



## Ricerca di Sistema elettrico

# Produzione e sperimentazione di catalizzatori per la metanazione del syngas da gassificazione di biomasse - Catalizzatori a base di idrotalciti

*F. Basile, D. Barbera, G. Fornasari, R. Mafessanti, A. Vaccari*



ALMA MATER STUDIORUM  
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

PRODUZIONE E SPERIMENTAZIONE DI CATALIZZATORI PER LA METANAZIONE DEL SYNGAS DA  
GASSIFICAZIONE DI BIOMASSE – CATALIZZATORI A BASE DI IDROTALCITI

F. Basile, D. Barbera, G. Fornasari, R. Mafessanti, A. Vaccari

Settembre 2013

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2012

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 clean-up e di upgrading di biocombustibili e riduzione dell'impatto ambientale

Responsabile del Progetto: Vito Pignatelli, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Produzione e sperimentazione di catalizzatori per la metanazione del syngas da gassificazione di biomasse"

Responsabile scientifico ENEA: Vito Pignatelli

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 PREPARAZIONE DEI CATALIZZATORI.....	6
2.3 IMPIANTO UTILIZZATO PER LE PROVE CATALITICHE.....	9
2.4 PROVE CATALITICHE.....	10
2.4.1 <i>Prove Catalitiche del campione 1 (Ni/Mg/Al 24.5/42.2/33.3 in rapporti atomici)</i> .....	10
2.4.2 <i>Prove catalitiche del campione 2 (Ni/Mg/Al 33,3/33,3/33,3 in rapporti atomici)</i> .....	13
2.4.3 <i>Prove catalitiche del campione 3 (Ni/Mg/Al 24/51/25 in rapporti atomici)</i> .....	16
2.4.4 <i>Prove catalitiche del campione 4 (Fe/Ni/Mg/Al 13,3/26,6/40/20 in rapporti atomici)</i> .....	20
2.4.5 <i>Summary delle prove catalitiche</i> .....	21
2.5 PREPARAZIONE DEL CATALIZZATORE.....	23
2.6 PROVE DI IMPREGNAZIONE DEI PELLETS FORNITI DA FN.....	24
3 CONCLUSIONI.....	25
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	26
CURRICULUM DEL GRUPPO DI LAVORO.....	27

## Sommario

Lo studio prende in esame catalizzatori ottenuti da precursori idrotalcitici (formula generale  $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^{x+} (A^{n-})_{x/n} mH_2O$ ) che permettono di modificare la composizione del catalizzatore e le sue proprietà acido base e, quindi, verificare gli effetti dei vari parametri compositivi.

Sono stati preparati, da precursori idrotalcitici, 3 catalizzatori contenenti Ni/Mg/Al e un catalizzatore contenente Fe/Ni/Mg/Al. I primi due sistemi catalitici presentano un rapporto  $M^{2+}/M^{3+}=2$  e due diverse percentuali di Ni (35% e 45% come NiO) di cui si analizzerà l'effetto. Il terzo campione contiene sempre il 35% di NiO ma con un rapporto  $M^{2+}/M^{3+}=3$  ottenuto aumentando il contenuto di Mg, ciò permette di studiare gli effetti di una maggiore basicità e di una maggiore diluizione del Ni nella matrice MgO.

Il campione 4 contiene il 35% di NiO e il 23% di  $Fe_2O_3$ . Con un rapporto  $M^{2+}/M^{3+}$  analogo al campione 1. I precursori ed i campioni calcinati sono stati caratterizzati attraverso XRD. I precursori mostrano la presenza della sola fase idrotalcitica, i campioni calcinati contenenti Ni evidenziano la fase ossido misto MgO-NiO mentre il campione Ni/Fe mostra la segregazione di fasi contenenti Fe che ne riducono la stabilità. I campioni sono stati caratterizzati con TPR SEM-EDX (università di Bologna) e con analisi SEM, porosimetria e termogravimetria (laboratori FN).

Il confronto delle prove catalitiche effettuate a 250 °C mostra come i campioni 2 e 3 siano gli unici attivi a questa temperatura. Un confronto fra i due campioni evidenzia chiaramente come la quantità di CO residua e la resa in metano del campione 3 siano maggiore rispetto al campione 2, nonostante il minore contenuto di Ni. Nella prove effettuate a 300 °C tutti i campioni risultano attivi. Le differenze fra i campioni contenenti esclusivamente Ni sono meno marcate. I campioni 2 e 3 hanno valori prossimi all'equilibrio e simili fra loro mentre, il campione 1, presenta valori di resa nel metano inferiori. Il campione 3, diversamente dagli altri campioni, non mostra in nessun caso fenomeni di disattivazione. Il campione 4 contenente Fe mostra una attività molto più bassa. Inoltre evidenzia una conversione della  $CO_2$  negativa, indice dell'attività nella reazione di water gas shift che produce  $CO_2$ .

Gli ottimi risultati del campione 3, che si è dimostrato essere il più attivo e stabile, sono stati ottenuti analizzando solo due composizioni con diversi rapporti  $M^{2+}/M^{3+}$  evidenziando che tale parametro è fondamentale per la metanazione e che il sistema potrebbe essere ulteriormente ottimizzato.

Il campione 3 è stato selezionato per produrre 100 g di catalizzatore per l'impianto pilota di ENEA Trisaia. Il campione è stato preparato calcinato a 650 °C ed analizzato prima di essere inviato.

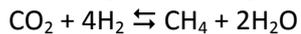
Un secondo studio riguarda la possibilità di impregnare campioni di  $Al_2O_3$  prodotti da FN. Le analisi sui pellets e sulle polveri mostrano come il campione di  $\alpha-Al_2O_3$  abbia una porosità troppo bassa per permettere l'impregnazione del Ni. Solo la  $\gamma-Al_2O_3$  in polvere ha una porosità che permette di effettuare l'impregnazione del Ni (suddivisa in 4 step) mantenendo sufficientemente bassa la concentrazione di Ni nella soluzione.

## 1 Introduzione

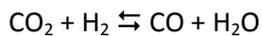
In questo lavoro sono stati studiati catalizzatori a base di Ni ottenuti da precursori idrotalcitici per la metanazione del gas prodotto da gassificazione delle biomasse. La reazione di metanazione è un processo studiato dalla comunità della catalisi industriale e ha trovato impiego come metodo per la purificazione di idrogeno ad alta purezza per raffineria o per impianti chimici (processi di idrogenazione e sintesi dell'ammoniaca).



metanazione del CO



metanazione della CO<sub>2</sub>

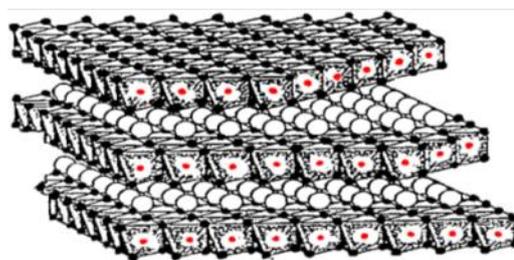


reazione di water gas shift

Nel recente passato la metanazione ha attratto interesse nell'ambito delle applicazioni per la produzione di energia sia come reazione utile alla purificazione da CO [1] dell'H<sub>2</sub> utilizzato in PEMFC che nella produzione di metano per reazione della CO<sub>2</sub> prodotta da processi di combustione o di fermentazione anaerobica con l'idrogeno proveniente da altre fonti [2,3]. Nel primo caso risulta necessario inibire la metanazione della CO<sub>2</sub> per evitare il consumo eccessivo di idrogeno mentre nel secondo caso è proprio la metanazione della CO<sub>2</sub> l'oggetto del processo. Tuttavia la metanazione selettività del CO rispetto alla CO<sub>2</sub> è complessa da ottenere e comunque limitata a intervalli di temperatura ristretti difficilmente controllabili per effetto dell'esotermicità della reazione [1]. Nel caso in studio la metanazione ha lo scopo di produrre Gas naturale sintetico (SNG) dal gas ottenuto per gassificazione delle biomasse e la selettività nella metanazione del CO rispetto a quella della CO<sub>2</sub> risulta meno determinante anche in virtù della presenza della reazione di water gas shift che contribuisce ad equilibrare il sistema e a modificare il rapporto CO/CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>.

Sebbene i sistemi catalitici attivi nei vari processi siano simili, in particolare per i processi di metanazione del CO, tuttavia le condizioni di processo sono molto differenti così come la cinetica e gli effetti termici. I catalizzatori più attivi nella metanazione sono i metalli dell'VIII gruppo ed in particolare Ni, Rh e Ru [4,5], quest'ultimo risulta il metallo con maggiore selettività per la metanazione del CO rispetto alla CO<sub>2</sub> anche se in intervalli di temperatura molto limitati. I catalizzatori a base di Ni sono al contrario quelli maggiormente utilizzati in applicazioni industriali per il costo contenuto e recentemente è stato studiato l'aggiunta di Fe per aumentarne la selettività nella metanazione del CO.

I supporti più utilizzati sono ossidi semplici come allumina e zirconia. Mentre ossidi misti ottenuti da precursori idrotalcitici sono citati come catalizzatori utili alla metanazione (Cavani et al.) in virtù della capacità di inserire direttamente nella struttura idrotalcitica il catione del metallo attivo e produrre per calcinazione e successiva riduzione cristalliti metallici nanodispersi sul supporto ossidico. Le idrotalciti contenenti Ni/Al, formula generale  $[\text{M}(\text{II})_{1-x}\text{M}(\text{III})_x(\text{OH})_2]^{x+} (\text{A}^{n-})_{x/n} m\text{H}_2\text{O}$ , hanno una struttura che è rappresentata in Figura 1. Nel presente report si prenderà in esame l'utilizzo dei catalizzatori ottenuti da precursori idrotalcitici Ni/Mg/Al che permette di modificare la composizione del catalizzatore e le sue proprietà acido base e quindi verificare gli effetti dei vari parametri compositivi.



- Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>
- OH<sup>-</sup>      OCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>

Figura 1. Struttura dell'idrotalcite

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 Definizione e specifiche dei catalizzatori

Le prove di metanazione sono state effettuate su 3 sistemi catalitici ottenuti da precursori idrotalcitici con diversi contenuti di Ni/Mg/Al e con un campione Fe/Ni/Mg/Al (vedi Tabella 1). I precursori idrotalcitici danno vita, dopo calcinazione, a dei catalizzatori a base di ossidi misti contenenti 35% e 45% di NiO sul totale della massa di catalizzatore. I primi due sistemi catalitici sono stati preparati con un rapporto  $M^{2+}/M^{3+} = 2$ , pertanto l'aumento del contenuto di Ni è dovuto ad una diminuzione del contenuto di Mg. In particolare, nel primo campione vi è una maggiore presenza di Mg e la presenza di siti basici, nel secondo caso è stato mantenuto un contenuto di Mg pari al contenuto di Al in modo da minimizzare la presenza di siti acidi e basici. tali campioni risultano complementari a quelli basati su  $Al_2O_3$  che costituisce al contrario un sistema con siti acidi.

Il terzo campione è costituito da un catalizzatore contenente sempre il 35% di NiO con un rapporto  $M^{2+}/M^{3+}$  pari a 3, un campione quindi che per l'aumento del contenuto di Mg rispetto al campione 1 ha una maggiore presenza di siti basici. Il campione 4 è un campione contenente il 35% di NiO e il 23% di  $Fe_2O_3$ . Con un rapporto  $M^{2+}/M^{3+}$  analogo al campione 1.

