

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI NAPOLI FEDERICO II

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CHIMICA



*Dottorato di Ricerca in Ingegneria Chimica, dei
Materiali e della Produzione
(XIX Ciclo)*

**DECOMPOSIZIONE CATALITICA DI METANO IN
LETTO FLUIDO PER LA PRODUZIONE DI
IDROGENO**

Tesi di Dottorato

Comitato scientifico:

Prof. Gennaro Russo

Ing. Riccardo Chirone

Prof. Francesco Gioia

Candidata:

Paola Ammendola

ANNO ACCADEMICO 2005-2006

Indice generale

Indice	i
Indice delle tabelle	ii
Indice delle figure	iv

Indice

I. Introduzione	1
I.1. Premessa	1
I.2. Principali impieghi dell'idrogeno	2
I.3. Produzione dell'idrogeno	3
I.4. Decomposizione termo-catalitica del metano	7
I.5. Stato dell'arte	9
I.5.1. Aspetti processistici	9
I.5.2. Aspetti reattoristici	13
I.5.3. Considerazioni sui sistemi catalitici proposti in letteratura	15
I.5.3.1. Catalizzatori metallici	16
I.5.3.2. Condizioni operative	24
I.5.3.3. Catalizzatori carboniosi	25
I.6. Scopo della presente attività di ricerca	27
I.7. Sommario della tesi	32
II. Materiali, tecniche ed apparecchiature sperimentali	33
II.1. Descrizione dell'apparato sperimentale a letto fluido	33
II.2. Sistema catalitico	39
II.2.1. Fase attiva	41
II.2.2. Supporto	42
II.3. Preparazione dei catalizzatori	44
II.4. Tecniche di caratterizzazione dei catalizzatori	46
II.4.1. Caratterizzazione chimico-fisica	46
II.4.2. Misure di attività catalitica in letto fisso	48
II.4.3. Studio cinetico	49
II.4.4. Proprietà dei catalizzatori per utilizzo in letto fluido	50
II.5. Prove di decomposizione/rigenerazione in letto fluido	50
II.6. Procedura per il modello teorico	52
III. Risultati sperimentali	54

III.1. Caratterizzazione del sistema catalitico	54
III.1.1. Caratterizzazione chimico-fisica	54
III.1.2. Misure di attività catalitica	63
III.1.2.1. TPR di CH ₄	63
III.1.2.2. Prove isoterme di decomposizione catalitica del metano	69
III.1.2.3. Prove termogravimetriche di decomposizione catalitica del metano	76
III.1.3. Studio cinetico	80
III.1.4. Proprietà dei catalizzatori per utilizzo in letto fluido	87
III.2. Prove di decomposizione di metano in letto fluido	89
III.2.1. Effetto della velocità di fluidizzazione	95
III.2.2. Effetto dell'altezza del letto	100
III.3. Confronto tra letto fisso e letto fluido	107
III.4. Prove di rigenerazione del catalizzatore in letto fluido	110
III.4.1. Prove di decomposizione in letto fluido con pre-trattamento di riduzione con H ₂	123
IV. Modello di decomposizione catalitica di metano in letto fluidizzato	126
IV.1. Equazioni del modello	127
IV.1.1. Equazioni del modello relative al letto fluidizzato	128
IV.1.1.1. Calcolo dei parametri adimensionali	131
IV.1.1.2. Applicazione del modello alle prove sperimentali	137
IV.1.2. Equazioni del modello relative alla decomposizione del metano	141
IV.2. Confronto tra risultati sperimentali e di modello	143
IV.3. Risultati del modello	145
IV.3.1. Analisi di sensitività parametrica	147
IV.3.2. Influenza dell'abrasione meccanica	147
V. Conclusioni	150
Nomenclatura	154
Bibliografia	159

Indice delle tabelle

Tabella I.3.1. Produzione di CO ₂ con le varie tecniche di produzione di idrogeno.	5
---	---

Tabella.I.3.2. Principali parametri operativi dei differenti tipi di <i>fuel cells</i> .	6
Tabella III.1.1.1.Codici dei campioni, contenuto di rame, temperatura di calcinazione ed area superficiale.	55
Tabella III.1.1.2.Rapporti molari H ₂ /Cu ricavati dai TPR di H ₂ .	59
Tabella III.1.2.1.TPR di CH ₄ fino a 800°C. Moli di CH ₄ consumato, di H ₂ , CO e CO ₂ prodotte per i campioni 8.4Cu/Al-800, 8.4Cu/Al-900, 8.4Cu/Al-1000; alimentazione: CH ₄ (5% vol.) in N ₂ , velocità di riscaldamento = 10°C·min ⁻¹ , tempo di contatto = 0.25 g·s·Ncm ⁻³ .	67
Tabella III.1.2.2.Prove isoterme di decomposizione del CH ₄ sui differenti campioni. Intervallo di tempo di produzione di H ₂ , tempo di contatto e moli di CH ₄ consumato, di H ₂ , CO e CO ₂ prodotti per grammo di catalizzatore valutate fino alla disattivazione del catalizzatore.	73
Tabella III.1.2.3.Prove isoterme di decomposizione del CH ₄ sui differenti campioni. Moli di CH ₄ consumato e di H ₂ , CO e CO ₂ prodotti per mole di rame presente nei vari campioni valutate fino alla disattivazione del catalizzatore.	73
Tabella III.1.3.1.Valori di energia di attivazione e fattore pre-esponenziale.	83
Tabella III.2.1.1.Prove di decomposizione di CH ₄ a letto fluido sul campione 8.4Cu/Al-800 a diverse velocità di fluidizzazione. Tempo di disattivazione, moli di CH ₄ reagite, di H ₂ e CO prodotte per grammo di catalizzatore e quantità di carbonio depositato per grammo di catalizzatore; alimentazione: CH ₄ (5% vol.) in N ₂ , temperatura = 800°C, $H_{mf}/D_r = 2.5$.	98
Tabella III.2.2.1.Prove di decomposizione di CH ₄ a letto fluido sul campione 8.4Cu/Al-800 a diverse altezze del letto. Tempo di disattivazione, moli di CH ₄ reagite, di H ₂ e CO prodotte per grammo di catalizzatore e quantità di carbonio depositato per grammo di catalizzatore; alimentazione: CH ₄ (5% vol.) in N ₂ , temperatura = 800°C, $U/U_{mf} = 3$.	103
Tabella III.2.2.2.Prove di decomposizione di CH ₄ a letto fluido sul campione 8.4Cu/Al-800 a diverse altezze di letto. Tempo di disattivazione, moli di CH ₄ reagite, di H ₂ e CO prodotte per grammo di catalizzatore e quantità di carbonio depositato per grammo di catalizzatore; alimentazione: CH ₄ (5% vol.) in N ₂ , temperatura = 800°C, $U/U_{mf} = 2$.	104

Tabella III.3.1. Prove di decomposizione di CH ₄ a letto fluido ed a letto fisso sul campione 8.4Cu/Al-800. Tempo di disattivazione, moli di CH ₄ reagite, di H ₂ e CO prodotte per grammo di catalizzatore e quantità di carbonio depositato per grammo di catalizzatore; alimentazione: CH ₄ (5% vol.) in N ₂ ; temperatura = 800°C; $H_{mf}/D_r = 2.5$; $U/U_{mf} = 4$.	109
Tabella III.4.1.1. Prova di decomposizione di CH ₄ a letto fluido sul campione 8.4Cu/Al-800 pre-ridotto. Moli di CH ₄ reagite, di H ₂ e CO prodotte per grammo di catalizzatore; alimentazione: CH ₄ (5% vol.) in N ₂ ; temperatura = 800°C; $U/U_{mf} = 3$; $H_{mf}/D_r = 2.5$.	125
Tabella IV.1.1.1. Conversioni sperimentali iniziali di metano per le prove di decomposizione di metano effettuate.	138
Tabella IV.1.1.2. Parametri del modello per il calcolo della conversione iniziale di metano.	139
Tabella IV.1.1.3. Parametri adimensionali del modello per il calcolo della conversione iniziale di metano.	139
Tabella IV.2.1. Parametri del modello per il confronto tra risultati sperimentali e di modello.	143
Tabella IV.3.1. Parametri del modello per il caso base.	145

Indice delle figure

Figura I.3.1. Schema delle fasi principali del processo di SR del metano.	4
Figura I.3.2. Schema delle fasi principali del processo di SR del metano finalizzato alla produzione di idrogeno per le <i>fuel cells</i> di tipo PEM.	6
Figura I.4.1. Schema del processo di decomposizione del metano.	8
Figura I.4.2. Confronto delle emissioni di CO ₂ e dei rapporti H ₂ prodotto/CH ₄ alimentato per differenti processi di produzione di idrogeno.	9
Figura I.5.1.1. Confronto dei costi di produzione dell'idrogeno attraverso i processi di SR e TCD.	11
Figura I.5.3.1. Intervalli di temperatura in cui operano i vari tipi di catalizzatori e a cui avviene la decomposizione non catalitica.	16
Figura I.6.1. Schema impiantistico del processo di decomposizione catalitica del metano, realizzato in continuo utilizzando due letti fluidi interconnessi.	29

Figura II.1.1.	Schema dell' impianto a letto fluido realizzato presso l'IRC del CNR. 1) bombola; 2) controllore di massa; 3) centralina; 4) trasduttore di pressione; 5) elettrovalvola; 6) reattore a letto fluido in scala da laboratorio; 7) forno; 8) termocoppia; 9) display; 10) filtro ceramico; 11) trappola; 12) flussimetro a bolle; 13) analizzatore; 14) PC.	34
Figura II.1.2.	Fotografia dell'impianto a letto fluido in scala da laboratorio.	37
Figura II.1.3.	Schema del reattore in quarzo per le misure di attività catalitica a letto fisso: 1) ingresso dei gas; 2) letto catalitico; 3) setto poroso; 4) alloggiamento per termocoppia; 5) sezione di passaggio del gas; 6) uscita dei gas. $d_i= 6.35$ mm, $d_e= 12.7$ mm.	38
Figura II.2.1.	Curve di equilibrio termodinamico per la reazione di decomposizione del metano a pressione atmosferica parametriche nella concentrazione di inerte.	40
Figura II.2.2.1.	Trasformazioni di fase ed area superficiale specifica per l'allumina (Arai e Machida, 1996).	43
Figura II.3.1.	Curva di fluidizzazione della γ -Al ₂ O ₃ (300-400 μ m) a temperatura ambiente.	46
Figura III.1.1.1.	Spettri XRD dei vari campioni: 12.5Cu/Si, CuO-CuAl ₂ O ₄ e CuAl ₂ O ₄ (a), Al-800, 8.4Cu/Al-800, 8.4Cu/Al-900 e 8.4Cu/Al-1000 (b); (x) picchi del CuO e (▪) picchi del CuAl ₂ O ₄ .	56
Figura III.1.1.2.	Fotografia delle sferette di 1 mm del campione 8.4Cu/Al-800 (a); immagine SEM della superficie interna di una sferetta di 1 mm del campione 8.4Cu/Al-800 (b); distribuzioni EDS dell'Al (c) e del Cu (d) relative all'immagine (b); immagine SEM delle particelle da 300-400 μ m del campione 8.4Cu/Al-800.	57
Figura III.1.1.3.	Distribuzione porosimetrica relativa al campione 8.4Cu/Al-800.	58
Figura III.1.1.4.	TPR di H ₂ . Curve di consumo di H ₂ per i campioni 12.5Cu/Si (a), CuO-CuAl ₂ O ₄ e CuAl ₂ O ₄ (b) e 8.4Cu/Al-800 (c); alimentazione: H ₂ (2% vol.) in N ₂ , velocità di riscaldamento = 10°C·min ⁻¹ , tempo di contatto = 0.12 g·s·Ncm ⁻³ ; (—) e (-·-) curve di consumo di H ₂ ; (---) curve di temperatura.	59
Figura III.1.1.5.	Spettro IR dopo adsorbimento di CO del campione 8.4Cu/Al-800 dopo riduzione in H ₂ a 800°C.	62

- Figura III.1.1.6. Spettro IR dopo adsorbimento di CO del campione 8.4Cu/Al-800 ossidato. 62
- Figura III.1.2.1. TPR di CH₄. Profili di concentrazione di CH₄, H₂, CO e CO₂ in funzione del tempo e della temperatura per il campione 8.4Cu/Al-800; alimentazione: CH₄ (5% vol.) in N₂, velocità di riscaldamento = 10°C·min⁻¹, tempo di contatto = 0.25 g·s·Ncm⁻³. 65
- Figura III.1.2.2. TPR di CH₄ fino a 900°C. Profili di concentrazione di CH₄ in funzione della temperatura per i campioni 8.4Cu/Al-900 (—) e 8.4Cu/Al-1000 (---); alimentazione: CH₄ (5% vol.) in N₂, velocità di riscaldamento = 10°C·min⁻¹, tempo di contatto = 0.25 g·s·Ncm⁻³. 68
- Figura III.1.2.3. Prova isoterma di decomposizione catalitica di CH₄ sul campione 8.4Cu/Al-800. Profili di concentrazione di CH₄, H₂, CO e CO₂ in funzione del tempo; alimentazione: CH₄ (5% vol.) in N₂, temperatura = 800°C, tempo di contatto = 2.8 g·s·Ncm⁻³. 69
- Figura III.1.2.4. Prove isoterme di decomposizione catalitica di CH₄ sul campione CuAl₂O₄, tempo di contatto = 2.8 g·s·Ncm⁻³ (a) e sul campione 12.5Cu/Si, tempo di contatto = 1.4 g·s·Ncm⁻³ (b). Profili di concentrazione di CH₄, H₂, CO e CO₂ in funzione del tempo; alimentazione: CH₄ (5% vol.) in N₂, temperatura = 800°C. 71
- Figura III.1.2.5. Prova isoterma di decomposizione catalitica di CH₄ sul campione 8.4Cu/Al-800 con pre-trattamento di riduzione con H₂ a 800°C. Profili di concentrazione di CO e CO₂ in funzione del tempo; alimentazione: CH₄ (5% vol.) in N₂, temperatura = 800°C, tempo di contatto = 2.8 g·s·Ncm⁻³. 74
- Figura III.1.2.6. Immagine SEM della superficie del campione 8.4Cu/Al-800 disattivato. 76
- Figura III.1.2.7. Prova termogravimetrica. Variazione di peso del campione 8.4Cu/Al-800 in funzione del tempo e della temperatura; alimentazione: CH₄ (5% vol.) in Ar, velocità di riscaldamento = 10°C·min⁻¹, portata = 50 Nml·min⁻¹. 77
- Figura III.1.2.8. Prova termogravimetrica. Variazione di peso del campione 8.4Cu/Al-800 in funzione del tempo e della temperatura in corrente di Ar durante il riscaldamento ed in miscela di CH₄ in Ar (5%vol.) a 800°C; portata = 50 Nml·min⁻¹. 79

Figura III.1.3.1. Diagramma conversione-temperatura per la reazione di TCD.	81
Figura III.1.3.2. Plot di Arrhenius.	82
Figura III.1.4.1. Curva di fluidizzazione del campione 8.4Cu/Al-800 (300-400 μ m) a 800°C.	88
Figura III.2.1. Prova di decomposizione di CH ₄ a letto fluido sul campione 8.4Cu/Al-800. Profili di concentrazione di CH ₄ , H ₂ , CO e CO ₂ in funzione del tempo; alimentazione: CH ₄ (5% vol.) in N ₂ , temperatura = 800°C, $U/U_{mf} = 3$, $H_{mf}/D_r = 2.5$.	90
Figura III.2.2. Prova di decomposizione di CH ₄ a letto fluido sul campione 8.4Cu/Al-800. Andamento della concentrazione di H ₂ , dovuto all'attività catalitica del carbonio, dopo la disattivazione del catalizzatore metallico: alimentazione: CH ₄ (5% vol.) in N ₂ , temperatura = 800°C, $U/U_{mf} = 3$, $H_{mf}/D_r = 2.5$.	93
Figura III.2.3. Prove di decomposizione di CH ₄ a letto fluido sul campione 8.4Cu/Al-800. Immagini SEM della superficie esterna dopo una prova di decomposizione della durata di 1 h (a) e di 50 h (b) e della superficie interna prima della prova di decomposizione (c) e dopo la prova di decomposizione durata 1h (d).	95
Figura III.2.1.1. Prove di decomposizione di CH ₄ a letto fluido sul campione 8.4Cu/Al-800 a diverse velocità di fluidizzazione. Profili di concentrazione di CH ₄ , H ₂ , CO e CO ₂ in funzione del tempo; $U/U_{mf} = 2$ (a) e $U/U_{mf} = 4$ (b); alimentazione: CH ₄ (5% vol.) in N ₂ , temperatura = 800°C, $H_{mf}/D_r = 2.5$.	97
Figura III.2.1.2. Prove di decomposizione di CH ₄ a letto fluido sul campione 8.4Cu/Al-800 a diverse velocità di fluidizzazione. Conversione di CH ₄ in funzione del tempo durante la fase di decomposizione parametrica nella velocità di fluidizzazione; alimentazione: CH ₄ (5% vol.) in N ₂ , temperatura = 800°C, $H_{mf}/D_r = 2.5$.	98
Figura III.2.1.3. Prove di decomposizione di CH ₄ a letto fluido sul campione 8.4Cu/Al-800 a diverse velocità di fluidizzazione. Valori di conversione di metano, resa e selettività a idrogeno globali in funzione delle diverse velocità di fluidizzazione; alimentazione: CH ₄ (5% vol.) in N ₂ , temperatura = 800°C, $H_{mf}/D_r = 2.5$.	99

- Figura III.2.2.1. Prove di decomposizione di CH₄ a letto fluido sul campione 8.4Cu/Al-800 a diverse altezze del letto. Profili di concentrazione di CH₄, H₂, CO e CO₂ in funzione del tempo; $H_{mf}/D_r = 0.9$ (a), 2.5 (b), 3.8 (c), 4.5 (d); alimentazione: CH₄ (5% vol.) in N₂, temperatura = 800°C, $U/U_{mf} = 3$. 101
- Figura III.2.2.2. Prove di decomposizione di CH₄ a letto fluido sul campione 8.4Cu/Al-800 a diverse altezze di letto. Conversione di CH₄ in funzione del tempo durante la fase di decomposizione parametrica nel rapporto H_{mf}/D_r ; alimentazione: CH₄ (5% vol.) in N₂, temperatura = 800°C, $U/U_{mf} = 3$. 102
- Figura III.2.2.3. Prove di decomposizione di CH₄ a letto fluido sul campione 8.4Cu/Al-800 a diverse altezze di letto. Valori di conversione di metano, resa e selettività a idrogeno globali in funzione dei diversi rapporti H_{mf}/D_r ; alimentazione: CH₄ (5% vol.) in N₂, temperatura = 800°C, $U/U_{mf} = 3$. 103
- Figura III.2.2.4. Prove di decomposizione di CH₄ a letto fluido sul campione 8.4Cu/Al-800 a diverse altezze di letto. Conversione di CH₄ in funzione del tempo durante la fase di decomposizione parametrica nel rapporto H_{mf}/D_r ; alimentazione: CH₄ (5% vol.) in N₂, temperatura = 800°C, $U/U_{mf} = 2$. 104
- Figura III.2.2.5. Prove di decomposizione di CH₄ a letto fluido sul campione 8.4Cu/Al-800 con lo stesso tempo di contatto. Profili di concentrazione di CH₄ ed H₂ in funzione del tempo; alimentazione: CH₄ (5% vol.) in N₂, temperatura = 800°C, tempo di contatto = 2.9 g·s·Ncm⁻³. 106
- Figura III.3.1. Prove di decomposizione di CH₄ a letto fluido ed a letto fisso sul campione 8.4Cu/Al-800. Profili di concentrazione di CH₄, H₂, CO e CO₂ in funzione del tempo; alimentazione: CH₄ (5% vol.) in N₂; temperatura = 800°C; $H_{mf}/D_r = 2.5$; $U/U_{mf} = 4$. 108
- Figura III.3.2. Prove di decomposizione di CH₄ a letto fisso e successiva fluidizzazione del letto sul campione 8.4Cu/Al-800. Profili di concentrazione di CH₄ ed H₂ in funzione del tempo; alimentazione: CH₄ (5% vol.) in N₂; temperatura = 800°C; $H_{mf}/D_r = 2.5$; $U/U_{mf} = 4$. 110
- Figura III.3.3. Prove di decomposizione di CH₄ a letto fluido e successiva prova a letto fisso sul campione 8.4Cu/Al-800. Profili di concentrazione di CH₄

	ed H ₂ in funzione del tempo; alimentazione: CH ₄ (5% vol.) in N ₂ ; temperatura = 800°C; $H_{mf}/D_r = 2.5$; $U/U_{mf} = 4$.	110
Figura III.4.1.	Prova di rigenerazione con O ₂ a letto fluido sul campione 8.4Cu/Al-800. Profili di concentrazione di CO e CO ₂ in funzione del tempo; alimentazione: O ₂ (2.5% vol.) in N ₂ ; temperatura = 800°C; $H_{mf}/D_r = 2.5$; $U/U_{mf} = 3$.	113
Figura III.4.2.	Prova di decomposizione di CH ₄ a letto fluido sul campione 8.4Cu/Al-800 sia fresco che rigenerato. Profili di concentrazione di CH ₄ , H ₂ , CO e CO ₂ in funzione del tempo; alimentazione: CH ₄ (5% vol.) in N ₂ ; temperatura = 800°C; $U/U_{mf} = 3$; $H_{mf}/D_r = 2.5$.	114
Figura III.4.3.	Simulazione di cicli di decomposizione-rigenerazione a letto fluido sul campione 8.4Cu/Al-800. Profili di concentrazione di CH ₄ , H ₂ , CO e CO ₂ in funzione del tempo (D = fase di decomposizione, R = fase di rigenerazione); alimentazioni: CH ₄ (5% vol.) in N ₂ e O ₂ (2.5% vol.) in N ₂ ; temperatura = 800°C; $U/U_{mf} = 3$; $H_{mf}/D_r = 2.5$; durata della fase di decomposizione = durata della fase di rigenerazione = 28 min.	121
Figura III.4.1.1.	Prova di decomposizione di CH ₄ a letto fluido sul campione 8.4Cu/Al-800 pre-ridotto. Profili di concentrazione di CO e CO ₂ in funzione del tempo; alimentazione: CH ₄ (5% vol.) in N ₂ ; temperatura = 800°C; $U/U_{mf} = 3$; $H_{mf}/D_r = 2.5$.	124
Figura IV.1.1.	Schema del letto fluido secondo la teoria delle due fasi.	128
Figura IV1.1.1.	Confronto dei dati sperimentali di conversione iniziale del metano con le curve di conversione del CSTR e del PFR e con i valori calcolati dal modello.	140
Figura IV1. 2.1.	Confronto delle curve di conversione di metano in funzione del tempo con le curve di conversione ottenute con il modello teorico in corrispondenza di diverse condizioni operative.	144
Figura IV.3.1.	Simulazioni di modello: andamento delle principali variabili in funzione del tempo (caso base).	146
Figura IV.3.2.	Simulazioni di modello: influenza delle proprietà del catalizzatore e del carbonio depositato (caso base).	148
Figura IV.3.3.	Simulazioni di modello: influenza della velocità di abrasione del carbonio sulla superficie esterna attiva finale della particella catalitica,	

sul grado di conversione finale del metano e sul tempo di disattivazione.

149

I. Introduzione

I.1. Premessa

Con il protocollo di Kyoto (1997) è stata ufficializzata, tra le altre, la necessità di ridurre le emissioni nell'atmosfera di CO₂, gas responsabile dell'effetto serra (GHG) e, quindi, del riscaldamento globale della Terra (Centi et al., 2003). Tale necessità costituisce la forza guida per lo sviluppo di nuovi sistemi di produzione di energia a minori emissioni di CO₂. La combustione dell'idrogeno è sotto questo punto di vista particolarmente interessante, in quanto esso rappresenta un combustibile pulito che non emette CO₂ quando è bruciato. L'idrogeno è anche il combustibile più promettente per le *fuel cells*, anche se c'è una richiesta specifica per il suo grado di purezza in dipendenza del tipo di *fuel cell* (di alta o bassa temperatura). Sta, inoltre, crescendo la richiesta di idrogeno per usi diversi dell'industria petrolifera, come quelli di *hydrotreating* ed *hydrocracking* (Ricci e Bottino, 2004). Infine, dal punto di vista economico, già dalla crisi del petrolio della metà degli anni settanta è emersa l'esigenza di cercare delle alternative alla produzione di energia a partire da combustibili fossili, frequentemente importati, anche da Paesi politicamente instabili. Anche in questo senso una delle possibilità più importanti è rappresentata proprio dall'idrogeno che può essere prodotto a partire da varie materie prime, anche diverse dai combustibili fossili (Bardone e Viglia, 2004).

Questi aspetti sottolineano, quindi, il perché della grande attenzione recentemente rivolta all'idrogeno. In particolare, si sta facendo strada la necessità di realizzare una transizione verso la cosiddetta "economia basata sull'idrogeno", in cui l'idrogeno molecolare (H₂) diventa il veicolo principale per l'immagazzinamento ed il trasferimento di energia.

Tuttavia, l'idrogeno non esiste sulla Terra come gas e, quindi, bisogna produrlo.

L'autentica economia basata sull'idrogeno prevede la sua produzione a partire da materie prime rinnovabili (acqua) e derivando l'energia necessaria da fonti rinnovabili (solare, eolica, idraulica, delle maree, geotermica), con conseguente impatto ambientale nullo. Queste

tecniche completamente rinnovabili, però, non sono tuttora competitive (a causa soprattutto della bassa efficienza del processo elettrolitico), per cui esse non hanno una reale applicazione in campo commerciale. La transizione verso un'economia basata in maniera più significativa sull'idrogeno avverrà nel lungo termine, cioè tra più di vent'anni (Miller e Penner, 2004). Nel breve e medio termine è previsto, invece, che l'idrogeno sarà prodotto, ancora per diversi decenni, a partire da combustibili fossili, sia come materia prima che come fonte di energia (Rostrup-Nielsen e Rostrup-Nielsen, 2002). In particolare, tra i combustibili fossili il candidato migliore per la produzione di idrogeno è rappresentato dal gas naturale, dal momento che è molto abbondante in natura (Moliner et al., 2005) e che il metano (suo costituente principale) presenta il più alto rapporto H/C. La gestione del carbonio presente nella fonte fossile costituisce, quindi, ancora un problema da affrontare con tecnologie sempre più efficienti, non solo in termini di separazione del carbonio dall'idrogeno prodotto, ma anche di rilascio nell'atmosfera di composti carboniosi e, quindi, di rispetto delle normative ambientali sempre più stringenti. Sostanzialmente il carbonio deve essere rimosso (decarbonizzazione) prima che l'idrogeno sia utilizzato (Sanfilippo et al., 2004).

I.2. Principali impieghi dell'idrogeno

La produzione mondiale di idrogeno si aggira intorno a 42 Mt/anno (Rostrup-Nielsen e Rostrup-Nielsen, 2002). L'idrogeno è un'importante materia prima per molte industrie (chimica, petrolchimica e di raffinazione, metallurgica, elettronica) e può giocare un ruolo futuro nel settore energetico (Rostrup-Nielsen e Rostrup-Nielsen, 2002; Ramachadran e Menon, 1998).

L'uso più importante dell'idrogeno come materia prima per l'industria chimica è legato alla produzione dell'ammoniaca, ottenuta a partire da miscele di idrogeno ed azoto, per fertilizzanti, che assorbe circa il 50% dell'idrogeno prodotto. La richiesta di idrogeno dell'industria petrolifera per i processi di trattamento del petrolio, quali i processi di *hydrotreating* (in cui esso viene utilizzato per rimuovere composti ed atomi indesiderati, quali zolfo, azoto, metalli) e di *hydrocracking* (in cui molecole pesanti, contenute nei prodotti pesanti della distillazione, vengono spezzate in prodotti più leggeri e di maggiore valore, quali benzine, kerosene e gasolio) rappresenta circa il 37% della produzione mondiale di idrogeno. Altri utilizzi sono legati alla produzione di metanolo o di idrocarburi liquidi (8%), ai

trattamenti di riduzione nell'industria metallurgica e vetraria, ed alla produzione di materie plastiche per l'industria elettronica.

L'unico uso su larga scala dell'idrogeno in campo energetico è attualmente limitato al suo impiego come combustibile liquido nei propulsori per razzi spaziali. La reazione con ossigeno liquido libera più calore per unità di massa di qualsiasi altro combustibile (141.9 MJ/kg), e questo è un elemento chiave nelle applicazioni aerospaziali. Tuttavia, gli elevati costi per la liquefazione, insieme con problemi concernenti la sicurezza e lo stoccaggio, hanno tenuto l'idrogeno liquido lontano da applicazioni come combustibile in altri settori, quali ad esempio quello dell'autotrazione. Nonostante ciò l'idrogeno è già considerato il combustibile del futuro, alla luce delle sue caratteristiche che ne fanno un vettore energetico (o *energy carrier*) ideale. In particolare, va considerato il fatto che è un combustibile: 1) pulito (il prodotto finale della sua utilizzazione, sia dopo combustione che conversione elettrochimica, è acqua pura, eccetto alcuni NO_x se la combustione avviene in aria); 2) rinnovabile (può essere prodotto dall'acqua, che è anche il prodotto della sua utilizzazione); 3) ad alta efficienza; 4) ottenibile a partire da diverse materie prime (idrocarburi, acqua, biomasse).

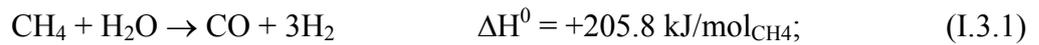
L'idrogeno è anche il combustibile più promettente per le celle a combustibile (*fuel cells*), congegni in grado di realizzare la conversione elettrolitica dell'idrogeno al fine di ottenere direttamente energia elettrica. Esse sono caratterizzate sia da un'elevata efficienza (fino al 60%, contro il 33-35% degli impianti convenzionali di generazione di energia elettrica basati sulla combustione), sia da una struttura modulare, che le rende semplici da utilizzare. Le celle a combustibile differiscono per i materiali utilizzati oltre che per le temperature di funzionamento, ed hanno diverse specifiche relative alla purezza dell'alimentazione. Con l'impiego di idrogeno molto puro è possibile raggiungere le migliori prestazioni delle *fuel cells* (De Sanctis, 2004).

I.3. Produzione dell'idrogeno

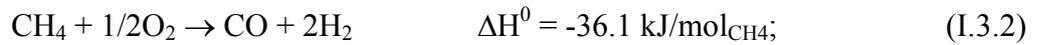
Nel mondo quasi tutta la produzione di idrogeno è basata sui combustibili fossili come materia prima: il 48% dell'idrogeno è prodotto dal gas naturale, il 30% dal petrolio (consumato soprattutto in raffineria), il 18% dal carbone, e solo il rimanente 4%, ad elevata purezza, attraverso l'elettrolisi dell'acqua (Armor, 1999).

In particolare, le tecniche convenzionali di produzione dell'idrogeno su larga scala sono:

- *steam reforming* del metano:



- ossidazione parziale non catalitica di idrocarburi, ad esempio del metano:



- gassificazione del carbone.

La scelta del metodo di produzione da utilizzare dipende dall'entità della produzione e dal costo dell'alimentazione disponibile. Per le produzioni su larga scala il metodo più diffuso e generalmente più economico è lo *steam reforming* del metano; approcci alternativi, di tipo non catalitico, comprendono l'ossidazione parziale di oli pesanti o la gassificazione del carbone. Per produzioni di piccola scala, i costi di investimento sono dominanti ed un'apparecchiatura semplice (quale quella per l'elettrolisi) potrebbe essere preferibile rispetto ad un'alta efficienza energetica.

E' bene soffermarsi sul processo di *steam reforming* (SR). Esso comprende in realtà varie fasi: la prima consiste nella decomposizione del metano in idrogeno e monossido di carbonio (gas di sintesi) secondo la (I.3.1); la seconda fase consiste nel produrre altro idrogeno, insieme ad anidride carbonica, utilizzando il monossido di carbonio prodotto nella prima fase ed è descritta dalla seguente reazione detta di *water gas shift* (WGS):



E' necessario poi lo stadio ulteriore di separazione della CO_2 dall' H_2 , che avviene tramite assorbimento o separazione con membrane. Lo schema dell'intero processo di *steam reforming* è rappresentato in Figura I.3.1 (Muradov, 2001b).

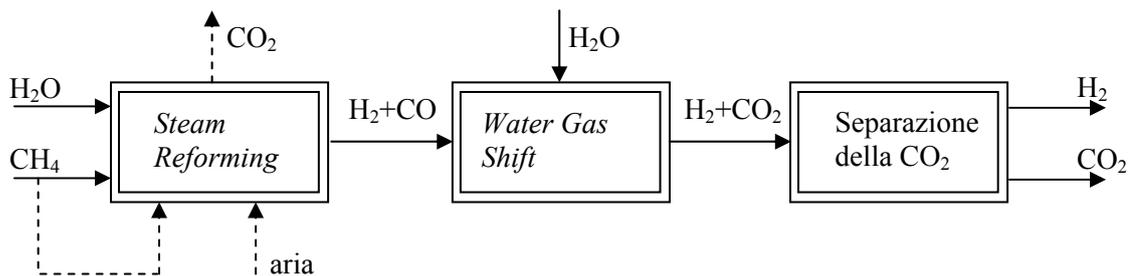


Figura I.3.1. Schema delle fasi principali del processo di SR del metano.

Quindi, sebbene l'idrogeno è un combustibile pulito ed attraente dal punto di vista ambientale (poiché la sua combustione non emette CO_2 nell'atmosfera), la sua produzione con tali metodi a partire da combustibili fossili è comunque fonte di emissioni di CO_2 . Più

specificamente nella Tabella I.3.1 è riportato il livello di CO₂ prodotta per mole di H₂ in funzione della tecnologia di produzione utilizzata (Armor, 1999).

Tabella I.3.1. Produzione di CO₂ con le varie tecniche di produzione di idrogeno.

CO ₂ /H ₂	Tecnologia
0.25	<i>Steam reforming</i> del metano
0.33	Ossidazione parziale del metano
1	Gassificazione del carbone

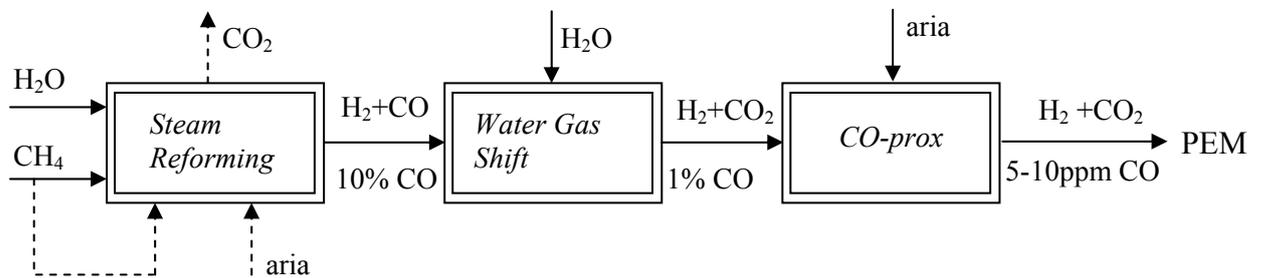
E' evidente che lo SR del metano è l'approccio migliore per minimizzare la produzione di CO₂. Bisogna, però, considerare anche la CO₂ prodotta nei bruciatori per la combustione dei combustibili utilizzati per fornire il calore necessario per la reazione endotermica di SR (I.3.1) (Armor, 1999); si raggiungono così 0.43 moli di CO₂ emesse per mole di H₂ prodotto (Lee et al., 2004b), che sono tutte scaricate nell'atmosfera.

Affinché, quindi, le emissioni di CO₂ siano realmente ridotte e si possa parlare di decarbonizzazione è necessario non solo separare tale gas dalla corrente di idrogeno prodotta ma anche catturarlo ed immagazzinarlo (*CO₂ sequestration*), ad esempio sotto gli oceani o la superficie terrestre (Steinberg, 1999). Ciò condurrebbe, però, a un grosso dispendio energetico, con conseguente aumento del costo di produzione dell'H₂ (Moliner et al., 2005). Inoltre, per quanto riguarda questo aspetto, ci sono anche molte incertezze sulle conseguenze ecologiche a lungo termine dello stoccaggio della CO₂ (Muradov e Veziroğlu, 2005).

I processi convenzionali per la produzione di idrogeno, oltre a produrre grosse quantità di CO₂ contemporaneamente all'H₂, non sono neanche in grado di produrre correnti di idrogeno con concentrazioni di CO tollerabili dalle *fuel cells* di bassa temperatura (PEM), che sono quelle più promettenti dal punto di vista applicativo. Infatti, in tal caso, la concentrazione di CO in alimentazione deve essere ridotta a valori inferiori alle 10 ppm a partire dalla concentrazione pari a 0.5-1% di CO nella corrente uscente dallo stadio di WGS (Steinberg, 1999; Nakagawa et al., 2005). La riduzione del CO negli intervalli, riportati in Tabella I.3.2 (Fuel cell Handbook, 2000), tollerati dalle *fuel cells*, è complessa, costosa e richiede l'aggiunta di una serie di apparecchiature (tra cui quella per lo stadio di *CO-prox*, ovvero di ossidazione selettiva di CO in correnti ricche di idrogeno), come mostrato in Figura I.3.2 (Choudhary e Goodman, 2002) nel caso del processo di *steam reforming*.

Tabella.I.3.2. Principali parametri operativi dei differenti tipi di *fuel cells*.

	PEM	AFC	PAFC	MCFC	ITSOFC	TSOFC
Elettrolita	Polimerico	Alcalino	Acido Fosforico	Carbonati Fusi	Ceramico	Ceramico
Temperatura Operativa	80°C	65–220°C	205°C	650°C	600-800°C	800-1000°C
Catalizzatore	Platino	Platino	Platino	Nichel	Perovskiti	Perovskiti
H₂	Combustibile	Combustibile	Combustibile	Combustibile	Combustibile	Combustibile
CO	Veleno (<5-10ppm)	Veleno	Veleno (<0.5%)	Combustibile	Combustibile	Combustibile
CH₄	Diluyente	Veleno	Diluyente	Diluyente	Combustibile	Combustibile
CO₂ & H₂O	Diluyente	Veleno	Diluyente	Diluyente	Diluyente	Diluyente
S (H₂S & COS)	Non studiati	Veleno	Veleno (<50ppm)	Veleno (<0.5ppm)	Veleno	Veleno (<1ppm)

**Figura I.3.2. Schema delle fasi principali del processo di SR del metano finalizzato alla produzione di idrogeno per le *fuel cells* di tipo PEM.**

Le *fuel cells* di tipo AFC non tollerano, oltre al CO, anche poche ppm di CO₂; per alimentarle servono, cioè, delle correnti di idrogeno CO_x-free, per cui in tal caso è necessario, oltre allo stadio di CO-prox, anche uno stadio di purificazione dalla CO₂.

Questi processi di purificazione sono complessi e costosi e comportano, quindi, l'aumento del costo totale di produzione dell'idrogeno, il che limita l'applicabilità di tali tecniche tradizionali solo a produzioni su larga scala, non rendendole praticamente convenienti nel caso di veicoli o di impianti di piccole dimensioni. Il continuo sviluppo della tecnologia delle *fuel cells* sembra comunque indirizzato ad aumentare la tollerabilità a CO, per le celle funzionanti a bassa temperatura, fino a 1000-2000 ppm, in modo da renderle utilizzabili anche a valle di stadi di separazione dei CO_x meno spinti (e, quindi, più economici) o, preferibilmente, con correnti di idrogeno pronte da utilizzare perché già contenenti, dopo la produzione, valori tollerabili di specie ossigenate (Rohland e Plzak, 1999).

