscela di CH₄, CO₂, CO, H₂, H₂O che è successivamente alimentata ad un reattore che porta la conversione a gas di sintesi a valori prossimi all'equilibrio. Tale processo risulta particolarmente conveniente per impianti di grandi dimensioni in quanto il suo costo è proporzionale a quello dell'unità di produzione di ossigeno e pertanto cresce di un fattore 0.7 con le dimensioni. L'ossidazione parziale del metano condotta a basso tempo di contatto (Fig. 1c) è un processo alternativo che si autosostiene grazie al calore prodotto dalla reazione e soprattutto a causa delle reazioni di ossidazione totale a CO₂ ed H₂O [3-6]. Questo processo che,

diversamente dal processo di steam reforming, non richiede apporto esterno di calore e stato sperimentato con successo in un impianto dimostrativo di media taglia a Houston (Snamprogetti, Topsoe) e sarà utilizzato in un impianto dimostrativo di nuova costruzione in Sicilia. Tuttavia il processo risulta molto promettente per impianti di piccole dimensioni sia per la semplicità di costruzione di un reattore che si autosostiene sia per la possibilità di lavorare a bassi tempi di contatto (< 10 ms) che consente una riduzione delle dimensioni dell'impianto ed una elevata produttività (lo steam reforming ha tempi di contatto di circa 2-4 sec). L'attività di ricerca e sviluppo condotta nel dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali in collaborazione con la Snamprogetti lavorando su impianti di grandi dimensioni e con L'Air Liquide per impianti di piccole dimensioni, ha portato alla definizione delle condizioni operative per ottimizzare e controllare il processo che, nella prima parte del reattore, risulta molto esotermico e richiede un controllo della temperatura ed una elevata stabilità del catalizzatore. Recentemente sono stati sviluppati nuovi catalizzatori attivi e stabili nelle condizioni di utilizzo industriali a base di Rh, Rh/Ni nanostrutturati ottenuti da matrici ossidiche. In particolare i catalizzatori ottenuti da precursori di tipo idrotalcitico modificati [7, 8] e da precursori perovskitici [9, 10], hanno condotto a tre brevetti negli ultimi quattro anni, con un notevole miglioramento della stabilità termica e meccanica rispetto ai materiali fin qui utilizzati e con un basso contenuto di metallo nobile (Rh) che ha permesso di ridurre notevolmente il costo del catalizzatore [11-14].

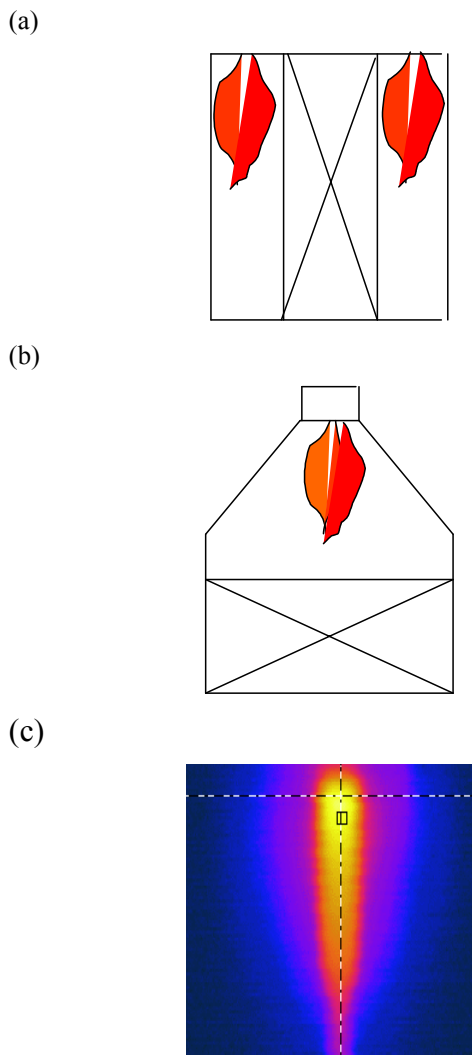


Fig. 1. Distribuzione del calore negli impianti di (a) Steam Reforming (SR), (b) Autothermal Reforming (ATR) e (c) Ossidazione parziale (CPO) del metano.