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

Rapporti atomici Ni/Mg/Al /Fe				
	Campione 1	Campione 2	Campione 3	Campione 4
Ni	24,5	33,33	24	26,66
Mg	42,2	33,33	51	40
Al	33,3	33,33	25	20
Fe	0	0	0	13,33
Totale	100	100,0	100	100,0
% di NiO	35,0	45,0	35,0	35,0
% di Ni°	27,1	34,8	27,1	33,33

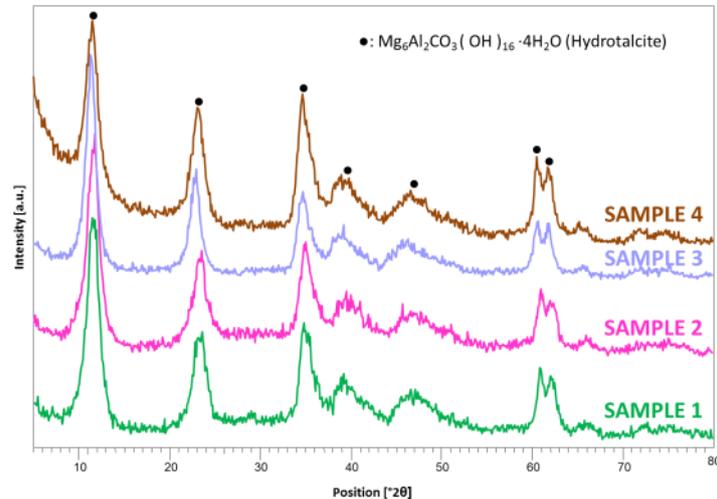
### 2.2 Preparazione dei catalizzatori

I precursori idrotalcitici  $Mg_{1-x-y}Al_xNi_y(OH)_2(HCO_3^{2-})_{x/2}$  sono preparati per coprecipitazione a  $pH = 10 \pm 0,3$  aggiungendo una soluzione dei cationi (aggiunti come sali nitrati) con la composizione desiderata (concentrazione totale 2 M nei Sali nitrati) ad una soluzione di  $Na_2CO_3$  assicurando un eccesso di carbonati pari al 5% rispetto alla quantità stechiometrica (concentrazione 2 M). Prima dell'aggiunta dei cationi il pH è stato portato al valore desiderato con l'aggiunta di  $HNO_3$ . La soluzione dei cationi è stata quindi aggiunta goccia a goccia mantenendo la soluzione di carbonati sotto vigorosa agitazione e aggiustando il pH per aggiunta di  $NaOH$  2 M. Il precipitato è stato mantenuto sotto agitazione a pH 10 e ad una temperatura di 60 °C per 40 minuti quindi filtrato e lavato con acqua bidistillata per ridurre la concentrazione di  $Na^+$ . Il solido così ottenuto è stato essiccato in stufa a 90 °C per 14 ore e calcinato a 650 °C per 14 ore.

Il catalizzatore finale è ottenuto per riduzione nel reattore a 650 °C con una miscela  $H_2/N_2$  10/90 v/v ed una rampa di 3 °C/min. I precursori ed i catalizzatori sono stati analizzati con XRD a polveri.

Le analisi XRD di polveri effettuati sui catalizzatori a base di Ni mostrano la successione di riflessi della fase idrotalcitica (Figura 2) che appare l'unica frase cristallina. Dalla posizione dei picchi si osserva uno spostamento dei riflessi a basso angolo del campione 3, Ni/Mg/Al 24/51/25 che è indicativo di una maggiore distanza fra i piani delle idrotalciti e quindi ad una maggiore dimensione del parametro di cella c. Tale fenomeno è spiegabile con l'aumento del rapporto  $M^{2+}/M^{3+}$  nel campione 3 (=75/25) che riduce quindi

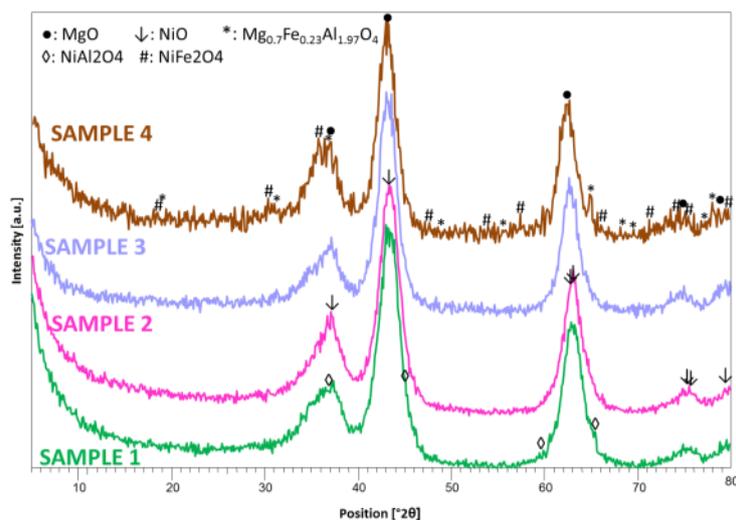
la densità di carica degli strati dovuta ai cationi trivalenti e ai carbonati e riduce quindi la forza elettrostatica che determina la vicinanza strato-interstrato. Il campione di Fe presenta una unica fase cristallina attribuibile alla fase idrotalcitica.



**Figura 2. Diffratogrammi XRD dei tre campioni Ni/Mg/Al dopo essiccazione**

Dopo calcinazione i catalizzatori di Ni formano una fase ossidica unica MO in cui prevale in funzione della composizione MgO o NiO (Figura 3). Tale fase risulta difettiva [10-12] in quanto l'Al<sup>3+</sup> occupa i siti ottraedrici e produce delle vacanze cationiche nei siti ottaedrici vicinali che bilanciano l'eccesso di carica positiva [12]. La fase formata si è costituita da una ottima interdistribuzione dei cationi 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.

Nel caso del campione di Fe si osservano altre fasi contenenti Ni o Fe sotto forma di ossidi misti o spinello.



**Figura 3. Diffratogramma XRD dei campioni calcinati**

Le prove di riduzione in programmata di temperatura (TPR) condotte con il 5% di H<sub>2</sub> in He hanno evidenziato per i campioni di Ni l'inizio della riduzione intorno ai 600 °C mentre il massimo del picco che per il campione 1 è a 772 °C aumenta di intensità in virtù dell'aumento del contenuto di Ni, ma rimane circa

alla stessa temperatura per il campione 2 (784 °C) mentre si sposta a temperature significativamente maggiori per il campione 3 in cui il Ni è disperso in una matrice MgNiO in cui il rapporto Mg/Ni > 2. L'aumento della dispersione del Ni è l'aspetto che determina un aumento della temperatura di picco mentre la temperatura di inizio riduzione si modifica in misura minore. Infine analizzando il campione contenente Fe si nota come la riduzione avvenga a temperature inferiori probabilmente per la presenza di una fase NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e per la presenza nell'ossido misto di un metallo riducibile che facilita la riduzione del Ni. Nelle prove effettuate ripetendo il TPR dopo ossidazione si può notare come per il campione 1 i due TPR siano sostanzialmente sovrapponibili. Risultati del tutto analoghi si ottengono con gli altri campioni di Ni a riprova che le temperature ottenute sono specifiche del sistema ottenuto (Figura 4). Nel campione di Fe le differenze fra il primo ed il secondo TPR ottenuto dopo ossidazione sono significative ed in particolare possono essere attribuite al fatto che dopo l'ossidazione si ottengono ossidi diversi da quelli di partenza (Figura 5).

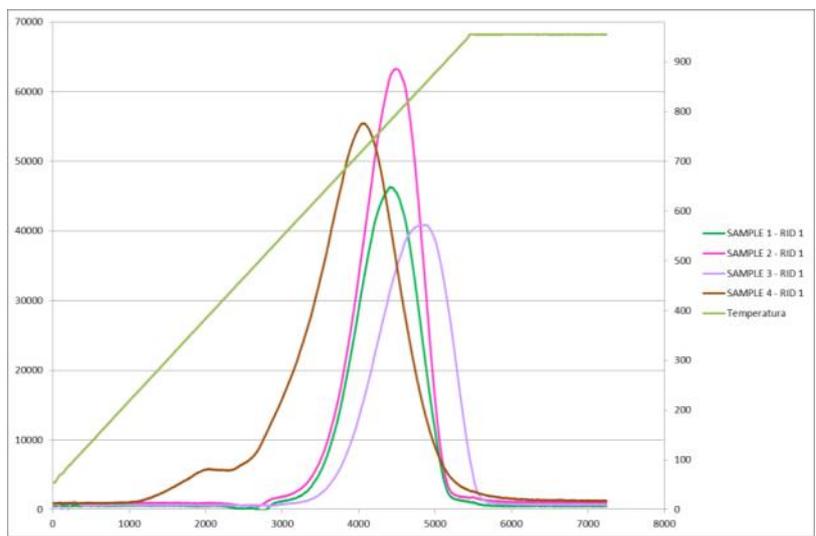


Figura 4. TPR dei campioni idrotalcitici calcinati a 650 °C

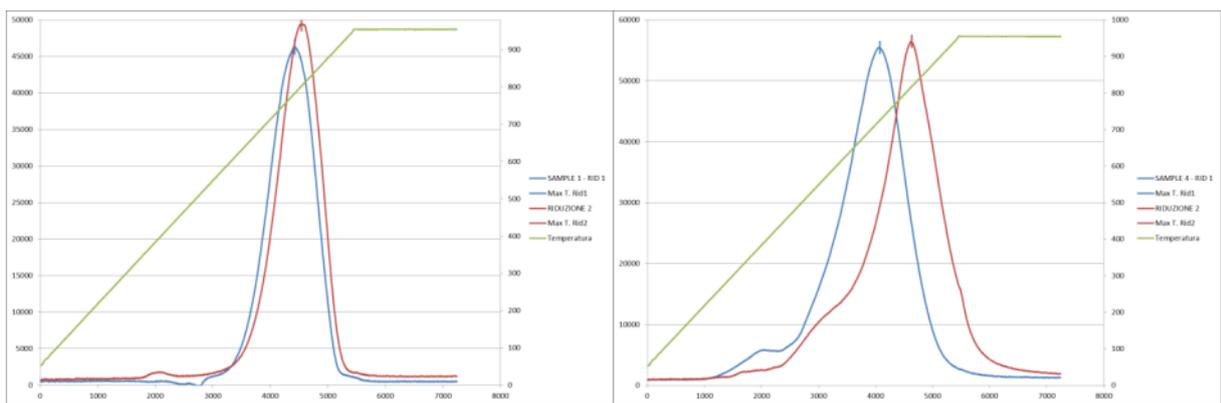
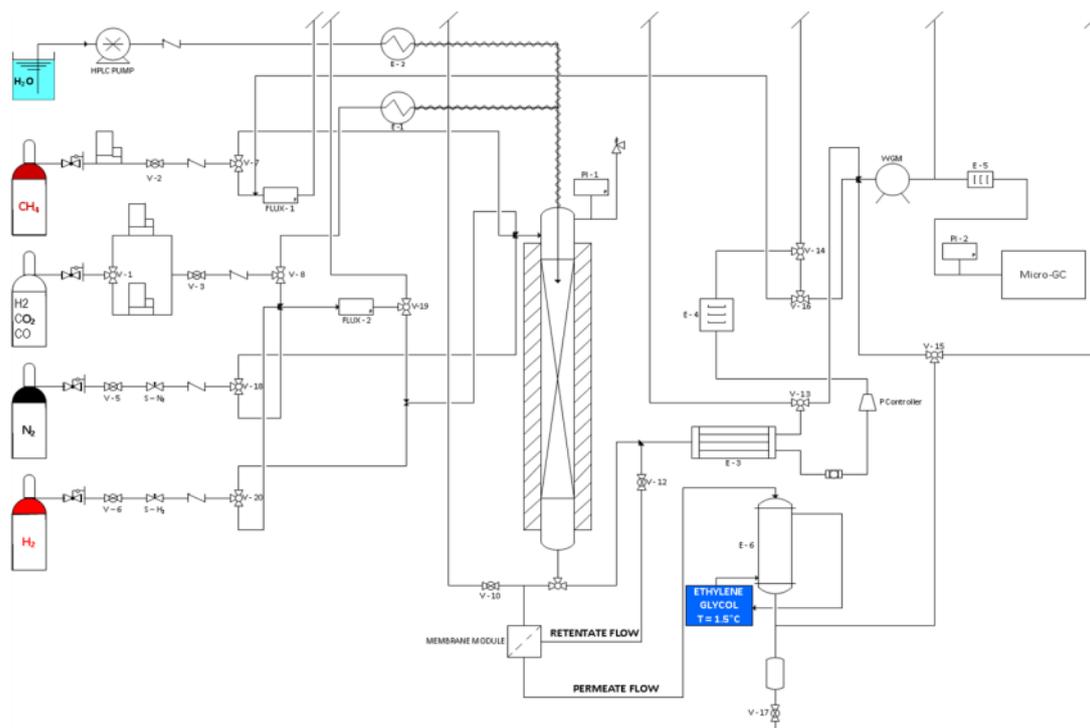