In definitiva, le tecniche convenzionali di produzione di idrogeno:

- producono nel primo stadio gas di sintesi;
- per produrre correnti di idrogeno prive di ossidi di carbonio necessitano di più stadi (WGS, separazione della CO₂ e purificazione);
- producono grosse quantità di CO₂.

Alla luce di quanto visto, è, quindi, importante nel breve e medio termine intensificare l'attività di ricerca finalizzata all'individuazione di tecnologie innovative di produzione di idrogeno, che, a partire da combustibili fossili, non emettano CO₂ e che riescano a gestire in maniera migliore il carbonio, evitando il ricorso agli stadi di *water gas shift*, di separazione della CO₂ e di purificazione, e, quindi, a diventare delle valide alternative commerciali, in quanto economicamente convenienti, rispetto ai processi convenzionali.

Non a caso tre tra le più importanti economie del mondo (USA, Giappone e UE) hanno stanziato enormi finanziamenti non solo per la ricerca di nuove tecnologie di produzione di correnti di idrogeno prive di CO_x, ma anche di immagazzinamento, distribuzione e utilizzo dell'idrogeno alternativi (De Sanctis, 2004), la cui commercializzazione costituirà la base per la transizione verso un'economia basata sull'idrogeno (Miller e Penner, 2004).

In questo scenario una delle strade alternative per produrre correnti di idrogeno prive di CO_x, limitando anche le emissioni di CO₂, è quella di realizzare un processo di decomposizione termo-catalitica (TCD) del metano (Muradov, 2001b).

I.4. Decomposizione termo-catalitica del metano

La decomposizione diretta del metano consente, in linea di principio, l'ottenimento di idrogeno privo di CO_x, in quanto non si alimenta O₂, ed il carbonio presente nell'idrocarburo viene rilasciato allo stato solido: si producono, infatti, una corrente gassosa (essenzialmente idrogeno) ed un solido (carbonio), come mostrato nella Figura I.4.1 (Muradov, 2001b). Si elimina, così, lo stadio di separazione dei prodotti, in particolare dell'idrogeno dagli altri prodotti gassosi (quali i CO_x).

La reazione di decomposizione (o *cracking* o pirolisi) del metano è la seguente:



Essendo una reazione endotermica, è favorita dal punto di vista termodinamico dalle alte temperature. Inoltre, il metano è l'idrocarburo più stabile e, quindi, meno reattivo a causa dei suoi quattro legami C-H molto forti (440kJ/mole), la sua alta simmetria e l'assenza di

gruppi funzionali, per cui l'attivazione del metano non è un processo semplice (Ferriera-Aparicio et al., 1997). Dal punto di vista cinetico, quindi, si rendono necessarie alte temperature di attivazione ($> 1000^{\circ}\text{C}$). E', pertanto, opportuno pensare all'utilizzo di un catalizzatore, che consenta di ridurre la temperatura di reazione, aumentandone la cinetica; in questo caso il processo è chiamato in genere TCD (*Thermo-Catalytic Decomposition*) (Moliner et al., 2005).



Figura I.4.1. Schema del processo di decomposizione del metano.

Più dettagliatamente, per quanto concerne le emissioni di CO_2 , in Figura I.4.2 è riportato il confronto tra i differenti tipi di processi attualmente utilizzati per produrre idrogeno e quelle legate ad un processo di decomposizione catalitica del metano (Muradov, 2000). Le uniche emissioni di CO_2 associate al processo di TCD derivano dalla combustione del combustibile che è necessario bruciare per fornire il calore che serve per sostenere la reazione endotermica (I.4.1). L'analisi è stata fatta considerando anche la possibilità che la CO_2 prodotta nei processi convenzionali di *steam reforming* ed ossidazione parziale venga stoccata e non emessa in atmosfera. In particolare, va evidenziato che nel caso parte dell'idrogeno prodotto mediante TCD (caso 6) venisse utilizzato nel processo stesso per produrre l'energia richiesta dalla reazione endotermica di *cracking*, si otterrebbe idrogeno senza alcuna emissione di CO_2 . Comunque, anche quando viene utilizzato il metano come fonte di energia termica (caso 5), il processo di TCD emette meno CO_2 rispetto ai processi convenzionali, anche con cattura della CO_2 .

I vantaggi della decomposizione termo-catalitica del metano rispetto alle tecniche convenzionali di produzione dell'idrogeno possono, quindi, essere riassunti nei seguenti punti:

- L'energia richiesta per la produzione di una mole di idrogeno ($37.3 \text{ kJ/mol}_{\text{H}_2}$) è considerevolmente inferiore a quella necessaria per lo *steam reforming* del metano ($68.6 \text{ kJ/mol}_{\text{H}_2}$).
- Non si co-producono CO_x , per cui la corrente di idrogeno prodotta priva di CO_x può alimentare direttamente le *fuel cells* di bassa temperatura con bassa tolleranza verso il CO ($< 10 \text{ ppm}$) (PEMFC) ed anche verso la CO_2 (AFC).

- Maggiore semplicità del processo, che consente di produrre idrogeno privo di CO_x in un unico step senza gli stadi della reazione di *water gas shift*, di separazione della CO_2 e di ossidazione selettiva del CO .
- Si hanno delle emissioni globali di CO_2 ridotte ($0.05 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{H}_2}$ se il metano è utilizzato come combustibile di processo) rispetto ai processi convenzionali.
- Si ottiene carbonio pulito come sottoprodotto.

Quindi, anche se il rapporto dell'idrogeno prodotto per metano alimentato nel caso della TCD è più basso rispetto a quello dello *steam reforming* (come indicato anche nella Figura I.4.2), il primo processo è favorito nella produzione di idrogeno rispetto al secondo sia dal punto di vista economico (processo meno complesso) che dal punto di vista dell'efficienza energetica (processo meno endotermico) che dal punto di vista ambientale (emissioni di CO_2 ridotte).

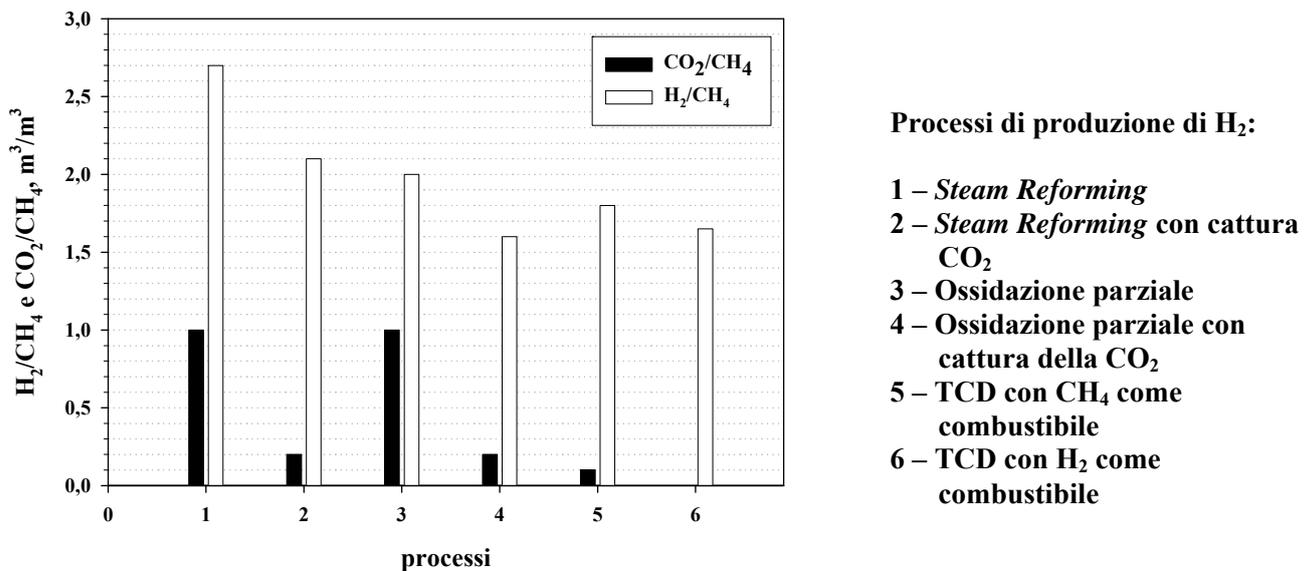


Figura I.4.2. Confronto delle emissioni di CO_2 e dei rapporti H_2 prodotto/ CH_4 alimentato per differenti processi di produzione di idrogeno.

I.5. Stato dell'arte

I.5.1. Aspetti processistici

Per quanto riguarda gli aspetti processistici legati alla TCD, è da considerare la gestione delle grandi quantità di carbonio prodotto insieme all'idrogeno. La possibilità indicata in letteratura come quella più attraente è quella di recuperare il carbonio prodotto,

che, essendo pulito (libero da zolfo, ceneri e metalli), rappresenta un sottoprodotto di valore, ed utilizzarlo direttamente o stoccarlo per usi successivi.

E' da aggiungere che, nel caso di catalizzatori metallici, il carbonio prodotto presenta delle caratteristiche strutturali che lo rendono ancora più interessante. Infatti, è riportato in letteratura che il *cracking* catalitico del metano produce in genere carbonio filamentoso, in particolare nanofibre o nanotubi di carbonio, che sono stati considerati per lungo tempo come un prodotto fastidioso dei processi di conversione catalitica di gas contenenti carbonio, ma per le quali di recente si è sviluppato un interesse crescente. Possono essere, infatti, utilizzati come sostituti del *carbon black*, delle fibre, della grafite, dei *filler* di carbonio nei pneumatici o nelle plastiche (additivi per polimeri), nell'industria metallurgica e dell'acciaio (come additivo), come supporti per catalizzatori o per l'immagazzinamento di gas, quale, ad esempio, l'idrogeno. L'interesse verso questi materiali carboniosi ha finalizzato la ricerca, nell'ambito della decomposizione termo-catalitica del metano, soprattutto alla produzione di nanotubi di carbonio, ponendo in secondo piano la contemporanea produzione di correnti di idrogeno prive di CO_x a partire da tale processo.

Un approccio alternativo è quello proposto da Muradov (2000, 2001a, 2001b, 2002, 2005), che per recuperare il carbonio prodotto propone, come alternativa ai catalizzatori metallici, catalizzatori a base di carbone, in modo da non dover separare poi il carbonio depositato dal catalizzatore, anche se in questo caso non si ha formazione di carbonio filamentoso.

Alla luce di queste considerazioni, il costo dell'idrogeno prodotto attraverso il processo TCD potrebbe essere inferiore rispetto ai processi correnti, considerando i possibili ricavi derivanti dalla vendita del carbonio prodotto. In Figura I.5.1.1 è riportata l'analisi comparata dei costi di produzione dell'idrogeno attraverso lo *steam reforming* e la decomposizione del metano. L'analisi del costo di produzione è stata fatta anche considerando lo stoccaggio della CO₂ prodotta durante il processo di *steam reforming* ed il ricavo della vendita del carbonio, sottoprodotto del processo di decomposizione (Muradov, 2000). E' evidente che, anche quando non si considerano i possibili ricavi derivanti da tale vendita, il processo di TCD risulta favorito dal punto di vista economico rispetto al processo di SR, qualora per motivi ambientali la cattura della CO₂ prodotta divenisse necessaria.

Va, comunque, tenuto in considerazione che, anche se il carbonio prodotto può essere utilizzato come materiale funzionale, così come descritto, i catalizzatori metallici prima o poi si disattivano a causa della deposizione del carbonio sulla loro superficie. Per poter utilizzare

nuovamente nella produzione di idrogeno il catalizzatore disattivato è, quindi, necessario un trattamento di rigenerazione che consenta la rimozione del carbonio depositato.

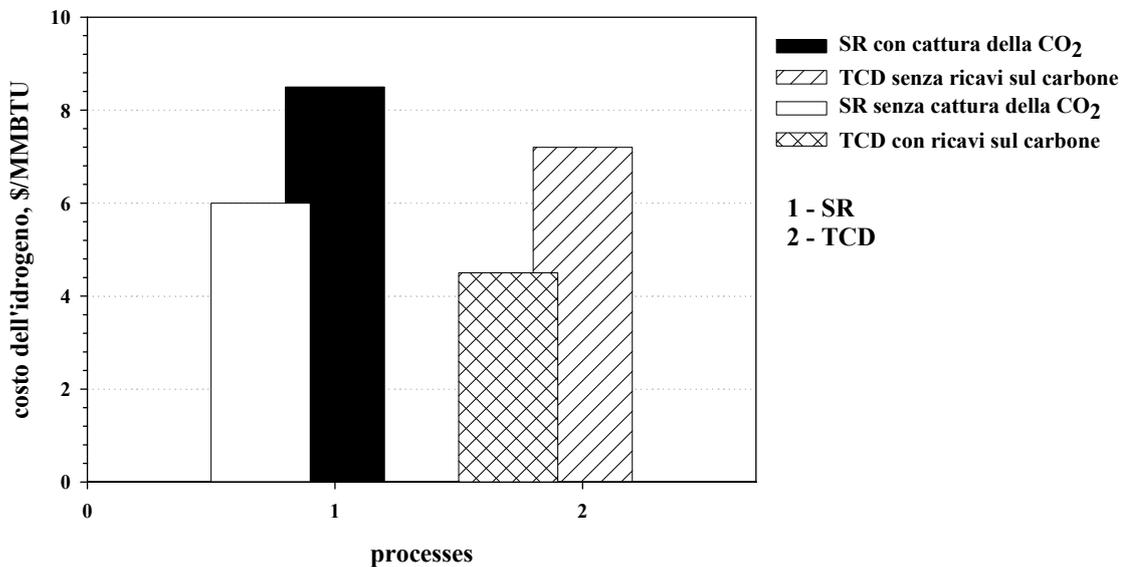


Figura I.5.1.1. Confronto dei costi di produzione dell'idrogeno attraverso i processi di SR e TCD.

Per quanto riguarda la fase di rigenerazione del catalizzatore, la gassificazione del carbonio con $H_2O_{(v)}$ e CO_2 , secondo le reazioni di seguito riportate, può rappresentare un impiego delle grandi quantità di carbonio prodotto:



Il vantaggio dell'ossidazione del carbonio con vapor d'acqua è rappresentato dal fatto che il gas di sintesi, ottenuto secondo la reazione (I.5.1), è un importante prodotto utilizzato correntemente nell'industria chimica e si produce idrogeno addizionale, il che aumenta la resa complessiva a idrogeno del processo, anche se si ha formazione di CO_x durante la rigenerazione. L'ossidazione del carbonio con la CO_2 (reazione I.5.2) ha il vantaggio che il processo totale descritto dalle reazioni (I.4.1) e (I.5.2) consuma della CO_2 (a patto che il CO prodotto non sia bruciato) oltre a produrre idrogeno. Lo svantaggio principale è rappresentato dal fatto che entrambe le reazioni necessarie alla rigenerazione (I.5.1 e I.5.2) sono fortemente endotermiche.

Un'altra possibilità è rappresentata dall'ossidazione del carbonio depositato, secondo la reazione:



che ha il vantaggio di essere esotermica (per cui potrebbe essere d'aiuto nella gestione termica del processo globale), ma produce CO₂. Quindi, non si avrebbe più un processo di produzione di H₂ senza emissioni di CO₂, anche se resterebbero i vantaggi legati alla semplicità del processo ed al non dover separare i due gas, dal momento che la CO₂ viene prodotta in una fase distinta da quella di decomposizione, in cui si produce idrogeno.

Sebbene siano stati condotti numerosi studi relativamente alla decomposizione di idrocarburi, la letteratura disponibile sugli aspetti processistici legati all'accoppiamento del processo di decomposizione catalitica di idrocarburi e di rigenerazione del catalizzatore ed alla possibilità di realizzare un'operazione continua è estremamente limitata.

L'unico processo operativo disponibile, anche se non di tipo catalitico, è utilizzato da decenni per la produzione di *carbon black* ed idrogeno, che però serve come combustibile supplementare (*Carbon Black* o *Thermal Black Process*). Il processo viene realizzato in modo semi-continuo mediante due reattori ad alte temperature operative (1400°C). In particolare, il calore è fornito riscaldando una fornace di mattoni direttamente con una fiamma di metano ed aria fino a temperature di 1400°C. L'aria è quindi chiusa ed il metano si decompone sui mattoni caldi fino a che la temperatura si abbassa fino a 800°C quando poi l'aria è inviata di nuovo per riscaldare i mattoni della fornace. Mentre una fornace viene riscaldata, l'altra è impegnata per decomporre il metano e si raffredda. Le fornaci sono poi invertite per un altro ciclo. Come già accennato, questo processo è utilizzato da diversi anni, non per produrre idrogeno, ma per la produzione di *carbon black* per usi industriali in vernici, inchiostri, pneumatici, ecc. L'idrogeno prodotto è utilizzato come combustibile per riscaldare la fornace e l'alimentazione di metano. Per quanto riguarda il recupero del carbonio, il particolato solido fluisce fuori dalla fornace insieme alla corrente di idrogeno ed è separato mediante filtri (Steinberg, 1999).

Negli anni '60 l'Universal Oil Products (UOP) ha brevettato un impianto pilota con la capacità di 118 l·min⁻¹ per la produzione continua di idrogeno mediante decomposizione catalitica di metano in un letto fluido di particelle di catalizzatore a base di Ni o di Fe a 815-1093°C (*Hypro process*). Il carbonio depositato sul catalizzatore viene completamente bruciato in un secondo reattore (riser) per sostenere termicamente il processo, comportando, però, la produzione di significative quantità di CO₂. Il catalizzatore rigenerato (che serve anche come mezzo di trasferimento del calore), viene poi ricircolato al reattore a letto fluido

endotermico, in controcorrente rispetto al metano. (Pohleny e Scott, 1966). Di questa applicazione si sono poi perse le tracce.

Molto più recentemente, Choudhary et al. (2001a) hanno operato con due reattori catalitici a letto fisso funzionanti in parallelo a bassa temperatura (500°C), cambiando l'alimentazione da quella contenente metano (fase di decomposizione) a quella contenente vapore (fase di rigenerazione) tra i due reattori ad intervalli di tempo prefissati. Gli Autori riferiscono, inoltre, che il tempo di *switch* ottimale, in corrispondenza del quale sia la conversione di metano che la produttività ad idrogeno sono massime, è pari a 10 min.

Risultati analoghi sono stati ottenuti da Monnerat et al. (2001) in un reattore a reti di nichel. La sperimentazione è stata condotta in un unico reattore (quindi, non in maniera continua), alternando la fase di decomposizione e quella di rigenerazione (con miscela contenente ossigeno). Gli Autori indicano che le migliori prestazioni, in termini di produttività ad idrogeno, si ottengono in corrispondenza di una durata del ciclo pari a 8 min e con un tempo di decomposizione uguale a quello di rigenerazione (periodo simmetrico).

I.5.2. Aspetti reattoristici

Quasi tutti i lavori disponibili in letteratura sono caratterizzati dal fatto che la sperimentazione, finalizzata soprattutto alla caratterizzazione del sistema catalitico utilizzato, è stata condotta in reattori a letto fisso. E' evidente che questa tipologia reattoristica presenta dei seri problemi nel momento in cui il processo di decomposizione catalitica del metano voglia essere utilizzato commercialmente su larga scala. Il problema delle elevate perdite di carico, che caratterizzano i reattori a letto fisso e che pongono un limite massimo alle portate da utilizzare, è amplificato in questo tipo di processo, dal momento che nella fase di decomposizione esse aumentano a causa dell'accumulo del carbonio depositato (Choudhary et al., 2001a). I cambiamenti morfologici del letto, sia durante la fase di accumulo di carbonio sul catalizzatore (decomposizione) che durante la fase della sua rimozione (rigenerazione), possono portare a delle variazioni delle perdite di carico tali da bloccare parzialmente il reattore (Aiello et al., 2000). Nel caso specifico del processo in questione, inoltre, l'utilizzo di un letto fisso presenta un altro inconveniente: l'impossibilità di condurre un'operazione continua, dal momento che c'è la necessità o di scaricare il carbonio prodotto o di rigenerare il catalizzatore, il che comporterebbe un'interruzione del processo. Per rispondere alla necessità di scaricare il carbonio prodotto, Muradov (2000 e 2001b), che ha lavorato su catalizzatori carboniosi, ha testato due tipi di reattori di piccola scala che consentono un prelievo continuo del carbonio prodotto, limitando l'impiego del letto fisso solo alla fase di screening dei

catalizzatori e di determinazione delle condizioni operative (temperatura, tempo di contatto) a cui condurre il processo. In particolare, ha preso in considerazione le seguenti tipologie: *spouted bed reactor* (SBR) e *fluidized bed reactor* (FBR). Entrambi i reattori sono in quarzo, aventi diametro di 10 e 24mm rispettivamente, ed il catalizzatore è caricato in forma di polvere (100-500 μm). Conversioni di metano abbastanza scarse (7%), dovute ad un tempo di contatto tra le particelle di carbonio e l'idrocarburo molto breve nella regione dello *spouting* sono state ottenute con l'impiego dello SBR nelle condizioni sperimentali adottate (velocità del gas di 2 cm/s, rapporto altezza/diametro del reattore pari a 5-6 e temperatura di 900°C), non rendendo in pratica attraente l'impiego di uno SBR per la decomposizione del gas naturale su larga scala. Nel caso, invece, del FBR, i risultati sperimentali nelle condizioni utilizzate (temperatura di 800-950°C, tempo di residenza di circa 1-3 s, alimentazione di miscele di metano e propano) hanno indicato che possono essere prodotti un gas ricco di idrogeno (44-55% vol.) e del carbonio. Con questa configurazione reattoristica sarebbe possibile una rimozione continua del carbonio dal fondo del reattore, in maniera simile a quanto accade nel processo industriale del *Fluid Catalytic Cracking* (FCC). In maggiore dettaglio, parte del carbone scaricato dal reattore potrebbe essere raffreddato e stoccato, mentre un'altra parte sarebbe ri-alimentata al reattore dall'alto dopo essere stata macinata per ridurla alle dimensioni adatte per la fluidizzazione e previo riscaldamento alla temperatura di lavoro.

Alla luce di tali risultati, un reattore a letto fluido appare, quindi, come la configurazione reattoristica più attraente per questo processo e per un suo utilizzo su larga scala. Lo stesso Muradov (2001 e 2003), infatti, ha successivamente progettato, fabbricato e testato reattori a letto fluido per la produzione di idrogeno di potenzialità pari a 10 W e 1 kW.

Lo stesso Autore, in uno studio più recente (Muradov et al., 2005a), di fronte all'evidenza che anche i catalizzatori carboniosi si disattivano, ha sottolineato che anche per essi è necessario un trattamento di rigenerazione, suggerendo che l'intero processo di decomposizione termo-catalitica del metano potrebbe essere condotto in maniera continua mediante l'impiego di due reattori a letto fluido (un reattore ed un rigeneratore), tra cui le particelle di carbonio circolano in stato fluidizzato (in maniera simile a quanto accade per il processo industriale FCC).

Anche Lee et al. (2004b) hanno proposto l'utilizzo di un reattore a letto fluido per condurre il processo di decomposizione termo-catalitica del metano su carboni attivi e superare il problema del blocco che è possibile osservare nel caso di un reattore a letto fisso, conseguente alla deposizione del carbonio sui catalizzatori. Gli Autori hanno utilizzato un

reattore in quarzo (55 mm di diametro) e catalizzatori in forma di polvere (50-300 μm) di elevate aree superficiali ($\geq 900 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) a temperature di 700-900°C. Essi, tra le altre cose, hanno studiato l'effetto della velocità superficiale del gas sulla conversione del metano (essa è fatta variare tra U_{mf} e $4 \cdot U_{mf}$, per cui il tempo di contatto è stato variato tra $4 \text{ g} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-3}$ e $1 \text{ g} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-3}$ rispettivamente). Essi hanno trovato che un'incremento di velocità, pur aumentando la produttività del processo, realizza rese a idrogeno peggiori, in quanto diminuisce il tempo di contatto tra solido catalitico e gas reagenti. Per questo motivo, la velocità del gas ottimale dovrebbe essere scelta in base sia alla velocità di produzione di idrogeno che alla conversione del metano. Un altro effetto preso in considerazione è stato quello della dimensione delle particelle fluidizzate di catalizzatore sulla conversione del metano; in particolare, essi hanno notato un aumento della conversione di metano al diminuire di tale dimensione. Si ritiene che ciò sia dovuto al fatto che le particelle più piccole presentano sia rapporti area superficiale/volume della particella più elevati che un regime di fluidizzazione omogenea, e, quindi un migliore contatto solido-gas.

Sono disponibili solo pochi altri lavori che utilizzano i reattori a letto fluido per condurre il processo di decomposizione catalitica con catalizzatori metallici, sebbene in questi casi la finalità è la produzione di nanotubi di carbonio piuttosto che di idrogeno privo di CO_x . In tal caso l'impiego del letto fluido è motivato dalla necessità di non avere limitazioni spaziali per la crescita dei filamenti (Reshetenko et al., 2003; Qian et al., 2004a, 2004b). Solo nel caso di Qian et al. (2004b) è riportato il diametro del reattore (40mm), negli altri casi non si hanno informazioni né sul diametro del reattore né sulle dimensioni del catalizzatore.

Va, inoltre, sottolineato che in nessuno di questi lavori in cui sono stati usati letti fluidizzati è stata effettuata un'analisi sul regime di fluidizzazione in cui il sistema ha operato, né sono riportati la classe di Geldart (Geldart, 1973) di appartenenza del materiale, il rapporto altezza del letto/diametro del reattore utilizzato e la quantità di particolato fine, dovuto all'abrasione meccanica, emesso nei gas prodotti.

I.5.3. Considerazioni sui sistemi catalitici proposti in letteratura

In questo paragrafo si riportano le principali informazioni relative ai sistemi catalitici proposti in letteratura per il processo di decomposizione termo-catalitica del metano (riff. 1, 4-6, 8, 10, 13-21, 25-31, 37, 38, 40-45, 48, 49, 51-64, 66-69, 73, 75, 77, 85, 86, 90-96, 100-103).

E' possibile individuare fundamentalmente, come accennato in precedenza, due tipologie di sistemi catalitici, a seconda che la fase attiva sia un composto metallico o sia costituita da carbonio.

La Figura I.5.3.1 riassume i dati disponibili in letteratura sui catalizzatori relativamente agli intervalli di temperatura in cui possono operare; essi sono da confrontare con l'intervallo di temperatura utilizzato per il processo di decomposizione termica non catalitica (che comincia ad avvenire in misura apprezzabile a partire da temperature > 1000°C, anche se di fatto occorrono delle temperature prossime ai 1500°C per ottenere delle rese ragionevoli in idrogeno). L'impiego di catalizzatori, in generale, consente una notevole diminuzione della temperatura di reazione fino ad arrivare a temperature prossime a 500-600°C nel caso dei catalizzatori a base di Ni (Muradov e Veziroğlu, 2005).

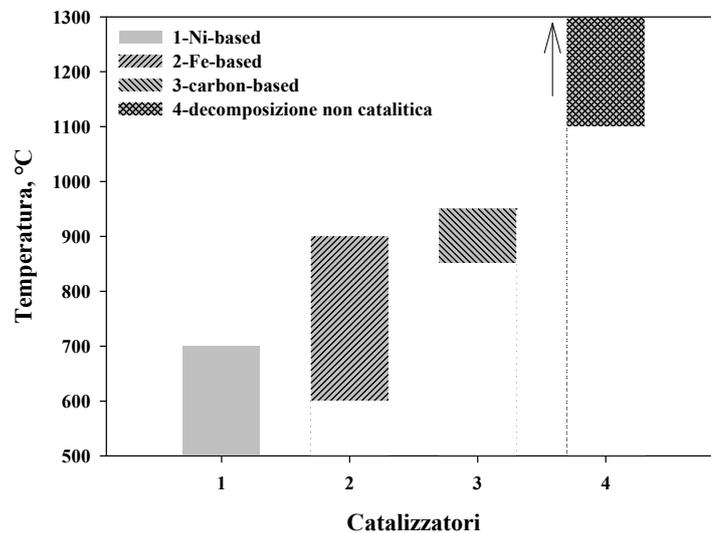


Figura I.5.3.1. Intervalli di temperatura in cui operano i vari tipi di catalizzatori e a cui avviene la decomposizione non catalitica.

E' riportato, inoltre, che lo stesso carbonio prodotto durante il processo di decomposizione del metano presenta delle proprietà catalitiche per la reazione di decomposizione (Muradov, 1998).

I.5.3.1. Catalizzatori metallici

E' da evidenziare il fatto che il catalizzatore metallico esplica un'attività catalitica non solo nella fase di decomposizione del metano ma anche in quella di rigenerazione del catalizzatore stesso.

Di seguito si distinguono, quindi, le prestazioni dei vari sistemi catalitici proposti nelle due fasi del processo.

Fase di decomposizione

I catalizzatori più attivi proposti in letteratura per la decomposizione termo-catalitica del metano sono, in generale, costituiti da metalli di transizione, che sono in grado di attivare il metano (Ferriera-Aparicio et al., 1997). Essi appartengono al gruppo del ferro (Fe, Co, Ni), sono supportati su ossidi (TiO₂, SiO₂, Al₂O₃, ecc.) ed eventualmente sono promossi sia con metalli nobili (Pt, Rh, Pd, Ru) che con Cu. La forma attiva dell'elemento è quella metallica, che, in generale, è ottenuta con un pre-trattamento di riduzione in idrogeno del catalizzatore. Inoltre, l'eventuale presenza di metallo in forma ossidata comporterebbe la formazione di ossidi di carbonio, che andrebbero ad inquinare la corrente di idrogeno prodotto.

La caratteristica principale di questo tipo di catalizzatori è la formazione di carbonio in forma di filamenti o di nanotubi a temperature moderate (500-700°C), caratterizzati dal fatto che la particella metallica è sempre localizzata all'estremità del nanotubo durante la sua crescita (il carbonio va ad accumularsi tra il supporto e la fase attiva).

Tale circostanza consente a questi catalizzatori di mantenere un'attività catalitica elevata per tempi lunghi, ma presenta il problema che le particelle metalliche possono staccarsi dal supporto in maniera definitiva, comportando un consumo indesiderato di metalli costosi (Muradov e Veziroğlu, 2005). Anche Monnerat et al. (2001), nella loro sperimentazione condotta su reti di nichel, riferiscono di una perdita di catalizzatore (10% della quantità iniziale dopo 70h) dovuta proprio alla morfologia del carbonio depositato.

Esiste anche un problema di disattivazione di tali catalizzatori, che si verifica quando le particelle metalliche vengono incapsulate da strati grafitici poco reattivi, che bloccano i siti attivi superficiali del catalizzatore. In genere, la formazione di questo tipo di depositi carboniosi si verifica a temperature elevate ed è accompagnata da una rapida disattivazione del catalizzatore. Reshetenko et al. (2003) hanno osservato che durante la formazione dei filamenti carboniosi, il metallo si può disperdere nel filamento per formare soluzioni solide di nichel e grafite. Quando la particella di Ni diventa molto piccola (1-5 nm), il processo di decomposizione e di crescita del filamento si interrompono (il catalizzatore si è disattivato).

La disattivazione del catalizzatore, inoltre, può essere causata anche delle limitazioni spaziali imposte alla crescita dei filamenti carboniosi. Questa circostanza induce altri possibili problemi, quali il possibile blocco del reattore (Lee et al., 2004a).

Una volta che il catalizzatore si è disattivato si rende necessario un trattamento di rigenerazione di tipo convenzionale con aria o di gassificazione con vapore o CO₂.

1) Catalizzatori contenenti Ni

I catalizzatori supportati al Ni sono i più studiati per la decomposizione del metano ad idrogeno e carbonio. In particolare, essi hanno attirato l'attenzione per la loro elevata attività catalitica e per la capacità di produrre carbonio filamentoso o nanotubi di carbonio a temperature moderate ($\leq 600^\circ\text{C}$). Con questi sistemi catalitici si raggiungono conversioni di metano prossime a quelle di equilibrio alle temperature a cui essi operano. In letteratura sono stati esaminati gli effetti dell'utilizzo di diversi supporti (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , MgO , ZrO_2 , ecc.) e dei metodi di preparazione (co-precipitazione ed impregnazione).

In particolare, si è visto che:

- possono essere utilizzati fino a temperature di 600°C ;
- forniscono le rese più alte di carbonio (fino a circa $500 \text{ g}_\text{C}/\text{g}_{\text{Ni}}$);
- la loro attività catalitica è massima in corrispondenza di una dimensione ottimale (60-100 nm) delle particelle di Ni presenti sul supporto (Takenaka et al., 2003b);
- la quantità di metallo caricata sulla superficie del supporto influisce sia sulla dimensione delle particelle metalliche (e, quindi, sull'attività) che sull'insorgenza di fenomeni di sinterizzazione; in particolare, l'attività è massima in corrispondenza di una quantità ottimale di Ni (40% in peso), mentre la tendenza alla sinterizzazione è accentuata all'aumentare della concentrazione del metallo (Takenaka et al., 2003a);
- la concentrazione di metallo influisce, inoltre, sulla concentrazione relativa delle specie carboniose che si depositano sul catalizzatore, nel senso che una diminuzione della concentrazione di Ni favorisce la formazione di specie amorfe;
- particelle di Ni di dimensioni maggiori di quelle ottimali ($> 100 \text{ nm}$) si ricoprono di uno strato di carbonio non filamentoso.

Il tipo di supporto utilizzato influenza le prestazioni dei catalizzatori al Ni:

- supportati da SiO_2 , sono molto attivi, ma dopo cicli ripetuti di decomposizione/rigenerazione si disattivano rapidamente ed in maniera permanente (le particelle metalliche di Ni su SiO_2 si aggregano e diventano più grandi (150 nm) con il ripetersi dei cicli); supportati da TiO_2 , ZrO_2 ed Al_2O_3 sono inizialmente meno attivi, ma più stabili a cicli ripetuti di decomposizione/rigenerazione (TiO_2 e Al_2O_3 inibiscono l'aggregazione delle particelle metalliche di Ni e mantengono le loro dimensioni nell'intervallo 60-

100 nm favorevole alla decomposizione del metano); supportati da zeoliti HZSM-5 si disattivano molto più rapidamente rispetto al caso della silice, dell'allumina e di zeoliti HY;

- l'interazione fase attiva-supporto influenza anche la capacità del catalizzatore di accumulare carbonio filamentoso (tale capacità aumenta al diminuire dell'interazione fase attiva-supporto);

2) Catalizzatori contenenti Ni e promotori

E' stato studiato, inoltre, anche l'effetto dell'aggiunta di promotori (Cu, Rh, Pd, Ir e Pt) ai sistemi contenenti Ni.

Sistemi Ni-Pd

- il Pd, anche se da solo non presenta alcuna attività catalitica nei confronti della reazione di decomposizione, usato come promotore del Ni, migliora sia l'attività (si raggiunge una resa in carbonio pari a $1170 \text{ g}_C/\text{g}_{(\text{Pd}+\text{Ni})}$) che la durata del catalizzatore prima della sua disattivazione;
- il Pd consente di lavorare a temperature più alte (fino a 700°C);
- l'attività del sistema Ni-Pd dipende poco dalle dimensioni delle particelle metalliche presenti sul supporto;
- l'efficacia del sistema Ni-Pd dipende comunque dal tipo di supporto: il MgO è il peggiore e la grafite è il migliore (consente di lavorare fino a circa 800°C).

Sistemi Ni-Cu

- il Cu è uno stabilizzante, in quanto ha una funzione di "structure forming";
- l'attività del catalizzatore migliora o resta quasi invariata in presenza del Cu (Li et al., 2000) rispetto al caso in cui vi è solo il Ni;
- allunga la durata del catalizzatore prima della sua disattivazione, anche se in misura minore rispetto al Pd;
- esiste un rapporto ottimale Ni/Cu, pari a 2, che massimizza la stabilità del catalizzatore;
- consente di lavorare fino a temperature di 800°C (Li et al., 2000);
- consente di accumulare maggiori quantità di carbonio rispetto al caso in cui vi è solo il Ni (fino a $700 \text{ g}_C/\text{g}_{\text{Ni}}$);
- si forma carbonio in granuli e non filamentoso.

Altri promotori

- Rh, Ru, Ir e Pt hanno fornito delle prestazioni peggiori, sia in termini di attività che di stabilità, rispetto ai catalizzatori al Ni non promossi. Inoltre, non consentono neanche di lavorare a temperature più elevate.

3) Sistemi catalitici alternativi al Ni

Gli studi presenti in letteratura su catalizzatori supportati al Co, non come promotore del Ni, ma come fase attiva, sono pochi. Tali sistemi non risultano competitivi rispetto a quelli al Ni, in quanto presentano attività, stabilità e capacità di produzione del carbonio più basse; inoltre, non consentono neanche di operare a temperature più elevate. In aggiunta il Co è molto costoso. Essi risultano, pertanto, poco attraenti.

Decisamente più interessanti sono risultati essere i sistemi catalitici contenenti Fe come fase attiva, dal momento che sono economici e sono resistenti a temperature più elevate rispetto a quelle che caratterizzano i catalizzatori a base di Ni, anche se le rese in carbonio sono molto più basse (fino a 45 g_C/g_{Fe}). Il ferro in *bulk* non è in grado di catalizzare la decomposizione di metano e di formare strutture filamentose di carbonio. Quindi, come nel caso dei metalli precedentemente esaminati, è necessaria la presenza di ferro disperso.

In particolare, le caratteristiche dei catalizzatori a base di Fe sono le seguenti:

- sono attivi in un campo di temperature più elevate (600-900°C);
- fino a 680°C non formano carbonio filamentoso, mentre a temperature superiori sono in grado di catalizzare la formazione di nanotubi di carbonio;
- il diametro delle particelle iniziali non è influenzato dalla quantità di metallo nel caso di dispersione su Al₂O₃ (30 nm), ma lo è nel caso di utilizzo di SiO₂ (in questo caso il diametro delle particelle cresce con la quantità di Fe caricata);
- le dimensioni iniziali delle particelle metalliche determinano la formazione di specie attive (α -Fe e Fe₃C) per dimensioni < 30 nm, e specie non attiva (γ -Fe) per dimensioni maggiori;
- la dispersione su Al₂O₃ migliora l'attività e, quindi, aumenta la resa in carbonio rispetto a quella su SiO₂;
- l'aggiunta di Co aumenta la capacità di accumulo di carbonio (fino a circa 300g_C/g_{Fe}), ma riduce il campo di temperature operative (600-650°C).
- sono meno stabili a cicli ripetuti di decomposizione/rigenerazione rispetto ai catalizzatori al Ni, per cui non possono trovare una pratica applicazione finale.

Molto recentemente, Ogihara et al. (2006) hanno proposto delle leghe a base di Pd, contenenti Ni, Co, Rh o Fe, che presentano un'attività catalitica elevata ed una lunga durata per la reazione di decomposizione del metano nell'intervallo di temperatura 700-850°C.

Un aspetto importante da sottolineare è che, poiché quasi tutti i lavori disponibili in letteratura hanno come obiettivo la produzione di nanotubi di carbonio piuttosto che di correnti di idrogeno prive di CO_x, le informazioni circa l'eventuale formazione di CO_x durante la fase di decomposizione sono spesso carenti, nel senso che in quel caso non rappresenta un parametro di interesse. Al contrario, nel momento in cui in l'obiettivo del processo diventa la produzione di idrogeno privo di ossidi di carbonio, questo aspetto diviene molto importante. A tal proposito, è da sottolineare che è stata riscontrata durante la decomposizione del metano la possibile formazione di CO e CO₂ (parecchie migliaia di ppm), a partire dalla reazione tra il carbonio che si deposita ed il gruppo ossidrilico presente sulla superficie dell'ossido che funge da supporto o per una non completa riduzione del metallo, e di acqua per reazione dell'idrogeno prodotto con l'ossigeno del catalizzatore. Queste evidenze sono state riscontrate con diversi catalizzatori a base di metalli nobili e metalli di transizione (Ni, Co, Cu, Fe, Ru, Rh, Ir, Pt) supportati su γ -Al₂O₃, SiO₂ e zeoliti (Ferriera-Aparicio et al. (1997), Monnerat et al. (2001), Choudhary et al. (2001b), Choudhary et al. (2003), Qian et al. (2004a), Zein et al. (2004), Takenaka et al. (2004b)).