PARTE SPERIMENTALE

I precursori idrotalcitici sono stati preparati con il metodo della co-precipitazione. Tale metodologia prevede la preparazione di una soluzione contenente i sali nitrati dei metalli (Mg^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} e/o Rh^{3+}) che viene poi fatta sgocciolare dentro una soluzione contenente un leggero eccesso di carbonati o di silicati. La precipitazione è stata condotta a temperatura costante ($50-60^{\circ}C$) e a pH costante (9.9-10.1) mediante l'aggiunta di NaOH. Successivamente il precipitato veniva filtrato, lavato con acqua, essiccato per tutta la notte a $110^{\circ}C$. Infine i catalizzatori sono stati ottenuti per calcinazione a $900^{\circ}C$ per 12 ore.

Le composizioni dei campioni preparati sono riportate nella tabella 1.

Tab. 1. Catalizzatori preparati.

Composizione	Rapporto atomico	Anione
Rh/Mg/Al	0.5/71/28.5	Carbonati
Rh/Mg/Al	0.5/71/28.5	Silicati
Ni/Mg/Al	8/60/32	Silicati
Rh/Ni/Mg/Al	0.15/8/60/31.85	Silicati

Il catalizzatore contenente entrambi i metalli attivi (Rh/Ni) è stato prodotto in quantità tali da essere provato all'interno di un reattore pilota Air Liquide. Il campione dopo 18 giorni di prove nell'impianto pilota è stato riprovato nell'impianto di laboratorio.

I test catalitici sono stati effettuati in un microreattore di quarzo a letto fisso avente un diametro interno di 8 mm. Il reattore è stato impaccato inserendo dapprima un monolite di $\alpha-Al_2O_3$. Il monolite fa da supporto ad uno strato di lana di quarzo strettamente impaccata al fine di mantenere una superficie piatta ed uniforme. All'estremità superiore dello strato di lana di quarzo è stato depositato il catalizzatore preparato sotto forma di pellets aventi dimensioni comprese fra 0.85 e 0.42 mm. La temperatura della fase gassosa, all'interno del letto catalitico è stata misurata tramite una termocoppia cromel-alumel inserita all'interno di una guaina di quarzo.

Infine, il reattore di quarzo è stato posizionato all'interno di un forno riscaldato elettricamente, funzionante alla pressione atmosferica. La pressione del reattore viene monitorata mediante l'impiego di un manometro.

Prima delle prove catalitiche ogni carica di catalizzatore veniva preventivamente ridotta con un flusso di equimolare di H_2/N_2 per 12 ore alla temperatura di $750^{\circ}C$, in quanto la fase attiva per la reazione è costituita dai metalli ridotti.

Il flusso gassoso viene fatto passare nel letto catalitico, lasciato uscire dal reattore e attraversare dapprima una trappola posta in un refrigerante, e successivamente attraverso un dispositivo contenente un agente disidratante [DRIERITE®, (solfato di calcio anidro, $CaSO_4$), 8 mesh, con indicatore] allo scopo di rimuovere ogni traccia d'umidità prodotta dalla reazione, immediatamente prima di essere analizzato "on line" con un gascromatografo equipaggiato di detector TCD. L'analisi del gas idrogeno è stata effettuata mediante un secondo gascromatografo. Nel primo strumento la separazione dei gas (O_2 , CO , CH_4 , e CO_2) era effettuata mediante una colonna impaccata, utilizzando come gas di trasporto He; mentre nel secondo gascromatografo veniva analizzato l'idrogeno utilizzando sempre una colonna impaccata ma come gas di trasporto: N_2 .