Figura 5. TPR dei campioni 1 e 4 calcinati a 650 °C e ripetuti dopo ulteriore ossidazione

Le prove di porosimetria e la microscopia elettronica SEM sono state effettuate su questi campioni da FN SpA, partner del progetto e presente nell'analogo report prodotto.

### 2.3 Impianto utilizzato per le prove catalitiche

L'impianto (Figura 6) è costituito da una alimentazione regolata da due mass flow meter per l'alimentazione di una miscela  $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 67/16.5/16.5$  v/v e di  $\text{H}_2$  e da una pompa HPLC per l'alimentazione di  $\text{H}_2\text{O}$  ad un reattore di Incoloy 800 HT di 1 cm di diametro interno posto in un forno riscaldato elettricamente e regolato da un controllore di temperatura. Il controllo di temperatura all'interno del reattore è effettuato da una termocoppia che scorre all'interno di un porta termocoppia in acciaio posto assialmente al centro del letto catalitico.



**Figura 6. Schema dell'impianto di laboratorio utilizzato per le prove di attività nella reazione di metanazione**

L'analisi è effettuata attraverso un micro-gc equipaggiato con 2 moduli per l'analisi rispettivamente di  $\text{H}_2$  con carrier gas  $\text{N}_2$  il secondo per l'analisi di  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  che utilizza  $\text{He}$  come carrier gas.

## 2.4 Prove Catalitiche

Le prove catalitiche sono state effettuate utilizzando 1,5 ml di catalizzatore e variando molteplici parametri operativi come descritto in Tabella 2.

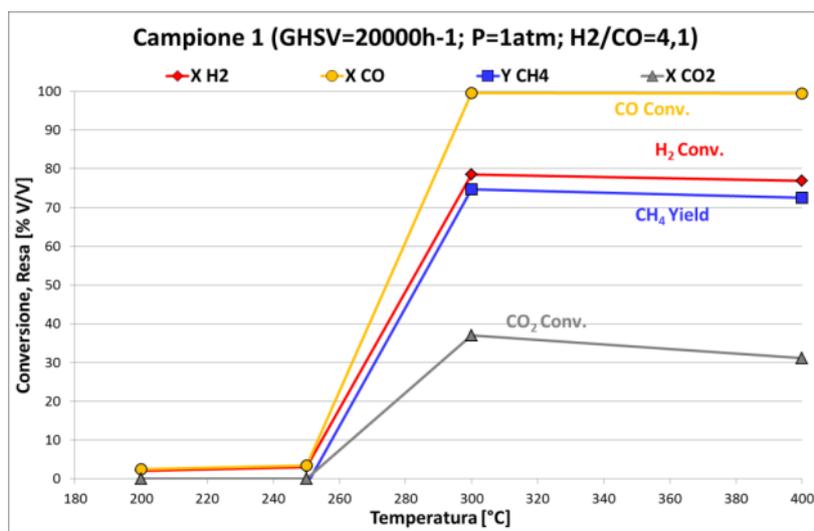
**Tabella 2. Condizioni operative riassuntive delle prove catalitiche di metanazione**

Parametri Operativi	Intervalli Investigati
Vol catalizzatore (ml)	1,5
GHSV ( $h^{-1}$ )	20000-40000
$\tau$ (ms)	180-90
T ( $^{\circ}C$ )	200-400
P (atm)	1-3
H <sub>2</sub> /CO	2-4,16
H <sub>2</sub> O (% vol)	0-25%

### 2.4.1 Prove Catalitiche del campione 1 (Ni/Mg/Al 24.5/42.2/33.3 in rapporti atomici)

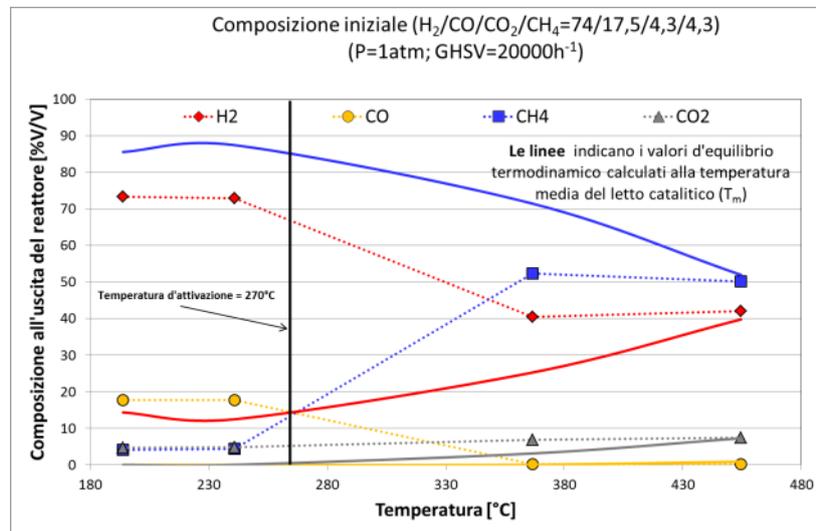
L'attività catalitica del campione 1 viene effettuata analizzando dapprima l'attività in funzione della temperatura fra 200 e 400  $^{\circ}C$  (Figura 7). Il catalizzatore non risulta con attività significativa nelle prove effettuate a 200 e 250  $^{\circ}C$ . Il catalizzatore risulta attivo nelle prove effettuate a 300  $^{\circ}C$  che mostrano insieme ad una impennata della conversione di gas di sintesi anche un aumento della T registrata dalla termocoppia che misura la temperatura del letto catalitico (Tmax 376  $^{\circ}C$ ) rispetto a quella impostata del forno (300  $^{\circ}C$ ). L'aumento della temperatura è dovuto all'esotermicità della reazione di metanazione. La resa in metano in queste condizioni è vicina al 75%. Per verificare la temperatura di innesco è stata effettuata una prova in programmata di temperatura in cui è stata aumentata la temperatura del forno (2  $^{\circ}C/min$ ) monitorando il valore della temperatura misurata dalla termocoppia inserito nel letto catalitico. Si è così potuto identificare che l'innesco della reazione è avvenuto a 275  $^{\circ}C$ .

Le prove effettuate con una temperatura del forno di 400  $^{\circ}C$  mostrano una leggera riduzione della conversione di CO e H<sub>2</sub> e della resa in metano dovuta alla diminuzione dei valori ottenibili dell'equilibrio termodinamico che diminuiscono all'aumentare della temperatura.



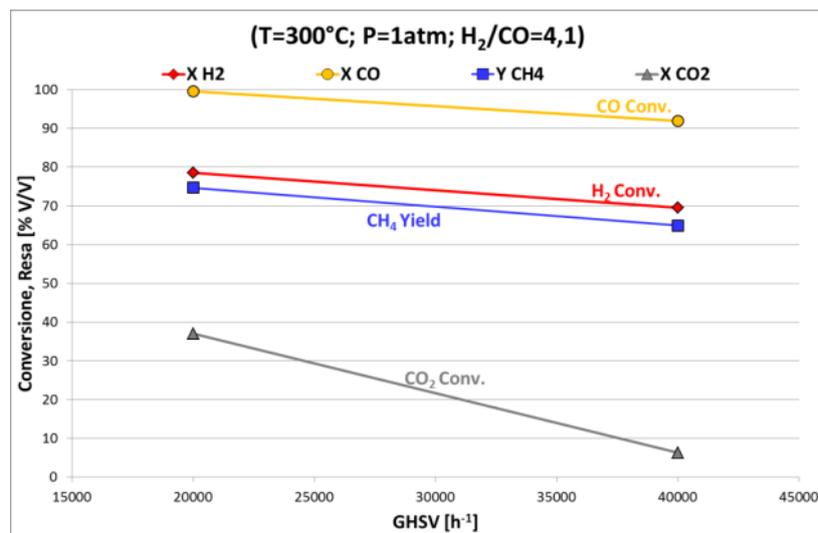
**Figura 7. Prove di metanazione in funzione della temperatura sul campione 1**

Il fenomeno può essere chiarito dall'analisi delle composizioni all'equilibrio paragonate con le composizioni all'uscita del reattore dove è evidente come, mentre a 300 °C i valori sono distanti da quelli termodinamici, alla temperatura di 400 °C i valori ottenuti diventano prossimi a quelli dell'equilibrio termodinamico (Figura 8). Per questa ragione le prove successive saranno effettuate a 300 °C dove è possibile isolare gli effetti dei parametri di reazione e verificare gli effetti cinetici.



**Figura 8. Confronto dei valori ottenuti nelle prove di metanazione sul campione 1 in funzione della temperatura con i valori calcolati all'equilibrio termodinamico**

Le prove effettuate in funzione della velocità spaziale (Figura 9) mostrano una significativa diminuzione della conversione e della resa all'aumentare della velocità spaziale (diminuzione del tempo di contatto) a conferma che in queste condizioni è preponderante un fattore cinetico che limita l'attività del catalizzatore.



**Figura 9. Prove di metanazione in funzione della velocità spaziale sul campione 1**

L'attività del catalizzatore è stata analizzata in funzione della pressione del reattore aumentando da 1 a 3 bar (Figura 10), tale limite è stato determinato dalla necessità di utilizzare idrogeno di linea alimentato a 5 bar non potendo utilizzare per questioni di sicurezza una bombola dedicata ad alta pressione

Tuttavia risulta chiaro anche in queste condizioni l'effetto della pressione che favorisce la conversione della CO<sub>2</sub> rispetto al CO in metano, in quanto la conversione della CO<sub>2</sub> ha una maggiore variazione negativa di numero di moli ed è quindi favorita dall'aumento della pressione, tuttavia l'aumento non si ripercuote sulla resa in metano a conferma che in queste condizioni la conversione è controllata da fattori cinetici.