Per quanto riguarda catalizzatori al Ni su SiO₂, SiO₂/Al₂O₃ e zeoliti, Choudhary et al. (2001b) e Choudhary et al. (2003) riportano la formazione di CO (750 ppm come valore stazionario stabile per 8h, ma i valori iniziali arrivano fino allo 0.25%) e di CO₂ (500ppm), anche dopo pre-trattamento di riduzione dei catalizzatori con idrogeno, per interazione del carbonio superficiale (formato durante la decomposizione del metano) con il supporto. Essi hanno, inoltre, osservato che la formazione di CO aumenta con la temperatura e dipende dalla natura del supporto; in particolare, la dipendenza della velocità di formazione del CO dal supporto è dovuta alla differenza della quantità/stabilità dei gruppi OH presenti sulla superficie dei differenti supporti.

Fase di rigenerazione

Si deve sottolineare innanzitutto che sono stati fatti molti studi sulle prestazioni dei catalizzatori nella fase di decomposizione, ma pochi per quel che riguarda la fase di rigenerazione. Tali lavori sono comunque limitati a catalizzatori contenenti solo il Ni.

E' riportato che tutti i possibili agenti rigeneranti (aria, vapor d'acqua, anidride carbonica) sono in grado di ripristinare in maniera efficace l'attività del catalizzatore, dal

momento che si riesce a convertire il carbonio depositato in quantità maggiore o uguale al 95% in media (a seconda delle condizioni operative).

A tale proposito è importante sottolineare che il carbonio che si deposita durante la decomposizione catalitica può essere di varie specie: C^α (carbonio carbidico), C^β (carbonio semi-carbidico/semi-grafitico) e C^γ (carbonio grafitico), dotati di diversa stabilità e, quindi, di diversa reattività. La formazione di vari tipi di carbonio amorfo, quali *carbon black* e *thermal black*, prevale, invece, nel caso di decomposizione non catalitica (reazione omogenea), che avviene per temperature maggiori di 1000-1100°C.

In generale, è indicato che la sinterizzazione delle particelle metalliche di Ni può avvenire anche durante la fase di rigenerazione ed in questo senso un parametro importante è rappresentato dall'interazione Ni-supporto: più debole è tale interazione e più facilmente le particelle metalliche tendono a migrare sulla superficie del supporto e ad aggregarsi a mano a mano che i filamenti di carbonio vengono rimossi. Nella fase di decomposizione questa migrazione è ostacolata dalla presenza delle nanofibre, per cui, come già detto, in tal caso la sinterizzazione dipende solo dalla temperatura e dalla concentrazione di metallo sul catalizzatore.

Sono riportati di seguito gli effetti che i vari tipi di rigenerazione proposti in letteratura possono avere sul catalizzatore.

Rigenerazione con aria

Questo tipo di rigenerazione può comportare un eccessivo riscaldamento del catalizzatore con conseguente collasso.

Inoltre, il Ni metallico si ossida a NiO e dell'ossigeno può rimanere adsorbito sul catalizzatore; un problema serio derivante, quindi, dalla rigenerazione ossidativa dei catalizzatori metallici è rappresentato da un'inevitabile contaminazione dell'idrogeno prodotto nello stadio di decomposizione successivo con ossidi di carbonio, il che richiederebbe uno stadio di purificazione addizionale. In alternativa sarebbe necessaria una riduzione preventiva del catalizzatore prima del suo nuovo utilizzo nella fase di decomposizione successiva.

La combustione dei depositi carboniosi non sembra molto attraente neanche dal punto di vista ambientale, dal momento che comporta la produzione di grandi quantità di CO₂, confrontabili con quelle del processo convenzionale di SR, anche se, rispetto ad esso, non richiede stadi di separazione dei prodotti gassosi e, quindi, presenta una maggiore semplicità impiantistica.

Ha il vantaggio di essere esotermica, per cui potrebbe essere d'aiuto nella gestione termica del processo globale.

Rigenerazione con vapor d'acqua

- non procura shock termici al catalizzatore;
- in genere il Ni si mantiene allo stato metallico, ma se il tempo di esposizione al vapore è eccessivo si può avere la formazione di NiO;
- restano tracce di carbonio sul catalizzatore, anche se l'attività è comunque ripristinata;
- con cicli di decomposizione/rigenerazione ripetuti non c'è aumento della quantità di carbonio residuo accumulato e non ci sono cambiamenti strutturali del Ni;
- durante la gassificazione con vapore si produce idrogeno aggiuntivo, il che aumenta la resa complessiva a idrogeno del processo, anche se si ha formazione di CO_x durante la rigenerazione .

Rigenerazione con CO₂

- non procura shock termici al catalizzatore;
- ha il vantaggio di consumare della CO₂;
- il Ni si mantiene in genere allo stato metallico, ma si può ossidare se il carbonio presente sul catalizzatore viene gassificato completamente, in quanto quest'ultimo funge da agente riducente;
- si presta a cicli ripetuti di decomposizione/rigenerazione indipendentemente dal tipo di supporto;
- l'Al₂O₃ favorisce la rigenerazione, in quanto fa aumentare la velocità di gassificazione delle specie carboniose depositate rispetto alla SiO₂.
- il carbonio amorfo è difficilmente gassificato con CO₂; al contrario, il carbonio filamentoso avente struttura grafitica può essere gassificato con CO₂.
- si possono rilevare tracce di idrogeno nei prodotti, ma in quantità minore dell'1% del CO prodotto.

Lo svantaggio principale degli ultimi due processi di rigenerazione è rappresentato dal fatto che entrambi sono due processi fortemente endotermici, che incidono ulteriormente sulla gestione termica complessiva del processo.

I.5.3.2. Condizioni operative

Essendo la reazione (I.4.1) endotermica, la fase di decomposizione del metano risulta favorita dal punto di vista termodinamico all'aumentare della temperatura; inoltre, dal momento che avviene con aumento del numero di moli in fase gas, risulta favorita anche al diminuire della concentrazione iniziale di metano. La concentrazione iniziale di metano e la temperatura operativa della fase di decomposizione influiscono anche sul tipo di specie carboniose che si depositano sul catalizzatore nella fase di decomposizione, e, quindi, sull'efficacia della rigenerazione. Per quanto riguarda la fase di rigenerazione del catalizzatore secondo le reazioni endotermiche (I.5.1) e (I.5.2), essa risulta favorita all'aumentare della temperatura.

In particolare, si è visto che:

- la concentrazione di metano e la temperatura operativa della fase di decomposizione influiscono sulla concentrazione relativa delle specie carboniose che si depositano sul catalizzatore, nel senso che un aumento di entrambe favorisce la formazione di specie grafittiche, meno reattive, e, quindi, più difficilmente gassificabili;
- elevate temperature di decomposizione ed elevate concentrazioni di metano comportano anche l'accelerazione della disattivazione dei catalizzatori, proprio in conseguenza della deposizione di specie carboniose grafittiche (Suelves et al., 2005);
- indipendentemente dalla temperatura di decomposizione, dalla concentrazione di metano e dalla quantità di metallo presente sul catalizzatore, la concentrazione relativa delle specie carboniose depositate dipende dalla durata della fase di decomposizione (“aging”), che, se elevata, può portare alla trasformazione di una specie più reattiva (carbidea) ad una meno reattiva (amorfa o grafittica) (Ferriera-Aparicio et al., 1997; Erdöhelyi et al., 1993; Choudhary et al., 2001b). Quindi, l’“aging” del carbonio durante la decomposizione del metano può condurre ad una disattivazione permanente del catalizzatore, riducendone drasticamente la rigenerabilità;
- la velocità di formazione di CO durante la fase di decomposizione aumenta all'aumentare della temperatura di decomposizione;
- il grado di gassificazione del carbonio depositato con vapore aumenta ad alte temperature;

- la gassificazione delle specie carboniose amorphe con CO₂ migliora all'aumentare della temperatura.

I.5.3.3. Catalizzatori carboniosi

Di recente è stato proposto l'impiego di catalizzatori a base di carbonio. Il motivo è che questi in linea teorica potrebbero offrire alcuni vantaggi rispetto ai catalizzatori metallici:

- costo inferiore;
- il carbonio formato potrebbe essere usato come precursore del catalizzatore, per cui non sarebbe necessario un catalizzatore esterno (tranne il quantitativo iniziale);
- resistenza alle alte temperature (850-950°C);
- produzione di carbonio senza necessità di separazione dal catalizzatore, cioè di una fase di rigenerazione;
- produzione di correnti di idrogeno CO_x-free.

Nella sua attività di ricerca Muradov ha investigato circa 30 campioni diversi ed ha notato che i carboni attivi presentano la più elevata attività iniziale, mentre i *carbon black* la più bassa; le grafiti sono cataliticamente inerti nella decomposizione del metano, cioè che la decomposizione del metano in presenza di grafiti sembra principalmente un processo di tipo termico piuttosto che catalitico. Per quanto riguarda la stabilità, invece, i carboni attivi presentano una rapida caduta dell'attività catalitica, mentre l'attività dei *carbon black* raggiunge uno stato quasi stazionario dopo 20-30 min e rimane praticamente costante per molte ore. Le differenze di reattività sono state attribuite dall'Autore alla struttura ed alle dimensioni dei cristalliti di carbonio: quanto più i cristalliti tendono alla struttura grafitea, tanto meno risultano reattivi. Inoltre, l'attività catalitica del catalizzatore carbonioso, oltre a dipendere dalla natura del carbone, è proporzionale alla superficie specifica del carbone stesso. Gli esperimenti effettuati indicano che questi catalizzatori non sono particolarmente attivi: le conversioni di metano non superano mai il 50%, nonostante le temperature operative elevate (850-950°C) consentano di arrivare a conversioni di equilibrio praticamente unitarie. L'attività catalitica, comunque, diminuisce in maniera sincrona con la perdita di area superficiale del catalizzatore a causa della deposizione di specie carboniose cataliticamente inattive prodotte dal metano. Quindi, la decomposizione catalitica del metano su catalizzatori carboniosi ad alte temperature è possibile fino a che le particelle di carbone mantengono una certa area superficiale.

Anche il gruppo di ricerca di Lee (2004a, 2004b) ha proposto l'impiego di catalizzatori costituiti da carboni attivi nel processo di TCD. Indipendentemente dal tipo di carbone attivo, tutti i campioni (con area superficiale $\geq 900 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) presentano inizialmente un'elevata attività catalitica e poi si disattivano rapidamente; dopo la reazione i campioni presentano un'area superficiale di $20\text{-}60 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, il che sta ad indicare che la disattivazione è causata dalla deposizione del carbonio che va ad occludere i pori dei carboni attivi. Mediante un'analisi microscopica i ricercatori hanno anche evidenziato la presenza di carbonio depositato in forma filamentosa su alcuni tipi di campioni, in maniera analoga ai catalizzatori metallici; probabilmente ciò è dovuto a tracce di componenti metallici presenti nei campioni. Negli altri casi il carbonio depositato è in forma di agglomerati. Anche in questo caso si ottengono delle conversioni di metano sempre molto basse (non superiori al 50%); solo in un caso particolare ($T = 950^\circ\text{C}$; tempo di contatto = $4 \text{ g} \cdot \text{s} \cdot \text{Ncm}^{-3}$; dimensione delle particelle di catalizzatore = $50 \text{ }\mu\text{m}$) la conversione ha raggiunto il 75%.

A conferma del fatto che i catalizzatori carboniosi non sembrano particolarmente attivi, Muradov et al. (2005b) riportano che l'energia di attivazione dei catalizzatori carboniosi ($E_a = 160\text{-}201 \text{ kJ/mol}$) è intermedia tra quella della reazione omogenea (non catalitica) ($E_a = 370\text{-}433 \text{ kJ/mol}$) e quella della reazione condotta su catalizzatori a base di metalli di transizione ($E_a = 60 \text{ kJ/mol}$).

Moliner et al. (2005) hanno individuato che i parametri che determinano la stabilità dei catalizzatori carboniosi e, quindi, la capacità di accumulare carbonio prima della disattivazione, sono sia l'area superficiale che la distribuzione dei pori (mesopori piuttosto che micropori).

Anche i catalizzatori carboniosi, quindi, si disattivano e la causa principale è rappresentata dalla drastica riduzione della superficie catalitica disponibile per l'adsorbimento del metano ed al progressivo blocco dei pori causati durante la decomposizione del metano dalla deposizione del carbonio prodotto. Quindi, anche i catalizzatori carboniosi disattivati necessitano di un trattamento di ri-attivazione prima di poter essere riutilizzati durante la decomposizione del metano. In particolare, l'elevata area superficiale delle particelle iniziali di carbonio può essere, in linea di principio, ripristinata mediante un trattamento superficiale con agenti rigeneranti ad alta temperatura ($900\text{-}1000^\circ\text{C}$). Gli agenti rigeneranti più comuni sono: vapore ad alta temperatura, CO_2 o loro miscele (Muradov, (2002) e Muradov e Veziroğlu (2005)).

Inoltre, Muradov et al. (2005b) riferiscono che è possibile la presenza di gruppi ossigenati superficiali sui catalizzatori carboniosi (derivanti dai processi di produzione dei

carboni). Per questo motivo essi hanno indagato sul ruolo svolto da questi gruppi nel corso della reazione di decomposizione del metano, confrontando le prestazioni catalitiche sia dei campioni di carboni attivi tal quali sia degli stessi campioni pre-trattati con idrogeno puro a 850°C. I risultati mostrano che nel primo caso è rilevata la presenza di CO nei gas prodotti con una concentrazione iniziale pari allo 0.77%, mentre nel secondo questa concentrazione iniziale di CO è pari allo 0.17%; la resa in idrogeno è praticamente quasi la stessa in entrambi i casi, per cui la presenza di gruppi ossigenati non sembra avere una influenza sull'attività dei catalizzatori carboniosi verso la reazione di decomposizione del metano. Anche Moliner et al. (2005) riportano la produzione di CO_x durante la fase di decomposizione del metano per la presenza di gruppi ossigenati sulla superficie dei catalizzatori carboniosi, ma, a differenza di Muradov et al. (2005b), essi trovano una corrispondenza diretta tra la velocità di conversione iniziale del metano e la concentrazione di gruppi ossigenati superficiali.

I.6. Scopo della presente attività di ricerca

L'analisi della letteratura ha evidenziato l'opportunità di sviluppare un processo di decomposizione del metano per la produzione continua di correnti di idrogeno a basso contenuto o prive di CO_x con emissioni di CO₂ limitate (Muradov, 2001b). In particolare, una possibilità è rappresentata dalla decomposizione termo-catalitica (TCD) del metano, anche se non è ancora stata messa a punto una produzione continua di idrogeno basata su tale processo (Chaudhary e Goodman, 1999). Ad oggi, non si è individuato un sistema catalitico che sia stabile ad operazioni ripetute di decomposizione e rigenerazione, né la tipologia reattoristica che meglio si presta ad una produzione continua di idrogeno (ad esempio, reattori a letto fluido, reattori a letto fisso operanti in parallelo). Sono, inoltre, interrogativi ancora aperti l'individuazione delle condizioni operative ottimali (temperatura, durata delle fasi) e la migliore strategia di rigenerazione del catalizzatore ovvero di utilizzo del carbonio prodotto. Infine, è estremamente importante investigare anche l'effetto di veleni comunemente presenti, ad esempio lo zolfo, sul processo. Soltanto dopo si potrà pensare ad un'applicazione in campo commerciale o su larga scala di questo processo (Choudhary e Goodman, 2002).

Per quanto riguarda la scelta reattoristica, la configurazione a letto fluido sembra essere particolarmente adatta per condurre il processo di decomposizione termo-catalitica del metano in maniera continua, sia dal punto di vista della fase gas che della fase solida. Inoltre, il letto fluido offre il vantaggio di poter lavorare con portate maggiori rispetto ai reattori a

letto fisso, viste le minori perdite di carico che lo caratterizzano, per cui è utilizzabile anche su larga scala. Un altro vantaggio è rappresentato dal fatto che in un letto fluido i coefficienti di scambio termico e di materia sono molto elevati, per cui si riesce ad ottenere una migliore gestione termica del processo sia durante la fase di decomposizione che in quella di rigenerazione, evitando punti troppo freddi o troppo caldi e, quindi, stress termici al catalizzatore. Infine, il tempo di permanenza delle particelle nella zona di reazione può essere controllato facilmente variando il rapporto tra la velocità del gas e l'altezza del letto. Per quanto riguarda la rigenerazione del catalizzatore, un'idea innovativa, legata alla conduzione del processo di decomposizione del metano in letto fluido, sarebbe quella di poter realizzare una rigenerazione del catalizzatore in situ di tipo meccanico, rimuovendo il carbonio depositato sulla superficie esterna delle particelle di catalizzatore costituenti il letto sfruttando l'abrasione meccanica o *attrition*. Questa possibilità è, ovviamente da verificare, in quanto la sua efficacia dipende da vari fattori: 1) l'abrasione meccanica agisce solo sulla superficie esterna della particella catalitica, per cui non è in grado di rimuovere il carbonio eventualmente depositato sulla superficie interna del catalizzatore; 2) è necessaria la ricerca di una velocità superficiale del gas ottimale tra due opposte tendenze (esaltazione dei fenomeni di *attrition* e limitazione dei fenomeni di *by-pass*). Nel caso in cui tale meccanismo non fosse efficace e fosse necessaria, invece, una rigenerazione di tipo chimico, il letto fluido presenta ancora dei vantaggi. L'idea impiantistica con cui realizzare il processo globale potrebbe essere, infatti, quella di utilizzare due letti fluidi catalitici interconnessi, come mostrato nella Figura I.5.1, in modo da separare le fasi del processo in due reattori, uno in cui avviene la reazione di decomposizione catalitica del metano con produzione continua di una corrente gassosa ricca di idrogeno e priva di ossidi di carbonio e deposizione di carbonio sul catalizzatore, e l'altro in cui far avvenire l'eventuale rigenerazione del catalizzatore ed il recupero del carbonio, ed in modo anche da poter trasferire il catalizzatore dal primo letto fluido al secondo e viceversa con continuità senza interrompere la produzione di idrogeno. Da un punto di vista pratico, quindi, la decomposizione termo-catalitica del metano potrebbe essere condotta in un processo continuo che utilizza un sistema reattore-rigeneratore a letto fluido con le particelle catalitiche che circolano tra i due apparati in stato fluidizzato, in maniera simile ai processi industriali di *fluid catalytic cracking (FCC)*, ed, in particolare, di *fluid coking*.

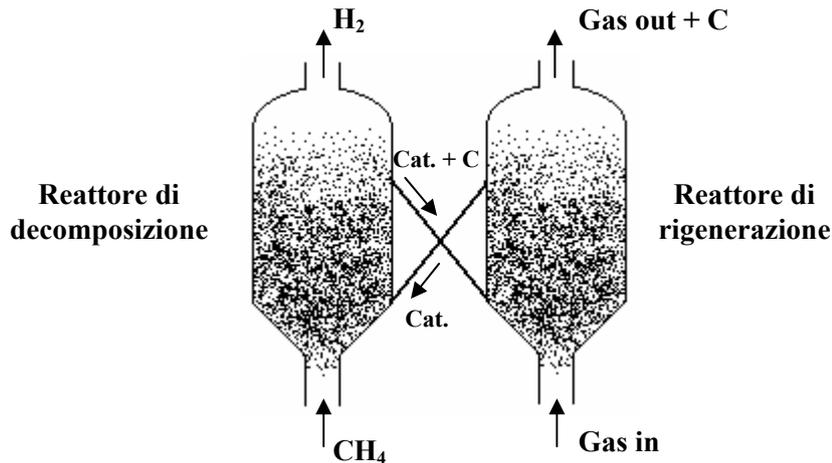


Figura I.6.1. Schema impiantistico del processo di decomposizione catalitica del metano, realizzato in continuo utilizzando due letti fluidi interconnessi.

L'argomento della presente attività di ricerca è lo studio della decomposizione termocatalitica del metano in letto fluidizzato, operante a pressione atmosferica in regime bollente, finalizzata alla produzione di correnti di idrogeno a basso contenuto o prive di ossidi di carbonio, con emissioni di CO₂ limitate. Le correnti di idrogeno così prodotte sarebbero, quindi, utilizzabili direttamente nelle *fuel cells* di bassa temperatura senza la necessità di dover realizzare stadi intermedi di separazione o purificazione (come accade, invece, nel caso delle tecnologie attualmente utilizzate su larga scala) o, comunque, dopo uno stadio purificazione meno oneroso di quelli necessari nei processi attualmente utilizzati su larga scala.

L'obiettivo che ci si propone è quello di studiare la fattibilità di un processo continuo a letto fluidizzato di decomposizione termo-catalitica di metano ed eventuale rigenerazione del sistema catalitico prescelto. Per il raggiungimento dell'obiettivo proposto sono necessari differenti passi:

- Realizzazione di un reattore a letto fluidizzato in scala da laboratorio per la conduzione di una campagna sperimentale relativa alla reazione di decomposizione termo-catalitica di metano e di eventuale rigenerazione di tipo chimico del sistema catalitico.
- La messa a punto del sistema catalitico (individuazione del supporto, della migliore fase attiva e di eventuali promotori) e verifiche sperimentali della sua

efficacia sia con riferimento alle reazioni di decomposizione ed eventuale rigenerazione che all'impiego in sistemi a letto fluidizzato.

- La realizzazione di una campagna sperimentale sistematica, volta a studiare l'effetto di alcune variabili, quali portata di gas alimentato e quantità di catalizzatore caricata, e dell'*attrition* sulle prestazioni del reattore a letto fluidizzato.
- Lo studio di una eventuale possibile strategia di rigenerazione del catalizzatore per realizzare un processo ciclico, con verifica della stabilità del sistema catalitico rispetto ad operazioni cicliche di decomposizione/rigenerazione.
- Lo sviluppo di un modello di decomposizione termo-catalitica di metano in letto fluidizzato come strumento predittivo delle prestazioni del sistema al variare di tutti i parametri operativi del processo.

Più in dettaglio, l'attività svolta durante il primo anno di dottorato è consistita in un'approfondita fase di studio e di indagine bibliografica, che ha consentito di individuare i vari aspetti caratteristici del processo di decomposizione termo-catalitica del metano, evidenziandone le problematiche e le prospettive. Da questo studio è emerso, tra l'altro, che il letto fluido presenta caratteristiche, finora solo parzialmente studiate, interessanti nell'ottica dell'individuazione di un processo industriale di decomposizione di metano. Si è, inoltre, effettuata la progettazione di un reattore a letto fluido in scala da laboratorio operante in regime bollente da utilizzare per le prove sperimentali di decomposizione catalitica del metano, e si è individuato un possibile sistema catalitico che avesse i requisiti necessari al suo impiego sia con riferimento al processo in esame che ad operazioni a letto fluido. Sempre sulla base delle informazioni presenti nella letteratura scientifica, si è scelto di utilizzare un catalizzatore a base di Cu, supportato su γ -allumina, mai usato specificatamente per la decomposizione catalitica del metano, ed in grado di operare in condizioni migliori dei catalizzatori metallici precedentemente usati, quali quelli al Ni.

Durante il secondo anno di dottorato l'attività di ricerca si è concentrata sia sulla realizzazione e messa a punto dell'impianto a letto fluidizzato in scala da laboratorio che sulla preparazione di diversi sistemi catalitici. Essi, inoltre, sono stati caratterizzati dal punto di vista chimico-fisico per l'identificazione della fase attiva. E' stato, inoltre, condotto uno studio di screening sui vari sistemi in letto fisso per individuare il sistema catalitico più attivo da impiegare poi nelle prove di decomposizione a letto fluido. Dopo aver individuato il sistema catalitico più attivo per la reazione di decomposizione del metano, esso è stato caratterizzato sia dal punto di vista della stabilità termica che per quel che riguarda l'impiego

in letto fluido e, quindi, la resistenza all'abrasione meccanica. Su tale sistema catalitico è stato, inoltre, condotto uno studio cinetico per l'identificazione dell'energia di attivazione della reazione di decomposizione catalitica del metano. Infine, si sono svolte anche delle prove preliminari di decomposizione termo-catalitica a letto fluido utilizzando il catalizzatore proposto.

L'attività di ricerca dell'ultimo anno di dottorato ha riguardato la realizzazione di prove sperimentali di decomposizione e rigenerazione in letto fluido bollente. Si è studiato l'effetto di alcune variabili di processo, quali la portata di alimentazione e la quantità di catalizzatore da utilizzare nel reattore a letto fluido. Sulla base delle prove sperimentali condotte, dove si sono variate la velocità di fluidizzazione e l'altezza del letto catalitico, si sono ricavate informazioni sulle conversioni di metano ottenibili nelle diverse condizioni utilizzate e sulla durata dei tempi di disattivazione del catalizzatore. Si sono inoltre confrontate le prestazioni del reattore operante in condizioni di letto fisso e di letto fluido, mostrando come l'operazione di TCD del metano in letto fluido presenti una serie di vantaggi per lo sviluppo di un processo basato su questa tecnologia. Si è indagato anche il possibile effetto dell'abrasione meccanica sulla rimozione del carbonio depositato sulla superficie del catalizzatore e, quindi, sulla rigenerazione del catalizzatore. Visto che questo metodo non si è rivelato efficace per il sistema catalitico utilizzato, si è reso necessario un trattamento di rigenerazione di tipo chimico. Si è eseguita, pertanto, una campagna sperimentale nel reattore operante sia in condizione di letto fisso che di letto fluido relativamente alla fase di rigenerazione del catalizzatore realizzata nel modo più semplice, cioè con correnti contenenti ossigeno. A questo riguardo, è stata valutata anche la stabilità del sistema catalitico proposto rispetto a cicli ripetuti di decomposizione e rigenerazione e si è eseguita una simulazione di un processo ciclico di decomposizione/rigenerazione nello stesso reattore alternando le due alimentazioni. Infine, applicando i principi della fluidizzazione al caso di una reazione catalitica, si è giunti alla formulazione di un modello di decomposizione termo-catalitica del metano in letto fluido in grado di tenere in conto i principali meccanismi operanti a letto fluido e di prevedere il profilo temporale di conversione del metano nella reazione di decomposizione al variare di molti dei parametri di interesse. La validazione del modello è stata effettuata grazie ad un confronto tra risultati del modello e risultati ottenuti sperimentalmente.

I.7. Sommario della tesi

Nel Capitolo II sono presentate sia una descrizione dell'impianto a letto fluido in scala da laboratorio che le tecniche di preparazione, di caratterizzazione chimica-fisica e di misure di attività relative al sistema catalitico proposto. Inoltre, sono descritte le procedure utilizzate per le prove di decomposizione del metano a letto fluido. Infine, è indicata la procedura seguita per la formulazione del modello di decomposizione termo-catalitica di metano in letto fluido e per l'integrazione delle equazioni di tale modello.

Nel Capitolo III sono riportati tutti i risultati ottenuti sperimentalmente. In particolare, sono presentati prima di tutto i risultati relativi alla caratterizzazione chimico-fisica dei vari sistemi catalitici, alle prove di attività ed allo studio cinetico. Sono poi presentati i risultati relativi alle prove di decomposizione del metano e di rigenerazione del catalizzatore a letto fluido. Infine, è presentato il confronto tra le prestazioni delle due diverse tipologie reattoristiche (letto fluido e letto fisso) a parità di condizioni operative.

Nel Capitolo IV è presentato il modello teorico di decomposizione termo-catalitica di metano a letto fluido, il confronto tra risultati ottenuti dal modello e quelli ricavati sperimentalmente e l'analisi dell'effetto della variazione dei parametri operativi sulle prestazioni del sistema.

Infine, nel Capitolo V vengono riassunte le conclusioni a cui si è giunti con l'attività svolta durante il presente dottorato di ricerca.

II. Materiali, tecniche ed apparecchiature sperimentali

II.1. Descrizione dell'apparato sperimentale a letto fluido

Per condurre le prove sperimentali di decomposizione termo-catalitica del metano è stato necessario progettare e realizzare un impianto a letto fluido in scala da laboratorio operante in regime bollente a pressione atmosferica. L'impianto è attualmente disponibile presso i laboratori dell'Istituto di Ricerche sulla Combustione del CNR. Lo schema dell'impianto è mostrato in Figura II.1.1.

Il reattore, costituito da una colonna di fluidizzazione in acciaio INOX del diametro esterno pari ad 1" ed altezza pari a 40 cm, è riscaldato esternamente per circa 30 cm con un forno TERSID dotato di un controllore PID serie CARBOLITE VST 12400D.

La piastra di distribuzione del gas, che funge anche da sostegno del catalizzatore, è stata realizzata mediante la sovrapposizione di reti in acciaio con maglia finissima (mesh 10). Tale soluzione permette di avere perdite di carico del gas, dovute all'attraversamento del distributore, minori rispetto a quelle che si ottengono con piastre porose con una distribuzione del gas sulla sezione del reattore altrettanto uniforme.

Al di sotto del distributore è presente il preriscaldatore, una zona alta 50 cm, anch'essa parzialmente inserita nel forno per circa 30 cm, riempita con limatura d'acciaio al fine di massimizzare lo scambio termico e realizzare profili radiali sia termici che di velocità quanto più piatti possibile per il gas entrante nel reattore. Si è scelto questo tipo di riempimento in acciaio rispetto al più tradizionale costituito da anelli ceramici perché questi ultimi col passare del tempo possono dare problemi di spolveramento.

I gas uscenti dal reattore sono convogliati attraverso un tratto conico in un apposito sistema di captazione del particolato allo scopo di caratterizzare il processo anche dal punto di vista delle emissioni di particolato fine. In particolare, si è scelto di utilizzare un filtro in materiale ceramico che è in grado di trattenere particelle di dimensioni anche relativamente fini (maggiori di 300 nm). Date le basse portate di lavoro (in corrispondenza di una velocità di

fluidizzazione pari a 3 volte quella di minima fluidizzazione a 800°C, a temperatura ambiente si ha una portata di circa 50 Nl·h⁻¹), non è possibile l'impiego di cicloni (l'efficienza risultante sarebbe molto bassa). Del resto le perdite di carico che si generano per il passaggio dell'intera corrente attraverso il sistema filtrante utilizzato non sono eccessive (minori di 200 mmH₂O).

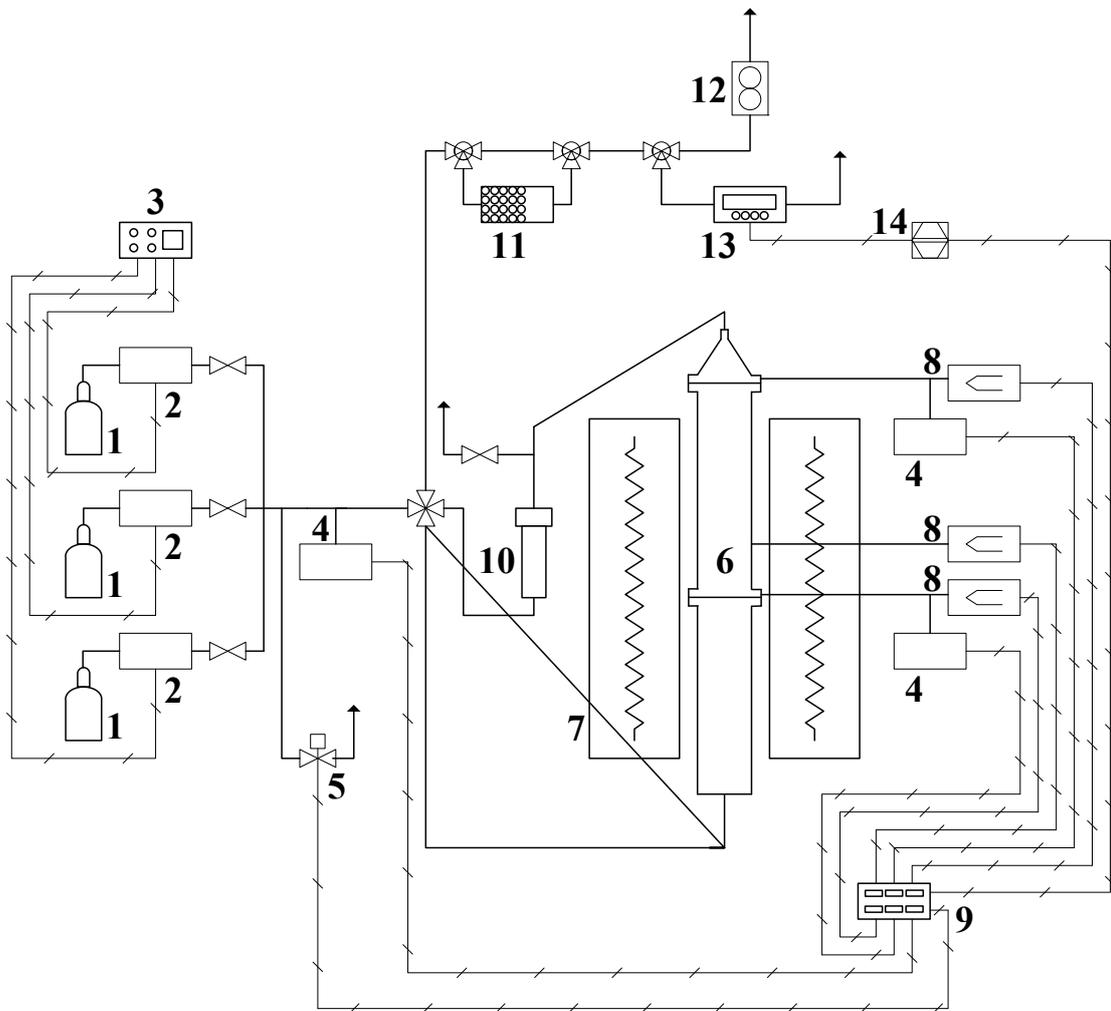


Figura II.1.1. Schema dell' impianto a letto fluido realizzato presso l'IRC del CNR.
1) bombola; 2) controllore di massa; 3) centralina; 4) trasduttore di pressione; 5) elettrovalvola; 6) reattore a letto fluido in scala da laboratorio; 7) forno; 8) termocoppia; 9) display; 10) filtro ceramico; 11) trappola; 12) flussimetro a bolle; 13) analizzatore; 14) PC.

Il reattore è provvisto di tre prese di temperatura e due di pressione. In particolare, la temperatura all'interno del reattore viene misurata in corrispondenza della piastra di distribuzione e di una sezione distante 7 cm da essa; un altro punto di misura della temperatura è in corrispondenza dell'inizio del tratto conico alla sommità del reattore. Le prime due misure consentono di verificare il profilo di temperatura del letto catalitico; la terza termocoppia è utile per misurare la temperatura dei fumi. Tutte le temperature sono misurate mediante termocoppie di tipo K (Chromel-Alumel) del diametro di 1 mm. Per quanto riguarda la pressione, la misura viene effettuata in due punti in comune con due termocoppie: quello in corrispondenza della piastra di distribuzione e quello all'inizio del tratto conico. Tale soluzione permette di distinguere il contributo di perdite di carico dovuto al sistema di filtrazione e quello del letto catalitico; tale aspetto è molto importante, in quanto entrambi i contributi sono in linea di principio variabili nel tempo per l'accumulo di polveri e di carbonio sul catalizzatore rispettivamente. Le pressioni vengono misurate utilizzando dei trasduttori ABB HART serie 600T EN.

La corrente d'alimentazione al reattore per la reazione di decomposizione è ottenuta utilizzando bombole distinte contenenti gas ad alta purezza (CH_4 99.95%; N_2 99.9999%) mentre per la corrente di gas rigenerante si è utilizzata, in aggiunta all'azoto, una bombola d'aria (99.998%). I gas vengono alimentati al reattore nelle portate desiderate utilizzando dei controllori di flusso BROOKS MFC 5850/BC. Una valvola a quattro vie consente l'esclusione o l'inserimento del reattore nella linea attraversata dalla miscela gassosa; dato che il sistema d'analisi è posto a valle di tale valvola, ciò consente di esaminare la composizione dei gas in alimentazione (reattore disinserito) o di quelli uscenti dal reattore (reattore inserito).

Essendo l'analisi dei gas fatta in apparecchiature sensibili alla presenza di acqua (che crea interferenza sulle misure all'infrarosso degli altri composti e potrebbe provocare danni all'analizzatore) si è sistemato a valle del reattore e del filtro e, prima dell'ingresso dei gas nel sistema di analisi, una trappola, a base di cloruro di calcio, in grado di adsorbire dal flusso gassoso eventuali tracce di vapor d'acqua. La scelta di tale solido è stata dettata dalla necessità di trattenere l'acqua di reazione, ma non altri prodotti. Sono state, pertanto, escluse trappole fredde, per evitare di sciogliere della CO_2 prodotta nell'acqua condensata, e trappole contenenti sostanze igroscopiche basiche, quali il KOH, per evitare la reazione con una molecola acida come la CO_2 . È stato verificato che la trappola scelta non interagisce con le altre specie chimiche componenti la miscela gassosa e che, pertanto, non altera l'analisi dei prodotti di reazione.

Come sistema d'analisi si è scelto un analizzatore in continuo, che rappresenta la soluzione ottimale visto il carattere intrinsecamente transitorio del processo: in linea di principio l'attività del catalizzatore può diminuire progressivamente nel tempo a causa dell'accumulo del carbonio sulla superficie del catalizzatore. Oltre al metano ed all'idrogeno, il sistema d'analisi consente anche la misura di specie ossigenate, quali CO e CO₂, che si possono formare per reazione tra l'ossigeno presente sul catalizzatore ed il metano alimentato o il carbonio depositato, e dell'ossigeno, utile per la fase di rigenerazione del catalizzatore. L'analizzatore è dotato di detector all'infrarosso (ABB URAS 14) per la misura delle concentrazioni di CO, CO₂ e CH₄, di sensore a termo-conducibilità per la misura della concentrazione di H₂ (ABB CALDOS 17) e di uno paramagnetico per la misura della concentrazione di O₂ (ABB MAGNOS 106). L'intera corrente gassosa viene fatta passare nell'analizzatore per minimizzare i tempi di risposta dell'apparecchio, anche se ciò comporta un aumento delle perdite di carico, che, però, come già sottolineato non sono eccessive, dato il valore contenuto delle portate in gioco.

La corrente uscente dagli analizzatori è poi inviata allo scarico.

Per questioni di sicurezza nell'impianto è stato anche previsto un altro punto di misura della pressione, rilevata con un trasduttore di pressione dello stesso tipo dei precedenti, disposto in modo tale da misurare le perdite di carico complessive dovute all'attraversamento del gas dell'intero impianto (reattore, sistema di filtrazione, trappola, analizzatore, tubi, valvole, ecc.). Al fine di scaricare eventuali sovrappressioni accidentali è stata collegata a questo trasduttore un'elettrovalvola di sicurezza Bukert controllata in modo ON-OFF con un valore di soglia di 0.3 bar (in osservanza alle normative di sicurezza).

L'impianto sperimentale è interfacciato con un PC tramite collegamento Ethernet per quel che riguarda il sistema di analisi e tramite collegamento analogico per quel che riguarda l'acquisizione delle temperature e delle pressioni. Un programma di acquisizione dati, appositamente realizzato in ambiente LabView, consente la contemporanea lettura ed acquisizione di tutte le concentrazioni, dei valori di temperatura misurati con le tre termocoppie e dei valori delle perdite di carico misurate con i tre trasduttori di pressione.