Il reattore, operante a pressione atmosferica, è stato alimentato con miscele di gas a diversi rapporti volumetrici $CH_4/O_2/He$. Ognuna delle miscele permette di studiare differenti comportamenti catalitici: concentrando la miscela ci si approssima alle condizioni industriali, mentre con quella più diluita si minimizzano le variazioni di temperatura al variare del tempo di contatto. Con quest'ultima miscela è pertanto possibile ottenere un controllo migliore della temperatura all'interno del letto catalitico, in quanto un tale rapporto volumetrico tra i flussi gassosi in entrata consente di diminuire la quantità di calore prodotta dalle reazioni esotermiche di combustione e di migliorare la diffusione termica, ottenendo così, tramite la termocoppia inserita nel letto catalitico, un valore misurato di temperatura della fase gassosa più vicino a quello presente sulla superficie del catalizzatore. Le diverse miscele di reazione utilizzate sono:

1. $CH_4/O_2/He = 2/1/20$ v/v, $T_{forno} = 500^{\circ}C$ ($\tau = 65ms$),
2. $CH_4/O_2/He = 2/1/4$ v/v, $T_{forno} = 750^{\circ}C$ ($\tau = 65$ ms),
3. $CH_4/O_2/He = 2/1/1$ v/v, $T_{forno} = 750^{\circ}C$ ($\tau = 56$ ms).

La miscela di reazione più diluita simula un gas contenente CH_4 ed aria ricca in N_2 , la miscela intermedia un gas contenente CH_4 in aria e, infine, la miscela di reazione più concentrata simula un gas dove al CH_4 è aggiunta aria arricchita in O_2 .

Per ogni analisi è stata rilevata, spostando la termocoppia

lungo il letto catalitico, la temperatura massima della fase gas presente nel reattore (T_{max}) e la temperatura di uscita dei gas (T_{out}).

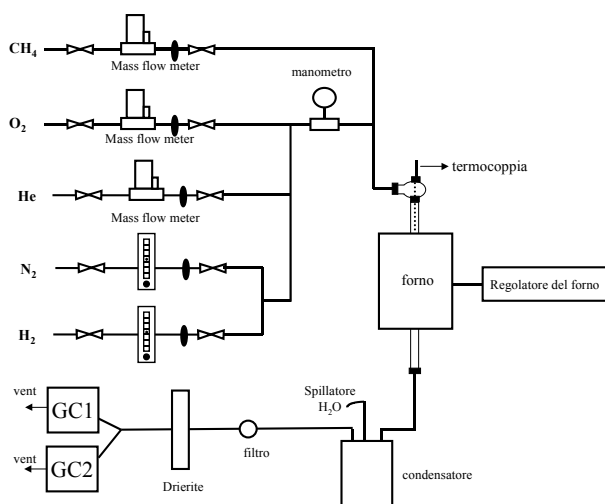
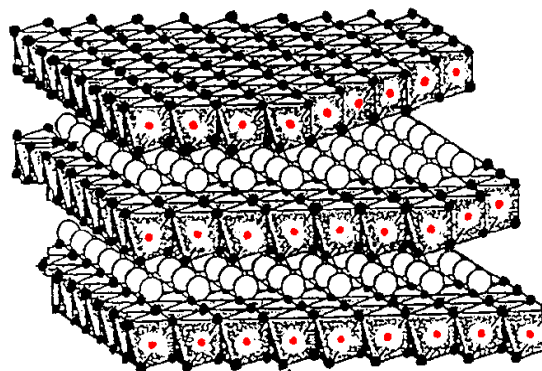


Fig. 2. Schema dell'impianto di laboratorio.

e/o Ni/Mg/Al)SiO₄ (Fig. 5) oltre alla fase ossidica contenente i metalli attivi (Rh e/o Ni/MgO). La quantità di anioni silicato che può essere inserita nella struttura idrotalcitica non è limitata dalla quantità di cationi trivalenti, presenti nella formulazione, in quanto è possibile la formazione di anioni polisilicato quando i silicati sono aggiunti in eccesso.



- Mg²⁺, Al³⁺
- OH⁻
- CO₃²⁻ o silicati

Fig. 3. Struttura di un precursore idrotalcitico.