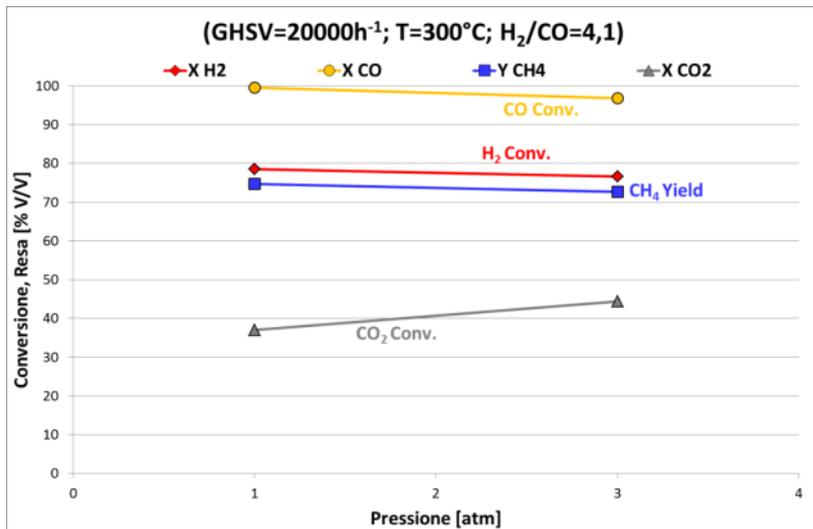


Figura 10. Prove di metanazione in funzione della pressione sul campione 1

E' stato quindi studiato l'effetto della variazione della conversione in funzione dell'acqua sia variando la concentrazione di idrogeno ma mantenendo costante il rapporto H/C sia mantenendo costante la concentrazione di idrogeno (Figura 11).

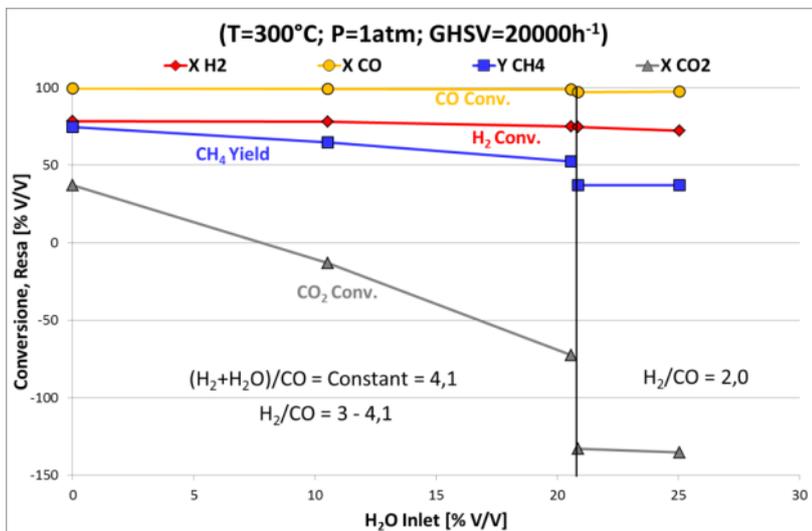
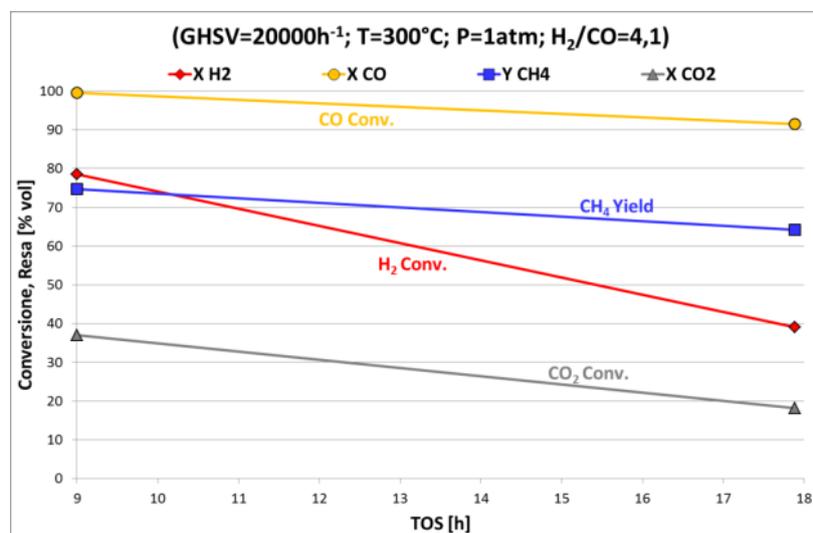


Figura 11. Prove di metanazione in funzione del contenuto di H<sub>2</sub>O e del rapporto H<sub>2</sub>/CO effettuate sul campione 1

Le condizioni sono state scelte tenendo presente la necessità di evitare una rapida disattivazione del catalizzatore per formazione di carbone che avrebbe reso non confrontabili i risultati. La resa in metano diminuisce significativamente all'aumentare della concentrazione di H<sub>2</sub>O nonostante il rapporto H/C si mantenga costante, tale risultato letto congiuntamente con il crollo della conversione della CO<sub>2</sub> che arriva

ad avere valori negativi rende esplicito che una parte del CO viene sottratto alla reazione di metanazione e si trasforma per effetto dell'H<sub>2</sub>O in CO<sub>2</sub> attraverso la reazione di water gas shift che produce CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. Mantenendo costante il rapporto H<sub>2</sub>/CO ed aumentando al contrario il contenuto di H<sub>2</sub>O dal 20 al 25% non si verificano diminuzioni significative se non un aumento della formazione di CO<sub>2</sub> (conversione negativa). Infine analizzando i risultati con una concentrazione di H<sub>2</sub>O pari al 20% è possibile verificare l'effetto della diminuzione del rapporto H<sub>2</sub>/CO (da 3 a 2) che risulta essere negativo per la reazione e porta una diminuzione della resa in metano del 20% (dal 78 al 58%).

Infine la ripetizione della prova iniziale dopo aver sottoposto il catalizzatore a tutte le prove ci permette di valutare una eventuale disattivazione (Figura 12). Il confronto delle prove effettuate nella stessa condizione mostra come la conversione del CO e la resa in metano decrescano del 10% mentre la conversione di idrogeno risulta diminuire del 40% per effetto di una elevata diminuzione della conversione della CO<sub>2</sub>. La disattivazione può essere attribuita alla formazione di carbone avvenuta nelle prove più basso contenuto H/C.



**Figura 12. Prove di disattivazione del campione 1 durante la reazione di metanazione (TOS = time on stream)**

#### 2.4.2 Prove catalitiche del campione 2 (Ni/Mg/Al 33,3/33,3/33,3 in rapporti atomici)

Il campione 2 è costituito da un analogo rapporto M<sup>2+</sup>/M<sup>3+</sup> nell'idrotalcite ma una maggiore quantità di Ni di partenza (NiO 45%) rispetto al campione 1 (NiO 45%). L'attività catalitica del campione 2 viene misurata analizzando dapprima l'attività in funzione della temperatura fra 250 e 400 °C. Il catalizzatore risulta attivo già nelle prove a 250 °C (figura 13). In queste condizioni il catalizzatore mostra i migliori risultati in termini di conversione del CO, dell'H<sub>2</sub> e nella resa in metano che diminuiscono all'aumentare della temperatura. La diminuzione risulta più evidente aumentando la temperatura fra 300 e 400 °C. L'analisi delle prove in funzione dei valori di equilibrio (figura 14) mostra come a 250 °C la differenza fra i valori di resa in metano ottenuti e quella di equilibrio siano inferiori del 10%. A 300 °C la differenza viene ulteriormente ridotta e i valori ottenuti sono sostanzialmente sovrapponibili con i valori all'equilibrio. Questo risultato viene confermato a 400 °C.

La prova per determinare la temperatura di innesco evidenziano che il catalizzatore è attivo a partire da 235 °C dove si nota un innalzamento della temperatura del letto catalitico rispetto a quella del reattore dovuta all'esotermicità del processo. Le migliori prestazioni di questo campione sono da attribuire al maggiore contenuto di Ni che consente di approssimarsi ai valori di conversione e resa dell'equilibrio termodinamico superando i limiti cinetici che controllavano l'attività del campione 1 in queste condizioni.

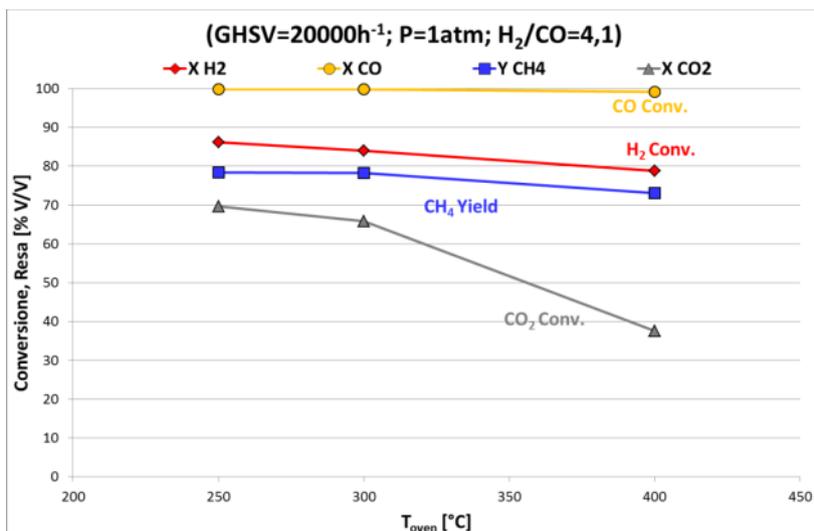


Figura 13. Prove di metanazione in funzione della temperatura effettuate sul campione 2

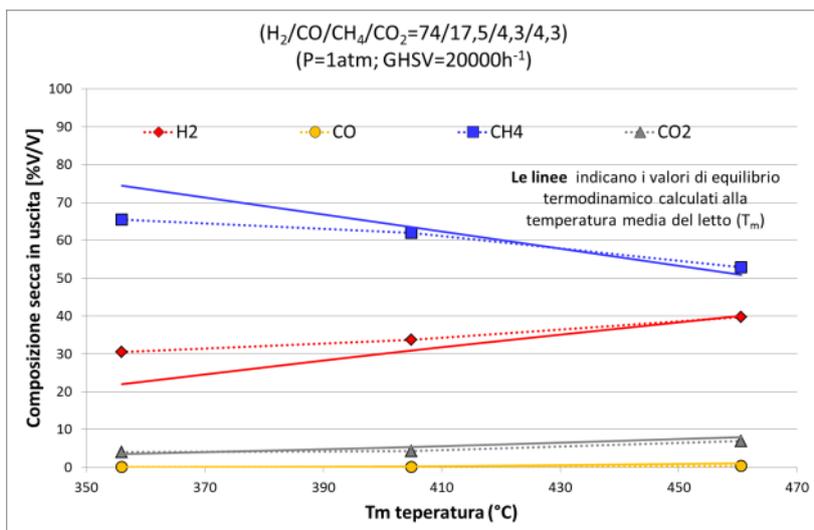


Figura 14. Confronto dei valori ottenuti nelle prove di metanazione sul campione 2 in funzione della temperatura con i valori calcolati all'equilibrio termodinamico

L'attività del campione 2 misurata all'aumentare della velocità spaziale (diminuzione del tempo di contatto) evidenzia valori di conversione di resa del metano leggermente inferiori (Figura 15). Le variazioni sono molto minori rispetto a quelle del campione 1 a conferma del fatto che in queste condizioni il campione 2 ha valori di conversione che rimangono prossimi a quelli all'equilibrio e che anche in queste condizioni il controllo dell'attività del catalizzatore è limitato da fattori termodinamici sebbene è percepibile una diminuzione della conversione del CO che non risulta essere più prossima al 100%.