L'impianto è stato dotato anche di un pannello con 6 display, che visualizzano i valori correnti delle temperature e delle pressioni in maniera indipendente dal suddetto sistema di acquisizione in modo da avere sempre un monitoraggio del sistema anche durante fasi di accensione e di spegnimento.

In Figura II.1.2 è mostrata una fotografia dell'impianto.



Figura II.1.2. Fotografia dell'impianto a letto fluido in scala da laboratorio.

Le prove di attività catalitica a letto fisso sono state condotte nello stesso impianto sperimentale usando un micro-reattore da laboratorio a letto fisso operante a pressione atmosferica. Lo schema del reattore è riportato in Figura II.1.3. Esso è costituito da un tubo di vetro di quarzo dal diametro esterno di 12.7 mm in cui è inserito un setto poroso di sezione circolare (dimensioni dei pori comprese tra i 70 e 120 μm), che sostiene il catalizzatore. Un altro cilindro cavo, sempre in quarzo, coassiale ed interno al primo, poggiato sul setto poroso ospita la termocoppia di tipo K con diametro esterno di 0.5 mm. La sezione di passaggio dei

gas è, quindi, rappresentata da una corona circolare di diametro interno 6.35 mm. Tale reattore presenta infine un restringimento della sezione immediatamente a valle del setto poroso che sostiene il catalizzatore. Si accelerano, così, i gas in uscita dalla zona catalitica, ancora riscaldata, riducendo al minimo il tempo di permanenza in essa e quindi il possibile sviluppo della reazione omogenea.

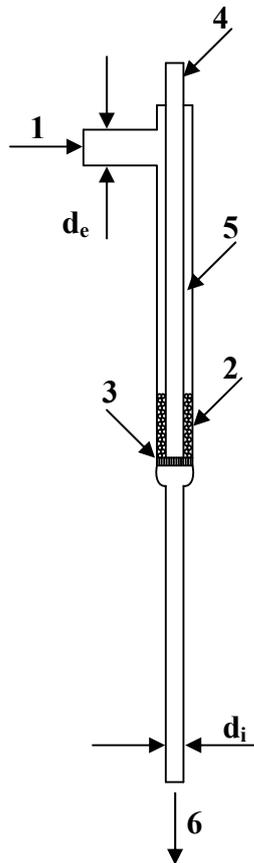


Figura II.1.3. Schema del reattore in quarzo per le misure di attività catalitica a letto fisso: 1) ingresso dei gas; 2) letto catalitico; 3) setto poroso; 4) alloggiamento per termocoppia; 5) sezione di passaggio del gas; 6) uscita dei gas. $d_i = 6.35$ mm, $d_e = 12.7$ mm.

Questa geometria è stata scelta per differenti motivi. Innanzitutto per poter realizzare una misura continua della temperatura lungo l'intero letto catalitico: infatti, grazie allo spostamento in senso longitudinale della termocoppia all'interno del secondo cilindro, è possibile effettuare una lettura della temperatura in maniera continua lungo tutto il reattore e,

in particolare, lungo tutto l'asse del letto catalitico. Inoltre, vengono agevolmente risolti tutti gli inconvenienti fluidodinamici legati all'inserzione di una termocoppia, posta in posizione perpendicolare al flusso. Viene, infine, ridotta la presenza di eventuali gradienti di concentrazione e temperatura radiali e viene migliorata l'efficacia dello scambio termico tra il reattore e le pareti del forno, grazie all'incremento della superficie esposta per unità di volume.

II.2. Sistema catalitico

I principali requisiti di un catalizzatore che deve essere usato nel processo di TCD del metano condotto in un reattore a letto fluidizzato possono essere così riassunti: i) elevata attività, sia rispetto alla fase di decomposizione del metano che a quella eventuale di rigenerazione; ii) elevata resistenza alle alte temperature ed a cicli ripetuti di decomposizione e rigenerazione; iii) elevata resistenza meccanica, dovendo essere utilizzato in un letto fluido.

In maggiore dettaglio, uno dei requisiti fondamentali che deve presentare il catalizzatore è quello di fornire prestazioni stabili ad elevata temperatura per poter realizzare delle conversioni di metano elevate, in modo da ottenere correnti di idrogeno molto concentrate. In Figura II.2.1 sono riportate le curve di conversione di equilibrio termodinamico del metano secondo la reazione (I.4.1), ottenute utilizzando il Chemkin in condizioni isoterme relativamente all'intervallo di temperatura 25-1300°C a pressione atmosferica e supponendo che il carbonio prodotto sia grafite. E' evidente che conversioni elevate di metano (circa 60%) sono possibili solo lavorando a temperature superiori ai 600°C. E' noto che i catalizzatori a base di Ni sono efficienti per la decomposizione del metano nell'intervallo di temperatura 400-600°C, ma si disattivano a temperature più elevate. Quindi, correnti di idrogeno molto concentrate non possono essere prodotte mediante decomposizione di metano su catalizzatori a base di Ni. Al contrario, i catalizzatori a base di Fe possono decomporre il metano a temperature più elevate (600-900°C), ma sono poco stabili e presentano delle rese in carbonio ed idrogeno molto più basse rispetto ai catalizzatori a base di Ni.

Lavorare a temperature più elevate, come visto dalla letteratura, può risultare vantaggioso anche per quanto riguarda la fase di rigenerazione del catalizzatore, ma ovviamente ciò comporta una maggiore sollecitazione termica del catalizzatore. Tali sollecitazioni su materiali caratterizzati da una bassa resistenza termica possono provocare il collasso della struttura con perdita di area superficiale, fenomeni di sinterizzazione,

trasformazioni di fase cristallina, modificando profondamente la natura stessa del catalizzatore di partenza.

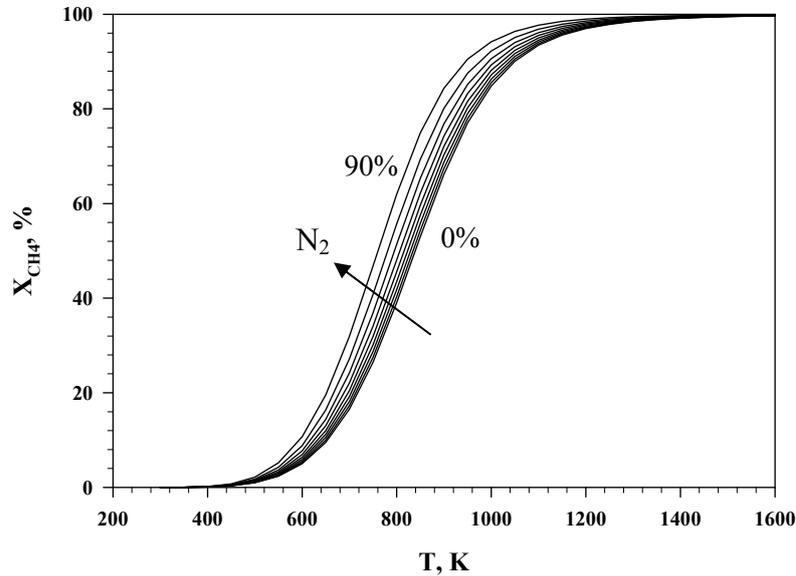


Figura II.2.1. Curve di equilibrio termodinamico per la reazione di decomposizione del metano a pressione atmosferica parametriche nella concentrazione di inerte.

Per quanto riguarda la resistenza meccanica del materiale fluidizzato, essa è un parametro importantissimo in un letto fluido, per l'instaurarsi dei fenomeni di *attrition*, ovvero di abrasione meccanica, assenti nel caso dei letti fissi. Tali fenomeni indotti dalla fluidizzazione del sistema vanno evitati poiché (Werther e Reppenhagen, 1999):

- provocano una perdita di materiale;
- potrebbero comportare la disattivazione del sistema per perdita di fase attiva, determinando un peggioramento nel tempo delle prestazioni del sistema;
- comportano una diminuzione del diametro medio delle particelle fluidizzate, con conseguenze sulla fluidodinamica del letto;
- possono comportare la presenza nel letto di materiale fine che ne altera il funzionamento;

- determinano la presenza di particolato nei gas prodotti con ricadute negative sulle specifiche ambientali del processo;
- necessitano della presenza di un sistema di captazione del particolato solido elutriato presente nei gas di scarico, con conseguenze sulla compattezza dell'apparecchiatura;
- non permettono la conduzione di un processo stabile, imponendo ripetute aggiunte di catalizzatore fresco che sostituisca quello perso.

II.2.1. Fase attiva

Come fase attiva del catalizzatore, utilizzato nell'attività sperimentale di decomposizione termo-catalitica del metano del presente lavoro di tesi, è stato scelto il rame, che, come gli altri metalli di transizione, è in grado di attivare il metano (Ferreira-Aparicio et al., 1997). In letteratura è riportato da vari Autori (Reshetenko et al., 2003; Chen et al., 2003, Che net al., 2004) che nel processo di decomposizione termo-catalitica del metano il Cu è stato usato come promotore del Ni ed in questi casi si è visto che la presenza del rame, oltre a migliorare l'attività del Ni, aumenta la capacità di accumulo di carbonio, e, quindi, la durata della fase di decomposizione.

Il rame, inoltre, ha un effetto stabilizzante: è possibile lavorare a temperature più elevate di 600°C, che è la temperatura massima a cui lavorano i catalizzatori al Ni senza incorrere nel problema della sinterizzazione. Poter condurre il processo a temperature maggiori di 600°C è, ovviamente, come visto, una prospettiva interessante, visto che la reazione è termodinamicamente favorita all'aumentare della temperatura.

E' anche riportato in letteratura che la presenza di tale elemento favorisce la formazione di granuli di carbonio piuttosto che di nanofibre di carbonio. Questo è un aspetto interessante dal momento che si intende lavorare in letto fluido. Le nanofibre, infatti, rappresentando delle asperità superficiali, potrebbero essere rimosse per *attrition*: nel caso in cui la fase attiva si porti all'estremità esterna delle nanofibre, il loro eventuale distacco dalla superficie del catalizzatore comporterebbe la disattivazione permanente del catalizzatore. Tuttavia, nel caso del rame come fase attiva, l'*attrition* potrebbe addirittura avere un interessante effetto positivo. Infatti, dal momento che il rame favorisce la formazione di granuli di carbonio senza migrazione della fase attiva sulla loro superficie, l'*attrition* potrebbe operare in maniera selettiva, cioè, non sul sistema catalitico di partenza, ma sul carbonio che va a rivestirlo durante la fase di decomposizione, rimuovendolo e dando luogo, così, ad una parziale o completa rigenerazione meccanica che interesserebbe solo la superficie esterna

delle particelle di catalizzatore. L'efficacia di questo meccanismo nel caso in esame sarà discussa in seguito.

Esiste un solo lavoro in letteratura in cui il Cu è stato utilizzato come fase attiva disperdendolo su silice (Matsukata et al., 1995) e sebbene i risultati ottenuti non siano molto incoraggianti va considerato che l'utilizzo di un supporto diverso (ad esempio, allumina in luogo della silice) può essere determinante in quanto si instaurano interazioni metallo-supporto completamente diverse.

Catalizzatori supportati a base di rame sono, inoltre, ampiamente utilizzati in reazioni di deidrogenazione degli alcani (Strohmeier et al., 1985), aspetto interessante perché affine alla reazione di decomposizione del metano.

L'ossido di rame presenta anche una notevole attività nei confronti dell'ossidazione di metano, metanolo, etanolo, acetaldeide, maggiore di quella di altri catalizzatori di ossidazione a base di metalli di transizione quali MO_2 , Co_3O_4 e V_2O_5 (Spivey, 1987). Inoltre, il CuO presenta un'attività rilevante anche rispetto all'ossidazione di CO , e ciò ne fa un candidato privilegiato nel caso si formi CO , nel senso che se si dovesse formare potrebbe essere ossidato velocemente a CO_2 .

II.2.2. Supporto

Per quanto riguarda la scelta del supporto (i supporti più utilizzati in catalisi sono Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , TiO_2), dalla letteratura è emerso che allumina e titania consentono di ottenere sistemi più stabili alla sinterizzazione del metallo che avviene soprattutto in fase di rigenerazione. E' anche riportato in letteratura che l'utilizzo di allumina favorisce la gassificazione del carbonio e conferisce una maggiore stabilità ai cicli di decomposizione e rigenerazione. L'allumina risulta, inoltre, stabile in un campo di temperature maggiore del biossido di titanio, per il quale a 650°C circa si ha la transizione dalla fase cristallina anatasio a rutilo, che comporta una forte riduzione dell'area superficiale. Come è possibile vedere in Figura II.2.2.1, le trasformazioni di fase cui va incontro la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ all'aumentare della temperatura (forme δ , θ ed α), che comportano drastiche riduzioni dell'area superficiale, iniziano a temperature intorno ai 1000°C . La transizione più critica è quella che conduce ad $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, che è un materiale a bassissima porosità e, quindi, non adatto a disperdere grosse quantità di fase attiva. Arai e Machida (1996) attribuiscono la perdita di area superficiale durante queste trasformazioni alla mobilità dei gruppi ossidrilici che tendono a liberarsi sottoforma di acqua lasciando al loro posto delle vacanze anioniche. Poiché la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ possiede in partenza anche delle vacanze cationiche, queste vanno a compensare quelle

anioniche neoformate con un processo che comporta la formazione di ponti Al-O-Al tra due superfici adiacenti e, quindi, la chiusura dei pori.

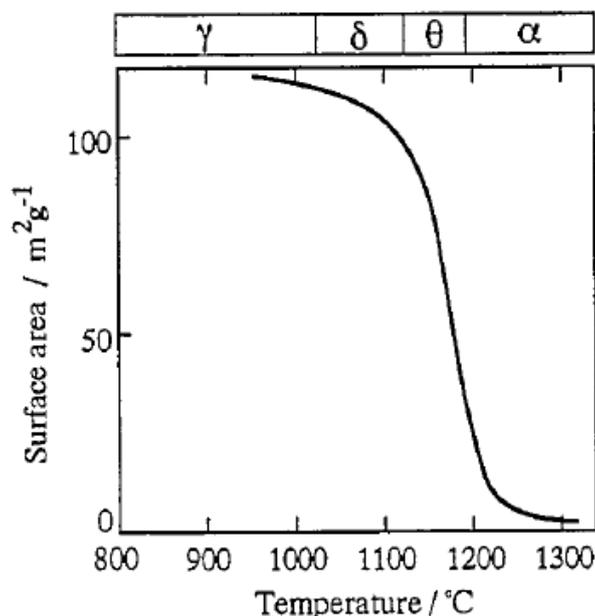


Figura II.2.2.1. Trasformazioni di fase ed area superficiale specifica per l'allumina (Arai e Machida, 1996).

Inoltre, è stato studiato l'effetto di differenti supporti sulla capacità di deidrogenazione di catalizzatori a base di metalli di transizione (Erdöhelyi et al., 1993) e si è visto che la natura del supporto induce differenze significative nei catalizzatori relativamente alla loro capacità di decomporre il metano: l'allumina è il supporto in grado di conferire la maggiore capacità deidrogenativa ai metalli, seguita da titania, silice ed, infine, magnesia. (Ferriera-Aparicio et al., 1997).

Va anche detto che, nel caso del sistema Cu/ γ -allumina, l'interazione fase attiva/supporto può essere molto forte (si può formare uno spinello, cioè un ossido misto CuAl_2O_4) e ciò potrebbe sfavorire, per quanto visto in letteratura, la formazione di carbonio filamentoso.

Quindi, la scelta migliore tra i supporti utilizzati tradizionalmente sembra essere rappresentata dall'allumina. Si è deciso di utilizzare, in particolare, la γ -allumina (e non la α), che, come visto, presenta un'elevata area superficiale essendo il materiale poroso, per cui

consente una migliore dispersione della fase attiva ed una maggiore area superficiale disponibile per la reazione a parità di massa di catalizzatore caricata.

L'applicabilità di un analogo sistema catalitico a base di rame, supportato su $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in reattori a letto fluido è stato precedentemente riportato in letteratura da Iamarino et al. (2002) relativamente ad un processo di combustione catalitica.

II.3. Preparazione dei catalizzatori

I catalizzatori a base di rame supportati su $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, con diversi contenuti di rame, utilizzati in questa tesi, sono stati preparati per impregnazione ad umido (Perego e Villa, 1997), tecnica molto semplice, che permette di disperdere anche elevati carichi di fase attiva sul supporto, partendo da soluzioni acquose a diverse concentrazioni di acetato di rame monoidrato $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), a cui si sono aggiunte opportune quantità di supporto. L'acqua presente in soluzione è stata fatta evaporare a 55°C sotto vuoto (115 mbar) a $v = 75$ rpm in un evaporatore rotativo Heidolph Laborota 4002. Il solido raccolto al termine del processo di impregnazione è stato trattato in stufa per 12 ore a 120°C in modo da eliminare l'acqua residua e, quindi, calcinato per 3 ore in flusso d'aria ($12 \text{ NI} \cdot \text{h}^{-1}$) a 800°C . Solo il campione con il contenuto di rame più elevato è stato calcinato anche a 900 e 1000°C , allo scopo di verificare la stabilità termica del sistema catalitico $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Durante la calcinazione si ha la liberazione di ossidi di carbonio e di acqua, provenienti dagli acetati, che vengono rimossi dalla corrente d'aria. Un'analisi termogravimetrica preliminare condotta sull'acetato di rame ha verificato che le trasformazioni cui esso è soggetto durante trattamento in aria si concludono ad una temperatura di 300°C . Questo trattamento ad alta temperatura ha anche lo scopo di indurre nella struttura cristallina dell'allumina i riarrangiamenti strutturali definitivi, in modo da prevenire qualsiasi altro tipo di trasformazione in sede di reazione.

Il supporto utilizzato per la preparazione dei catalizzatori è costituito da sfere di $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ del diametro di 1 mm, prodotte dalla Sasol GmbH (Germania), con il nome commerciale di "Puralox Alumina Spheres 1,0/160" ed ottenute per calcinazione di bohemite (idrossido di alluminio) sintetica ad elevata purezza. Tale materiale, dotato di elevata resistenza meccanica (45 N), è stato opportunamente scelto per soddisfare l'esigenza di prevenire i fenomeni di frammentazione ed abrasione legati all'utilizzo del catalizzatore in un reattore a letto fluido.

Dal momento che per il sistema Cu/ γ -Al₂O₃ è riportata in letteratura principalmente la formazione di due fasi possibili, l'ossido di rame CuO e lo spinello o alluminato di rame CuAl₂O₄, si pone il problema dell'identificazione della fase attiva tra le due possibili per la reazione di decomposizione del metano. A tale scopo, sono stati preparati, oltre ai suddetti catalizzatori supportati, anche dei solidi di riferimento, contenenti CuO ed alluminato di rame rispettivamente; dal confronto dei risultati sia di caratterizzazione chimico-fisica che di attività, è stato possibile individuare la fase attiva presente nei catalizzatori proposti. Sono stati, quindi, preparati, un campione con un alto carico di rame supportato su SiO₂ ed un ossido misto di rame ed alluminio, allo scopo di promuovere rispettivamente la formazione di particelle di CuO e CuAl₂O₄. Il campione Cu/SiO₂ è stato preparato per impregnazione ad umido, come descritto in precedenza per i catalizzatori Cu/ γ -Al₂O₃, e poi calcinato in flusso d'aria a 800°C. L'ossido misto di rame ed alluminio è stato preparato per co-precipitazione a partire da una soluzione acquosa contenente quantità stechiometriche di Cu(NO₃)₂·2.5H₂O (Aldrich) e di Al(NO₃)₃·9H₂O (Fluka) alcalinizzata con NH₄OH. La polvere ottenuta, raccolta per filtrazione, è stata essiccata in stufa per 12 ore a 120°C e poi calcinata in flusso d'aria a 800°C; una frazione del materiale così ottenuto è stata successivamente calcinata a 950°C per favorire l'ulteriore formazione di CuAl₂O₄.

Gli esperimenti di decomposizione e le prove di caratterizzazione sono stati condotti utilizzando polveri dei campioni ottenute per macinazione e setacciamento delle particelle di catalizzatore. Il taglio granulometrico utilizzato (300-400 μ m) è stato scelto in modo da non incorrere nel fenomeno dello *slugging* per le condizioni di fluidizzazione utilizzate durante la successiva sperimentazione. In particolare, la verifica dell'assenza di regime a *slug* durante la fluidizzazione è stato effettuata sperimentalmente mediante l'impiego di un reattore a letto fluido in plexiglass (quindi trasparente, che permette di realizzare anche un'analisi visiva dei regimi fluidodinamici che man mano si instaurano), operante a freddo e della stessa scala di quello che è stato poi realizzato in acciaio ed utilizzato ad alta temperatura per i test catalitici. Dalle prove di fluidizzazione preliminari condotte in questo reattore è emerso che il taglio 300-400 μ m (gruppo B della classificazione di Geldart (Geldart, 1973)) consente di operare anche a velocità di fluidizzazione relativamente alte ($U \approx 10$ volte la velocità di minima fluidizzazione U_{mf}), senza incorrere nel regime di *slugging*. Nelle prove si è utilizzato un rapporto altezza del letto fisso/diametro del reattore $H_{mf}/D_r = 5$ (corrispondente a 50 g di catalizzatore), cioè un letto abbastanza alto per evidenziare l'eventuale insorgenza del fenomeno. Prove analoghe condotte sulla silice hanno confermato che la γ -allumina, avendo una densità minore, è meno soggetta al fenomeno dello *slugging*; per particelle di silice delle

stesse dimensioni esso è stato infatti osservato. La curva di fluidizzazione che si è ottenuta a temperatura ambiente per la γ -allumina è riportata nella Figura II. 3.1. Sebbene non sia stato possibile un controllo visivo nelle condizioni di fluidizzazione alle alte temperature utilizzate nel processo di TCD, è possibile escludere la presenza di *slug* in quanto si è operato sempre abbondantemente al di sotto dei limiti evidenziati a temperatura ambiente.

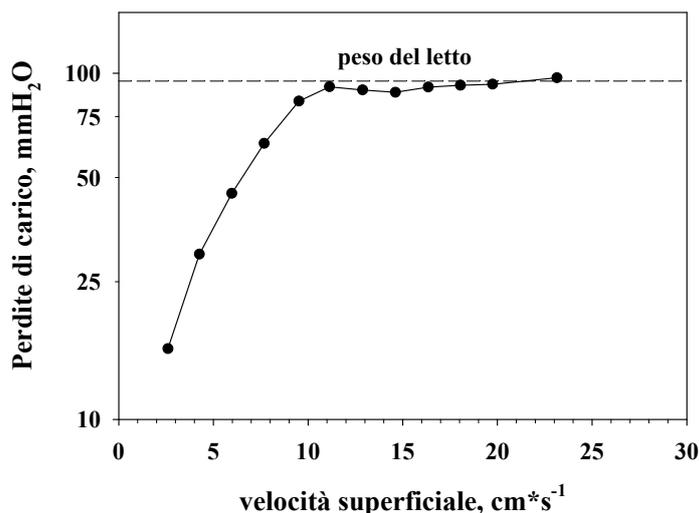


Figura II.3.1. Curva di fluidizzazione della γ -Al₂O₃ (300-400 μ m) a temperatura ambiente.

II.4. Tecniche di caratterizzazione dei catalizzatori

I campioni preparati secondo la procedura precedentemente riportata sono stati caratterizzati mediante numerose tecniche che vengono di seguito elencate.

II.4.1. Caratterizzazione chimico-fisica

Il contenuto di rame presente nei vari campioni preparati è stato determinato quantitativamente mediante analisi spettroscopica ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma-Mass Spectroscopy*), utilizzando uno strumento Agilent 7500CE ICP-MS, dopo aver disciolto i vari campioni in soluzioni di HCl ed HNO₃ a 80°C, tranne il campione CuO/SiO₂, che è stato disciolto in una soluzione di HNO₃ ed HF.

Per evidenziare la dispersione della fase attiva, le specie cristalline presenti ed il livello di cristallizzazione, l'eventuale formazione di specie *bulk* ed eventuali cambiamenti

della struttura cristallina del supporto, il supporto ed i campioni sono stati sottoposti a misure di diffrazione ai raggi X. Esse sono state realizzate con un diffrattometro Philips PW 1100; la radiazione utilizzata è la K_{α} del rame a 35 kV e 30 mA.

Le aree superficiali dei vari campioni sono state misurate per volumetria con il metodo BET (Brunauer Emmet Teller), utilizzando un apparecchio Carlo Erba 1900 Sorpomatic, mediante adsorbimento di N_2 a 77 K. Prima di ogni misura, i campioni sono stati sottoposti ad un trattamento di degasaggio per 3h sotto vuoto a 300°C.

La dispersione del rame sulla superficie sia interna che esterna dei campioni è stata caratterizzata mediante l'utilizzo di un microscopio a scansione elettronica (SEM) Philips XL30 dotato di uno strumento EDAX per le analisi elementari EDS.

La distribuzione dei pori è stata determinata effettuando un ciclo di adsorbimento e desorbimento di N_2 a 77 K su un campione pre-trattato sotto vuoto a 150°C per 1.5 h, utilizzando un apparecchio Autosorb 1C Quantachrome.

Il comportamento redox dei vari campioni è stato analizzato sottoponendoli sia ad esperimenti di Riduzione a Temperatura Programmata utilizzando quale agente riducente l' H_2 (TPR di H_2) che ad analisi spettroscopica all'infrarosso (FT-IR).

Gli esperimenti di TPR di H_2 sono stati realizzati nell'impianto sperimentale descritto nella sezione II.1 utilizzando il micro-reattore in quarzo schematizzato in Figura II.1.3. Durante tali esperimenti i campioni sono stati ridotti riscaldando il sistema con una velocità di riscaldamento di $10^{\circ}C \cdot min^{-1}$ fino a 800°C ed utilizzando una miscela di H_2 (2% vol.) in N_2 ; si è lavorato con un tempo di contatto solido-gas pari a $0.12 g \cdot s \cdot Ncm^{-3}$, essendo la quantità di materiale caricata per ogni prova e la portata di miscela reagente inviata al reattore pari a 0.7 g e 21 $Nl \cdot h^{-1}$ rispettivamente. Nel corso di tali prove si assiste ad un consumo di idrogeno dovuto alla reazione $H_2 + O_s \rightarrow H_2O$, che riduce il catalizzatore consumando l'ossigeno presente nel solido O_s . Pertanto, si è monitorata la concentrazione di idrogeno in uscita dal reattore e la temperatura del catalizzatore durante il trattamento di riduzione effettuato.

L'analisi FT-IR è stata condotta con uno spettrometro FTIR Perkin-Elmer Spectrum GX, avente una cella dotata di apparecchio DRIFT per la misura a temperatura ambiente oppure una cella IR d'alta temperatura. Le prove sono state realizzate pressando polveri dei vari campioni con cui si è realizzata una pasticca, che è stata posta nella cella infrarosso prima descritta. Si è utilizzata come molecola sonda il CO, che permette di distinguere il rame nei differenti stati di ossidazione eventualmente presenti nei campioni analizzati. Sono state condotte delle analisi anche sui campioni sottoposti ad un pre-trattamento di riduzione a

800°C con H₂, analogo a quello realizzato nei TPR di H₂, su cui è stato fatto adsorbire successivamente il CO, previo lavaggio in Ar.

II.4.2. Misure di attività catalitica in letto fisso

Prima di utilizzare i campioni nelle prove di decomposizione di metano a letto fluido, è stato effettuato un lavoro di screening tra i vari campioni preparati e di identificazione della fase attiva per la reazione di decomposizione del metano mediante prove di Riduzione a Temperatura Programmata utilizzando quale agente riducente il CH₄ (TPR di CH₄), esperimenti isotermi di decomposizione del metano a letto fisso ed analisi termogravimetrica.

Sia gli esperimenti di TPR di CH₄ che quelli isotermi di decomposizione sono stati realizzati nello stesso apparato sperimentale descritto nella sezione II.1 utilizzando il microreattore in quarzo schematizzato in Figura II.1.3. Per gli esperimenti di TPR di CH₄ si è alimentata al reattore una portata di 20 Nl·h⁻¹ di una miscela di CH₄ (5% vol.) in N₂ per ridurre 1.4 g dei vari campioni, riscaldando il sistema con una velocità di riscaldamento di 10°C·min⁻¹ da 100°C fino a 800, 900 e 1000°C. Il tempo di contatto solido-gas risultante è stato pari a 0.25 g·s·Ncm⁻³. Per gli esperimenti isotermi di decomposizione del metano si è alimentata una portata di 13 Nl·h⁻¹ di una miscela di CH₄ (5% vol.) in N₂ a 800°C e si è caricato il reattore con 10 g di materiale (tranne per il sistema rame-silice, per cui si sono utilizzati 5 g). Il tempo di contatto risultante è stato di 2.8 g·s·Ncm⁻³. Prima di realizzare tali esperimenti i campioni sono stati riscaldati fino ad 800°C in flusso di N₂ e solo dopo la stabilizzazione termica del letto si è inviata al reattore la miscela reagente. In ogni prova si sono registrati i profili temporali delle varie specie analizzate (CH₄, H₂, CO e CO₂) e nel caso dei TPR di CH₄ anche quello della temperatura.

La quantità di carbonio depositato sui catalizzatori dopo le prove di decomposizione è stata determinata sia da un bilancio sul carbonio relativamente alle specie alimentate e prodotte che mediante analisi elementare realizzata con un analizzatore CHN2000 LECO, e la sua morfologia è stata caratterizzata mediante l'utilizzo del microscopio a scansione elettronica (SEM) Philips XL30.

L'analisi termogravimetrica è stata realizzata con una termobilancia Perkin-Elmer TGA-7, dotata di una fornace di alta temperatura che consente di raggiungere i 1500°C, collegata ad un controllore di temperatura fornito dalla stessa Perkin Elmer. La microbilancia ed il controllore di temperatura sono interfacciati con un PC provvisto di un software dedicato che consente l'acquisizione dei dati, la loro elaborazione e l'impostazione della programmata di temperatura della fornace. I gas in uscita dalla termobilancia sono inviati ad uno

spettrometro ad infrarossi (FTIR Perkin-Elmer Spectrum GX) per la loro analisi. Sono state condotte prove termogravimetriche in condizioni sperimentali analoghe a quelle utilizzate sia per i TPR di CH₄ che per le prove isoterme di decomposizione di CH₄. In particolare, le prove del primo tipo sono state realizzate riscaldando circa 80 mg dei campioni con una velocità di 10°C·min⁻¹ fino a 800°C, alimentando 50 Nml·min⁻¹ di una miscela di CH₄ (5% vol.) in Ar e mantenendo la temperatura finale per 8 ore. Per quanto riguarda le prove del secondo tipo, i campioni (circa 37 mg) sono stati riscaldati con una velocità di riscaldamento di 10°C·min⁻¹ fino a 120°C in corrente di Ar (47.5 Nml·min⁻¹) e permanendo a tale temperatura per trenta minuti, in modo da consentire il desorbimento di acqua dal catalizzatore. Dopodiché si è proceduto a riscaldare, sempre in flusso di Ar, fino a 800°C con una velocità di 10°C·min⁻¹ e dopo la stabilizzazione del peso del campione si è inviata una corrente di CH₄ (5% vol.) in Ar (50 Nml/min) in condizioni isoterme a 800°C. Tale temperatura è stata poi mantenuta per 3 ore. Durante le prove si sono monitorati sia la variazione di peso dei vari campioni che il profilo di temperatura nel tempo.

Il confronto dei risultati ottenuti dalle precedenti analisi sia di caratterizzazione chimico-fisica che di attività catalitica ha consentito di individuare sia la fase attiva per la reazione di decomposizione del metano per il sistema Cu/γ-allumina che il sistema catalitico avente il carico di rame migliore tra i vari campioni preparati.

II.4.3. Studio cinetico

Per quantificare l'attività del migliore sistema catalitico Cu/γ-allumina, è stato realizzato uno studio cinetico in modo da determinare l'energia di attivazione ed il fattore pre-esponenziale della reazione catalitica di decomposizione del metano, e, quindi, la dipendenza della costante cinetica dalla temperatura. A tale scopo nel micro-reattore a letto fisso sono state condotte delle prove isoterme analoghe a quelle descritte nella sezione II.4.2. In particolare, si è alimentata una portata di 26.5 NI·h⁻¹ di una miscela di CH₄ (5% vol.) in N₂ e si è riempito il reattore con 2.5 g di catalizzatore. Il tempo di contatto risultante è stato di 0.34 g·s·Ncm⁻³. Per effettuare lo studio cinetico sono state condotte prove a diverse temperature operative, comprese nell'intervallo 650-800°C, lasciando inalterate tutte le altre condizioni sperimentali. Le prove sono precedute da un pre-riscaldamento in flusso di N₂ del campione fino alla temperatura di lavoro. In questo modo è stato possibile costruire un diagramma conversione-temperatura. Il tempo di contatto è stato scelto in maniera tale da realizzare conversioni misurabili anche alle temperature più basse.

II.4.4. Proprietà dei catalizzatori per utilizzo in letto fluido

Prima di condurre le prove catalitiche di decomposizione nel reattore a letto fluido è stata verificata l'applicabilità dei materiali catalitici in reattori a letto fluido. Essi sono stati, quindi, caratterizzati sia dal punto di vista della velocità di minima fluidizzazione che per quanto riguarda la tendenza a generare fini elutriabili.

La velocità di minima fluidizzazione (U_{mf}) è stata determinata sperimentalmente nell'impianto a letto fluido descritto nella sezione II.1, utilizzando come gas azoto, in corrispondenza della temperatura di interesse (800°C) e con un rapporto altezza del letto fisso/diametro del reattore $H_{mf}/D_r = 5$ (corrispondente ad una quantità di catalizzatore pari a 50 g), a partire dalla curva sperimentale delle perdite di carico in funzione della velocità superficiale del gas.

E' stata, inoltre, verificata la resistenza del sistema catalitico all'abrasione meccanica. In particolare, si è caricato il reattore con 50 g di catalizzatore e si è riscaldato il sistema fino a 800°C in flusso di azoto con una portata corrispondente ad una velocità superficiale pari a quattro volte la velocità di minima fluidizzazione. Il sistema è stato mantenuto in queste condizioni per circa 15 h, durante le quali si è raccolto il materiale elutriato attraverso il filtro di cui è provvisto l'impianto, stimando così una velocità media di abrasione.

II.5. Prove di decomposizione/rigenerazione in letto fluido

Le prove di decomposizione del metano in letto fluido sono state condotte nell'impianto sperimentale descritto nella Sezione II.1 ed utilizzando il sistema catalitico ottimale tra quelli preparati con taglio granulometrico di 300-400 μm . Si è adottata una temperatura di reazione pari a 800°C, che rappresenta il limite massimo di operabilità per l'acciaio di cui è costituito il reattore. Operando alla massima temperatura possibile si favorisce da un punto di vista termodinamico la reazione di decomposizione del metano (I.4.1). Si è, inoltre, alimentata una corrente contenente metano in azoto con una concentrazione pari al 5% in volume. A queste condizioni (la pressione è quella atmosferica), corrisponde una conversione di equilibrio termodinamico del metano secondo la reazione di decomposizione del metano (I.4.1) pari al 99.1%, ottenuta mediante una simulazione con il Chemkin.

Il riscaldamento fino a 800°C è effettuato in flusso d'azoto mantenendo sempre il letto in condizione di fluidizzazione bollente; una volta completato il riscaldamento i gas reattivi

vengono introdotti direttamente alla temperatura di reazione. Non è stata fatta una verifica vera e propria dell'isotermicità del reattore, ma con l'impiego delle due termocoppie inserite nel reattore a diverse altezze rispetto al distributore del gas si è visto che esse misurano sempre la stessa temperatura; quindi, i profili termici all'interno del letto sono sostanzialmente piatti, a conferma dell'isotermicità caratteristica del letto fluido. Comunque, il valore di riferimento per la temperatura è sempre quello relativo alla termocoppia posta in corrispondenza del distributore del gas. Il forno riesce a mantenere stabile la temperatura durante tutto il processo. C'è anche da dire che, essendo la concentrazione dell'inerte molto alta (95%), l'effetto endotermico della reazione sulla temperatura del letto è poco marcato.

Per la misurazione della concentrazione di metano in ingresso al reattore ci si è basati sulle indicazioni fornite dall'analizzatore. In particolare, si sono effettuate, per ogni prova, misure della concentrazione dell'alimentazione *by-passando* il reattore, all'inizio ed alla fine della prova di decomposizione, verificando così eventuali derive dell'analizzatore durante lo svolgersi della reazione.

Si è studiato l'effetto della portata di miscela reagente alimentata, ovvero della velocità superficiale del gas (U), e della quantità di catalizzatore caricata, ovvero del rapporto altezza del letto fisso/diametro del reattore (H_{mf}/D_r). In particolare, la portata è stata variata nell'intervallo 30-60 $\text{Nl}\cdot\text{h}^{-1}$, ottenendo in corrispondenza una variazione del rapporto velocità superficiale del gas/velocità di minima fluidizzazione (U/U_{mf}) nell'intervallo 2-4, per cui si è operato sempre in condizioni di letto fluido bollente. La quantità di catalizzatore è stata variata nell'intervallo 9-45 g, a cui è corrisposta una variazione del rapporto H_{mf}/D_r nell'intervallo 0.9-4.5.

In ogni prova sono stati registrati le perdite di carico ed i profili temporali delle varie specie analizzate (CH_4 , H_2 , CO e CO_2) e si è determinata la quantità di materiali fini elutriati a partire dalla variazione del peso del filtro ceramico prima e dopo la prova.

Si è, inoltre, effettuato un confronto diretto tra le prestazioni delle due diverse configurazioni reattoristiche (reattore a letto fluido e reattore a letto fisso) a parità di tutte le condizioni operative. A tale scopo si è utilizzato fisicamente lo stesso reattore invertendo, però, i condotti di alimentazione e di scarico del reattore, in modo da realizzare un flusso del gas dal basso verso l'alto per la configurazione a letto fluido ed un flusso inverso per quella a letto fisso. Le condizioni operative utilizzate per questo confronto sono le stesse indicate per le prove a letto fluido.

La quantità di carbonio depositato sui catalizzatori dopo le prove di decomposizione è stata determinata sia da un bilancio sul carbonio relativamente alle specie alimentate e

prodotte che mediante analisi elementare realizzata con un analizzatore CHN2000 LECO, e la sua morfologia è stata caratterizzata mediante l'utilizzo del un microscopio a scansione elettronica (SEM) Philips XL30.

Infine, i vari campioni disattivati sono stati caratterizzati mediante misure di area superficiale BET.

Dopo le prove di decomposizione e successivo lavaggio in azoto, sono state effettuate anche delle prove di rigenerazione a letto fluido a 800°C, utilizzando sia una corrente di azoto contenente ossigeno al 2.5% vol. che una corrente d'aria. Al fine di verificare la stabilità del sistema catalitico ad operazioni di decomposizione e di rigenerazione ripetute si sono realizzate, alternandole, varie prove di decomposizione e rigenerazione sullo stesso campione. Durante le prove di rigenerazione si sono registrati le perdite di carico ed i profili temporali delle varie specie analizzate (CH_4 , H_2 , CO e CO_2) e di temperatura. Anche per quanto riguarda la fase di rigenerazione del catalizzatore si è effettuato un confronto diretto tra le prestazioni delle due diverse configurazioni reattoristiche (reattore a letto fluido e reattore a letto fisso) a parità di tutte le condizioni operative.

Nell'impianto a letto fluido sono stati realizzati anche esperimenti relativi ad un processo ciclico di decomposizione/rigenerazione, alternando le alimentazioni di metano (decomposizione) e di ossigeno (rigenerazione) e lavando per due minuti il reattore con N_2 nel passaggio da una fase all'altra.