RISULTATI E DISCUSSIONE

La preparazione dei catalizzatori per la reazione di ossidazione parziale del metano necessita di fasi metalliche finemente disperse e stabili sulla superficie di matrici ossidiche. I consueti metodi di preparazione per impregnazione incipiente non sembrano garantire un'elevata stabilità a causa di interazioni deboli fra metallo e supporto, pertanto i campioni sono stati preparati costruendo matrici ossidiche che ospitano il catione della fase attiva che viene successivamente attivato per riduzione. I campioni più promettenti si ottengono per calcinazione e riduzione di strutture idrotalcitiche con formula generale $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^{x+}[A^{n-}_{x/n}]_x \cdot x \cdot mH_2O$ (dove M è un catione metallico bivalente o trivalente e A un anione (generalmente carbonato)) (Fig. 3).

Nel caso specifico M = Mg, Al con la presenza di Rh e/o Ni in piccole quantità.

I catalizzatori strutturati preparati da precursori idrotalcitici contenenti Rh e/o Ni sono stati ottimizzati seguendo la presenza della fase attiva (Rh e/o Ni) in tutti i passaggi della preparazione e modificando i parametri preparativi e la composizione dell'idrotalcite di partenza in modo da massimizzare la dispersione nelle fasi ossidiche presenti dopo calcinazione e la dispersione del metallo sulla matrice ossidica dopo riduzione.

Durante la calcinazione a 900°C dei campioni contenenti carbonati come anioni dell'interstrato, avviene l'allontanamento degli stessi sotto forma di CO₂ e la struttura risultante è costituita dalle fasi tipo spinello MgAl₂O₄ e ossido MgO in cui i metalli attivi Rh e/o Ni sono dispersi (Fig. 4). Dopo il trattamento di riduzione si è osservata una elevata dispersione sulla superficie dei metalli ridotti, con un massimo della distribuzione delle particelle tra i 2-3 nm.

Gli anioni silicato sono stati inseriti nella struttura per cercare di migliorare le proprietà che conferiscono resistenza meccanica e termica ai catalizzatori. Infatti, tali anioni non sono allontanati durante la calcinazione, bensì rimangono nella struttura e danno origine ad una nuova fase tipo forsterite (Rh

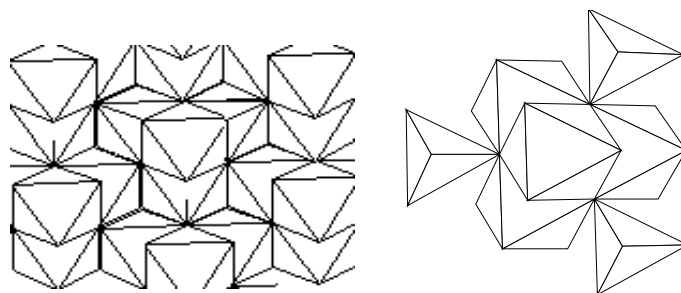


Fig. 4. Struttura di un catalizzatore ottenuto da un precursore idrotalcitico contenente carbonati come anioni dell'interstrato.

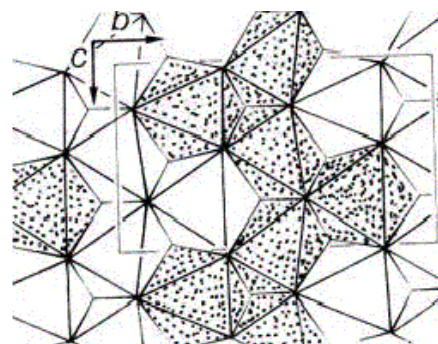


Fig. 5. Struttura di un catalizzatore ottenuto da un precursore idrotalcitico contenente silicati come anioni dell'interstrato.

La reazione di ossidazione parziale del metano è stata studiata dapprima in condizioni autotermiche in funzione del tempo di contatto utilizzando un campione ottenuto da un precursore idrotalcitico Rh/Mg/Al contenente carbonati. È

stata inviata una miscela $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 2/1/4$ v/v e la temperatura della fase gas è stata monitorata tramite la termocoppia mobile inserita nel letto catalitico, mentre la temperatura della superficie catalitica e la distribuzione del profilo termico sono stati seguiti tramite termografia IR.