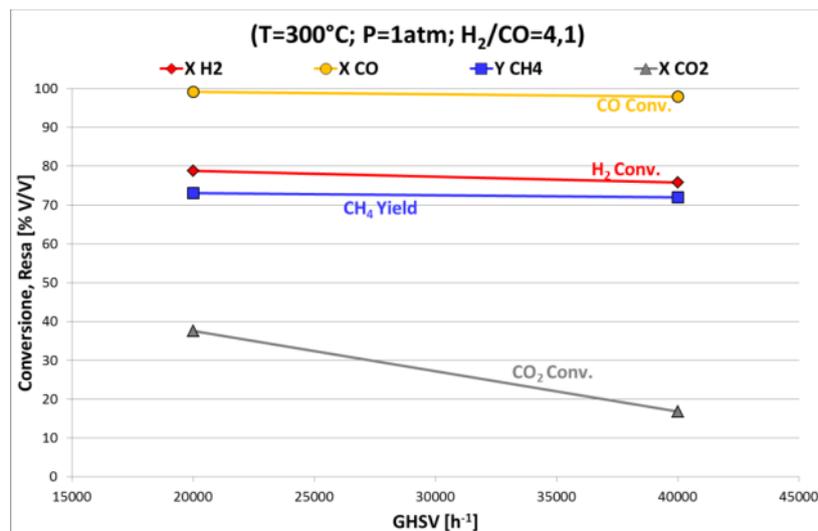


Figura 15. Prove di metanazione in funzione della velocità spaziale effettuate sul campione 2

Le prove effettuate in funzione della pressione (Figura 16) mostrano valori crescenti di conversione di CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> e resa in metano in linea con quanto predetto dall'andamento termodinamico che favorisce la reazione di metanazione che avviene con diminuzione di numero di moli.

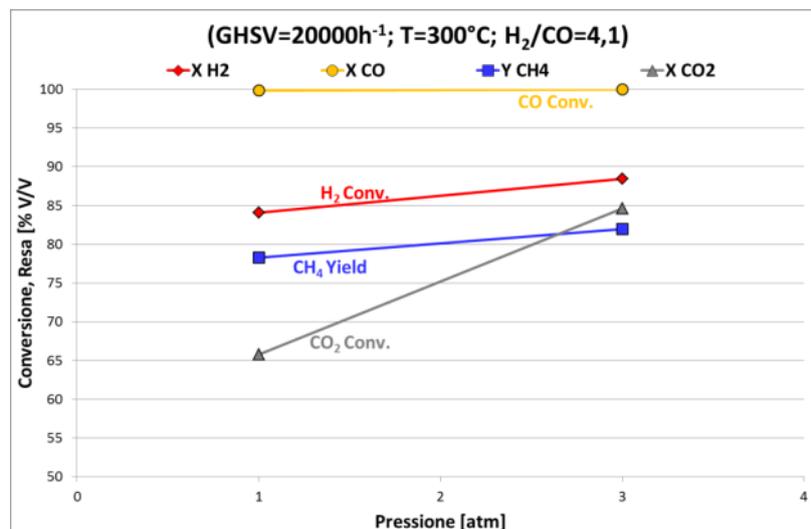


Figura 16. Prove di metanazione in funzione della pressione effettuate sul campione 2

Le prove effettuate al variare del contenuto di acqua (Figura 17) mostrano andamenti analoghi a quelli descritti con il campione 1. In particolare è evidente la diminuzione della conversione di CO<sub>2</sub> a causa della sua formazione per effetto della reazione di water gas shift che compete con la conversione per produzione di metano, mentre rimane costante e vicina al 100% la conversione del CO.

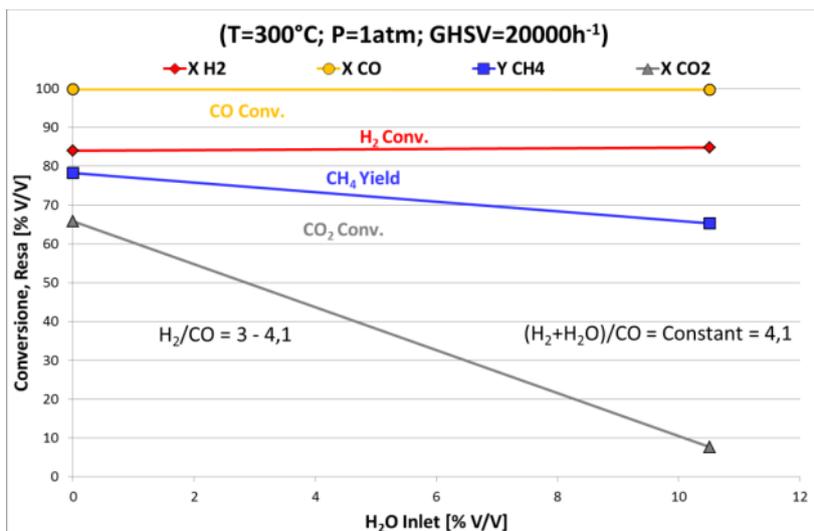


Figura 17. Prove di metanazione in funzione del contenuto di H<sub>2</sub>O e del rapporto H<sub>2</sub>/CO effettuate sul campione 2

Le prove ripetute per verificare la stabilità (Figura 18) mostrano dopo 7 ore di prove una diminuzione significativa della attività che tuttavia viene recuperata dopo le prove effettuate a elevato rapporto H/C.

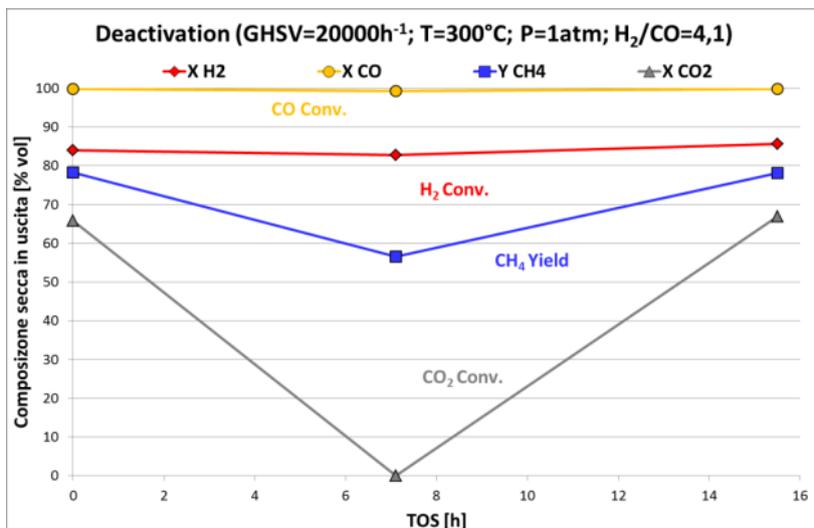


Figura 18. Prove di disattivazione del campione 2 durante la reazione di metanazione (TOS = time on stream)

### 2.4.3 Prove catalitiche del campione 3 (Ni/Mg/Al 24/51/25 in rapporti atomici)

Il campione 3 è costituito da un maggiore rapporto  $M^{2+} / M^{3+}$  ed in particolare da un aumento del contenuto di Mg. L' aumento del contenuto di Mg permette una maggiore basicità del supporto che dovrebbe ridurre la formazione di carbone. Inoltre, in alcuni casi, la diminuzione del contenuto di Al permette una maggiore interdispersione del Ni con il Mg e di conseguenza una maggiore dispersione del Ni<sup>0</sup> dopo riduzione.

Le prove effettuate in funzione della temperatura (Figura 19) mostrano un catalizzatore attivo già a 250 °C diversamente dal campione 1 che ha un analogo contenuto di Ni. L'andamento della conversione di CO e H<sub>2</sub> e della resa in metano sono analoghi a quelle del campione 2 e i valori di resa e conversione risultano

superiori a quelli del campione 2 nonostante il contenuto di Ni (NiO 35%) sia inferiore al campione 2 (NiO 45%).

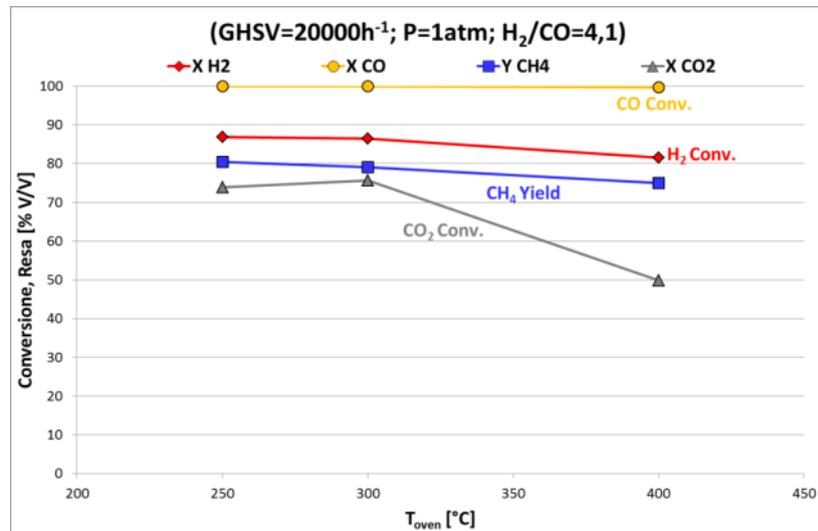


Figura 19. Prove di metanazione in funzione della temperatura effettuate sul campione 3

Il confronto dei valori ottenibili all'equilibrio termodinamico alla temperatura media del letto catalitico evidenzia come questo catalizzatore sia molto vicino all'equilibrio a partire da 250 °C (figura 20). A più alta temperatura i valori sono del tutto sovrapponibili a quelli calcolati all'equilibrio. Le differenze ad alta temperatura con i valori di conversione superiori a quelle di equilibrio sono dovute all'utilizzo della temperatura media come valore per il confronto dei dati di equilibrio. Tale temperatura è superiore a quella di uscita dal letto catalitico (Figura 20).