II.6. Procedura per il modello teorico

Sulla base dei principi fluidodinamici fondamentali dei letti fluidi e dei fenomeni principali che intervengono nel processo di decomposizione termo-catalitica del metano, è stato sviluppato un modello per predire le prestazioni di un reattore a letto fluido bollente operante in condizioni stazionarie in cui è condotta la decomposizione termo-catalitica del metano.

La conversione del metano nel reattore a letto fluido può essere considerata un processo quasi-stazionario durante la disattivazione del catalizzatore. Dunque, dopo aver caratterizzato il comportamento del letto dal punto di vista fluidodinamico, è stato messo a punto il modello relativo alla decomposizione del metano, per simulare il processo di disattivazione del catalizzatore nel tempo dovuto all'accumulo di carbonio, prodotto della reazione di decomposizione del metano, sulla superficie del catalizzatore sia interna che

esterna. L'evoluzione temporale del processo di disattivazione viene tenuta in conto, quindi, considerando la variazione delle superfici attive interna ed esterna della singola particella di catalizzatore nel tempo. E' stata tenuta in conto anche l'influenza dell'abrasione meccanica sulla rimozione del carbonio accumulato sulla superficie esterna delle particelle di catalizzatore, dipendente dalla quantità di carbonio accumulato sulla superficie esterna, anch'essa variabile nel tempo.

In particolare, il processo di disattivazione che avviene sulle superfici interna ed esterna delle particelle di catalizzatore può essere modellato considerando i seguenti bilanci: 1) bilancio di materia transitorio relativo alla massa di carbonio depositato sulla superficie esterna di tutte le particelle catalitiche costituenti il letto; 2) bilancio transitorio relativo alla superficie esterna attiva di una singola particella catalitica; 3) bilancio transitorio relativo alla superficie interna attiva di una singola particella catalitica.

Si ottiene, così, un sistema di tre equazioni differenziali del primo ordine indipendenti, che è stato risolto in ambiente Mathcad utilizzando un algoritmo di Runge-Kutta del IV ordine con strategia di adattamento del passo di integrazione. Tutte le variabili coinvolte sono state valutate in funzione del tempo durante il processo di decomposizione catalitica di metano in letto fluido, in particolare, il grado di conversione X del metano.

La validazione del modello è stata effettuata confrontando i risultati del modello con le curve di conversione di metano in funzione del tempo relative alle prove sperimentali.

III. Risultati sperimentali

III.1. Caratterizzazione del sistema catalitico

III.1.1. Caratterizzazione chimico-fisica

In Tabella III.1.1.1 sono indicati tutti i campioni preparati, il loro contenuto di rame, determinato mediante analisi ICP, la loro temperatura di calcinazione e le relative aree superficiali, determinate con il metodo BET. I catalizzatori supportati su γ -allumina sono indicati con la sigla xCu/Al-y, in cui x rappresenta la percentuale in peso di rame contenuto nel campione ed y la relativa temperatura di calcinazione. Allo scopo di evidenziare le differenze dei catalizzatori così preparati con la γ -allumina utilizzata come supporto, si è sottoposta la γ -allumina stessa ad un trattamento preventivo di calcinazione in flusso d'aria per 3 ore a 800°C ed a 1100°C. In Tabella III.1.1.1, quindi, sono riportati anche i dati relativi alla sola allumina con i simboli Al, per il campione tal quale, ed Al-y, dove y indica, anche in questo caso, la temperatura a cui è stato trattato il supporto. Allo stesso modo, il campione disperso su silice è indicato con la sigla xCu/Si, mentre i campioni di alluminato in *bulk* calcinati a 800 e 950°C sono denotati come CuO-CuAl₂O₄ e CuAl₂O₄ rispettivamente.

Il contenuto di rame dei catalizzatori supportati su γ -allumina non ha mai ecceduto quello teorico di monostrato, pari a circa il 10%wt, come riportato da Strohmeier et al. (1985) per un'allumina avente la stessa area superficiale di quella qui utilizzata. Allo scopo di evidenziare il comportamento del rame altamente disperso nel catalizzatore, si è anche preparato un campione con un bassissimo contenuto di rame (0.4Cu/Al-800).

Dai valori riportati in Tabella III.1.1.1 è possibile notare che l'area superficiale dell'allumina pura si mantiene elevata per trattamenti termici fino a 800°C, e solo a 1100°C essa risulta drasticamente ridotta fino a 12 m²·g⁻¹, valore tipico della forma α , fornendo una prima importante indicazione sui limiti di utilizzo di tale materiale in termini di stabilità termica. Per i catalizzatori supportati su γ -allumina e calcinati a 800°C, la presenza del Cu non influenza in maniera significativa il valore dell'area superficiale per carichi di rame fino

al 2% in peso, mentre genera una piccola diminuzione dell'area superficiale (pari circa al 7%) rispetto quella della γ - Al_2O_3 trattata a 800°C per il campione con il carico di rame più elevato. La temperatura di calcinazione ha, invece, un effetto più marcato, nel senso che, come prevedibile, l'aumento della temperatura di calcinazione comporta una riduzione del valore dell'area superficiale, come è evidente dai valori delle aree superficiali dei campioni trattati a 900 e 1000°C . Queste diminuzioni sono probabilmente dovute a riarrangiamenti della struttura dell'allumina, ovvero a incipienti transizioni della γ -allumina verso altre fasi. Anche per i catalizzatori, come per il supporto, è possibile, quindi, concludere che i trattamenti termici alle temperature più elevate utilizzate non comportano nessuna transizione di fase: si conservano, infatti, elevate superfici specifiche anche nei campioni trattati a 900 e 1000°C .

Tabella III.1.1.1. Codici dei campioni, contenuto di rame, temperatura di calcinazione ed area superficiale.

Campione	%Cu (wt%)	T _{calcinazione} ($^\circ\text{C}$)	Area superficiale ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
Al	0	-	182
Al-800	0	800	168
Al-1100	0	1100	12
8.4Cu/Al-800	8.4	800	156
8.4Cu/Al-900	8.4	900	136
8.4Cu/Al-1000	8.4	1000	122
2.0Cu/Al-800	2.0	800	165
0.4Cu/Al-800	0.4	800	169
12.5Cu/Si	12.5	800	172
CuO-CuAl ₂ O ₄	35*	800	26
CuAl ₂ O ₄	35*	950	6

*quantità nominale

Per quanto riguarda il campione supportato su silice, si è osservata una riduzione dell'area superficiale rispetto al valore iniziale del supporto, pari a $200 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, dovuta ad un carico di rame relativamente alto.

La Figura III.1.1.1 riporta gli spettri XRD ottenuti per i vari campioni, relativamente al solo intervallo di interesse. In particolare, nella Figura III.1.1.1 (a) sono riportati gli spettri XRD dei composti di riferimento (12.5Cu/Si ed ossidi misti di rame ed alluminio), mentre nella Figura III.1.1.1 (b) quelli dei campioni Al-800, 8.4Cu/Al-800, 8.4Cu/Al-900 e 8.4Cu/Al-1000.

Nello spettro XRD del campione 12.5Cu/Si sono bene evidenti i picchi caratteristici dell'ossido di rame CuO, come era prevedibile data la scarsa capacità di dispersione della silice (Ruitenbeek et al., 1998). Invece, negli spettri di entrambi gli ossidi misti sono evidenti

i picchi caratteristici sia del CuO che del CuAl_2O_4 , anche se il trattamento termico a 950°C riduce l'ammontare relativo di CuO rispetto al CuAl_2O_4 , come evidente dalla diminuzione dell'altezza dei picchi del CuO e dall'aumento dell'altezza di quelli del CuAl_2O_4 che si riscontra nello spettro del campione CuAl_2O_4 rispetto a quello del campione CuO- CuAl_2O_4 .

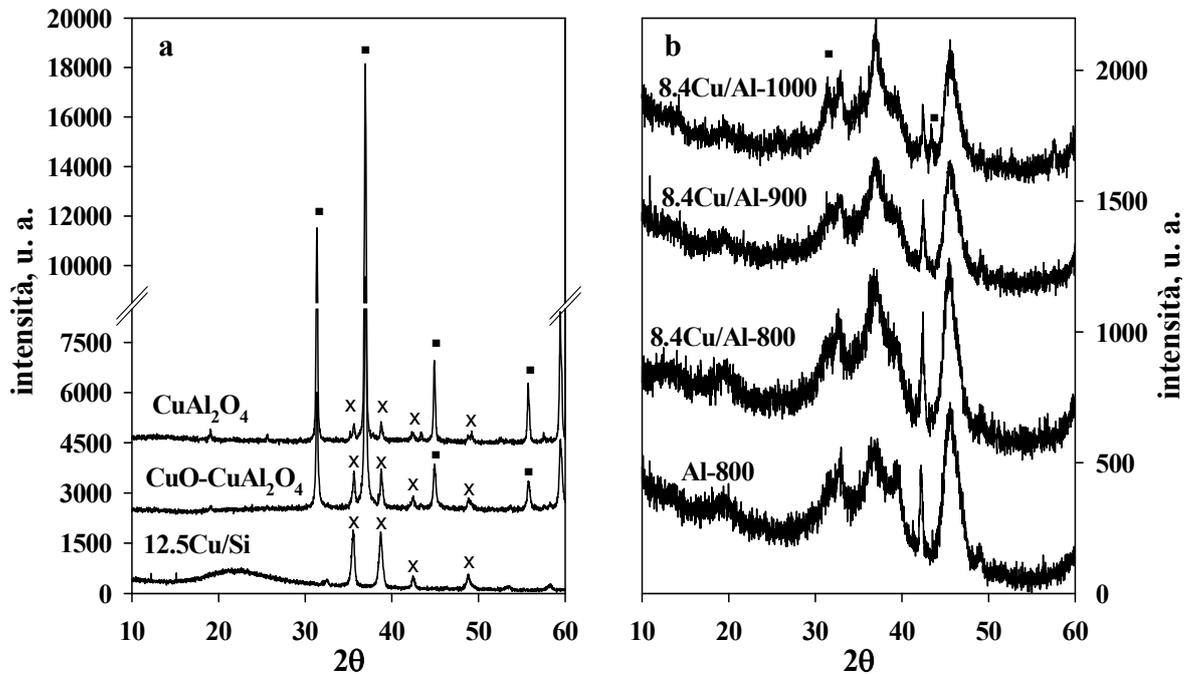


Figura III.1.1.1. Spettri XRD dei vari campioni: 12.5Cu/Si , $\text{CuO-CuAl}_2\text{O}_4$ e CuAl_2O_4 (a), Al-800 , 8.4Cu/Al-800 , 8.4Cu/Al-900 e 8.4Cu/Al-1000 (b); (x) picchi del CuO e (■) picchi del CuAl_2O_4 .

Lo spettro della γ -allumina calcinata a 800°C mostra che non è avvenuta nessuna transizione di fase a tale temperatura, in accordo con quanto riportato da Arai e Machida (1996). Per quanto riguarda i catalizzatori supportati su allumina, lo spettro XRD relativo al campione 8.4Cu/Al-800 mostra solo i segnali tipici della fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, il che sta ad indicare una buona dispersione della fase attiva sul supporto in accordo con un contenuto di rame inferiore a quello di ricoprimento monostrato. I trattamenti termici a 900°C e maggiormente quello a 1000°C promuovono la formazione di uno spinello di *bulk* CuAl_2O_4 , in accordo con quanto riportato da Strohmeier et al. (1985); gli spettri XRD relativi a questi campioni non evidenziano, inoltre, in accordo con le misure BET, nessuna transizione di fase del supporto (dalla fase γ a quella α), in analogia a quanto riportato da Strohmeier et al. (1985).

In Figura III.1.1.2 è riportata una foto delle sferette di 1 mm del catalizzatore 8.4Cu/Al-800, che sono di colore verde. Nella stessa figura sono riportate sia un'immagine SEM relativa alla sezione interna di una singola particella dello stesso campione sia la distribuzione degli elementi (Al e Cu), ottenuta mediante analisi elementare EDS. E' evidente una distribuzione del rame uniforme su tutta la sezione della particella. E' anche riportata un'immagine SEM relativa al campione ridotto al taglio granulometrico 300-400 μm , che mostra una distribuzione uniforme del rame su tutta la superficie.

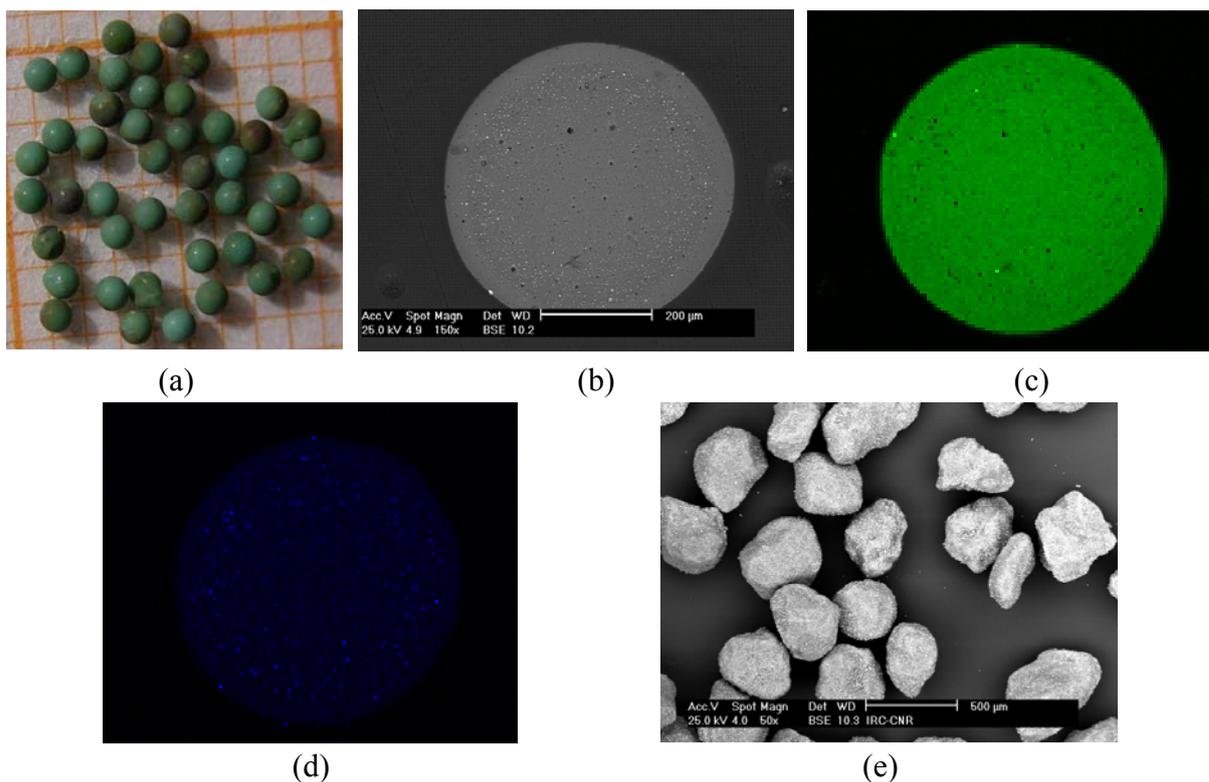


Figura III.1.1.2. Fotografia delle sferette di 1 mm del campione 8.4Cu/Al-800 (a); immagine SEM della superficie interna di una sferetta di 1 mm del campione 8.4Cu/Al-800 (b); distribuzioni EDS dell'Al (c) e del Cu (d) relative all'immagine (b); immagine SEM delle particelle da 300-400 μm del campione 8.4Cu/Al-800.

Nella Figura III.1.1.3 è riportata la distribuzione porosimetrica relativa al campione 8.4Cu/Al-800. E' evidente che il materiale presenta pori di diametro compreso tra 35 e 240 Å ed il diametro medio dei pori è pari a 120 Å , per cui si tratta di un materiale mesoporoso.

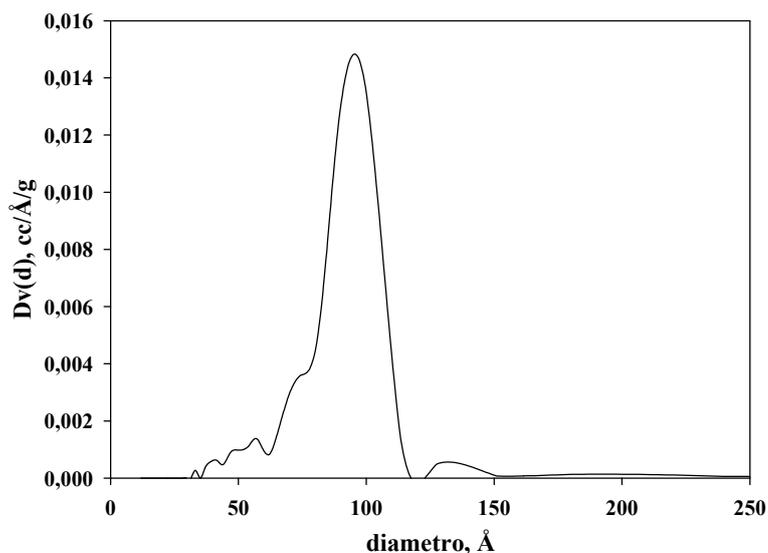


Figura III.1.1.3. Distribuzione porosimetrica relativa al campione 8.4Cu/Al-800.

Per quanto riguarda gli esperimenti di TPR di H_2 , la Figura III.1.1.4 riporta i profili di concentrazione di idrogeno e di temperatura in funzione del tempo ottenuti per i campioni: 12.5Cu/Si (a), ossidi misti Cu-Al (b) e 8.4Cu/Al-800 (c). In particolare, il consumo di idrogeno è espresso in termini di portata molare ($mmol \cdot min^{-1}$) normalizzata rispetto al contenuto di rame dei diversi campioni. Tali curve di consumo di idrogeno sono state integrate e si sono ricavati i corrispondenti valori dei rapporti molari tra idrogeno consumato e rame presente nei vari campioni. Tali rapporti, riportati in Tabella III.1.1.2, sono indicativi della percentuale di riduzione del catalizzatore in seguito al trattamento di riduzione realizzato. In particolare, nell'ipotesi che tutto il rame presente nei vari campioni si trovi nello stato di ossidazione Cu^{+2} , in corrispondenza di una riduzione totale del catalizzatore si dovrebbe ottenere un valore del rapporto H_2/Cu pari ad 1.

La curva di consumo di idrogeno del TPR di H_2 relativa al campione 12.5Cu/Si presenta un unico picco con un massimo a circa $320^\circ C$; il corrispondente valore del rapporto H_2/Cu è pari a 0.99, molto vicino al rapporto teorico corrispondente alla riduzione completa e diretta del Cu^{+2} a Cu^0 in un unico step.

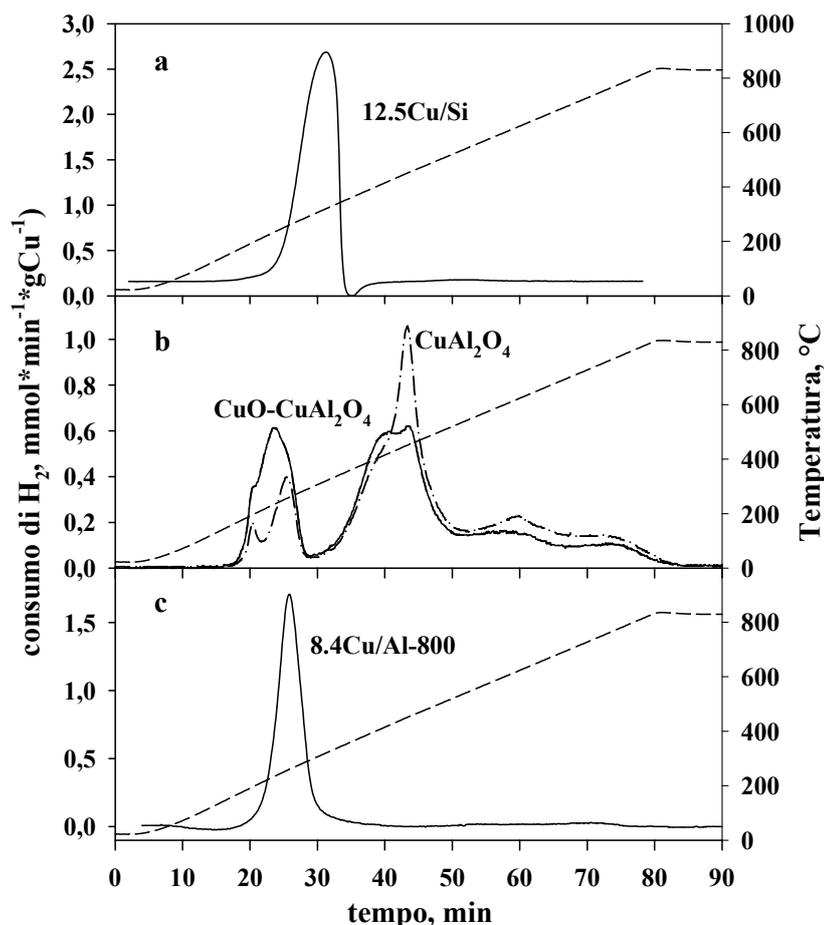


Figura III.1.1.4. TPR di H₂. Curve di consumo di H₂ per i campioni 12.5Cu/Si (a), CuO-CuAl₂O₄ e CuAl₂O₄ (b) e 8.4Cu/Al-800 (c); alimentazione: H₂ (2% vol.) in N₂, velocità di riscaldamento = 10°C·min⁻¹, tempo di contatto = 0.12 g·s·Ncm⁻³; (—) e (- -) curve di consumo di H₂; (---) curve di temperatura.

Tabella III.1.1.2. Rapporti molari H₂/Cu ricavati dai TPR di H₂.

Campione	H ₂ /Cu
12.5Cu/Si	0.99
CuAl ₂ O ₄	0.95
CuO-CuAl ₂ O ₄	0.94
8.4Cu/Al-800	0.57
2.0Cu/Al-800	0.52

Le curve relative agli ossidi misti di rame ed alluminio sembrano molto complesse ed è evidente la presenza di sei picchi in entrambi i casi. I primi due contributi, parzialmente

sovrapposti, sono relativi probabilmente alla fase CuO, mentre gli altri picchi alla fase CuAl₂O₄, dal momento che l'intensità dei primi due picchi è minore nella curva TPR del campione trattato a 950°C, contenente una frazione minore di CuO come ricavato dagli spettri XRD, mentre l'intensità degli altri picchi è maggiore. Questa evidenza è, inoltre, confermata dai risultati ottenuti da Severino et al. (1998), i quali hanno osservato che l'ossido di rame è più facilmente riducibile dall'H₂ rispetto all'alluminato di rame. Inoltre, le temperature di riduzione da loro riportate per le diverse fasi sono in accordo con quelle ottenute per i campioni oggetto di studio. Tuttavia, è da notare che le temperature (circa 200 e 240-250°C) dei due picchi degli ossidi misti attribuiti al CuO sono più basse di quella associata al picco di CuO nel campione 12.5Cu/Si, il che suggerisce una migliore dispersione del CuO negli ossidi misti. Per entrambi i campioni CuO-CuAl₂O₄ e CuAl₂O₄ il rapporto H₂/Cu è circa 0.95, da cui è possibile dedurre che anche per questi materiali lo stato iniziale del rame è Cu⁺², anche se sono presenti diverse fasi ossido nei due campioni.

Per quanto riguarda i catalizzatori supportati su γ -allumina, essi presentano tutti lo stesso comportamento redox. La curva di consumo di idrogeno del campione 8.4Cu/Al-800 presenta un unico picco con massimo a circa 270°C. In letteratura questo tipo di segnale è stato attribuito alla riduzione dello spinello CuAl₂O₄ di superficie (Strohmeier et al. (1985) e Iamarino et al. (2002)). Il fatto che la temperatura di riduzione di tale specie sia più bassa rispetto a quelle che caratterizzano la riduzione dello spinello *bulk* negli ossidi misti è in accordo con una più alta riducibilità che in generale si osserva per le specie di superficie rispetto a quelle *bulk*. La conclusione che la fase presente nel sistema Cu/ γ -Al₂O₃ oggetto di studio corrisponde ad uno spinello superficiale CuAl₂O₄, che, però, non è evidenziabile con i Raggi X, è in accordo con il colore verde del campione, tipico dello spinello superficiale, come riportato in letteratura (Wolberg e Roth, 1969).

Un altro aspetto che caratterizza i campioni supportati su γ -allumina è che la curva del consumo di idrogeno presenta un lunga coda che si protrae sotto tutto il tratto isoterma e il valore iniziale della concentrazione di idrogeno non raggiunge nei tempi della durata della prova quello di alimentazione. Per questi campioni il rapporto H₂/Cu è sempre molto prossimo a 0.50. Il risultato ottenuto è spiegabile ipotizzando o che non tutto il rame presente sul catalizzatore sia nella forma più ossidata, cioè che non tutto il rame presente nel catalizzatore sia nello stato Cu⁺² e, quindi, ci sia una minore quantità di ossigeno sul catalizzatore legato al rame (O_s), o che parte del rame non sia stata ridotta da questo trattamento con idrogeno, cioè che si formi Cu⁺¹, essendo +1 uno stato di ossidazione abbastanza stabile nelle strutture tipo spinello. Quest'ultima ipotesi è suggerita dalla lunga la

codice di consumo di idrogeno osservata che lascia pensare che il fenomeno di riduzione non sia del tutto completato e, se pure in maniera molto lenta, continui a procedere.

Per approfondire tale aspetto si è pensato di sfruttare la spettroscopia infrarossa, utilizzando, come già indicato nella sezione II.4.1, la molecola di CO quale molecola sonda, che permette di distinguere la presenza di rame nei differenti stati di ossidazione sul catalizzatore. E', infatti, riportato in letteratura (Lokhov et al. (1984) e Padley et al. (1995)) che per un sistema Cu/Al₂O₃ è possibile distinguere tra le specie Cu⁺¹ e Cu⁰, in quanto l'interazione di CO con tali specie fornisce segnali in posizioni diverse; in particolare, le bande a 2130, 2122 e 2110 cm⁻¹ possono essere attribuite a complessi Cu⁺¹-carbonile, e le bande osservate a 2087-2099 cm⁻¹, invece, sono tipiche di siti Cu⁰. Diversamente, il Cu⁺² non è evidenziabile con tale tecnica. In questa prova, eseguita sul campione 8.4Cu/Al-800, una pasticca di catalizzatore posta nella cella infrarossa è stata sottoposta allo stesso trattamento di riduzione a cui sono state sottoposte le polveri durante il TPR di H₂ (agente riducente = H₂ e temperatura finale = 800°C) e successivamente è stata fatta adsorbire CO sul campione a temperatura ambiente, previo lavaggio con Ar. Una prova di confronto è stata eseguita anche sul campione 8.4Cu/Al-800 fresco.

Lo spettro IR ottenuto per il campione pre-ridotto è riportato nella Figura III.1.1.3. Il grafico a destra rappresenta l'ingrandimento dello spettro nella zona di interesse dei segnali Cu⁺¹-carbonile e Cu⁰. Appare chiaro dallo spettro che dopo il trattamento di riduzione si evidenzia la presenza, oltre che del rame metallico (banda a 2090 cm⁻¹), anche quella di rame Cu⁺¹ (appare, infatti, la banda a 2110 cm⁻¹ attribuita a questa specie). Nello spettro è, inoltre, presente il segnale a 3500 cm⁻¹ tipico degli ossidrili superficiali dell'allumina, che non sparisce dopo riduzione in idrogeno. Al contrario, lo spettro IR relativo al campione 8.4Cu/Al-800 fresco, riportato in Figura III.1.1.4, non presenta nessun segnale dovuto alla presenza di rame metallico ma è evidente solo un debole segnale associato al Cu⁺¹. Sebbene anche sul campione fresco sia presente il segnale relativo al Cu⁺¹, esso ha un'intensità estremamente minore rispetto al caso del catalizzatore ridotto, come è possibile osservare confrontando le intensità relative di questo segnale e quello degli ossidrili nei due casi. La percentuale di riduzione inferiore al 100% osservata dopo il trattamento di riduzione è, quindi, sicuramente imputabile ad una riduzione non completa (dovuta alla presenza residua di rame Cu⁺¹), piuttosto che alla presenza di solo rame in stato di ossidazione +1 nel campione ossidato di partenza.

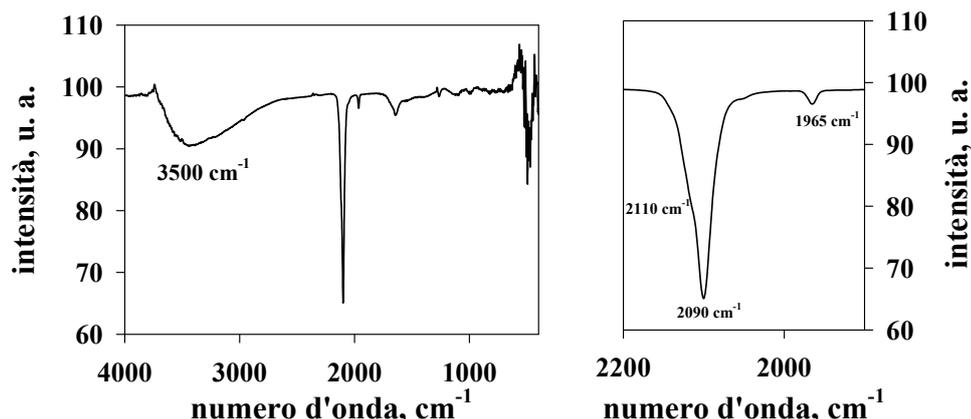


Figura III.1.1.5. Spettro IR dopo adsorbimento di CO del campione 8.4Cu/Al-800 dopo riduzione in H₂ a 800°C.

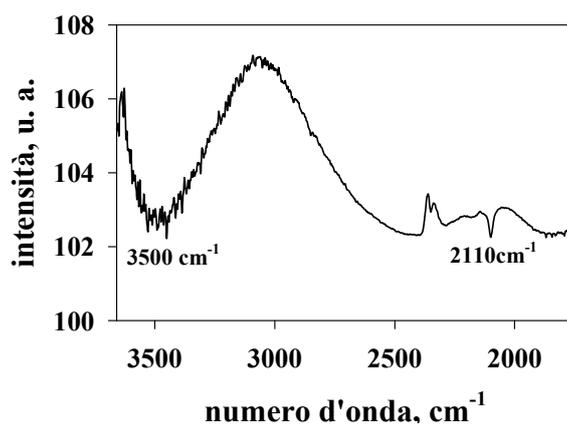


Figura III.1.1.6. Spettro IR dopo adsorbimento di CO del campione 8.4Cu/Al-800 ossidato.

Il primo risultato che è possibile trarre da questa caratterizzazione chimico-fisica è che nei sistemi catalitici del tipo Cu/ γ -Al₂O₃ oggetto di studio è presente la fase spinello superficiale CuAl₂O₄. Questo risultato è in accordo con quanto riportato in letteratura sui sistemi catalitici a base di rame supportati su γ -Al₂O₃. Infatti, come evidenziato da Friedman et al. (1978), per basse temperature di calcinazione ($\leq 600^\circ\text{C}$) e/o per basse concentrazioni di rame, il rame riesce a penetrare nel reticolo cristallino della γ -Al₂O₃ occupando i siti vacanti della struttura a spinello di quest'ultima e generando in superficie una fase CuAl₂O₄ (spinello

di superficie) ben dispersa e non rilevabile neanche mediante analisi di diffrazione ai Raggi X. In queste condizioni il rame va ad occupare i siti vacanti dell'allumina secondo una simmetria ottaedrica a distorsione tetragonale, dove la maggior parte del rame (circa il 98%) occupa i siti ottaedrici. Nello spinello massivo, invece, il rame in posizione ottaedrica è solo il 40% (Lo Jacono et al., 1985). La formazione dello spinello di superficie è stata osservata a temperature anche molto basse (300°C), laddove la formazione dello spinello massivo (di colore marrone) risulta termodinamicamente sfavorita rispetto a CuO e Al₂O₃ (Strohmeier et al., 1985). La formazione dello spinello massivo comincia ad essere termodinamicamente favorita solo a temperature di 900-1000°C. Aumentando il contenuto di rame, si raggiunge una condizione critica in cui si ha la saturazione dei siti vacanti dell'allumina disponibili ad ospitare ioni Cu²⁺; oltre tale valore del contenuto di rame si assiste alla formazione di agglomerati (*clusters*) di ossido di rame massivo CuO. In Strohmeier et al. (1985) è riportata la capacità massima di assorbimento della γ -Al₂O₃ rispetto al rame: per l'allumina utilizzata in questo lavoro, avente un'area superficiale di 182 m²·g⁻¹, tale limite teorico è del 10% in peso di Cu, che corrisponde, quindi, alla formazione del monostato di CuAl₂O₄ sulla superficie.

Inoltre, il trattamento di riduzione in idrogeno a 800°C non è in grado di ridurre tutto il rame contenuto nei catalizzatori Cu/ γ -Al₂O₃ oggetto di studio a rame metallico.

III.1.2. Misure di attività catalitica

In questa sezione vengono presentati i risultati sia delle prove sperimentali condotte nel reattore a letto fisso che di quelle termo-gravimetriche, che mirano a verificare l'attività del sistema catalitico proposto (Cu/ γ -Al₂O₃) nella reazione di decomposizione del metano. Lo screening dei catalizzatori è stato realizzato nel micro-reattore a letto fisso in modo da limitare le quantità di catalizzatore da utilizzare.

III.1.2.1. TPR di CH₄

In via preliminare è stata valutata la possibilità di un eventuale contributo omogeneo fino a 800°C. Questa prova è stata realizzata utilizzando una quantità di materiale inerte (quarzo) uguale a quella di catalizzatore ed operando nelle stesse condizioni adottate per le prove catalitiche, indicate nella sezione II.4.2. E' da sottolineare, comunque, che in un processo di decomposizione l'insorgenza di processi in fase omogenea non è così preoccupante visto che non si hanno processi competitivi, che possono dar luogo a problemi di selettività, ma resta comunque la necessità di discriminare tra questo contributo e quello derivante dal catalizzatore. Nella prova con il reattore riempito di quarzo, la conversione di

metano è risultata trascurabile: i risultati mostrati nel seguito, quindi, sono dovuti esclusivamente alla presenza del catalizzatore. Allo stesso modo, per evidenziare un'eventuale attività catalitica da parte del supporto utilizzato verso la reazione di decomposizione del metano, è stata realizzata una prova analoga utilizzando la sola γ -allumina; anche in questo caso non si è evidenziata in pratica alcuna conversione di metano, per cui è possibile concludere che il supporto non presenta alcuna attività catalitica verso la reazione di interesse.

Nella Figura III.1.2.1 sono riportati i profili di concentrazione di metano, idrogeno, CO e CO₂ in funzione del tempo e della temperatura relativi al campione 8.4Cu/Al-800.

Il consumo di metano comincia a temperature molto basse (circa 300°C) ed inizialmente si converte producendo solo CO₂ ed H₂O (che viene trattenuta), in accordo alla reazione di ossidazione totale (III.1.2.1), di seguito riportata, con l'ossigeno superficiale (O_s) del catalizzatore con conseguente riduzione di parte del rame contenuto nel catalizzatore:



A circa 500°C, quando la produzione di CO₂ e H₂O è quasi finita del tutto, comincia la produzione di CO ed H₂ secondo la reazione di ossidazione parziale (III.1.2.2), favorita rispetto a quella di ossidazione totale dalla ridotta disponibilità di ossigeno superficiale:



La produzione di CO contribuisce alla ulteriore riduzione del catalizzatore.

La quantità di idrogeno prodotto è comunque maggiore di quella attesa in base alla stechiometria della reazione (III.1.2.2), il che suggerisce che in contemporanea alla suddetta reazione avviene anche quella di decomposizione del metano (I.4.1):



La velocità di decomposizione del metano e di produzione dell'idrogeno aumentano in maniera significativa a circa 600°C, come è evidente dall'aumento della pendenza dei profili di concentrazione. La massima conversione del metano (> 40%) viene raggiunta a circa 800°C; successivamente si assiste ad una rapida disattivazione del catalizzatore a causa della deposizione del carbonio sulla sua superficie.

E' da notare, inoltre, una coda residua sia per quanto riguarda il consumo di metano che la produzione di idrogeno e CO, che non terminano neanche per tempi di reazione più lunghi (4h). Tale evidenza è indicativa della presenza di un'attività catalitica residua. Una spiegazione può essere trovata sulla base dell'analisi della letteratura. Infatti, tale fenomeno potrebbe essere associato all'attività catalitica del carbonio depositato verso la reazione di decomposizione del metano (Muradov, 1998). Inoltre, è riportato che si ha formazione di CO

durante la fase di decomposizione del metano (fino a migliaia di ppm) per reazione del carbonio depositato sul catalizzatore ed i gruppi ossidrilici del supporto e ciò può spiegare la coda osservata relativamente alla produzione di CO.

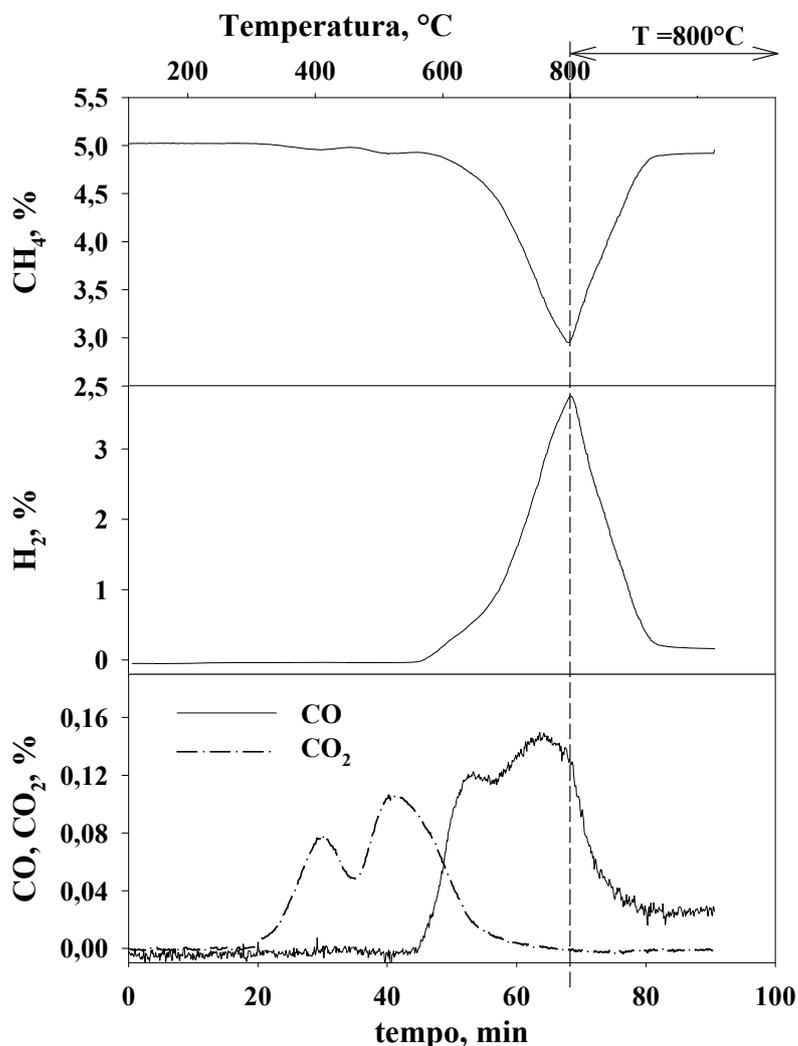


Figura III.1.2.1. TPR di CH₄. Profili di concentrazione di CH₄, H₂, CO e CO₂ in funzione del tempo e della temperatura per il campione 8.4Cu/Al-800; alimentazione: CH₄ (5% vol.) in N₂, velocità di riscaldamento = 10°C·min⁻¹, tempo di contatto = 0.25 g·s·Ncm⁻³.