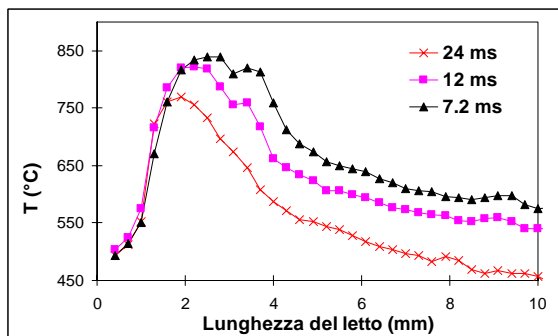


Fig. 6. Profili termici della superficie del catalizzatore durante la reazione di CPO in funzione del tempo di contatto ottenuti con un catalizzatore Rh/Mg/Al ($\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 2/1/4$ v/v)

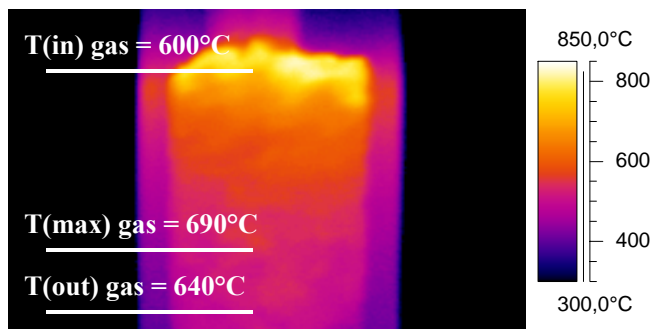


Fig. 7. Immagine IR della temperatura superficiale durante la reazione di ossidazione parziale ottenuta con un catalizzatore Rh/Mg/Al (tempo di contatto = 12ms, $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 2/1/4$ v/v)

I profili termici raccolti (Fig. 6) mostrano una zona più calda sulla superficie del catalizzatore all'inizio del letto catalitico, mentre le temperature della fase gas rimangono a valori sensibilmente inferiori (Fig. 7). Il comportamento termico nella prima zona del letto può essere attribuito alla reazione di ossidazione totale (fortemente esotermica) e a quella di ossidazione parziale del metano che avvengono entrambe sulla superficie del catalizzatore. Inoltre si verificano limitazioni nel trasporto di calore tra la superficie catalitica e la fase gas, che non permettono di uguagliare queste temperature. Nella successiva parte del letto catalitico, la temperatura della fase gas aumenta raggiungendo un massimo con una corrispondente diminuzione di quella della superficie. Alla fine del letto la temperatura della superficie del catalizzatore è minore di quella della fase gas. Questa diminuzione di temperatura della superficie catalitica al di sotto di quella della fase gas permette di escludere contributi significativi delle reazioni esotermiche in questa zona, suggerendo al contrario un ruolo rilevante delle reazioni endotermiche come quelle di steam e dry reforming.

Diminuendo il tempo di contatto, condizione ottenuta aumentando la velocità di flusso, è stato osservato che

aumenta la temperatura superficiale in tutto il letto catalitico e che si allarga la zona ad alta temperatura, con la formazione di un secondo picco. Mentre l'aumento generale della temperatura superficiale può essere associato all'aumento della quantità di metano alimentato, cioè all'aumento del calore generato dalle reazioni esotermiche di ossidazione, l'allargamento della zona calda può essere attribuito all'aumento della quantità di catalizzatore che si trova in un'atmosfera ricca di ossigeno, dovuto sia all'aumento della quantità di ossigeno alimentato che della velocità di flusso, che portano a un significativo trasferimento della diffusione di ossigeno dalle particelle sulla parte alta del letto a quelle immediatamente sottostanti.