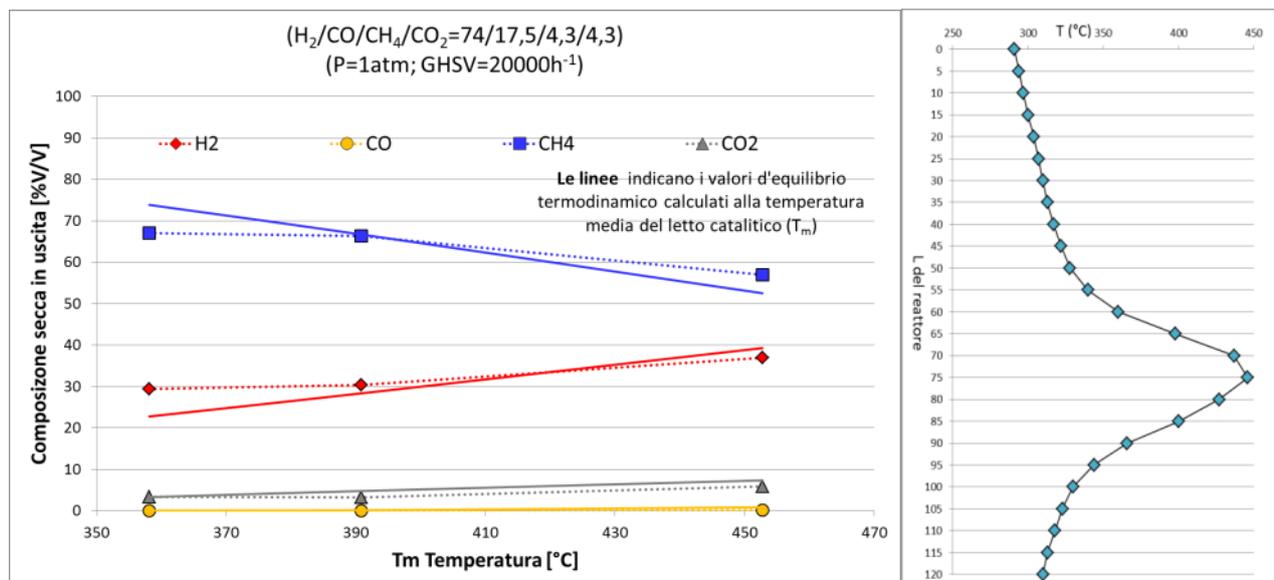


Figura 20. Confronto dei valori ottenuti nelle prove di metanazione sul campione 3 in funzione della temperatura con i valori calcolati all'equilibrio termodinamico e profilo di temperatura del reattore con una temperatura del forno di 300 °C (letto catalitico compreso fra 60 e 90 mm)

Le prove effettuate all'aumentare della velocità spaziale (ovvero con diminuzione del tempo di contatto) mostrano come i valori siano sostanzialmente costanti e quindi vicini all'equilibrio nonostante il dimezzamento del tempo di contatto (da 180 a 90 ms) (Figura 21). pertanto è possibile concludere che questo catalizzatore permette di raggiungere a bassa temperatura alti valori di conversione anche a bassi tempi di contatto.

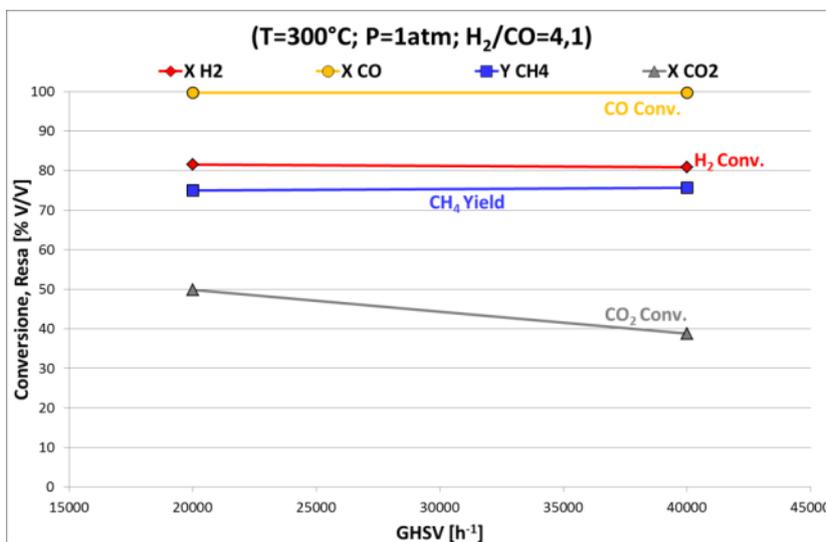


Figura 21. Prove di metanazione in funzione della velocità spaziale effettuate sul campione 3

Le prove effettuate al variare della pressione (Figura 22) confermano gli andamenti termodinamici esposti anche per il campione 2. Con un aumento della conversione della CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> e un aumento della resa in metano. Tale risultato è in linea con l'effetto termodinamico dell'aumento di pressione che favorisce la reazione con aumento di numero di moli.

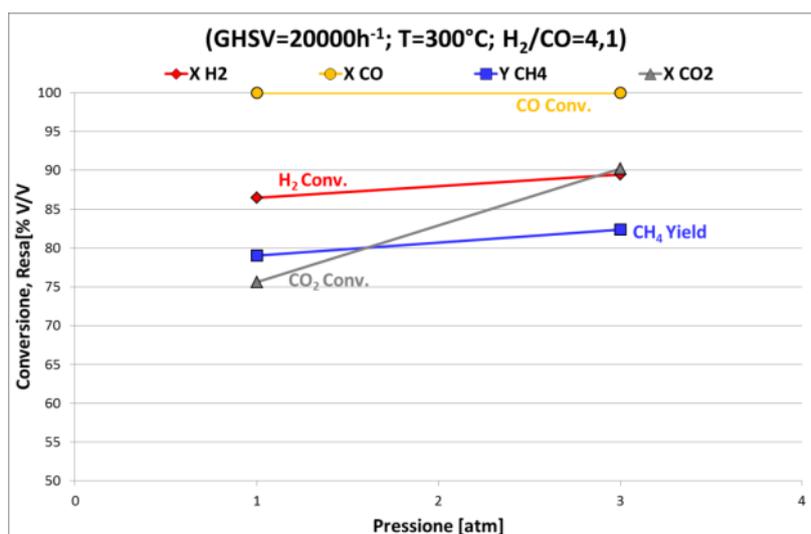
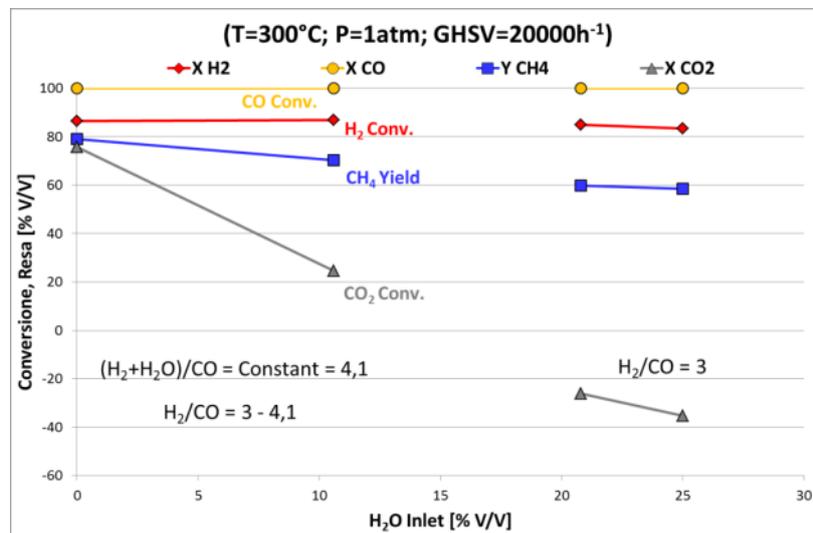


Figura 22. Prove di metanazione in funzione della pressione effettuate sul campione 3

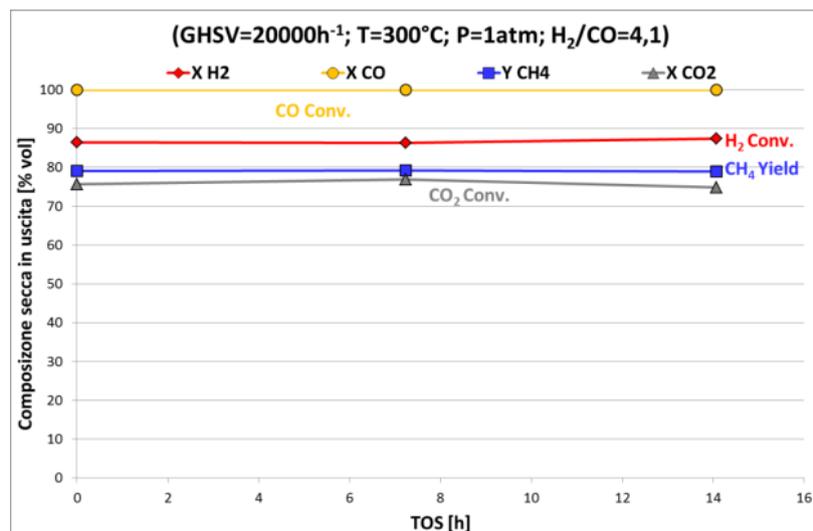
Le prove effettuate per valutare la variazione del contenuto di H<sub>2</sub>O e idrogeno (Figura 23) sono state effettuate fra 0-25% di H<sub>2</sub>O mantenendo costante il rapporto H/C. Anche con questo catalizzatore, come per i campioni 1 e 2, si osserva una conversione del CO costante ed una diminuzione della conversione della

CO<sub>2</sub> che diventa negativa in virtù del fatto che la CO<sub>2</sub> viene formata dalla reazione di water gas shift che è promossa dall'aumento di concentrazione di H<sub>2</sub>O.



**Figura 23. Prove di metanazione in funzione del contenuto di H<sub>2</sub>O e del rapporto H<sub>2</sub>/CO effettuate sul campione 3**

In questo catalizzatore non si osservano fenomeni di disattivazione nelle prove standard effettuate come prima prova e ripetute dopo le prove effettuate alle varie condizioni di reazione (Figura 24). Tale stabilità può essere dovuta alla combinazione del maggiore contenuto di Mg rispetto al campione 1 e quindi ad una maggiore basicità che ne migliora la capacità di resistenza alla formazione di coke e al minore contenuto di Ni rispetto al campione 2 che incide sulla dispersione del Ni e riduce la dimensione dei cristalliti, riducendo la formazione di carbone che necessita di molti siti vicinali.



**Figura 24. Prove di disattivazione del campione 3 durante la reazione di metanazione (TOS = time on stream)**

In conclusione, questo catalizzatore risulta il più attivo fra i catalizzatori di Ni, avendo in tutte le prove risultati vicini all'equilibrio termodinamico e conversione del CO prossimi al 100%. Più in dettaglio, il CO in uscita dal reattore (calcolato sul gas secco) si mantiene sempre al di sotto dei 2000 ppm. Inoltre se si confrontano le prove a bassa temperatura (250 °C) o a bassi tempi di contatto (90 ms) si evidenzia come il CO residuo presente nel gas per il campione 2 è 3-4 maggiore di quello del campione 3 nonostante il minore contenuto di Ni rispetto al campione 3 (Tabella 3). La maggiore attività del campione 3 è confermata anche nella maggiore resa in metano ottenuta in queste condizioni che sono quelle in cui il controllo della reazione è cinetico (Tabella 4).