La quantità totale del CH₄ consumato e quelle prodotte di H₂, CO e CO₂ durante questo esperimento sono state calcolate integrando l'area sottesa dalla curva che riporta la concentrazione della specie in questione in funzione del tempo.

La quantità di carbonio prodotto e depositato sul catalizzatore, pari a circa 47 mg, è stata stimata a partire da un bilancio sulle specie contenenti carbonio.

Per quanto riguarda il bilancio sull'idrogeno, la quantità prodotta sottoforma di H₂ è leggermente minore (7-8%) di quella attesa in base alla quantità totale di idrogeno consumato sottoforma di CH₄ e di quello prodotto sottoforma di H₂O (quest'ultima valutata a partire dalla quantità prodotta di CO₂, secondo la stechiometria della reazione III.1.2.1), il che può essere spiegato ammettendo che una piccolissima parte dell'idrogeno prodotto reagisca con l'ossigeno del catalizzatore, producendo altra H₂O, analogamente a quanto riscontrato in letteratura (Qian et al., 2004a e Takenaka et al., 2004b).

Le quantità totali prodotte di CO₂ ed H₂O (quest'ultima valutata a partire dalla quantità prodotta di CO₂, secondo la stechiometria della reazione III.1.2.1) corrispondono ad una percentuale di riduzione del catalizzatore pari circa al 60%.

Le quantità totali prodotte di CO, CO₂ ed H₂O sono in accordo con quelle attese sulla base della quantità totale di ossigeno superficiale (O_s) legato al rame presente sul catalizzatore secondo le reazioni (III.1.2.1) e (III.1.2.2); infatti, il numero di mmoli di ossigeno contenute nelle specie ossigenate prodotte (CO₂, H₂O e CO), pari a 1.6, è compatibile con quello delle mmoli totali di ossigeno superficiale presente sul catalizzatore, pari a 1.8. Tale conto è stato effettuato nell'ipotesi che tutto il rame presente sul catalizzatore presenti stato di ossidazione +2. Quindi, la produzione di CO, CO₂ ed H₂O è dovuta alla completa riduzione del catalizzatore operata dal metano. Questo risultato sta ad indicare che il metano è in grado di ridurre il rame contenuto nel sistema Cu/ γ -Al₂O₃ oggetto di studio in misura maggiore rispetto all'idrogeno, a parità di temperatura del trattamento di riduzione.

La decomposizione del metano e, quindi, la produzione dell'idrogeno, sono promosse dalla presenza sul catalizzatore di rame parzialmente ridotto, ottenuto mediante riduzione del catalizzatore ad opera del metano stesso, con conseguente produzione di CO₂, H₂O e CO, a temperature maggiori di 500°C.

In questa fase sono stati valutati anche gli effetti dei parametri relativi al sistema catalitico (temperatura di calcinazione) e dei parametri operativi (temperatura massima e velocità di riscaldamento).

In particolare, al fine di verificare la stabilità del sistema catalitico dal punto di vista termico, sono state condotte delle prove, analoghe a quella precedentemente riportata, anche sui campioni trattati alle temperature più elevate (8.4Cu/Al-900 e 8.4Cu/Al-1000), ma caratterizzati dallo stesso contenuto di rame. Già si è detto che l'aumento della temperatura di calcinazione ha un leggero effetto sulla superficie specifica del catalizzatore; si vuole ora

evidenziare l'effetto di tale parametro sull'attività del catalizzatore. La stabilità termica è molto importante in vista di un'eventuale utilizzo del catalizzatore a temperature di decomposizione maggiori di 800°C ed anche in un'eventuale fase di rigenerazione, in cui il catalizzatore può essere sottoposto a stress termici.

Non si sono riscontrate differenze nei profili delle curve ottenute sui diversi campioni; esse presentano, infatti, sempre la stessa forma di quelle riportate in Figura III.1.2.1 e risultano in pratica sovrapponibili.

Inoltre, come è possibile osservare dai dati numerici riportati in Tabella III.1.2.1, si producono in tutti i casi le stesse quantità di CO e CO₂, dal momento che non varia la quantità di fase attiva del sistema; è poi evidente che anche un trattamento a 1000°C non riduce sostanzialmente l'attività del catalizzatore. E', quindi, possibile affermare che il sistema catalitico proposto è stabile dal punto di vista termico fino a temperature di 1000°C.

Tabella III.1.2.1. TPR di CH₄ fino a 800°C. Moli di CH₄ consumato, di H₂, CO e CO₂ prodotte per i campioni 8.4Cu/Al-800, 8.4Cu/Al-900, 8.4Cu/Al-1000; alimentazione: CH₄ (5% vol.) in N₂, velocità di riscaldamento = 10°C·min⁻¹, tempo di contatto = 0.25 g·s·Ncm⁻³.

catalizzatore	mmol _{CH₄} /g _{cat}	mmol _{H₂} /g _{cat}	mmol _{CO} /g _{cat}	mmol _{CO₂} /g _{cat}
8.4Cu/Al-800	3.5	6.1	0.4	0.2
8.4Cu/Al-900	3.7	6.3	0.4	0.2
8.4Cu/Al-1000	3.5	5.9	0.4	0.2

Una caratteristica comune a tutti i profili di concentrazione ottenuti nel corso degli esperimenti di TPR di CH₄ è che sembra che la temperatura in corrispondenza della quale si raggiunge la massima conversione di metano corrisponde a quella finale della rampa di riscaldamento. Per chiarire questo aspetto si sono realizzati degli ulteriori esperimenti sui campioni 8.4Cu/Al-900 e 8.4Cu/Al-1000, riscaldandoli fino a 900°C. La Figura III.1.2.2 riporta i profili di concentrazione di metano ottenuti in funzione della temperatura.

E' possibile notare che anche in questi due casi si è ottenuta sempre la stessa temperatura di disattivazione (820°C), il che suggerisce che probabilmente il picco di conversione di metano è legato alla quantità di carbonio accumulato sul catalizzatore, che raggiunge un valore di soglia (34-35 mg_C/g_{cat}) comune in tutti i casi: quando questo valore di soglia viene raggiunto, come conseguenza, si ha la disattivazione del catalizzatore.

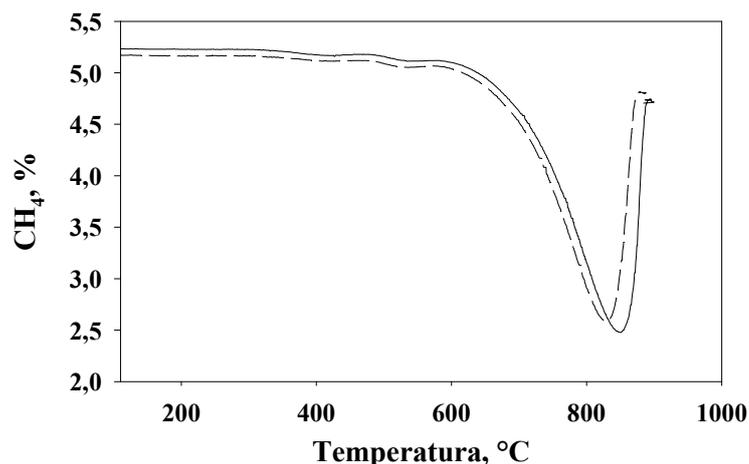


Figura III.1.2.2. TPR di CH₄ fino a 900°C. Profili di concentrazione di CH₄ in funzione della temperatura per i campioni 8.4Cu/Al-900 (—) e 8.4Cu/Al-1000 (---); alimentazione: CH₄ (5% vol.) in N₂, velocità di riscaldamento = 10°C·min⁻¹, tempo di contatto = 0.25 g·s·Ncm⁻³.

I risultati degli esperimenti di TPR di CH₄ fin qui mostrati indicano che l'intervallo di temperatura in cui il sistema catalitico Cu/ γ -Al₂O₃ oggetto di studio è applicabile per una reazione di decomposizione del metano di tipo puramente catalitico è 600-800°C. Il sistema catalitico è stabile anche a temperature più elevate, in corrispondenza delle quali non è escluso si possa verificare, però, anche la reazione omogenea in aggiunta a quella catalitica. Questo intervallo di applicabilità è lo stesso di quello trovato da Ogihara et al. (2006) per i catalizzatori a base di Pd, ma i catalizzatori a base di rame proposti hanno il vantaggio di utilizzare una fase attiva meno costosa.

Un altro parametro che influenza la quantità di carbonio depositato sul catalizzatore è la velocità di riscaldamento. Infatti, con una velocità di riscaldamento di 2°C·min⁻¹ si riescono ad accumulare 60 mg_C/g_{cat}, che è una quantità circa doppia rispetto ai 34-35 mg_C/g_{cat}, che rappresenta la quantità massima accumulabile con una velocità di riscaldamento di 10°C·min⁻¹. Questo fenomeno potrebbe essere dovuto ad una velocità di deposizione del carbonio più alta nel secondo caso, che può inibire la sua ulteriore deposizione a causa di limitazioni diffusive. Più specificamente, quando il processo di decomposizione è più lento il carbonio che via via si deposita sulla superficie del catalizzatore ha il tempo per ridistribuirsi sulla superficie del catalizzatore, allungandone la durata; invece, quando il processo di

decomposizione è più veloce il carbonio non ha il tempo di ridistribuirsi sulla superficie provocando una più rapida disattivazione del catalizzatore.

III.1.2.2. Prove isoterme di decomposizione catalitica del metano

Anche in questo caso sono state realizzate in via preliminare delle prove sia su materiale inerte che sulla γ -allumina utilizzata come supporto nelle stesse condizioni sperimentali, che hanno consentito di escludere un eventuale contributo omogeneo o dovuto al supporto alla reazione di decomposizione fino a 800°C . Nella Figura III.1.2.3 sono riportati i profili di concentrazione di CH_4 , H_2 , CO e CO_2 in funzione del tempo per il campione 8.4Cu/Al-800 relativi alla prova isoterma di decomposizione condotta nel micro-reattore a letto fisso a 800°C .

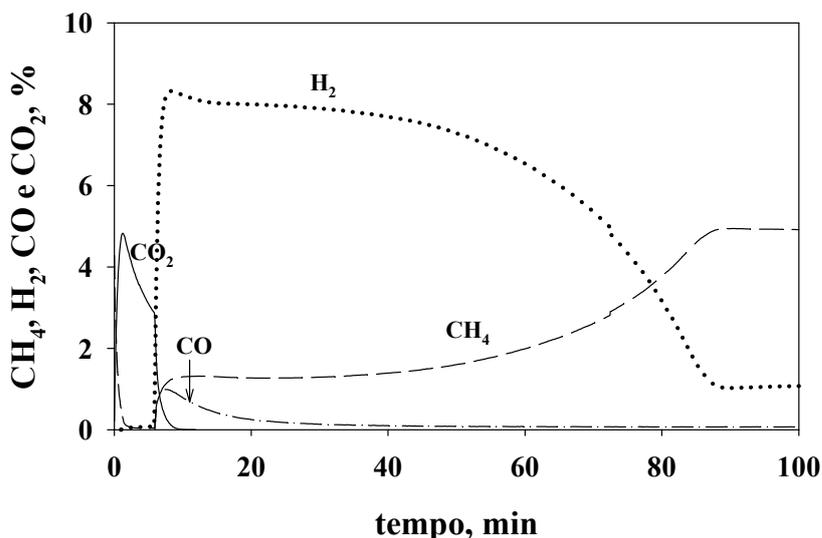


Figura III.1.2.3. Prova isoterma di decomposizione catalitica di CH_4 sul campione 8.4Cu/Al-800. Profili di concentrazione di CH_4 , H_2 , CO e CO_2 in funzione del tempo; alimentazione: CH_4 (5% vol.) in N_2 , temperatura = 800°C , tempo di contatto = $2.8 \text{ g}\cdot\text{s}\cdot\text{Ncm}^{-3}$.

Come già osservato per gli esperimenti di TPR di CH_4 , si nota che appena il metano comincia a convertirsi si producono solo CO_2 ed H_2O , in accordo con la reazione di ossidazione totale (III.1.2.1), reagendo con parte (circa il 60%) dell'ossigeno superficiale O_s del catalizzatore.

Dopo questa fase iniziale, al termine di tale reazione, si assiste alla produzione di CO, in accordo alla reazione di ossidazione parziale (III.1.2.2), il che suggerisce che una minore disponibilità di ossigeno superficiale inibisce la reazione di ossidazione totale (III.1.2.2). Contemporaneamente parte anche la reazione di decomposizione del metano (I.4.1). Quindi, l'idrogeno è prodotto sia mediante la reazione di ossidazione parziale che quella di decomposizione del metano, e ciò spiegherebbe il picco che si osserva nel profilo di concentrazione dell'idrogeno.

Per tempi più lunghi, quando la concentrazione di CO è prossima a zero (a causa di una disponibilità di ossigeno superficiale ulteriormente ridotta), l'idrogeno è prodotto essenzialmente secondo la reazione di decomposizione del metano, mentre la reazione di ossidazione parziale è pressoché finita a causa della scarsa disponibilità dell'ossigeno superficiale. Durante questa fase sia la velocità di consumo del metano che quella di produzione dell'idrogeno diminuiscono nel tempo a causa della diminuzione dell'attività del catalizzatore dovuta alla deposizione del carbonio prodotto sulla sua superficie.

Dopo questa fase transitoria, la conversione di metano non va a zero, ma si mantiene su un valore non trascurabile (pari a circa il 10%), in analogia a quanto osservato nelle prove di TPR di metano. Quest'attività residua può essere attribuita al carbonio depositato, come riportato in letteratura (Muradov, 1998).

Il valore della massima conversione di metano a idrogeno (78%), ottenuto in corrispondenza di un tempo di contatto pari a $2.8 \text{ g}\cdot\text{s}\cdot\text{Ncm}^{-3}$, è lontano da quello stimato a partire da considerazioni di carattere termodinamico (dalle simulazioni Chemkin si ottiene una conversione di equilibrio pari al 99.1% in corrispondenza di una temperatura di 800°C e di una concentrazione di metano iniziale pari al 5% vol.), ma, come suggerito dall'andamento crescente della conversione del metano in funzione del tempo di contatto (la conversione di metano è pari a 23.1, 29.5, 44.2% in corrispondenza di un tempo di contatto pari a 0.25, 0.34, $0.69 \text{ g}\cdot\text{s}\cdot\text{Ncm}^{-3}$), conversioni di metano più elevate potrebbero essere raggiunte in corrispondenza di un aumento del tempo di contatto. Comunque, è possibile osservare come il sistema catalitico 8.4Cu/Al-800 sia più attivo dei catalizzatori carboniosi proposti in letteratura, che forniscono una conversione del metano del 10% a parità di temperatura, nonostante il tempo di contatto ($0.24 \text{ g}\cdot\text{s}\cdot\text{Ncm}^{-3}$) sia confrontabile con quelli utilizzati in questo studio (Lee et al., 2004a). Al contrario, il sistema catalitico 8.4Cu/Al-800 è meno attivo del miglior sistema a base di metalli nobili (Pd-Co), che fornisce delle conversioni di metano pari al 55% a 800°C , ma con un tempo di contatto molto basso ($0.02 \text{ g}\cdot\text{s}\cdot\text{Ncm}^{-3}$) (Ogihara et al., 2006).

Per i campioni 0.4Cu/Al-800 e 2Cu/Al-800 si è ottenuto un andamento qualitativamente simile.

Nella Figura III.1.2.4 sono riportati i profili di concentrazione delle varie specie ottenuti durante le prove isoterme di decomposizione del metano per i campioni CuAl_2O_4 (a) e 12.5Cu/Si (b). E' possibile distinguere temporalmente le stesse fasi trovate per i campioni supportati su $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, nel senso che la produzione di idrogeno comincia quando la formazione di CO_2 è terminata, anche se le quantità relative dei vari prodotti sono molto diverse.

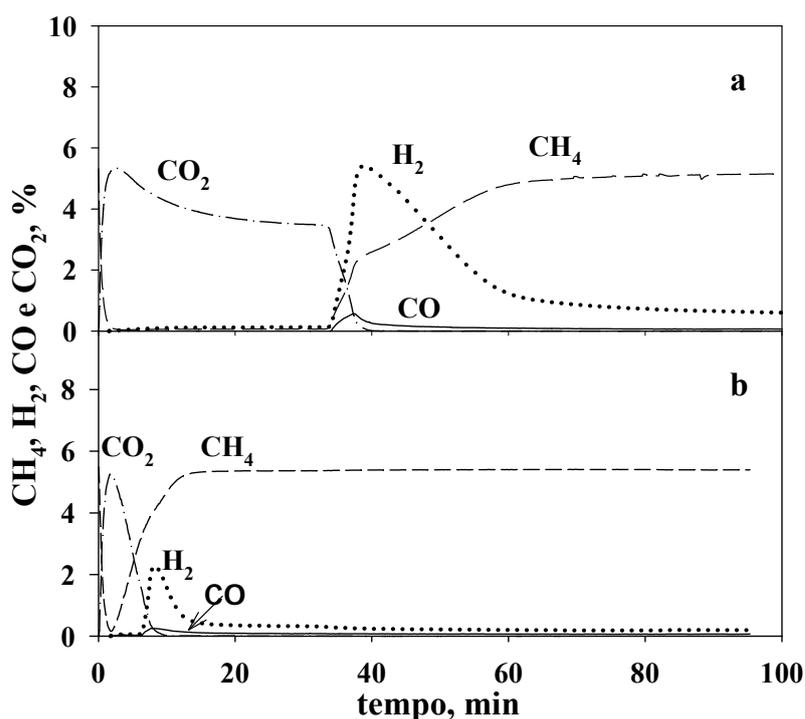


Figura III.1.2.4. Prove isoterme di decomposizione catalitica di CH_4 sul campione CuAl_2O_4 , tempo di contatto = $2.8 \text{ g}\cdot\text{s}\cdot\text{Ncm}^{-3}$ (a) e sul campione 12.5Cu/Si, tempo di contatto = $1.4 \text{ g}\cdot\text{s}\cdot\text{Ncm}^{-3}$ (b). Profili di concentrazione di CH_4 , H_2 , CO e CO_2 in funzione del tempo; alimentazione: CH_4 (5% vol.) in N_2 , temperatura = 800°C .

Nella Tabella III.1.2.2 è riportato un confronto tra i vari sistemi catalitici studiati in termini di intervallo di tempo corrispondente alla produzione di idrogeno e di quantità di metano convertito e di specie gassose prodotte per unità di massa di catalizzatore, valutate fino alla disattivazione del catalizzatore. E' possibile notare che il campione 8.4Cu/Al-800 è

in grado di produrre la maggiore quantità di idrogeno e si disattiva dopo un periodo di tempo più lungo rispetto agli altri campioni.

Per poter effettuare un confronto diretti tra i vari sistemi catalitici, indipendentemente dalla quantità di rame presente nel catalizzatore e dalla diversa quantità di catalizzatore utilizzata, le moli di metano convertite e quelle delle specie gassose prodotte durante le prove isoterme di decomposizione sono state normalizzate rispetto alle moli di rame presenti nei vari campioni. I valori corrispondenti sono riportati nella Tabella III.1.2.3.

I rapporti H_2/Cu e CH_4/Cu mostrano chiaramente che l'attività dei campioni $CuAl_2O_4$ e $12.5Cu/Si$ verso la reazione di decomposizione del metano è circa un'ordine di grandezza inferiore rispetto a quella ottenuta per i sistemi a base di rame dispersi su γ -allumina. Questa differenza di attività non può essere spiegata sulla base di differenze di area superficiale per il campione supportato su silice, dal momento che esso ha un'area superficiale alta, dello stesso ordine di grandezza dell'area superficiale dei campioni dispersi su allumina. Potrebbe, invece, rappresentare la spiegazione per il campione $CuAl_2O_4$, che presenta in pratica la stessa attività del campione $12.5Cu/Si$, nonostante abbia un'area superficiale due ordini di grandezza inferiore rispetto sia al campione supportato su silice che ai campioni supportati su γ -allumina. La differente attività del campione $12.5Cu/Si$ può essere associata alla fase ossido di rame, che è presente nel sistema, mentre non lo è negli altri, suggerendo che la fase ossido di rame, anche se dispersa, non è attiva per la reazione di decomposizione del metano (I.4.1). La bassa attività riscontrata per il campione $12.5Cu/Si$ è in accordo con i risultati riportati da Matsukata et al. (1995), anche se tali Autori non hanno messo in relazione la scarsa attività del sistema catalitico rame disperso su silice alla presenza della fase ossido di rame.

Per quanto riguarda i sistemi dispersi su γ -allumina, l'attività intrinseca verso la reazione di decomposizione del metano (I.4.1), valutata sempre a partire dai rapporti H_2/Cu e CH_4/Cu , aumenta al diminuire della quantità di rame, ovvero all'aumentare della dispersione del rame stesso nei campioni.

Parimenti aumentano anche i rapporti CO/Cu , suggerendo che anche la reazione di ossidazione parziale del metano (III.1.2.2) è favorita dalla presenza di rame più disperso.

Tuttavia, considerando i valori dei rapporti molarli H_2/CO si nota, per i sistemi dispersi su γ -allumina, che la quantità totale di idrogeno prodotto diminuisce all'aumentare del carico di rame meno della quantità di CO. Questa evidenza suggerisce che il rame molto disperso attiva la reazione di ossidazione parziale (III.1.2.2) più della reazione di decomposizione del metano (I.4.1).

Tabella III.1.2.2. Prove isoterme di decomposizione del CH₄ sui differenti campioni. Intervallo di tempo di produzione di H₂, tempo di contatto e moli di CH₄ consumato, di H₂, CO e CO₂ prodotti per grammo di catalizzatore valutate fino alla disattivazione del catalizzatore.

Campione	Δt (min)	tempo di contatto (g·s·Ncm ⁻³)	CH ₄ /g _{cat} (mmol/g _{cat})	CO/g _{cat} (mmol/g _{cat})	CO ₂ /g _{cat} (mmol/g _{cat})	H ₂ /g _{cat} (mmol/g _{cat})
CuAl ₂ O ₄	30	2.8	2.26	0.09	1.27	1.10
12.5Cu/Si	10	1.4	0.68	0.16	0.44	0.55
8.4Cu/Al-800	80	2.8	2.84	0.16	0.21	4.88
2.0Cu/Al-800	40	2.8	1.07	0.13	0.07	1.94
0.4Cu/Al-800	20	2.8	0.28	0.14	0.02	0.60

Δt = intervallo di tempo corrispondente alla produzione di idrogeno.

Tabella III.1.2.3. Prove isoterme di decomposizione del CH₄ sui differenti campioni. Moli di CH₄ consumato e di H₂, CO e CO₂ prodotti per mole di rame presente nei vari campioni valutate fino alla disattivazione del catalizzatore.

Campione	CH ₄ /Cu (mol/mol)	CO/Cu (mol/mol)	CO ₂ /Cu (mol/mol)	H ₂ /Cu (mol/mol)	H ₂ /CO (mol/mol)
CuAl ₂ O ₄	0.41	0.02	0.23	0.20	12.1
12.5Cu/Si	0.35	0.08	0.22	0.28	3.50
8.4Cu/Al-800	2.15	0.12	0.16	3.70	30.9
2.0Cu/Al-800	3.40	0.41	0.22	6.16	15.1
0.4Cu/Al-800	4.50	2.20	0.24	9.50	4.30

Sulla base delle suddette considerazioni è possibile concludere che tra i sistemi catalitici a base di rame supportati su γ -allumina, oggetto di studio, quello che presenta le prestazioni migliori rispetto alla reazione di decomposizione del metano (I.4.1), in termini di quantità totale di idrogeno prodotto, di intervallo di tempo corrispondente alla produzione di idrogeno e di selettività verso la reazione di decomposizione rispetto a quella di ossidazione parziale del metano, è il campione 8.4Cu/Al-800, caratterizzato dal carico di rame più alto e, quindi, più vicino al ricoprimento teorico di monostrato.

Per quanto riguarda il rapporto CO₂/Cu, per i campioni CuAl₂O₄ e 12.5Cu/Si esso risulta, considerando anche la produzione di H₂O contemporanea a quella di CO₂, in buon accordo con i rapporti H₂/Cu, ottenuti negli esperimenti di TPR di H₂, suggerendo che la

riduzione di questi campioni avviene sostanzialmente passando per la formazione di CO_2 ed H_2O piuttosto che di CO .

Anche per quanto riguarda il campione 8.4Cu/Al-800 la percentuale di riduzione associata alla produzione di CO_2 ed H_2O è molto vicina a quella ottenuta durante i TPR di H_2 (circa 60%). Quindi, relativamente al campione 8.4Cu/Al-800, sembrerebbe che la quantità di O_s , che nel corso della reazione con CH_4 , sia isoterma che in programmata, dà luogo alla produzione di CO_2 ed H_2O corrisponde alla quantità di O_s che reagisce con l'idrogeno durante il trattamento di riduzione a 800°C . L'idrogeno non sarebbe, invece, in grado di reagire con la parte restante di O_s , che nel corso della reazione con il metano dà luogo alla formazione di CO , riducendo ulteriormente il catalizzatore. A conferma di tale ipotesi, una prova di decomposizione condotta sul campione 8.4Cu/Al-800, sottoposto ad un pre-trattamento di riduzione con H_2 a 800°C , i cui profili di concentrazione di CO e CO_2 sono riportati in Figura III.1.2.5, mostra che la formazione di CO_2 è completamente soppressa, mentre si continua a produrre CO . Quindi, il metano riesce a rimuovere anche ossigeno del catalizzatore che l'idrogeno non rimuove, dando luogo ad una riduzione più spinta del sistema.

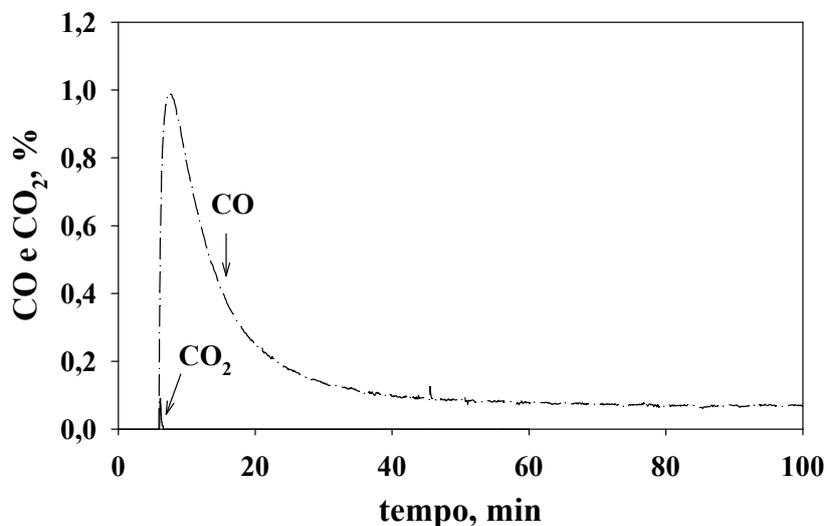


Figura III.1.2.5. Prova isoterma di decomposizione catalitica di CH_4 sul campione 8.4Cu/Al-800 con pre-trattamento di riduzione con H_2 a 800°C . Profili di concentrazione di CO e CO_2 in funzione del tempo; alimentazione: CH_4 (5% vol.) in N_2 , temperatura = 800°C , tempo di contatto = $2.8 \text{ g}\cdot\text{s}\cdot\text{Ncm}^{-3}$.

Questi risultati ottenuti per il campione 8.4Cu/Al-800 non valgono anche per i campioni supportati su γ -allumina, ma caratterizzati da minori quantità di fase attiva, per i quali il grado di riduzione associato alla produzione di CO₂ ed H₂O, deducibile dal rapporto CO₂/Cu, risulta essere molto maggiore del grado di riduzione ottenuto nelle prove di TPR di H₂, dato dal rapporto H₂/Cu, riportato in Tabella III.1.1.2. Inoltre, se si considera anche la quantità di CO prodotto, si ottiene un consumo di O_s molto maggiore di quello disponibile sul catalizzatore legato al rame. Per tali campioni potrebbero avere un ruolo anche i gruppi OH del supporto, risultando una fonte aggiuntiva di ossigeno, che potrebbe giustificare la maggiore formazione di CO_x rispetto a quella attesa in base al quantitativo di O_s legato al rame. Tale contributo risulta ovviamente più marcato per questi sistemi con poca fase attiva, per i quali il ricoprimento del supporto è minore. Va, però, sottolineato che la presenza, anche in minima quantità, di rame è necessaria per attivare l'allumina che da sola, come detto in precedenza, non mostra alcuna attività catalitica nelle condizioni sperimentali investigate.

Infine, è da notare che durante la prova isoterma di decomposizione di metano si è depositata sul campione 8.4Cu/Al-800 una quantità di carbonio, pari a circa 29 mg/g_{cat}, inferiore rispetto a quella depositata sullo stesso campione durante il TPR di CH₄, pari a circa 34 mg/g_{cat}, il che conferma che la velocità di decomposizione del metano, che dipende dalla temperatura, influenza la distribuzione del carbonio sulla superficie catalitica e, quindi, la capacità di accumulo di carbonio del catalizzatore. Probabilmente, quando il processo è più lento (prove in programmata) il carbonio che via via si deposita sulla superficie del catalizzatore ha il tempo di ridistribuirsi sulla superficie del catalizzatore; quando, invece, il processo è più veloce (prove isoterme) il carbonio non ha il tempo di ridistribuirsi sulla superficie.

Sul campione 8.4Cu/Al-800 disattivato dopo la prova di decomposizione isoterma di metano a 800°C si è condotta un'analisi microscopica per determinare la morfologia del carbonio accumulato sulla superficie del catalizzatore. L'immagine SEM della superficie esterna del campione, riportata in Figura III.1.2.6, mostra che il carbonio prodotto è uniformemente disperso sulla superficie del catalizzatore, senza formazione strutture filamentose, contrariamente a quanto osservato in letteratura per i catalizzatori metallici a base di Ni e di Fe. L'assenza di nanofibre di carbonio con la particella metallica all'estremità può rappresentare una caratteristica attraente per l'impiego successivo di questo sistema catalitico in operazioni a letto fluido.

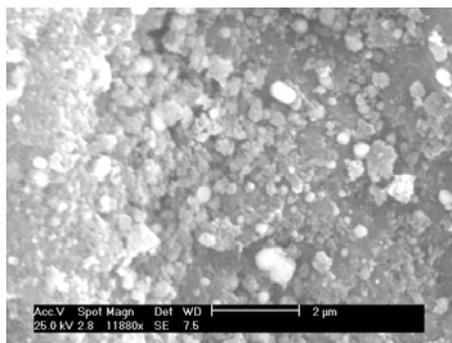


Figura III.1.2.6. Immagine SEM della superficie del campione 8.4Cu/Al-800 disattivato.

La quantità di carbonio depositata sullo stesso catalizzatore disattivato è stata determinata anche sperimentalmente mediante un'analisi elementare CHN del campione. Tale analisi ha fornito una percentuale in peso di carbonio in buon accordo con il valore calcolato stechiometricamente in base al bilancio sul carbonio effettuato sulle specie consumate e prodotte durante la prova di decomposizione. L'analisi elementare mostra anche che il carbonio depositato sul campione è poco idrogenato, nel senso che la percentuale in peso dell'idrogeno presente sul campione analizzato è prossima a zero.

III.1.2.3. Prove termogravimetriche di decomposizione catalitica del metano

L'attività del sistema catalitico oggetto di studio ($\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) è stata valutata anche mediante analisi termogravimetrica, condotta in condizioni sperimentali analoghe a quelle adottate sia per i TPR di CH_4 che per le prove isoterme di decomposizione di CH_4 . L'analisi termogravimetrica svolta, anche se di carattere prettamente qualitativo, consente, comunque, di avere un'ulteriore evidenza sperimentale del decorrere della reazione di decomposizione del metano, cioè che il carbonio prodotto si va a depositare sul catalizzatore.

Anche in questo caso è stata preventivamente condotta una prova di bianco, cioè a piattello vuoto, che ha consentito di escludere un contributo omogeneo o dovuto all'attività catalitica del filo di platino o del piattello della termobilancia nelle prove riportate di seguito dal momento che non si è ottenuta alcuna variazione di peso né conversione di metano.

Nella Figura III.1.2.7 sono riportati il profilo di variazione del peso del campione 8.4Cu/Al-800 in funzione del tempo ed il relativo profilo di temperatura ottenuti durante la prova condotta in condizioni analoghe ai TPR di CH_4 .

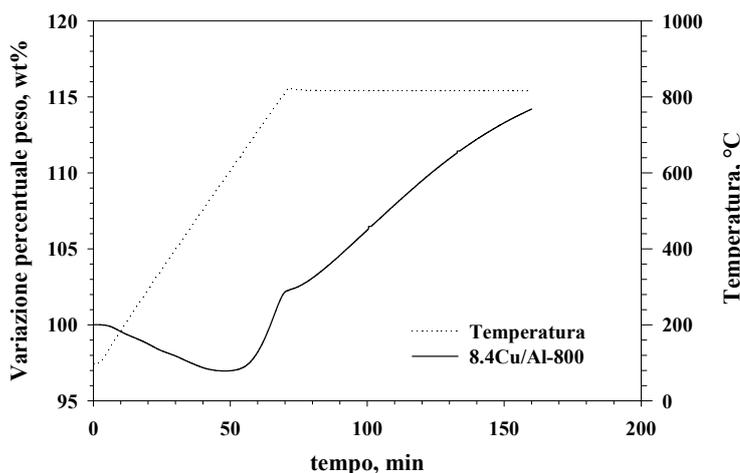


Figura III.1.2.7. Prova termogravimetrica. Variazione di peso del campione 8.4Cu/Al-800 in funzione del tempo e della temperatura; alimentazione: CH₄ (5% vol.) in Ar, velocità di riscaldamento = 10°C·min⁻¹, portata = 50 Nml·min⁻¹.

Dalla curva è possibile evidenziare una perdita di peso iniziale di circa il 3%, che comincia a circa 200°C e si conclude intorno a 500-600°C. La perdita di peso è associabile a tre fenomeni: i) perdita di specie adsorbite (H₂O e CO₂); ii) perdita di acqua che si ottiene per condensazione dei gruppi ossidrilici del supporto non ricoperti dalla fase attiva; iii) riduzione da parte del metano del rame presente sul catalizzatore in forma ossidata. L'ultimo fenomeno è in accordo con l'evidenza sperimentale, ottenuta dal TPR di CH₄, secondo cui nell'intervallo di temperatura 300-500°C avviene una riduzione parziale del catalizzatore, con produzione di CO₂, H₂O e di CO in misura minore.

A partire da 500-600°C si registra un brusco aumento di peso, probabilmente dovuto alla deposizione del carbonio sulla superficie del catalizzatore. Purtroppo, l'analisi IR dei gas in uscita dalla termobilancia non permette di evidenziare la presenza di idrogeno (che è IR trasparente) e confermare la contemporanea formazione di H₂. Tale andamento è ancora in accordo con i risultati del TPR di CH₄: in corrispondenza di tali temperature, infatti, si è osservata una produzione di idrogeno, dovuta al decorrere della reazione di decomposizione del metano, con conseguente deposizione del carbonio sul catalizzatore.

In corrispondenza della fine della rampa di temperatura (circa 800°C) si osserva un cambiamento della pendenza della curva di crescita di peso del campione. Tale cambiamento

potrebbe essere associato alla disattivazione del campione ed al raggiungimento di un valore di soglia di carbonio accumulato sul catalizzatore. Tale fenomeno è ancora una volta in analogia con quanto osservato negli esperimenti TPR di CH₄, anche se i valori non sono direttamente confrontabili, dato il carattere qualitativo delle prove termogravimetriche. Dopo questo cambiamento, il peso del campione continua ad aumentare, anche se con una velocità decisamente minore, probabilmente a causa del fatto che la decomposizione in questa fase avviene ad opera del carbonio deposto, che, come già sottolineato, presenta un'attività catalitica minore di quella del catalizzatore.

Nella Figura III.1.2.8 sono riportati il profilo di variazione del peso del campione 8.4Cu/Al-800 in funzione del tempo ed il relativo profilo di temperatura ottenuti durante la prova condotta in condizioni analoghe alle prove isoterme di decomposizione di CH₄. In particolare, il campione è riscaldato inizialmente in Ar e solo quando si raggiunge la temperatura di 800°C ed il peso del campione è stabile si introduce anche il CH₄ nell'alimentazione in condizioni isoterme a 800°C.

Si è monitorato il peso del campione anche durante il riscaldamento in inerte; in questa maniera si è anche riusciti a diversificare, confermandone la presenza, i differenti fenomeni suggeriti nella precedente prova in programmata di temperatura. Si osserva una prima perdita di peso del campione corrispondente ad un primo riscaldamento fino a 120°C, dovuta al desorbimento di H₂O adsorbita dal catalizzatore. Solo dopo circa 30 minuti, quando il peso del campione è stabile, si è provveduto al successivo riscaldamento in inerte fino a 800°C con una velocità di riscaldamento pari a 10°C·min⁻¹. La continua perdita di peso riscontrata è probabilmente dovuta al desorbimento di altra acqua proveniente dalla condensazione dei gruppi ossidrilici presenti sulla superficie del catalizzatore e dal rilascio di CO₂ adsorbita. Infatti, la perdita di peso associata al secondo tratto di riscaldamento, pari a circa 1.17% wt, è in buon accordo con la perdita di peso, pari a 1.02% wt, ricavabile, per il supporto utilizzato in questo studio, considerando una densità superficiale degli OH pari a 3.6·10⁻⁶ mol/m², tipica di una γ -allumina (Caceres et al., 1990).

Non appena alimentato il metano, si assiste ad una brusca perdita di peso, accompagnata dalla formazione di CO₂ ed H₂O, evidenziata dalla contemporanea analisi IR effettuata sul gas in uscita. In questa fase, quindi, il metano alimentato riduce il catalizzatore ossidandosi a CO₂ ed H₂O, come osservato nelle prove isoterme di decomposizione del metano. Questa riduzione è molto veloce a 800°C, come è evidente dalla curva di perdita di peso che è in apparenza verticale; in realtà, la scala espansa rende visibile la pendenza della

curva, pari a $-1.14 \text{ \%}\cdot\text{min}^{-1}$, a cui corrisponde una velocità di conversione iniziale di metano pari a $6.7 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$.