Per discriminare tra le attività catalitiche dei campioni contenenti Rh, in un caso con anioni carbonato e nell'altro con i silicati, sono stati confrontati i risultati dei test effettuati sia in condizioni lontane dall'equilibrio termodinamico, cioè per la miscela definita diluita ($\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 2/1/20$ v/v), sia per le condizioni più simili a quelle utilizzabili industrialmente. Si osserva dalle figure 8, 9 e 10 come il campione contenente anioni silicato presenti prestazioni migliori sia in termini di conversione del metano, sia in termini di selettività in gas di sintesi.

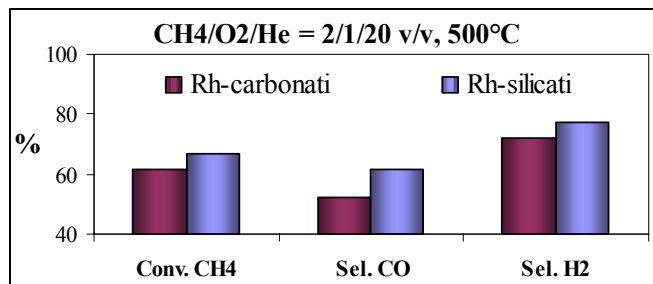


Fig. 8. Confronto tra l'attività catalitica dei campioni contenenti Rh, preparati con carbonati o con silicati (0.5g di catalizzatore, $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 2/1/20$ v/v, $T = 500^\circ\text{C}$ ($\tau = 65\text{ms}$)).

In seguito ai risultati precedenti sono stati preparati catalizzatori contenenti fasi attive diverse (Rh, Ni, Rh/Ni) inseriti in matrici ossidiche derivate da precursori idrotalcitici contenenti anioni silicato. Dal confronto delle prestazioni catalitiche nelle condizioni lontane dall'equilibrio termodinamico, si è osservato come il campione Rh/Ni mostri i migliori valori di conversione del metano e selettività in CO e H_2 , confermando l'effetto sinergico tra i due metalli (Fig. 11).

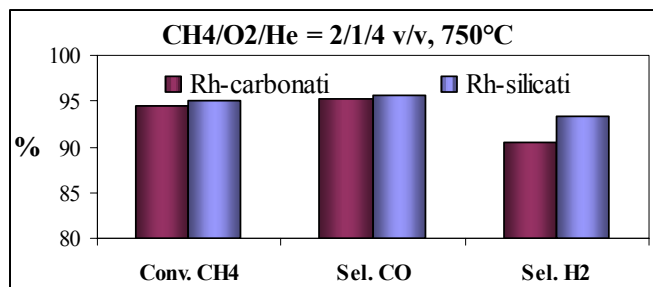


Fig. 9. Confronto tra l'attività catalitica dei campioni contenenti Rh, preparati con carbonati o con silicati (0.5g di

catalizzatore, $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 2/1/4$ v/v, $T_{\text{forno}} = 750^\circ\text{C}$ ($\tau = 65\text{ms}$).

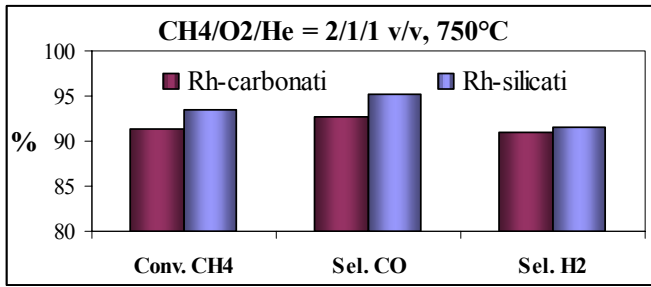


Fig. 10. Confronto tra l'attività catalitica dei campioni contenenti Rh, preparati con carbonati o con silicati (0.5g di catalizzatore, $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 2/1/1$ v/v, $T_{\text{forno}} = 750^\circ\text{C}$ ($\tau = 56\text{ms}$)).