**Tabella 3. Confronto del CO residuo all'uscita del letto catalitico per i campioni contenenti Ni.**

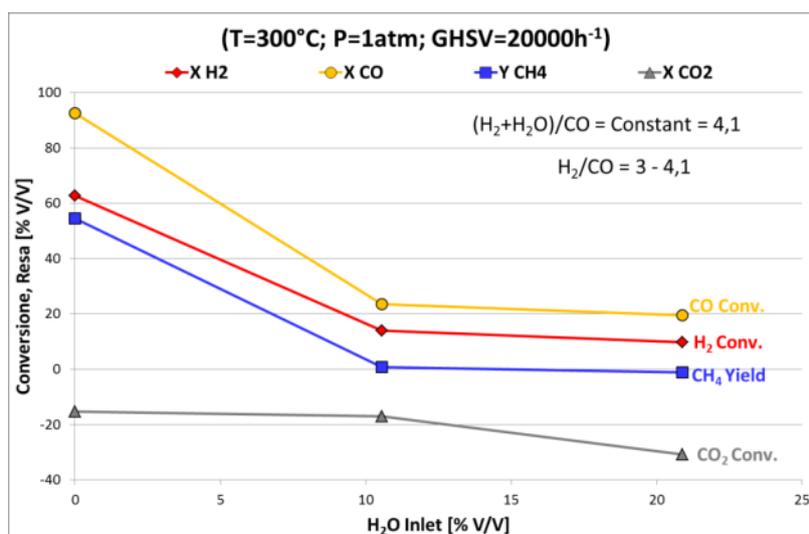
Catalizzatore	Campione 1	Campione 2	Campione 3
CO residuo (%) T=250°C, τ=180 ms	17,8%	0,06	0,02
CO residuo (%) T=300°C, τ=180 ms	0,18	0,08	0,02
CO residuo (%) T=300°C, τ=90 ms	3,05	0,87	0,16

**Tabella 4. Confronto della resa in metano all'uscita del letto catalitico per i campioni contenenti Ni**

Catalizzatore	Campione 1	Campione 2	Campione 3
Resa metano (%) T=250°C, τ=180 ms	0	78,4	80,4
Resa metano (%) T=300°C, τ=180 ms	74,7	78,3	79,1
Resa metano (%) T=300°C, τ=90 ms	64,9	72	75,6

**2.4.4 Prove catalitiche del campione 4 (Fe/Ni/Mg/Al 13,3/26,6/40/20 in rapporti atomici)**

Le prove effettuate sul campione contenente Fe hanno evidenziato scarsa attività e stabilità. Il campione 4 non è infatti attivo a 250 °C e si disattiva a 400 °C per formazione di carbone che blocca il reattore. Le prove effettuate a 300 °C sono riassunte nella Figura 25 seguente in cui si evidenzia sempre una conversione della CO<sub>2</sub> negativa a qualsiasi concentrazione di acqua ad evidenziare come questo catalizzatore abbia una elevata tendenza a formare CO<sub>2</sub> per reazione di water gas shift utilizzando l'acqua prodotta dalla metanazione del CO.



**Figura 25. Prove di metanazione in funzione del contenuto di H<sub>2</sub>O e del rapporto H<sub>2</sub>/CO effettuate sul campione 4**

Probabilmente a questo fenomeno di elevata capacità nella reazione di water gas shift è da imputare la caratteristica attribuita ai catalizzatori di Fe di favorire la conversione del CO rispetto alla CO<sub>2</sub>. Tuttavia al variare del contenuto di acqua la resa in metano crolla ed è presente solo una minima conversione del CO e dell'H<sub>2</sub>. Inoltre, la presenza di Fe potrebbe essere responsabile della maggiore formazione di carbone. In considerazione del fatto che essendo segregato all'esterno della struttura dell'ossido misto può essere facilmente ridotto e quindi essere presente come Fe<sup>0</sup> nell'ambiente di reazione. Inoltre, in questo campione si evidenzia come anche il Ni sia parzialmente segregato (figura come fase spinello e ciò può aver condotto ad una minore dispersione e ad una minore attività. Tuttavia uno studio completo sull'aggiunta di Fe necessita di una analisi del contenuto e del rapporto bivalente/trivalente che si è dimostrato essere molto importante per l'attività del campione.

#### 2.4.5 Summary delle prove catalitiche

Il confronto delle prove catalitiche effettuate a 250 °C mostra come i campioni 2 e 3 siano gli unici attivi a questa temperatura (Figura 26). Un confronto fra i due campioni evidenzia chiaramente come la resa in metano del campione 3 sia maggiore rispetto al campione 2 nonostante il minore contenuto di Ni

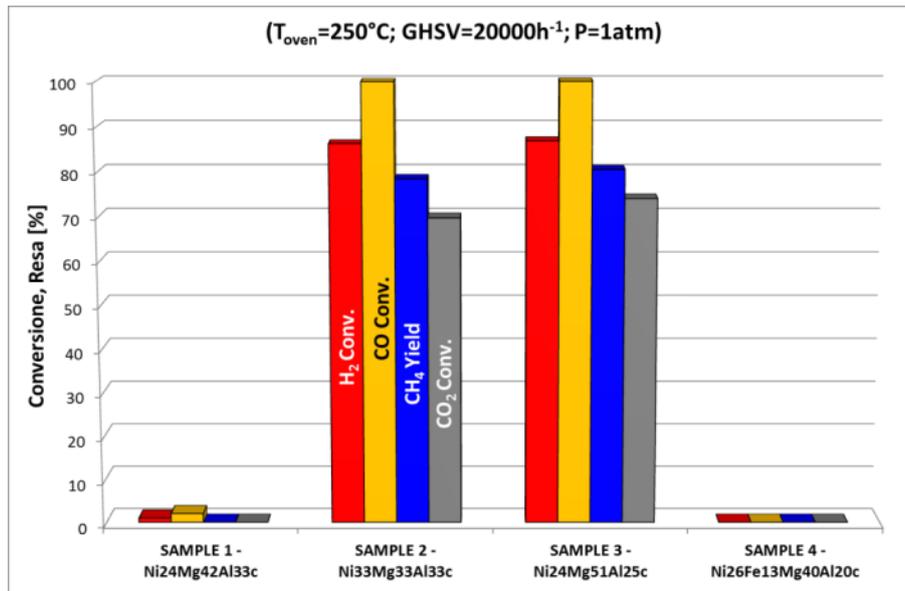


Figura 26. Prove di metanazione effettuate a 250 °C, GHSV = 20000 h<sup>-1</sup>, P = 1 atm

Nella prove effettuate a 300 °C tutti i campioni risultano attivi (Figura 27). Le differenze fra i campioni contenenti esclusivamente Ni sono meno significative. In particolare i campioni 2 e 3 hanno valori prossimi all'equilibrio e quindi simili fra di loro, mentre, il campione 1 presenta valori di resa del metano inferiori. Significativamente più bassi i valori per il campione 4 contenente Fe che mostra, inoltre, una conversione della CO<sub>2</sub> negativa, indice dell'attività nella reazione di water gas shift di cui la CO<sub>2</sub> è un prodotto. Nonostante siano state effettuate prove su solo due campioni a diversi rapporti M<sup>2+</sup>/M<sup>3+</sup> tale parametro si è dimostrato fondamentale per influenzare le proprietà catalitiche nella reazione di metanazione.

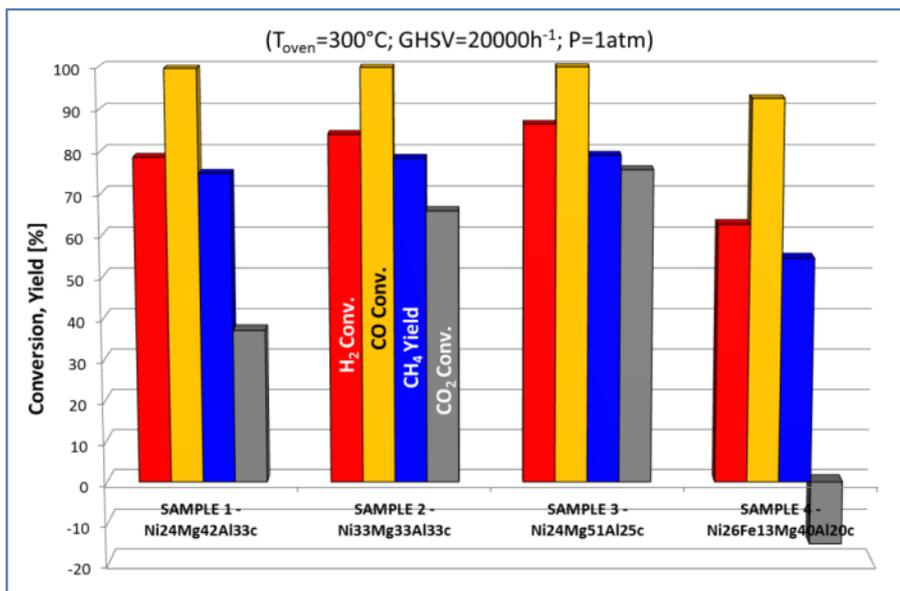


Figura 27. Prove di metanazione effettuate a 300 °C, GHSV = 20000 h<sup>-1</sup>, P = 1 atm

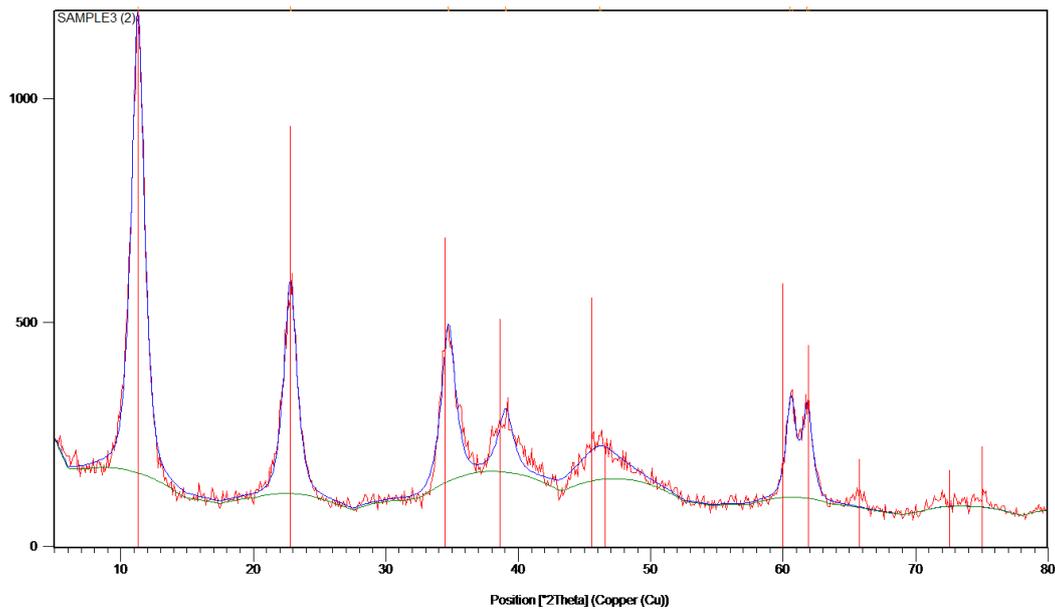
Le microanalisi effettuata con la sonda SEM-EDX sui campioni prima e dopo reazione sono poco significative in quanto mostrano una presenza di carbonio compatibile con i carbonati che, in parte, rimangono nella struttura dopo calcinazione. Pertanto ulteriori prove sono necessarie per evidenziare eventuali fenomeni di disattivazione e formazione di coke in fase iniziale.

Dalle prove effettuate risulta chiaramente che il campione più attivo e stabile è il campione 3 di composizione Ni/Mg/Al 24/51/25 in rapporti atomici. Pertanto saranno preparati da precursore idrotalcitico 100 g di catalizzatore Ni/Mg/Al 24/51/25 in rapporti atomici come previsto nell'allegato tecnico, per un suo utilizzo .