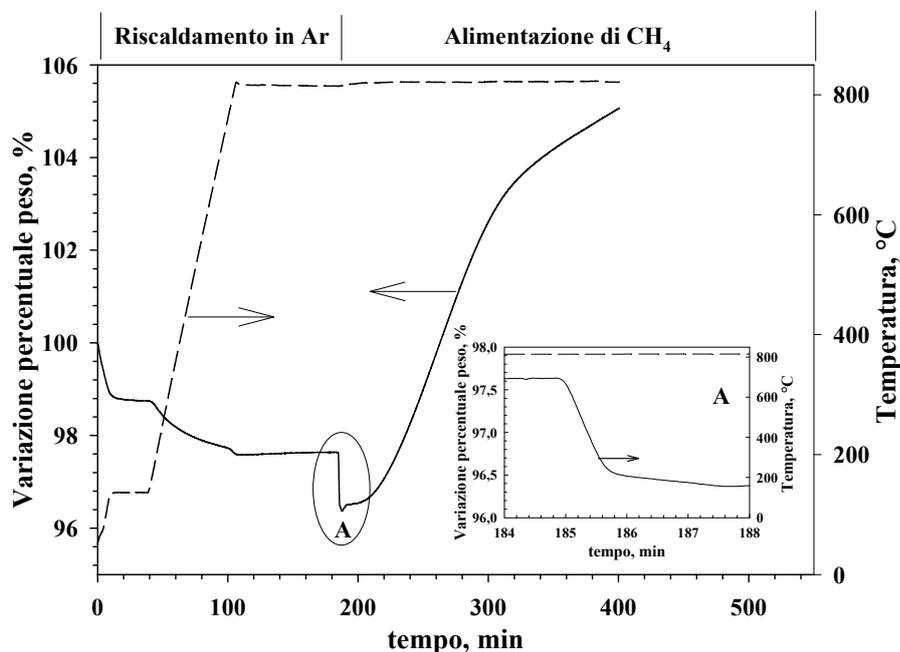


Figura III.1.2.8. Prova termogravimetrica. Variazione di peso del campione 8.4Cu/Al-800 in funzione del tempo e della temperatura in corrente di Ar durante il riscaldamento ed in miscela di CH₄ in Ar (5%vol.) a 800°C; portata = 50 Nml·min⁻¹.

Dopo pochi minuti si assiste, però, ad un graduale e marcato aumento di peso, da attribuirsi alla reazione di decomposizione e, quindi, alla deposizione di carbonio sulla superficie del catalizzatore.

Dopo circa 100 min dall'introduzione del metano, pari ad un tempo totale di durata della prova di circa 300 min, si osserva un cambiamento della pendenza della curva durante la crescita di peso, che denota una minore capacità di accumulare carbonio da parte del catalizzatore, probabilmente a causa della disattivazione del catalizzatore. Pur evidenziandosi tale cambio di pendenza, il peso del campione è sempre aumentato, probabilmente grazie all'attività residua del carbonio depositato.

III.1.3. Studio cinetico

Sul sistema catalitico 8.4Cu/Al-800 è stato effettuato uno studio cinetico per ricavare la dipendenza della velocità di reazione dalla temperatura ed, in particolare, per calcolare l'energia di attivazione ed il fattore pre-esponenziale della reazione catalitica di decomposizione del metano. A tale scopo sono state effettuate prove isoterme di decomposizione del metano a varie temperature (nell'intervallo 600-800°C) e lasciando inalterate tutte le altre condizioni sperimentali. A partire da queste prove è stato costruito il diagramma conversione-temperatura o $X-T$, da cui poi si è potuto ricavare il plot di Arrhenius.

Ci si è limitati alla temperatura di 800°C, dal momento che fino a questa temperatura è stata valutata l'assenza del contributo omogeneo. Il tempo di contatto, pari a $0.34 \text{ g}\cdot\text{s}\cdot\text{Ncm}^{-3}$, è stato scelto in maniera tale da realizzare conversioni misurabili anche alle temperature più basse.

I profili di concentrazione delle varie specie in funzione del tempo sono analoghi a quelli ottenuti nelle prove isoterme di decomposizione (Figura III.1.2.3) e sono estendibili a tutte le temperature investigate anche se la durata delle varie fasi è diversa.

La difficoltà nella costruzione del grafico temperatura-conversione è insita nella natura del processo TCD. Infatti, la reazione di decomposizione catalitica, come visto, si svolge interamente in regime transitorio non raggiungendo mai un valore stazionario di conversione a causa dell'insorgere della disattivazione del catalizzatore. Si è reso, quindi, necessario adottare un criterio per la scelta del valore di conversione di CH_4 ad H_2 in corrispondenza di una fissata temperatura da riportare poi nel grafico $X-T$. In particolare, è stato riportato nel grafico il valore di conversione di metano che si registra in corrispondenza del picco di concentrazione di idrogeno al netto del contributo alla conversione di CH_4 legato alla reazione di ossidazione parziale. Questa scelta trova la sua giustificazione nel fatto che l'interesse sperimentale è rivolto ai parametri che controllano la reazione di decomposizione del metano nella fase in cui il catalizzatore dimostra la massima attività e tale condizione si registra appunto in corrispondenza del picco di H_2 quando cioè l'intera superficie del catalizzatore è "pulita" e, cioè, è disponibile per la reazione di decomposizione. Dopo questa fase, per il procedere della reazione di decomposizione stessa, il carbonio, prodotto insieme all'idrogeno, si deposita sul catalizzatore, diminuendone l'attività progressivamente.

Nel computo della conversione netta di metano ad H_2 non è stata tenuta in considerazione la reazione di ossidazione totale (III.1.2.1) né quella di decomposizione omogenea del metano. Infatti, la reazione (III.1.2.1) è ormai esaurita in corrispondenza del

picco di H₂, e la reazione omogenea non ha luogo come precedentemente sottolineato a nessuna delle temperature investigate.

In Figura III.1.3.1 è riportato il diagramma $X-T$ ottenuto applicando il criterio appena esposto.

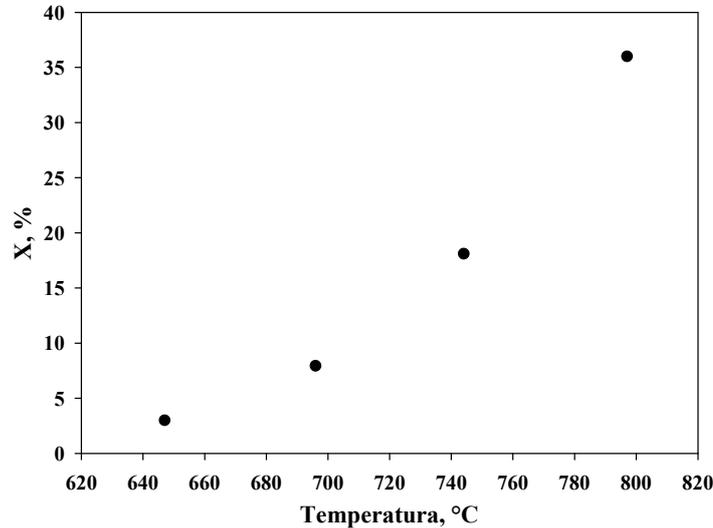


Figura III.1.3.1. Diagramma conversione-temperatura per la reazione di TCD.

Per la valutazione della costante cinetica del processo si è assunta valida, per la reazione di decomposizione, una legge cinetica del primo ordine nella concentrazione di metano come riportato da Kim et al. (2004) per catalizzatori metallici a base di Ni, Co, Fe:

$$r_w = k \cdot c_0 \quad (\text{III.1.3.1})$$

dove:

- r_w = velocità di reazione ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$)
- k = costante cinetica ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
- c_0 = concentrazione di metano in fase gas ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)

La geometria del reattore da laboratorio permette di poterlo considerare a tutti gli effetti come un PFR, per cui l'equazione di bilancio differenziale è:

$$F_{CH_4}^0 \cdot dX = -r_w \cdot dW \quad (\text{III.1.3.2})$$

dove:

- $F_{CH_4}^0$ = portata molare di metano in ingresso ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$)
- X = conversione di metano
- W = massa del catalizzatore (g)

$F_{CH_4}^0$ può essere espressa come il prodotto fra la portata volumetrica Q e la concentrazione di metano in ingresso al reattore c_0 . A pressione costante, Q è inversamente proporzionale alla temperatura T :

$$Q/T = \text{cost}$$

di conseguenza:

$$Q_{T_{amb}}/Q_{T_{reaz}} = T_{amb}/T_{reaz} \quad (\text{III.1.3.3})$$

Il tempo di contatto solido-gas è esprimibile come:

$$\tau_c = W/Q_{T_{amb}} \quad (\text{III.1.3.4})$$

Sostituendo le relazioni appena enunciate nell'equazione di bilancio ed integrando per separazioni di variabili si ottiene:

$$k \cdot \tau_c \cdot T_{amb}/T_{reaz} = -\ln(1-X) \quad (\text{III.1.3.5})$$

per cui per ogni valore sperimentale della coppia (T_{reaz}, X) è possibile ricavare un valore della costante cinetica k . Assumendo per quest'ultima l'equazione costitutiva di Arrhenius:

$$k = k_0 \cdot \exp(-E_a/(R \cdot T)) \quad (\text{III.1.3.6})$$

e riportando su un piano $\ln(k)$ vs $1/T$ i valori calcolati, si ottiene una retta la cui pendenza è, a meno di R , l'energia di attivazione della reazione, mentre l'intercetta con l'asse delle ordinate è il $\ln(k_0)$, da cui si ricava il fattore pre-esponenziale k_0 .

In Figura III.1.3.2 è riportato tale diagramma, che prende il nome di plot di Arrhenius.

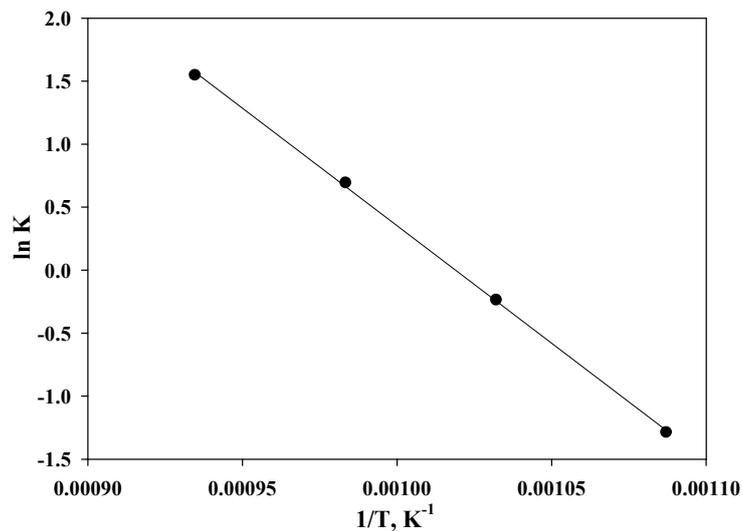


Figura III.1.3.2. Plot di Arrhenius.

I valori dell'energia di attivazione e del fattore pre-esponenziale, stimati a partire da tale diagramma, sono riportati nella Tabella III.1.3.1.

Tabella III.1.3.1. Valori di energia di attivazione e fattore pre-esponenziale.

E_a (kJ·mol ⁻¹)	k_0 (cm ³ ·g ⁻¹ ·s ⁻¹)
155	1.82·10 ⁸

L'andamento del plot di Arrhenius suggerisce che è possibile escludere un controllo di tipo diffusivo esterno; non ci sono, infatti, tratti a pendenza nulla che evidenzerebbero la presenza di un regime diffusivo esterno. Risultato concorde con l'evidenza sperimentale è stato ottenuto mediante la verifica analitica riportata di seguito.

Questa verifica è stata effettuata a 800°C, essendo questa la massima temperatura raggiunta nei nostri esperimenti e, quindi, quella in cui la cinetica assume il valore più elevato e dove, quindi, potrebbe diventare limitante il trasporto di materia.

Si procede, innanzitutto, al calcolo analitico delle resistenze diffusive esterne sempre nell'ipotesi di cinetica del primo ordine rispetto alla concentrazione di metano.

Il bilancio di materia all'interfaccia solido-gas è:

$$K_g \cdot a \cdot (c_0 - c_s) = k \cdot c_s \quad \text{(III.1.3.7)}$$

dove:

- K_g = coefficiente globale di trasporto di materia (cm·s⁻¹)
- c_s = concentrazione di metano sulla superficie del catalizzatore (mol·cm⁻³)
- k = costante cinetica della reazione (cm³·g⁻¹·s⁻¹)
- a = superficie del catalizzatore / massa del catalizzatore (cm²·g⁻¹)

Dalla (III.1.3.7) si ricava che:

$$c_s = c_0 \cdot (1 + k / (K_g \cdot a))^{-1} \quad \text{(III.1.3.8)}$$

Quindi, è possibile trascurare le resistenze diffusive esterne se si verifica che c_0 e c_s non differiscono in maniera significativa e cioè se $k \ll K_g \cdot a$.

Il coefficiente di trasporto di materia K_g in letti catalitici si può valutare con la correlazione proposta da Satterfield e Sherwood (1963):

$$K_g = G \cdot j_D \cdot \rho_g^{-1} \cdot Sc^{-2/3} \quad \text{(III.1.3.9)}$$

in cui G è la velocità di massa del gas, j_D è il fattore di Colburn per il trasferimento di materia, ρ_g è la densità del gas a 800°C e Sc è il numero di Schmidt. La velocità di massa G ed il numero di Schmidt Sc sono pari a:

$$G = \rho_{g0} \cdot Q_{Tamb} / (A_l \cdot \varepsilon_l),$$

$$Sc = \mu_g / (\rho_g \cdot D),$$

in cui ρ_{g0} è la densità del gas alla temperatura ambiente, Q_{Tamb} la portata volumetrica elaborata a temperatura ambiente, A_l la sezione anulare del reattore, ε_l il grado di vuoto del letto, μ_g la viscosità del gas a 800°C e D la diffusività libera del metano a 800°C. Per quanto riguarda j_D , esso è stimabile con la seguente correlazione:

$$j_D = 1.66 \cdot Re^{-0.51} \quad \text{(III.1.3.10)}$$

in cui Re è il numero di Reynolds:

$$Re = d_p G / \mu_g,$$

essendo d_p il diametro medio delle particelle di catalizzatore.

Si considera un grado di vuoto ε_l pari a 0.37 (valore che corrisponde al massimo impacchettamento per particelle sferiche) ed una sezione anulare del reattore A_l di 0.945 cm². Il diametro medio delle particelle d_p è 350 μm. Data l'elevata diluizione del sistema, i valori di densità e viscosità a cui si fa riferimento sono quelli relativi all'azoto (componente principale della miscela alimentata):

$$\rho_g(800^\circ\text{C}) = \rho_g = 0.32 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3},$$

$$\rho_{g0}(25^\circ\text{C}) = \rho_{g0} = 1.14 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3},$$

$$\mu_g(800^\circ\text{C}) = 4.5 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}\cdot\text{s},$$

mentre D è la diffusività libera del metano a 800°C:

$$D = 2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}.$$

Si ottiene, pertanto:

$$j_D = 1.21,$$

da cui si ricava:

$$K_g = 115 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}.$$

Il coefficiente di trasporto di materia, così calcolato, deve essere confrontato con la costante cinetica. Nella valutazione della costante cinetica si ipotizza l'assenza dei fenomeni diffusivi: la verifica consiste nel confermare la validità di tale assunzione. La costante cinetica a 800°C calcolata a partire dai risultati sperimentali è:

$$k = 5.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

Essendo la superficie specifica del catalizzatore pari a:

$$a = 156 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1},$$

si ottiene infine che:

$$k/K_g \cdot a = 3 \cdot 10^{-8} \ll 1.$$

Tale risultato giustifica l'ipotesi iniziale di assenza di resistenze nel film gassoso. Se, infatti, il processo fosse stato controllato dalle resistenze esterne, la costante cinetica, stimata in base all'ipotesi fatta, sarebbe stata dello stesso ordine di grandezza del coefficiente di trasporto stimato con le correlazioni disponibili in letteratura.

L'andamento del plot di Arrhenius non ci permette di dire, a priori, che le resistenze diffusive interne siano trascurabili. Infatti, poiché il processo diffusivo interno e quello reattivo avvengono in parallelo, la presenza di gradienti di concentrazione interni dovuti a resistenze al trasporto determinerebbe solo un cambiamento della pendenza della curva $\ln(k)$ vs $1/T$ piuttosto che l'ottenimento di una curva con pendenza nulla come nel caso di controllo diffusivo esterno.

Se la diffusione all'interno dei pori del catalizzatore non controlla la velocità globale del processo si deve verificare che il valore del fattore di efficienza η che compare dell'espressione della velocità di reazione apparente:

$$r_w = r_{app} = k_{app} \cdot c_s = k_{int} \cdot \eta \cdot c_s \quad (\text{III.1.3.11})$$

sia prossima ad 1, laddove k_{int} e k_{app} sono le costanti cinetiche di reazione intrinseca ed apparente ed r_{app} è la velocità di reazione apparente.

Nell'ipotesi semplificativa di particelle sferiche, è possibile scrivere la seguente relazione:

$$\eta \cdot A^2 = \frac{k_{app} \cdot \rho_a \cdot d_p^2}{36 \cdot D_{eff}} = \Phi, \quad (\text{III.1.3.12})$$

dove $A = \frac{d_p}{6} \sqrt{\frac{\rho_a \cdot k_{int}}{D_{eff}}}$ è il modulo di Thiele, ρ_a è la densità apparente della particella di catalizzatore e D_{eff} è la diffusività effettiva media del metano nei pori del catalizzatore. Φ prende il nome di modulo di Thiele osservabile in quanto, a differenza di A , è possibile calcolarlo anche in assenza dei valori della costante cinetica intrinseca del processo, essendo definito sulla base della velocità di reazione apparente e non su quella intrinseca.

In questo calcolo di verifica si assume, pertanto, che la costante cinetica, calcolata a 800°C a partire dai dati sperimentali, sia una costante cinetica apparente e si procede poi alla determinazione di Φ .

Per quanto riguarda il calcolo della D_{eff} , considerando entrambi i contributi della diffusività libera e della diffusività di Knudsen del metano, è possibile scrivere:

$$\frac{1}{D_{eff}} = \frac{1}{D_e} + \frac{1}{D_{Ke}}, \quad (\text{III.1.3.13})$$

dove D_e è la diffusività effettiva nel solido poroso e D_{Ke} è la diffusività effettiva di Knudsen. Si può assumere D_e pari a $D \cdot \varepsilon / \tau$ e D_{Ke} pari a $D_K \cdot \varepsilon / \tau$ essendo D la diffusività libera del metano, D_K la diffusività di Knudsen del metano, τ il fattore di tortuosità dei pori ed ε il grado di vuoto della singola particella. La diffusività di Knudsen è calcolabile a partire dalla teoria cinetica dei gas:

$$D_K = \sqrt{\frac{8 \cdot R}{\pi}} \cdot \frac{d_{poro}}{3} \cdot \sqrt{\frac{T}{M_{CH_4}}} = 4850 \cdot d_{poro} \cdot \sqrt{\frac{T}{M_{CH_4}}} [=] \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{III.1.3.14})$$

dove d_{poro} è il diametro medio dei pori del catalizzatore, T è la temperatura assoluta e M_{CH_4} è il peso molecolare del metano.

I valori delle grandezze da utilizzare nella relazione (III.1.3.12) sono:

$$d_p = 3.5 \cdot 10^{-2} \text{ cm},$$

$$\rho_a = 2.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3},$$

$$k_{app} = 5.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1},$$

$$d_{poro} = 10^{-6} \text{ cm},$$

$$D = 2 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1},$$

$$\varepsilon = 0.6,$$

$$\tau = 3.$$

Si ricava così il valore della diffusività effettiva:

$$D_e = 0.4 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1},$$

$$D_{ke} = 8.0 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1},$$

$$D_{eff} = 7.8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}.$$

Sostituendo, si ottiene:

$$\Phi = 4.7 \cdot 10^{-2}.$$

A questo punto si ipotizza che le resistenze diffusive siano trascurabili e si verificherà poi questa ipotesi, calcolando analiticamente, con le correlazioni presenti in letteratura, il valore dell'efficienza catalitica η .

Se per ipotesi $\eta = 1$, allora, si ha che per la (III.1.3.12):

$$A = \sqrt{\Phi} = 0.22.$$

Noto il modulo di Thiele è possibile calcolare il fattore di efficienza dalla formula valida per una cinetica del primo ordine (Bird et al., 1960):

$$\eta = (3 \cdot A^2)^{-1} \cdot [3 \cdot A \cdot \coth(3 \cdot A) - 1]. \quad (\text{III.1.3.15})$$

Sostituendo, si ricava:

$$\eta = 0.972.$$

Avendo verificato che l'efficienza del catalizzatore è praticamente unitaria, è possibile affermare che le resistenze diffusive nei pori del catalizzatore sono trascurabili ed in sostanza non controllano il processo catalitico.

In definitiva, in tutte le condizioni operative utilizzate in questo studio cinetico si è operato in regime cinetico, per cui si può affermare che i valori di E_a e k_0 , ottenuti dal plot di Arrhenius e riportati nella Tabella III.1.3.1, sono intrinsecamente relativi alla reazione catalitica di decomposizione di metano.

Il valore di E_a ottenuto su tale sistema catalitico ($155 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) mostra che il catalizzatore 8.4Cu/Al-800 è più attivo dei sistemi al carbonio, per i quali E_a è pari a 160-201 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (carboni attivi), ma risulta meno attivo dei catalizzatori a base di metalli di transizione (Ni, Co, Fe), per i quali invece E_a è circa $60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Muradov et al., 2005b). Il sistema catalitico in esame risulta, tuttavia, in grado di operare a temperature più elevate di questi ultimi sistemi, permettendo, teoricamente, di ottenere correnti maggiormente concentrate in H_2 .

III.1.4. Proprietà dei catalizzatori per utilizzo in letto fluido

Prima di condurre le prove di decomposizione termo-catalitica di metano nel reattore a letto fluido, il sistema catalitico 8.4Cu/Al-800 è stato caratterizzato anche in relazione agli aspetti riguardanti l'applicazione in letto fluido. È stata, pertanto, determinata la velocità di minima fluidizzazione (U_{mf}) e la tendenza a generare fini elutriabili alla temperatura a cui sono state condotte le prove (800°C).

La velocità di minima fluidizzazione è stata determinata sperimentalmente nell'impianto descritto nella sezione II.1, utilizzando azoto come gas di fluidizzazione e lavorando con un rapporto $H_{mf}/D_r = 5$, corrispondente ad una quantità di catalizzatore pari a 50 g. La curva di fluidizzazione, che riporta le perdite di carico del gas nel letto in funzione della velocità superficiale, è rappresentata in Figura III.1.4.1. Il valore sperimentale della velocità di minima fluidizzazione, pari a $2.9 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ alla temperatura del letto, determinato a partire dalla suddetta curva di fluidizzazione, è in buon accordo con quello teorico, pari a $2.8 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, calcolato con la correlazione, di seguito riportata, proposta da Wen e Yu (1966), supponendo un diametro medio di Sauter pari a $350 \mu\text{m}$:

$$Re_{mf} = \sqrt{[(33.7)^2 + 0.0408 \cdot Ar]} - 33.7, \quad (\text{III.1.4.1})$$

dove $Re_{mf} = \frac{\rho_g \cdot U_{mf} \cdot d_p}{\mu_g}$ è il numero di Reynolds corrispondente alle condizioni di minima

fluidizzazione e $Ar = \frac{g \cdot \rho_g \cdot d_p^3 \cdot (\rho_a - \rho_g)}{\mu_g^2}$ è il numero di Archimede.

Dal diametro medio delle particelle di catalizzatore (350 μm) e dalla loro densità apparente (2000 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) si ricava che il materiale catalitico appartiene al gruppo B della classificazione di Geldart (Geldart, 1973), per cui la velocità di minima fluidizzazione è in sostanza indistinguibile da quella che porta alla formazione di bolle ($U_{mf} \approx U_{mb}$), come del resto anche verificato visivamente a temperatura ambiente. Per questa tipologia di materiali è riportato in letteratura un range di operabilità nel campo bollente fino ad una velocità di fluidizzazione pari a circa 10-20 volte la U_{mf} (Kuni e Levenspiel, 1968), oltre la quale si andrebbe incontro a fenomeni di fluidizzazione turbolenta.

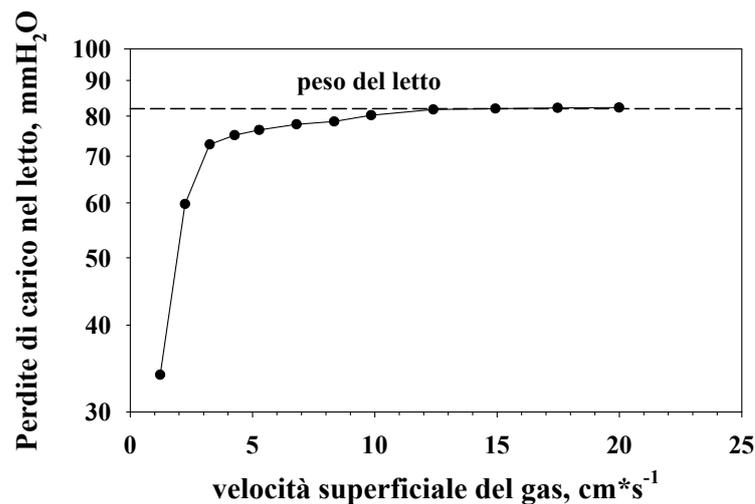


Figura III.1.4.1. Curva di fluidizzazione del campione 8.4Cu/Al-800 (300-400 μm) a 800°C.

E' stata verificata anche la resistenza del catalizzatore all'abrasione meccanica. In particolare, si è riempito il reattore con 50 g del campione 8.4Cu/Al-800, corrispondente ad un rapporto H_{mf}/D_r pari a 5, e si è riscaldato il sistema fino a 800°C in flusso di azoto con una portata corrispondente ad una velocità superficiale pari a quattro volte la velocità di minima fluidizzazione. Il sistema è stato mantenuto in queste condizioni per circa 16 h, raccogliendo il materiale elutriato attraverso il filtro di cui è provvisto l'impianto. Alla fine della prova la quantità di solido raccolta è risultata pari a 15 mg, a cui corrisponde una velocità di abrasione

media pari a $1.5 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$. Il valore così determinato è molto basso, nel senso che il sistema catalitico in esame presenta una bassa attitudine alla generazione di fini elutriabili, riducendo il rischio di perdita di catalizzatore per *attrition* e di impatto ambientale durante le operazioni a letto fluido.

III.2. Prove di decomposizione di metano in letto fluido

In via preliminare sono state effettuate delle prove di reazione omogenea, per verificare se nelle condizioni operative utilizzate i risultati fossero generati esclusivamente dalla reazione catalitica eterogenea. Questa verifica diviene maggiormente importante nel caso del letto fluido, in cui le bolle, che risalgono lungo il letto, rappresentano dei volumi segregati in cui il gas non è a diretto contatto con il catalizzatore e, se i tempi di trasferimento del metano dalla fase bolle alla fase emulsione sono sufficientemente lunghi e la temperatura è sufficientemente elevata, non si può escludere che parte dell'idrocarburo reagisca termicamente per via omogenea. Inoltre, queste prove hanno anche l'obiettivo di verificare l'eventuale contributo alla reazione di decomposizione del metano derivante da una possibile attività catalitica da parte del materiale (acciaio INOX) di cui è costituito il reattore. A tale scopo, si è riempito il reattore con del quarzo (materiale che non presenta alcuna attività catalitica nei confronti della reazione di decomposizione) per un'altezza pari a quella del letto catalitico, in modo da simulare le stesse condizioni fluidodinamiche delle prove di reazione, ma con un materiale inerte. Non è stata rilevata alcuna conversione di metano: i risultati mostrati nel seguito, quindi, sono dovuti esclusivamente alla presenza del catalizzatore.

A titolo esemplificativo si è scelto di mostrare una prova a letto fluido, condotta con 25 g di catalizzatore (8.4Cu/Al-800) ed alimentando al reattore una portata di $45 \text{ NI} \cdot \text{h}^{-1}$ di miscela reagente. Alla portata totale utilizzata corrisponde alla temperatura di 800°C una velocità superficiale U pari a 3 volte la U_{mf} , tale così da assicurare un regime bollente ben sviluppato. L'altezza del letto fisso di catalizzatore è pari a 6.5 cm, a cui corrisponde un rapporto H_{mf}/D_r pari a 2.5.

La sperimentazione è stata condotta registrando la variazione della concentrazione di CH_4 , H_2 , CO_2 e CO durante tutto il decorso della prova. Nella Figura III.2.1 sono riportati i profili di concentrazione di CH_4 , H_2 , CO e CO_2 in funzione del tempo. E' possibile interpretare la prova in letto fluido bollente distinguendo le varie fasi che si susseguono

temporalmente, in maniera analoga a quanto fatto per le prove isoterme di decomposizione a letto fisso nella sezione III.1.2.2.

In una prima fase, anche nelle prove a letto fluido, non appena alimentato al reattore, il metano reagisce esclusivamente con l'ossigeno presente nel catalizzatore (legato al rame), secondo la reazione di ossidazione totale (III.1.2.1). La reazione è molto veloce ed è in grado di consumare tutto il metano alimentato. In questa fase, che dura circa 4 minuti, non si ha né produzione di idrogeno né deposizione di carbonio sul catalizzatore, in quanto tutto il carbonio e l'idrogeno alimentati sotto forma di metano escono in forma ossidata come CO_2 e H_2O . Del resto, la capacità del catalizzatore ossidato di promuovere la combustione catalitica è riportata in letteratura (Iamarino et al, 2002).

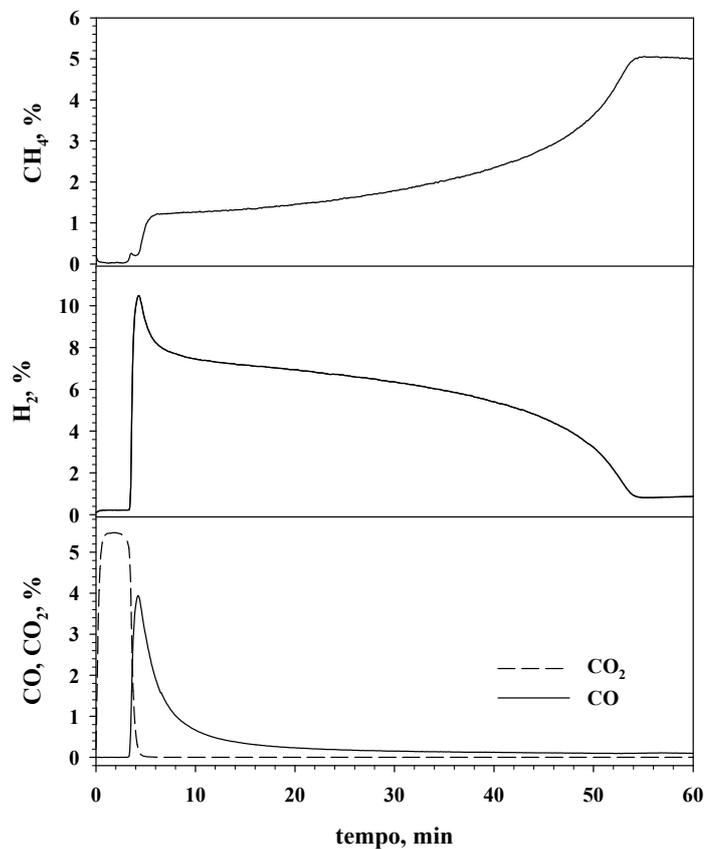


Figura III.2.1. Prova di decomposizione di CH_4 a letto fluido sul campione 8.4Cu/Al-800. Profili di concentrazione di CH_4 , H_2 , CO e CO_2 in funzione del tempo; alimentazione: CH_4 (5% vol.) in N_2 , temperatura = 800°C , $U/U_{mf} = 3$, $H_{mf}/D_r = 2.5$.

Nella seconda fase, quando la quantità di ossigeno disponibile nel catalizzatore diminuisce, parte la reazione di decomposizione del metano (reazione I.4.1), con relativa produzione di H₂, mentre scompare la produzione di CO₂ dovuta alla reazione (III.1.2.1). In questa fase, oltre alla (I.4.1), avviene anche la reazione di ossidazione parziale (III.1.2.2), che produce CO, sfruttando l'ossigeno residuo ancora presente sul catalizzatore. In questa fase la produzione di idrogeno è quindi dovuta alla somma dei contributi della reazione di decomposizione del metano (I.4.1) e di quella di ossidazione parziale (III.1.2.2). Grazie a queste reazioni la concentrazione di idrogeno raggiunge in pochi istanti un valore intorno al 10% su base secca in uscita dal reattore. Il picco nel profilo dell'idrogeno che si osserva all'inizio di questa fase, cui corrisponde una conversione praticamente totale di metano, è da imputare alla reazione (III.1.2.2), come è possibile vedere dall'alto valore della concentrazione di CO che si ottiene in corrispondenza.

Quando la presenza di ossigeno sul catalizzatore diminuisce ulteriormente, il peso della reazione di ossidazione parziale (III.1.2.2) diviene man mano trascurabile e si assiste allo svilupparsi di una terza fase. Il picco di idrogeno si attenua e la sua produzione è praticamente ottenuta a partire dalla sola reazione di decomposizione (I.4.1), con una conversione massima di metano intorno al 80%. Parallelamente alla produzione di idrogeno avviene la deposizione di carbonio sulla superficie del catalizzatore, che porta alla sua disattivazione graduale, come è evidente dai profili di concentrazione di CH₄ ed H₂. Questa terza fase dura circa 50 minuti relativamente alle condizioni sperimentali adottate per la prova in esame.

Quando il carbonio depositato ricopre interamente il catalizzatore, la conversione di metano a idrogeno sembra assestarsi intorno ad un valore molto basso (circa il 10%). Questa attività residua può essere interpretata sulla base dell'attività catalitica del carbonio depositato, notevolmente minore rispetto a quella relativa ai composti metallici. Il verificarsi di questa situazione è ben visibile dal cambiamento di pendenza netto nei profili di concentrazione di idrogeno e metano mostrati in Figura III.2.1, e rappresenta l'inizio della quarta fase.

Relativamente alla terza fase, in tutte le prove, al variare delle condizioni operative investigate (velocità di fluidizzazione ed altezza del letto), il rapporto tra la quantità di idrogeno e quella di CO prodotte complessivamente è risultato sempre maggiore di 12, cioè molto maggiore del rapporto, pari a 2, che si avrebbe nel caso in cui l'idrogeno fosse prodotto attraverso la reazione di ossidazione parziale (III.1.2.2), confermando il decorrere della reazione di decomposizione del metano (I.4.1). Si osserva, inoltre, che la quantità di idrogeno

prodotto è lievemente minore di quella che ci si aspetterebbe dalla conversione del metano secondo le reazioni (I.4.1) e (III.1.2.2): probabilmente una piccola aliquota dell'idrogeno prodotto viene ossidato ad acqua, come già osservato nella sezione III.1.2.1. Si presenta, quindi, un problema di selettività per la produzione di idrogeno. Durante la terza fase si osserva, inoltre, che il CO, pur portandosi con andamento decrescente nel tempo a valori molto bassi (~300 ppm), è sempre presente in uscita dal reattore. Del resto la formazione di CO su catalizzatori metallici e carboniosi è riportata in letteratura da altri Autori anche dopo pre-trattamento di riduzione con H₂. Tali valori di CO, pur essendo in assoluto molto bassi, sono comunque superiori ai valori attualmente tollerati dalle celle a combustibile. E' tuttavia da sottolineare che i processi di purificazione della corrente di idrogeno così ottenuta, volti ad eliminare il metano non reagito e la CO residua, possono essere meno onerosi di quelli da affrontare per una corrente proveniente dal processo di *steam reforming* del metano.

Per osservare meglio il comportamento reattivo nella quarta fase, cioè quella successiva alla disattivazione del catalizzatore ed in cui c'è il contributo del carbonio depositato, è stata realizzata una prova molto lunga (50 ore). In Figura III.2.2 è mostrato l'andamento, decrescente nel tempo, della concentrazione di idrogeno a partire dall'inizio della quarta fase. Per spiegare questo profilo si può ipotizzare che inizialmente, nonostante il catalizzatore di partenza sia notevolmente disattivato, il metano possa ancora raggiungere parte dell'area superficiale interna, dove, trovando carbonio precedentemente accumulato, si decompone cataliticamente depositando altro carbonio. Ciò spiega il lieve incremento nella concentrazione di idrogeno visibile per circa 4 ore dall'inizio della terza fase. Man mano che ciò avviene, però, l'ulteriore carbonio che si deposita nei pori rende difficile la diffusione del metano al loro interno, causando una diminuzione della superficie disponibile alla reazione e, quindi, della concentrazione di idrogeno prodotto. Come si vede, anche per tempi molto lunghi (50 h), permane un'attività residua.

Durante tutte le prove effettuate la quantità totale di ossigeno consumato per produrre CO, CO₂ e H₂O è sempre compatibile con la quantità totale di ossigeno presente nel catalizzatore. Ad esempio, nel caso di una prova durata 50 ore, l'O_s consumato è risultato pari a 43 mmoli, contro le 132 mmoli totali disponibili presenti complessivamente nella fase attiva CuAl₂O₄ del catalizzatore.

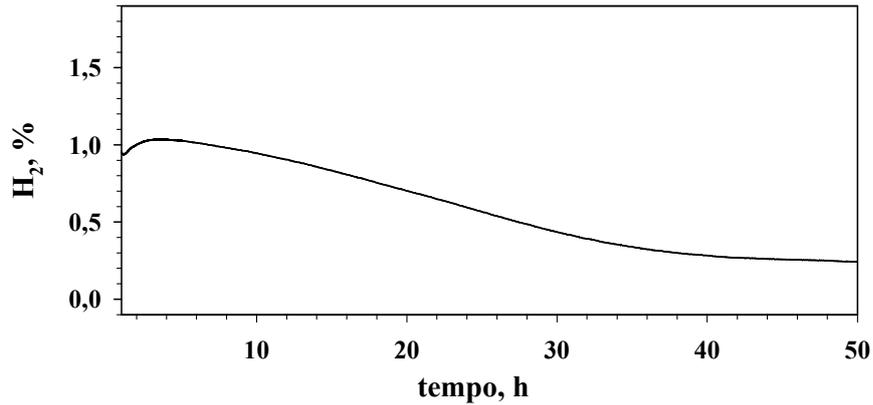


Figura III.2.2. Prova di decomposizione di CH₄ a letto fluido sul campione 8.4Cu/Al-800. Andamento della concentrazione di H₂, dovuto all'attività catalitica del carbonio, dopo la disattivazione del catalizzatore metallico: alimentazione: CH₄ (5% vol.) in N₂, temperatura = 800°C, $U/U_{mf} = 3$, $H_{mf}/D_r = 2.5$.

Anche durante le prove di decomposizione si è effettuata la raccolta dei fini ed in tutti i casi si sono raccolte solo delle tracce di solido nel filtro. Più in dettaglio, con riferimento alla prova realizzata in corrispondenza della velocità superficiale più alta utilizzata ($U = 4U_{mf}$), la quantità di solido presente nei gas in uscita è stata misurata raccogliendo il materiale elutriato e si è calcolata una velocità media di abrasione del materiale durante la reazione, pari a $2.7 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$, confermando anche in reazione la scarsa tendenza del materiale alla generazione di fini elutriabili. Si è, inoltre, analizzando il contenuto di carbonio del materiale elutriato mediante analisi elementare CHN, ottenendo che solo circa il 10% in peso dell'elutriato è rappresentato da carbonio. A partire da tale valore, si è calcolata una velocità media di abrasione del solo carbonio (E_C) pari a $2.7 \cdot 10^{-6} \text{ g}_C \cdot \text{min}^{-1}$. La velocità media di abrasione del carbonio rimosso dal catalizzatore per *attrition* può essere espressa nel seguente modo:

$$E_C = \frac{k_a \cdot m_{cd}^e \cdot (U - U_{mf})}{d_p} \quad (\text{III.2.1})$$

dove k_a è la costante di abrasione del carbonio e m_{cd}^e la massa di carbonio depositato sulla superficie esterna di tutte le particelle catalitiche costituenti il letto. A partire dal valore di E_C ottenuto sperimentalmente è stato ricavato un valore di k_a pari a circa $5 \cdot 10^{-6}$.