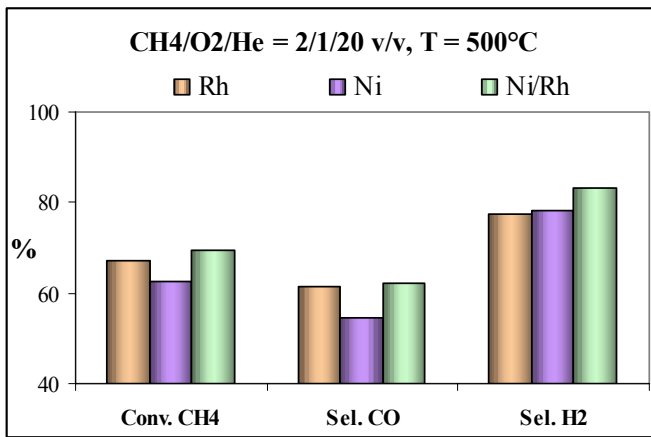


Fig. 11. Confronto tra l'attività catalitica dei campioni contenenti Rh, Ni e Rh/Ni preparati con silicati (0.5g di catalizzatore, $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 2/1/20$ v/v, $T = 500^\circ\text{C}$ ($\tau = 65\text{ms}$)).

Tutti i catalizzatori sono stati sottoposti inoltre ad una prova di disattivazione, mantenendo il catalizzatore in condizioni drastiche di reazione ($\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 2/1/1$ v/v, $T_{\text{forno}} = 750^\circ\text{C}$, $\tau = 28$ ms) e controllando la disattivazione sia attraverso i test in tali condizioni, sia riportando giornalmente il catalizzatore nelle condizioni diluite a bassa temperatura. Dopo 6 giorni la conversione del metano e la selettività in gas di sintesi erano costanti (Fig. 12 e 13).

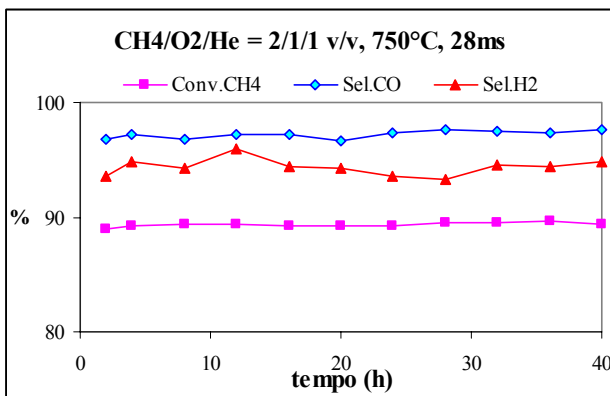


Fig. 12. Risultati della prova di disattivazione effettuata mantenendo il campione Rh/Ni in condizioni drastiche di reazione ($\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 2/1/1$ v/v, $T_{\text{forno}} = 750^\circ\text{C}$, $\tau = 28$ ms).

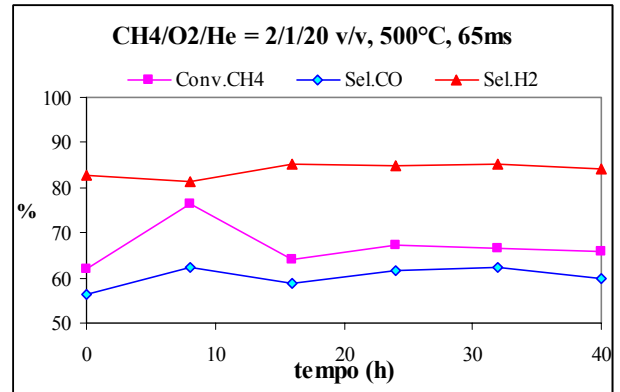


Fig. 13. Risultati dopo la prova di disattivazione, mantenendo il campione Rh/Ni in condizioni di reazione lontane dall'equilibrio termodinamico ($\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 2/1/1$ v/v, $T_{\text{forno}} = 750^\circ\text{C}$, $\tau = 28$ ms).

Poiché il campione Rh/Ni mostrava i risultati più interessanti, è stato provato in un impianto pilota presso Air Liquide, utilizzando una carica di 160g, a una pressione di 7 atm ed un tempo di contatto di 300ms. Per 18 giorni è stato sottoposto a tali condizioni di reazione e i risultati hanno confermato la costanza nel tempo dell'attività catalitica.