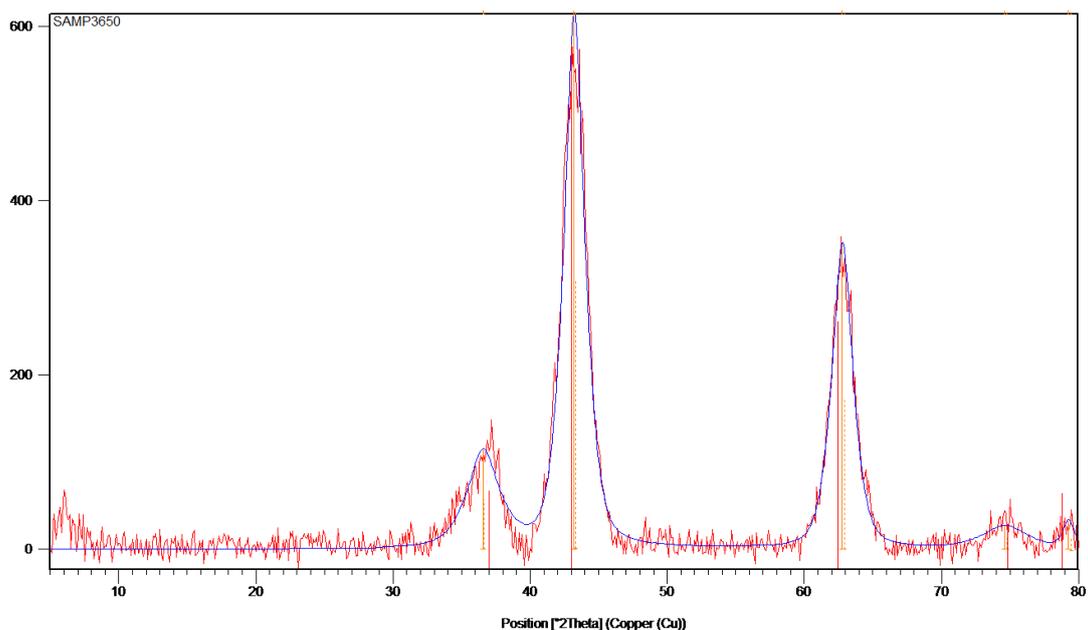
## 2.5 Preparazione del catalizzatore

Sono stati preparati 160 g di precursore idrotalcitico seguendo la procedura descritta nel paragrafo 2.2 per l'utilizzo in impianto pilota. Il campione è stato calcinato a 650 °C e necessita di essere ridotto prima dell'utilizzo a 650 °C in miscela H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> utilizzando una rampa di temperatura di 3 °C/min.

Le figure XRD di polveri dei precursori e dei calcinati, riportati rispettivamente in Figura 28 e Figura 29, confermano la produzione di un precursore idrotalcitico e di un campione caratterizzato dalla fase ossido misto del tutto analogo al campione 3 selezionato per gli eccellenti risultati.



**Figura 28. Diffratogramma XRD del precursore idrotalcitico del campione 3 prodotto per ENEA**



**Figura 29. Diffratogramma XRD del campione 3 calcinato a 650 °C prodotto per ENEA**

## 2.6 Prove di impregnazione dei pellets forniti da FN

Sono state effettuate prove preliminari per l'impregnazione di due campioni forniti da FN e rispettivamente contenenti  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  per produrre un campione contenente Ni > 30%. I calcoli sono stati effettuati per semplicità per un valore finale di Ni del 33% in peso. Per ottenere tale risultato è necessario impregnare 0,5 g di Ni ogni grammo di supporto. Tale operazione può essere fatta in più step, circa il 10% di metallo ad ogni impregnazione rendendo necessarie almeno 4 impregnazioni (0,125 g di Ni ogni grammo di supporto impregnato ad ogni step). Inoltre è necessario evitare elevate concentrazioni nella soluzione impregnante per cui è determinante la porosità del sistema che deve essere misurata in una prova con aggiunta goccia a goccia di acqua fino al riempimento del volume dei pori. Le misure di porosità sono state effettuate sui pellets tal quali e sul campione macinato (Tabella 5).

**Tabella 5. Misura della porosità delle allumine e calcolo della molarità utile ad impregnare in 4 step i campioni (0,125 g di Ni per g di campione ad ogni step)**

	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$		$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	
	V pori (cm <sup>3</sup> /g)	M ( mol/l) (imp Ni 0,125 g)	V pori (cm <sup>3</sup> /g)	M ( mol/l)( imp Ni 0,125g) g
Pellet	0,087	> 25	0,473	4,5
Polvere	0,215	9,9	1,175	1,8

Il pellets di  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  appare più resistente meccanicamente ma la sua porosità è bassa per consentire l'impregnazione del sale di Ni. Sebbene la polvere sia circa 2,6 volte più porosa tuttavia anche in questo caso la sua porosità non sembra sufficiente. Infatti nei due casi occorrerebbe solubilizzare rispettivamente 0,125 g di Ni in 0,087 g di acqua per il pellets e 0,215 g di acqua per l'impregnazione della polvere che pur essendo il caso più favorevole necessiterebbe di una soluzione 10 M di Ni.

Per quanto riguarda l'analisi della  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  si evidenzia come la sua porosità sia circa 5 volte superiore a quella della  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , inoltre anche in questo caso la porosità dei pellets è ridotta di circa 2,5 volte rispetto a quella della polvere. Pertanto è possibile procedere ad una impregnazione della polvere di  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  con 4 impregnazioni con una soluzione di Ni 1,8 M circa, oppure procedere aumentando il numero di impregnazioni da effettuare direttamente sul pellets. In questo caso si potrebbe utilizzare una concentrazione di Ni 3 molare e procedere con 6 impregnazioni. Tuttavia il processo risulterebbe difficilmente effettuabile su quantità superiori dovendo procedere ad impregnazioni e successivi essiccamenti. Inoltre è da tenere presente come la resistenza meccanica del pellets di  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sia molto minore e il campione risulta friabile.

### 3 Conclusioni

Sono stati preparati 3 catalizzatori da precursori idrotalciti contenenti Ni/Mg/Al e un catalizzatore contenente Fe/Ni/Mg/Al. I campioni sono stati provati dopo calcinazione e successiva riduzione dagli ossidi misti ottenuti. I campioni sono stati caratterizzati per XRD e TPR nel laboratorio dell'università di Bologna mentre le analisi SEM, la porosimetria e le analisi di termogravimetria sono stati effettuati nei laboratori di FN SpA.

Il campione 1 (Ni/Mg/Al 24,5/42,2/33,3 rapporti atomici) con rapporto  $M^{2+}/M^{3+} = 2$  e contenente il 27,1% di Ni<sup>0</sup> risulta attivo a partire da 300 °C, ma i suoi risultati sono inferiori all'equilibrio termodinamico in quasi tutte le prove eccetto nelle prove a 400 °C dove raggiunge l'equilibrio. Le prove effettuate con H<sub>2</sub>O mettono in evidenza come in queste condizioni la CO<sub>2</sub> sia convertita attraverso la reazione di water gas shift.

Il campione 2 (Ni/Mg/Al 33,3/33,3/33,3 r.a.) con rapporto  $M^{2+}/M^{3+} = 2$  e contenente il 34,8% di Ni è attivo a partire da 250 °C e raggiunge l'equilibrio nelle prove a 300 °C ( $\tau = 180$  ms). Tuttavia è visibile l'effetto dell'aumento della velocità spaziale (dimezzamento del tempo di contatto) che riduce la resa in metano. Il campione 2 inoltre, mostra una disattivazione dopo la prima serie di prove. L'attività viene recuperata dopo le prove ad alto rapporto H/C.

Il campione 3 (Ni/Mg/Al 24/51/25 r.a.) con rapporto  $M^{2+}/M^{3+} = 3$  contenente il 27,1% di Ni è risultato essere il catalizzatore più attivo in tutte le condizioni di reazione. Ha evidenziato risultati prossimi all'equilibrio a partire da 250 °C e in tutte le condizioni utilizzate. L'elevata resa in metano e il basso contenuto residuo di CO confermano che il campione 3 è attivo nella metanazione del CO. I risultati sono confermati aumentando la pressione a 3 atmosfere dove la resa del metano aumenta in virtù della riduzione del numero di moli che avviene nella reazione di metanazione. Il catalizzatore non mostra fenomeni di disattivazione in nessuna delle prove effettuate.

I risultati del campione 3 possono essere attribuiti al più elevato rapporto  $M^{2+}/M^{3+}$  che permette di ottenere un catalizzatore di Ni su supporto basico che inibisce la formazione di coke. Mentre la presenza di un elevato rapporto Mg/Ni migliora la dispersione del Ni e la relativa attività. Lo studio tuttavia richiederebbe ulteriori test per una opportuna ottimizzazione in considerazione della elevata sensibilità evidenziata dalla reazione con questo parametro.

Il campione 4 contenente Fe/Ni risulta meno attivo dei campioni contenenti solo Ni. Il catalizzatore contenente Fe risulta essere attivo nella reazione di water gas shift ma si disattiva per formazione di coke durante le prove a 400 °C. I catalizzatori Fe/Ni andrebbero studiati in funzione del rapporto  $M^{2+}/M^{3+}$  che si è dimostrato essere fondamentale per la reazione.

Il campione 3 è stato selezionato per produrre 100 g di catalizzatore per l'impianto ENEA- Trisaia. Il campione è stato preparato, calcinato a 650 °C ed inviato presso Trisaia. Il catalizzatore è a basso contenuto di Ni ed ha quindi elevate potenzialità di miglioramento. Inoltre lo studio della produzione di pellets potrebbe permettere un migliore utilizzo industriale.

Le analisi effettuate in pellets ed in polvere sui campioni di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prodotti da FN mostrano come il campione di  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> abbia una porosità troppo bassa per permettere impregnare quantità di Ni superiore al 30%. La  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in polvere ha una porosità che permette di effettuare l'impregnazione del Ni mantenendo sufficientemente bassa la concentrazione di Ni nella soluzione. Al contrario la porosità dei pellets richiede un numero elevato di impregnazioni. Lo studio sull'impregnazione è tuttavia da ritenersi del tutto preliminare.

## Riferimenti bibliografici

- [1] E.D. Park, D. Lee, H.C. Lee, *Catalysis Today*, 139 (2009) 280–290.
- [2] M. Cai, J. Wen, W. Chu, X. Cheng, Z. Li, *Journal of Natural Gas Chemistry*, 20 (2011) 318–324,
- [3] S. K. Hoekman, A. Broch, C. Robbins, R. Purcell, 4 (2010) 44–50.
- [4] A. Rehmat, S.S. Randhava, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 9 (1970) 512-518.
- [5] S. Takenaka, T. Shimizu e K. Otsuka, *Int. J. Hydrogen Energ.* 29 (2004) 1065-1071.
- [6] F. Cavani, F. Trifirò e A. Vaccari, F. Trifirò, *Catalysis Today*, 1 (1991) 187-301.
- [7] G. Van Veen, E.C. Kruissink, E.B.M. Doesberg, J.R.H Ross, e L.L. van Rejen, *React. Kinet. Catal Lett.*, 9 (1978) 143.
- [8] C.P Huang e J.T Richardson, *J. Catal.*, 51 (1978) 1.
- [9] B. Holein, R. Menzer e J. Range, *Appl. Catal.* 1 (1981) 125.
- [10] G. Fornasari, M. Gazzano, D. Matteuzzi, F. Trifirò, A. Vaccari, *Applied Clay Science*, v. 10, (1995) p. 69-82.
- [11] 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.
- [12] M. Gazzano, W Kagunya, D. Matteuzzi, A. Vaccari *Journal of Physical Chemistry B*, 101(23) (1997) pp. 4514-4519.

## 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.