Il campione scaricato dalla testa del reattore dell'impianto pilota, cioè la frazione di campione sottoposta alle condizioni più severe, è stato riprovato nel nostro impianto di laboratorio (Fig. 14) mostrando risultati simili al campione fresco, confermando l'elevata attività e stabilità di questo catalizzatore.

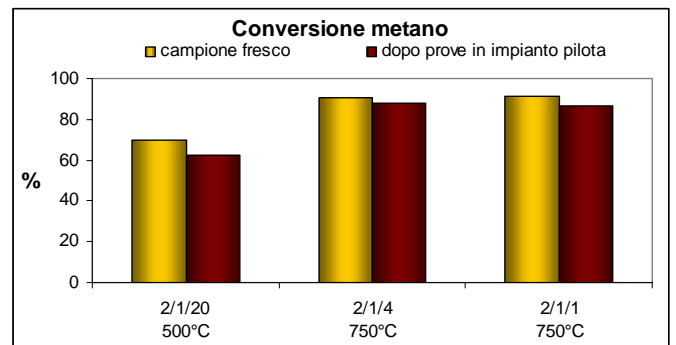


Fig. 14. Confronto tra l'attività catalitica del campione Rh/Ni preparato con silicati, nelle varie condizioni di reazione, prima e dopo essere stato sottoposto a prove in impianto pilota.

CONCLUSIONI

Catalizzatori con una struttura innovativa sono stati ottenuti da precursori idrotalcitici utilizzando i silicati come anioni dell'interstrato. I campioni calcinati mostrano due fasi: una struttura tipo ossido misto ed una nuova struttura tipo M-silicati, in cui i cationi che costituiscono la fase attiva sono parzialmente soluti. Il campione contenente Rh ed ottenuto da

un precursore idrotalcitico contenente silicati è risultato più attivo e selettivo nei confronti del gas di sintesi rispetto a quello ottenuto da un precursore idrotalcitico contenente i carbonati. Il campione Rh/Ni contenente i silicati si è mostrato essere il più interessante in termini di prestazioni catalitiche, pertanto è stato provato in un impianto pilota. I test hanno confermato la sua elevata attività e stabilità anche dopo 18 giorni in reazione.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

1. A. Solbakken, *Natural Gas Conversion*, A. Holmen, K.J. Jens and S. Kolboe, Ed. Elsevier, Amsterdam, (1991)
2. J. Jennigs and S. Ward, *Catalysis Handbook* 2nd ed. (M.V. Twigg Ed.) Wolfe Publishing L.T.D., London (1989)
3. J.R. Rustrup Nielsen, *Catal. Today*, vol. 18 (1993) p. 305
4. G. A. Foulds and J. A. Lapszewicz, *Catalysis*, The Royal Society 2 of Chemistry, Cambridge (UK), vol. 11, ch.10 (1994)
5. H. Wang, Y. Cong, W. Yang, *Catal. Today*, 30, (2003), 1
6. G. Eriksson, *Chemica Scripta* vol. 8, (1975) p. 100
7. F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, *Catal. Today*, vol. 11 (1991)
8. A. Vaccari, *Catal. Today*, vol. 41 (1998)
9. J. H. Hockmuth, *Appl. Catal.* B1, (1992)
10. A. Slagtern and U. Olsbye, *Appl. Catal.* A110, (1994)
11. F. Basile, L. Basini, G. Fornasari, A. Guarinoni, F. Trifirò and A. Vaccari, *Natural Gas Conversion V*, Stud. in Surf. Sc. and Catal., vol. 119 (1998)
12. F. Basile, G. Fornasari, F. Trifirò and A. Vaccari, *Catal. Today* vol. 77 (2002)
13. F. Basile, G. Fornasari, F. Trifirò and A. Vaccari, *Catal. Today*, vol. 64 (2001)
14. F. Basile, G. Fornasari, F. Trifirò and A. Vaccari, *Stud. in Surf. Sc. and Catal.* Vol. 130 (200)