L'analisi elementare CHN effettuata sui campioni scaricati dal reattore dopo le prove, ha mostrato che il carbonio depositato è molto poco idrogenato (H/C prossimo a zero) e che il

quantitativo depositato sul catalizzatore è in buon accordo con la quantità totale di carbonio depositato calcolata dal bilancio sulle specie gassose contenenti carbonio in ingresso ed in uscita dal reattore, essendo del tutto trascurabile la quantità del solido accumulata nel filtro a valle del reattore. Tali quantitativi di carbonio depositato sono molto prossimi tra loro in tutti gli esperimenti realizzati e pari a circa 22-25 mg_C/g_{cat}. A questa quantità corrisponde, probabilmente, il ricoprimento della superficie attiva del catalizzatore di partenza.

I catalizzatori scaricati dal reattore dopo tutte le prove di reazione a letto fluido sono stati sottoposti anche ad un'analisi microscopica relativamente alla superficie esterna ed interna per determinare la forma del carbonio accumulato sulla superficie catalitica. Le immagini relative alla prova riportata in Figura III.2.1 sono mostrate in Figura III.2.3. E' riportata anche un'immagine relativa alla superficie esterna del campione utilizzato nella prova durata 50 ore. Le immagini della superficie esterna mostrano un ricoprimento uniforme del carbonio sulla superficie del catalizzatore, che appare in forma di grani senza formazione di strutture filamentose, anche per la prova durata 50 ore. Le immagini della superficie interna mostrano chiaramente come i piccoli pori scuri disseminati sulla superficie interna del catalizzatore prima della decomposizione, si presentino, poi, in gran parte ricoperti dal carbonio dopo la reazione. Quindi, il carbonio non si deposita solo sulla superficie esterna delle particelle di catalizzatore, ma anche sulla superficie interna.

Sui campioni scaricati sono state effettuate anche delle misure di area superficiale mediante il metodo BET. I valori ottenuti hanno confermato la riduzione di superficie catalitica disponibile per la reazione dopo il ricoprimento con carbonio. In particolare, in tutte le prove effettuate si è ottenuto un valore di area superficiale di circa 115-125 m²·g⁻¹, (tranne per la prova durata 50 h per cui si è trovata un'area superficiale di circa 80 m²·g⁻¹), contro i 156 m²·g⁻¹ del catalizzatore fresco (Tabella III.1.1.1); si è giunti cioè a una riduzione della superficie catalitica di circa il 20-25%.

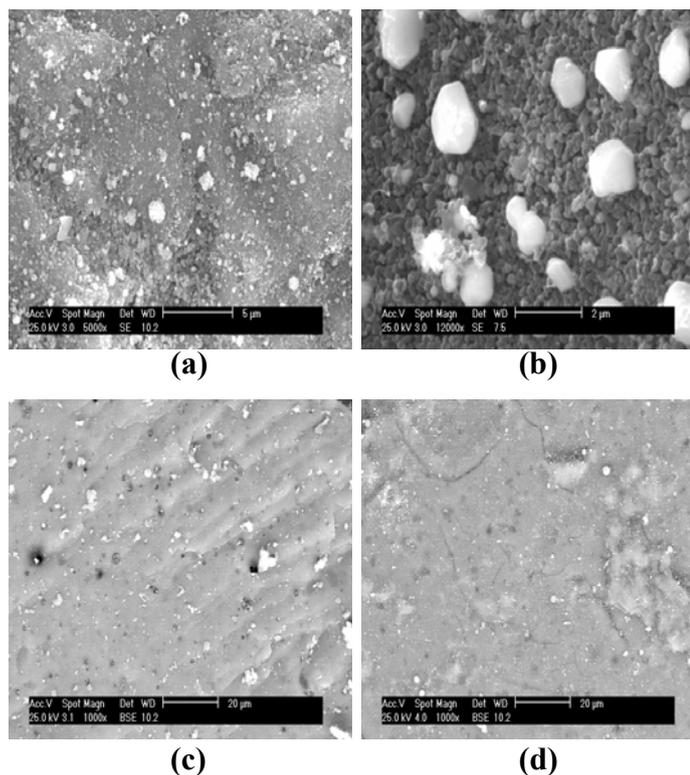


Figura III.2.3. Prove di decomposizione di CH_4 a letto fluido sul campione 8.4Cu/Al-800. Immagini SEM della superficie esterna dopo una prova di decomposizione della durata di 1 h (a) e di 50 h (b) e della superficie interna prima della prova di decomposizione (c) e dopo la prova di decomposizione durata 1h (d).

III.2.1. Effetto della velocità di fluidizzazione

La velocità di fluidizzazione è uno dei parametri che più influenzano le prestazioni del reattore a letto fluido, in quanto è in grado di modificare profondamente la fluidodinamica ed i meccanismi di contatto solido-gas. In particolare, si assume, in accordo con la teoria delle due fasi (Davidson e Harrison, 1963), che tutto il gas in eccesso rispetto a quello necessario per la minima fluidizzazione passa attraverso il letto nella forma di bolle, che possono uscire dal reattore senza aver avuto un contatto efficace con le particelle catalitiche. Quindi, velocità del gas più elevate comportano un aumento del numero di bolle e delle loro dimensioni, con conseguente riduzione sia del tempo di residenza effettivo del gas nel reattore che dell'efficienza del contatto tra il gas ed il catalizzatore. D'altro canto, la riduzione della velocità del gas comporta la diminuzione della produttività di idrogeno per unità di volume del reattore. Quindi, l'esigenza di aumentare la velocità di fluidizzazione nel caso della

reazione in esame, in modo da ottenere una maggiore produttività, si scontra con i problemi derivanti da un minore tempo di residenza del gas all'interno del letto catalitico e da un aumento della frazione presente in fase bolle che potrebbe *by-passare* la fase catalitica senza reagire. Per questi motivi, la velocità del gas ottimale dovrebbe essere scelta in base sia alla velocità di produzione di idrogeno che alla conversione del metano. In questo paragrafo sono riportati i risultati ottenuti variando la portata di fluidizzazione rispetto a quella utilizzata per la prova mostrata in Figura III.2.1, lasciando invariati tutti gli altri parametri (quantità di catalizzatore, concentrazione iniziale di metano, temperatura di reazione). Si è lavorato con una portata di $30 \text{ NI}\cdot\text{h}^{-1}$, in modo da realizzare una velocità di fluidizzazione pari a 2 volte la U_{mf} , e con una portata di $60 \text{ NI}\cdot\text{h}^{-1}$, realizzando una velocità superficiale pari a 4 volte la U_{mf} . Entrambi questi valori assicurano, per il materiale catalitico usato, di permanere in regime di letto bollente.

I profili di concentrazione delle varie specie analizzate nel corso di queste due prove sono mostrati in Figura III.2.1.1. E' possibile osservare come, anche lavorando con velocità minori (paria a $2U_{mf}$) e superiori (pari a $4U_{mf}$) rispetto a quella adottata per la prova relativa alla Figura III.2.1 (pari a $3U_{mf}$), si riscontrano ancora le quattro fasi descritte nel paragrafo precedente.

Per effettuare un confronto diretto tra le tre prove a letto fluido finora mostrate, nella Figura III.2.1.2 sono riportate le curve di conversione di metano (X) in funzione del tempo, parametriche nella velocità di fluidizzazione relativamente alla sola fase di decomposizione (terza e quarta fase). Da questi andamenti è evidente che un aumento della velocità di fluidizzazione, con conseguente minore tempo di residenza del gas all'interno del letto catalitico ed aumento della frazione di bolle, comporta sia una diminuzione del tempo di disattivazione del catalizzatore che un minor grado di conversione a parità di tempo per tutta la durata delle prove.

In Tabella III.2.1.1 sono riportati i valori relativi al tempo di disattivazione (Δt), alla quantità di metano reagito, di idrogeno e ossido di carbonio prodotti, e di carbonio depositato per grammo di catalizzatore, in funzione delle velocità di fluidizzazione usate. I calcoli sono stati effettuati mediante integrazione delle aree sottese ai profili di concentrazione di Figura III.2.1 e di Figura III.2.1.1. In particolare, tutti i valori riportati si riferiscono soltanto alla seconda e alla terza parte del processo reattivo, vale a dire dall'inizio della produzione di idrogeno fino al tempo in cui si realizza la disattivazione del catalizzatore metallico. Come è possibile osservare dai dati riportati in tabella, al diminuire della velocità di fluidizzazione, ovvero all'aumentare del tempo di contatto, che comporta un aumento della durata della fase

di decomposizione, non corrisponde anche un aumento della produzione di idrogeno. E', infatti, evidente che per le tre prove in esame, si ottengono valori di metano reagito e di specie prodotte per grammo di catalizzatore, molto vicini tra loro, ovvero si riesce, a produrre sempre la stessa quantità di idrogeno per grammo di catalizzatore. Ciò conduce a valori di carbonio depositato prossimi, per tutte le velocità utilizzate, a circa 22-25 mgC/g_{cat}, ovvero si riesce depositare sul catalizzatore sempre la stessa quantità di carbonio.

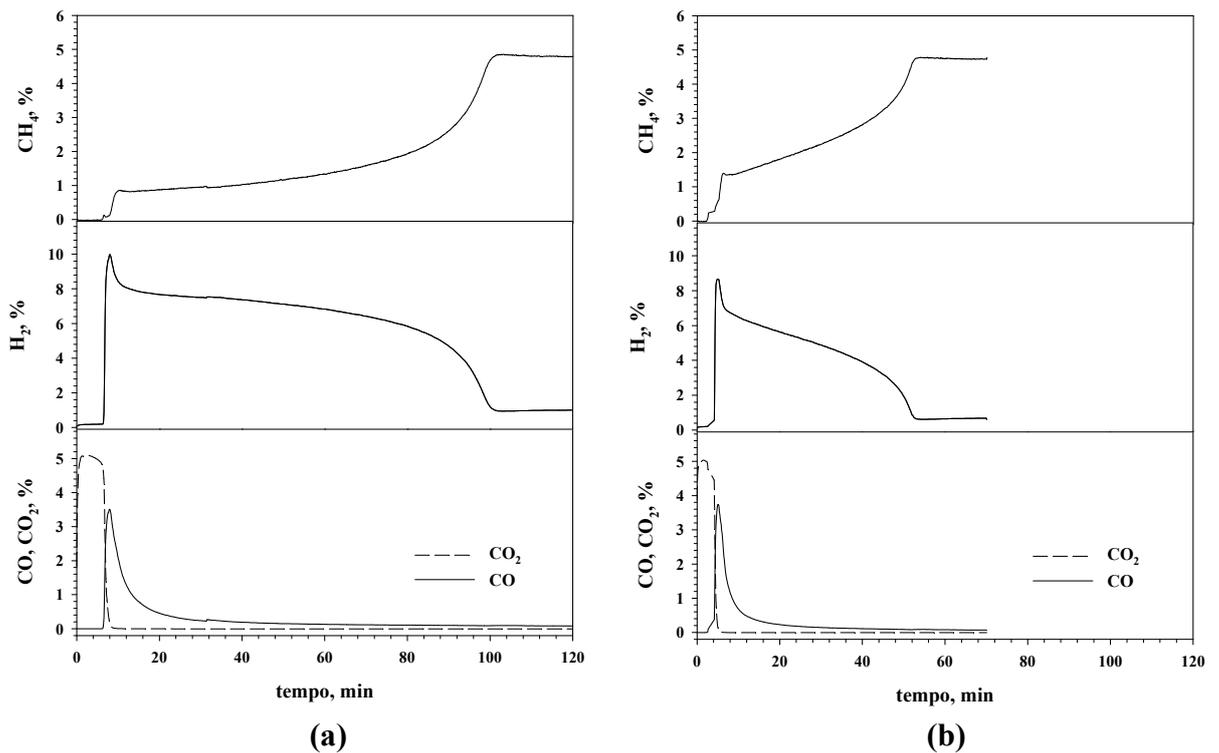


Figura III.2.1.1. Prove di decomposizione di CH₄ a letto fluido sul campione 8.4Cu/Al-800 a diverse velocità di fluidizzazione. Profili di concentrazione di CH₄, H₂, CO e CO₂ in funzione del tempo; $U/U_{mf} = 2$ (a) e $U/U_{mf} = 4$ (b); alimentazione: CH₄ (5% vol.) in N₂, temperatura = 800°C, $H_{mf}/D_r = 2.5$.

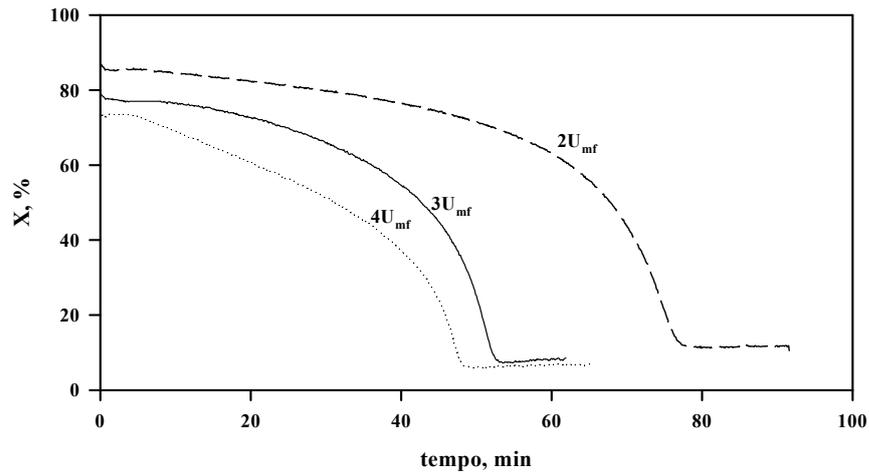


Figura III.2.1.2. Prove di decomposizione di CH₄ a letto fluido sul campione 8.4Cu/Al-800 a diverse velocità di fluidizzazione. Conversione di CH₄ in funzione del tempo durante la fase di decomposizione parametrica nella velocità di fluidizzazione; alimentazione: CH₄ (5% vol.) in N₂, temperatura = 800°C, $H_{mf}/D_r = 2.5$.

Tabella III.2.1.1. Prove di decomposizione di CH₄ a letto fluido sul campione 8.4Cu/Al-800 a diverse velocità di fluidizzazione. Tempo di disattivazione, moli di CH₄ reagite, di H₂ e CO prodotte per grammo di catalizzatore e quantità di carbonio depositato per grammo di catalizzatore; alimentazione: CH₄ (5% vol.) in N₂, temperatura = 800°C, $H_{mf}/D_r = 2.5$.

U/U_{mf} (-)	Δt (min)	mmoli _{CH4} /g _{cat}	mmoli _{H2} /g _{cat}	mmoli _{CO} /g _{cat}	Carbonio/g _{cat} (mgC/g _{cat})
2	79	2.3	4.2	0.2	25
3	56	2.2	3.9	0.3	23
4	51	2.1	4.0	0.3	22

In Figura III.2.1.3 sono mostrati, invece, i risultati relativi a conversione di metano (X), resa (η_{H_2}) e selettività a idrogeno (ϕ_{H_2}), calcolati in maniera globale su tutta la durata della fase di decomposizione (terza fase) secondo le seguenti equazioni:

$$X = \frac{F^0 \cdot c_{CH_4}^0 \cdot (t_f - t_0) - \int_{t_0}^{t_f} F \cdot c_{CH_4} dt}{F^0 \cdot c_{CH_4}^0 \cdot (t_f - t_0)}, \quad (III.2.1.1)$$

$$\eta_{H_2} = \frac{\int_{t_0}^{t_f} F \cdot c_{H_2} dt}{2 \cdot F^0 \cdot c_{CH_4}^0 \cdot (t_f - t_0)}, \quad (III.2.1.2)$$

$$\Phi_{H_2} = \frac{\int_{t_0}^{t_f} F \cdot c_{H_2} dt}{2 \cdot F^0 \cdot c_{CH_4}^0 \cdot (t_f - t_0) - \int_{t_0}^{t_f} F \cdot c_{CH_4} dt}, \quad (III.2.1.3)$$

dove t_0 e t_f sono il tempo iniziale e quello finale della decomposizione, $c_{CH_4}^0$ e F^0 la concentrazione molare di metano e la portata molare di gas alimentati al reattore, c_{H_2} , c_{CH_4} ed F , rispettivamente, le concentrazioni molari di idrogeno e di metano e la portata molare in uscita su base secca, funzioni del tempo, integrate utilizzando le curve di Figura III.2.1 e di Figura III.2.1.1.

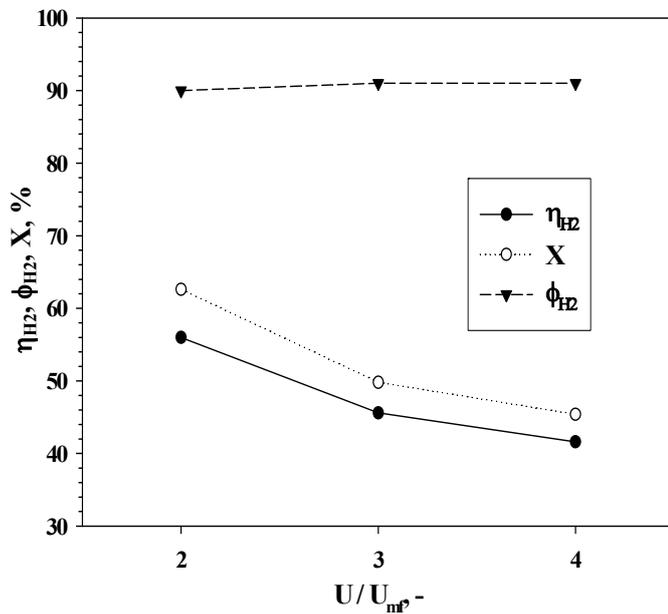


Figura III.2.1.3. Prove di decomposizione di CH_4 a letto fluido sul campione 8.4Cu/Al-800 a diverse velocità di fluidizzazione. Valori di conversione di metano, resa e selettività a idrogeno globali in funzione delle diverse velocità di fluidizzazione; alimentazione: CH_4 (5% vol.) in N_2 , temperatura = $800^\circ C$, $H_{mf}/D_r = 2.5$.

Com'era da attendersi, si vede chiaramente che, all'aumentare della velocità, e, quindi, al diminuire del tempo di contatto, la conversione di metano diminuisce. La selettività a idrogeno non è invece influenzata dalla velocità di fluidizzazione nell'intervallo analizzato, presentando, per tutti i casi, un valore prossimo al 90%. Di conseguenza la resa a idrogeno diminuisce. Va, tuttavia, riaffermato che quanto appena detto è basato su calcoli che mediano le prestazioni del reattore su tutta la durata della decomposizione.

Com'è possibile vedere dalla Figura III.2.1.2, in tutti i casi la conversione di metano si mantiene per lungo tempo a valori più alti di quello medio prima che avvenga la disattivazione.

Questo aspetto è molto importante nell'ottimizzazione di un processo ciclico di produzione di idrogeno, in cui si può scegliere di rigenerare il catalizzatore prima che avvenga la completa disattivazione, mantenendo sempre un'alta conversione di metano. Anche nel caso di un processo in continuo che utilizzi due letti fluidi interconnessi, del tipo usato nel *Fluid Catalytic Cracking (FCC)*, come mostrato nella sezione I.6, è possibile dimensionare i due reattori in modo tale da ottenere un catalizzatore attivo che operi in condizioni migliori rispetto a quelle mediate su tutta la durata della sua attività catalitica.

III.2.2. Effetto dell'altezza del letto

Nell'analizzare l'influenza della velocità di fluidizzazione è da considerare anche l'effetto che essa induce sulla fluidodinamica del letto. Nel caso del materiale utilizzato, infatti, in teoria un aumento della velocità di fluidizzazione coincide anche con un aumento della frazione e della velocità delle bolle risalenti lungo il letto. Questa situazione può condurre a fenomeni di centrale importanza quali la retro-miscelazione del gas all'interno del letto, o anche l'eventuale *by-pass* del reagente, nel caso non vi sia un efficace scambio gassoso tra bolle e fase emulsione. A tale riguardo, contestualmente alla velocità di fluidizzazione, viene ad assumere grande importanza l'altezza del letto catalitico attraverso cui deve realizzarsi il contatto tra catalizzatore e gas reagente. Va, inoltre, sottolineato che l'altezza del letto catalitico è un parametro fondamentale per reazioni condotte a letto fluido, in quanto determina la dimensione media delle bolle, e, quindi, l'instaurarsi di fenomeni quali lo *slugging* e di differenti regimi di mescolamento della fase solida.

Al fine di indagare questi aspetti, si è proceduto ad effettuare altre prove variando l'altezza del letto catalitico e mantenendo costante la velocità di fluidizzazione. In Figura III.2.2.1 sono mostrati i profili di concentrazione relativi a prove di decomposizione ottenute fluidizzando con una velocità pari a 3 volte la U_{mf} per quattro diversi rapporti H_{mf}/D_r , pari a

0.9, 2.5, 3.8, 4.5, corrispondenti ad una quantità caricata di catalizzatore pari a 9, 25, 38, 45 g rispettivamente.

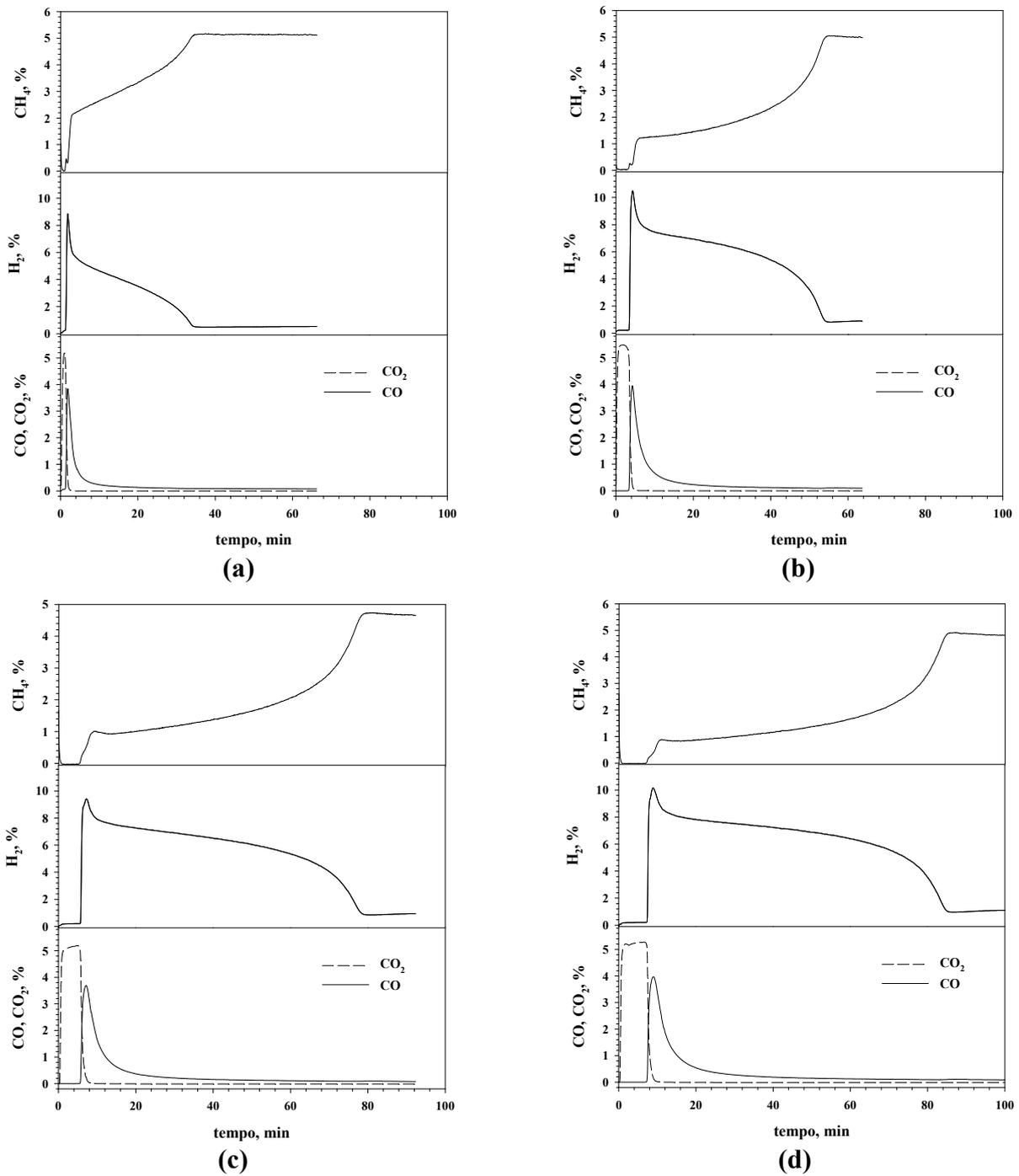


Figura III.2.2.1. Prove di decomposizione di CH_4 a letto fluido sul campione 8.4Cu/Al-800 a diverse altezze del letto. Profili di concentrazione di CH_4 , H_2 , CO e CO_2 in funzione del tempo; $H_{mf}/D_r = 0.9$ (a), 2.5 (b), 3.8 (c), 4.5 (d); alimentazione: CH_4 (5% vol.) in N_2 , temperatura = 800°C , $U/U_{mf} = 3$.

Un confronto per le quattro prove, relativamente alla conversione di metano nel tempo, è mostrata in Figura III.2.2.2. Da questi andamenti è evidente che un aumento dell'altezza del letto, con conseguente maggiore tempo di residenza del gas all'interno del letto catalitico, comporta sia un aumento del tempo di disattivazione del catalizzatore che un maggior grado di conversione a parità di tempo per tutta la durata delle prove.

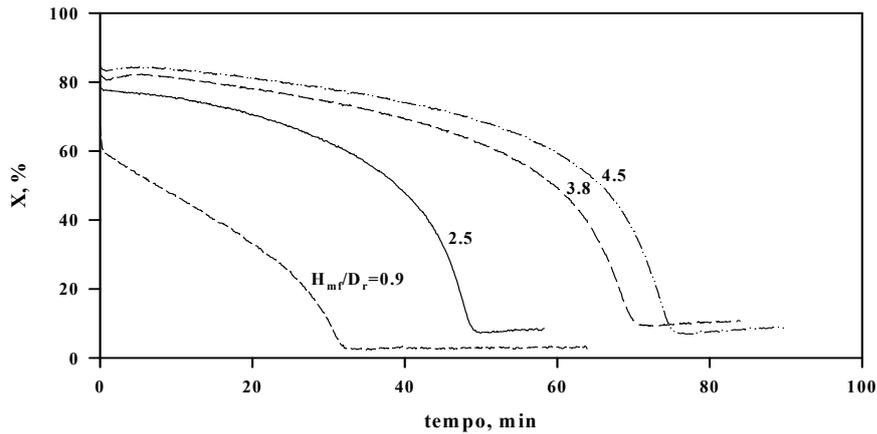


Figura III.2.2.2. Prove di decomposizione di CH₄ a letto fluido sul campione 8.4Cu/Al-800 a diverse altezze di letto. Conversione di CH₄ in funzione del tempo durante la fase di decomposizione parametrica nel rapporto H_{mf}/D_r ; alimentazione: CH₄ (5% vol.) in N₂, temperatura = 800°C, $U/U_{mf} = 3$.

Gli stessi calcoli effettuati per le prove precedenti sono stati fatti anche per le prove in esame ed i risultati relativi alle quantità di CH₄ reagito, H₂ e CO prodotto e carbonio depositato per grammo di catalizzatore sono mostrati in Tabella III.2.2.1. Pur avendo variato l'altezza del letto catalitico, i valori di CH₄ reagito per grammo di catalizzatore sono in linea con quelli delle prove precedenti, in accordo col fatto che essi dipendono dalla quantità di carbonio che riesce ad accumulare il catalizzatore prima di disattivarsi. Anche le altre specie prodotte (H₂, CO) per grammo di catalizzatore hanno valori molto vicini a quelli riportati in Tabella III.2.1.1.

In Figura III.2.2.3 sono mostrati, invece, i risultati relativi a conversione di metano, resa e selettività a idrogeno, calcolati in maniera globale su tutta la durata della fase di decomposizione per le prove condotte a $3U_{mf}$ e vari H_{mf}/D_r . Com'era da attendersi, si vede chiaramente che, all'aumentare dell'altezza del letto catalitico, e quindi all'aumentare del

tempo di contatto, sia la conversione di metano che la resa a idrogeno aumentano. La selettività a idrogeno non è invece influenzata dall'altezza del letto nell'intervallo analizzato, presentando anche in questo caso un valore prossimo al 90%.

Tabella III.2.2.1. Prove di decomposizione di CH₄ a letto fluido sul campione 8.4Cu/Al-800 a diverse altezze del letto. Tempo di disattivazione, moli di CH₄ reagite, di H₂ e CO prodotte per grammo di catalizzatore e quantità di carbonio depositato per grammo di catalizzatore; alimentazione: CH₄ (5% vol.) in N₂, temperatura = 800°C, U/U_{mf} = 3.

H_{mf}/D_r (-)	Δt (min)	mmoli _{CH4} /g _{cat}	mmoli _{H2} /g _{cat}	mmoli _{CO} /g _{cat}	Carbonio/g _{cat} (mg _C /g _{cat})
0.9	30	2.4	4.4	0.4	24
2.5	56	2.2	3.9	0.3	23
3.8	72	2.1	3.8	0.3	22
4.5	78	2.0	3.7	0.2	22

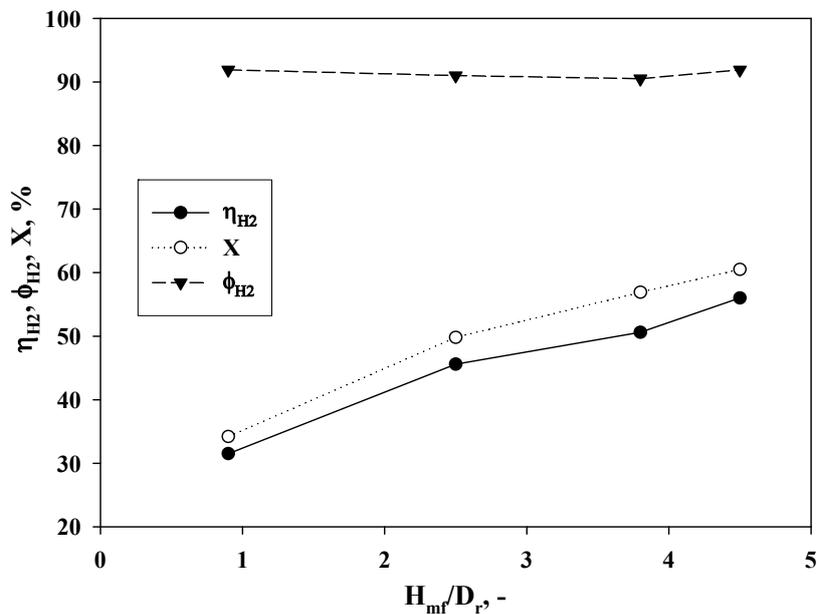


Figura III.2.2.3. Prove di decomposizione di CH₄ a letto fluido sul campione 8.4Cu/Al-800 a diverse altezze di letto. Valori di conversione di metano, resa e selettività a idrogeno globali in funzione dei diversi rapporti H_{mf}/D_r ; alimentazione: CH₄ (5% vol.) in N₂, temperatura = 800°C, U/U_{mf} = 3.

Esperimenti analoghi sullo studio dell'effetto della altezza del letto catalitico, realizzati in corrispondenza di una diversa velocità di fluidizzazione, pari a 2 volte la U_{mf} , confermano i risultati ottenuti per le prove realizzate in corrispondenza di una velocità pari a 3 volte la U_{mf} . In particolare, si sono realizzate due prove con 25 e 45 g di catalizzatore, corrispondenti a rapporti H_{mf}/D_r pari a 2.5 e 4.5 rispettivamente, mentre la velocità di fluidizzazione si è mantenuta costante, pari a 2 volte la U_{mf} .

I risultati ottenuti sono mostrati in Figura III.2.2.4 ed in Tabella III.2.2.2.

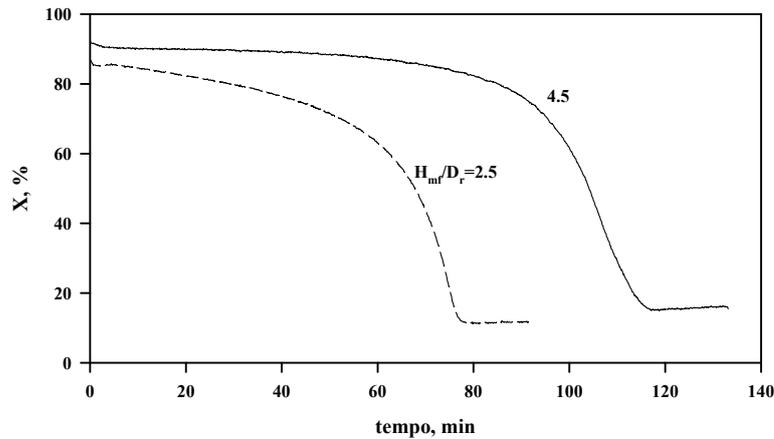


Figura III.2.2.4. Prove di decomposizione di CH₄ a letto fluido sul campione 8.4Cu/Al-800 a diverse altezze di letto. Conversione di CH₄ in funzione del tempo durante la fase di decomposizione parametrica nel rapporto H_{mf}/D_r ; alimentazione: CH₄ (5% vol.) in N₂, temperatura = 800°C, $U/U_{mf} = 2$.

Tabella III.2.2.2. Prove di decomposizione di CH₄ a letto fluido sul campione 8.4Cu/Al-800 a diverse altezze di letto. Tempo di disattivazione, moli di CH₄ reagite, di H₂ e CO prodotte per grammo di catalizzatore e quantità di carbonio depositato per grammo di catalizzatore; alimentazione: CH₄ (5% vol.) in N₂, temperatura = 800°C, $U/U_{mf} = 2$.

H_{mf}/D_r (-)	Δt (min)	mmoli _{CH4} /g _{cat}	mmoli _{H2} /g _{cat}	mmoli _{CO} /g _{cat}	Carbonio/g _{cat} (mg _C /g _{cat})
2.5	79	2.3	4.2	0.2	25
4.5	118	2.2	4.1	0.2	24

A conclusione di quanto detto finora si evince che un aumento dell'altezza del letto catalitico e una diminuzione della velocità di fluidizzazione, comportando un aumento del tempo di contatto, hanno un effetto positivo su tutti i parametri di interesse del processo, vale a dire conversione di metano e resa a idrogeno, oltre che sul tempo di disattivazione del catalizzatore. La selettività globale non sembra essere influenzata né da altezza del letto né da velocità di fluidizzazione nell'intervallo sperimentato.

Appare, dunque, dalle prove mostrate, che le migliori condizioni operative per la decomposizione si ottengono in corrispondenza di una bassa velocità di fluidizzazione e di un'elevata altezza del letto catalitico, anche se è da considerare l'effetto negativo che una velocità troppo bassa ha in termini di produttività sulla corrente di idrogeno ottenuta.

Nel caso della prova condotta con $U = 2U_{mf}$ ed $H_{mf}/D_r = 4.5$ si è ottenuto un valore di conversione iniziale di metano, dovuto prevalentemente alla sola reazione di decomposizione, pari a circa il 91%, non molto lontano dal valore limite di equilibrio termodinamico calcolato (99.1%); questo valore di conversione si è mantenuto piuttosto stabile, decrescendo nettamente solo dopo 100 minuti. Aumentando ancora l'altezza del letto, si potrebbe pensare di raggiungere valori di conversione anche più alti. Queste prestazioni sono molto promettenti se confrontate con quelle ottenute da Lee et al. (2004b) e da Dunker et al. (2006) in prove di decomposizione a letto fluido condotte a 850-950°C, utilizzando carbone come catalizzatore ed operando con tempi di contatto confrontabili con quelli adottati nel presente studio. Gli Autori riportano, infatti, un valore massimo di conversione del metano pari al 75%, che viene mantenuto soltanto per 30min.

È chiaro che, in fase di progettazione, la scelta della velocità di fluidizzazione e dell'altezza operativa del letto catalitico andrà fatta ottimizzando le opposte tendenze di resa e produttività.

Nel caso del letto fisso, una variazione dell'altezza del letto catalitico o della velocità del gas, in modo da conservare sempre lo stesso tempo di contatto, porta allo stesso risultato in termini di prestazioni, nell'ipotesi di trovarsi sempre sotto esclusivo controllo cinetico. Per il letto fluido ciò non è scontato. L'altezza del letto può, infatti, avere influenza sulla grandezza delle bolle che in esso si formano, variando i meccanismi di scambio e l'effetto di *by-pass*. Operare con un letto molto alto in reattori di piccolo diametro potrebbe condurre a fenomeni di *slugging* che costringerebbero a diminuire il valore della velocità operativa. In un reattore relativamente largo invece l'altezza può influire notevolmente sulla fluidodinamica del sistema, concorrendo alla creazione di correnti di ricircolazione del solido catalitico (*gulf stream circulation*). Inoltre, nel letto fluido, al variare della velocità di fluidizzazione, cambia

la proporzione di gas che fluisce in fase bolle rispetto a quello che percola in fase emulsione, che rimane sempre prossima ad una portata corrispondente a quella di minima fluidizzazione.

A verifica di quanto detto, è stato effettuato un confronto tra due delle prove già presentate ($U/U_{mf} = 2 - H_{mf}/D_r = 2.5$ e $U/U_{mf} = 3 - H_{mf}/D_r = 3.8$), caratterizzate dallo stesso tempo di contatto ($2.9 \text{ g}\cdot\text{s}\cdot\text{Ncm}^{-3}$). Il grafico relativo a questo confronto è mostrato in Figura III.2.2.5.

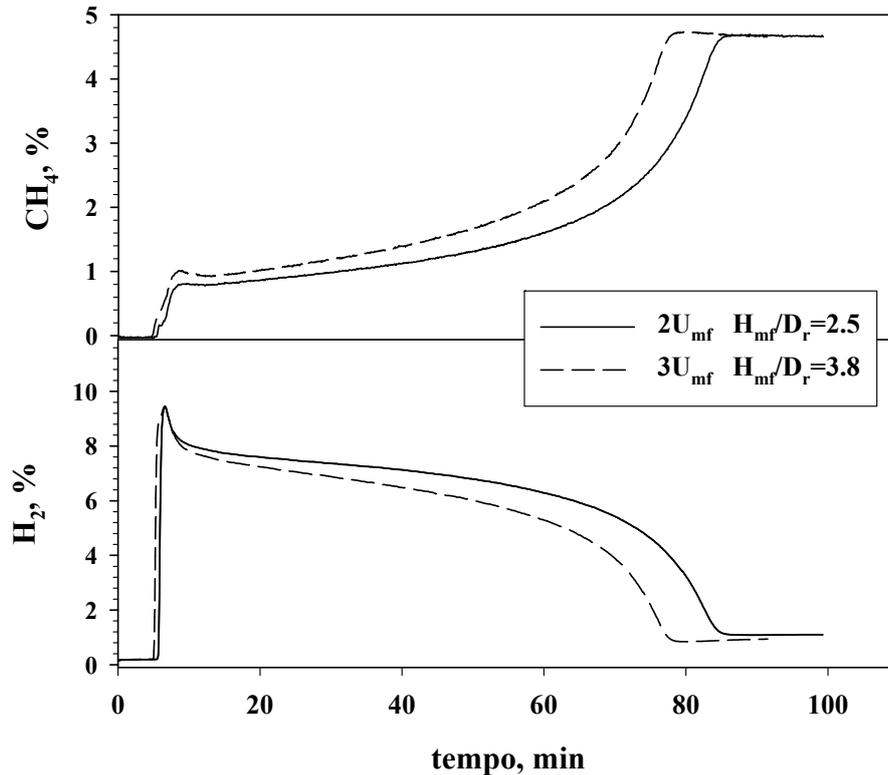


Figura III.2.2.5. Prove di decomposizione di CH_4 a letto fluido sul campione 8.4Cu/Al-800 con lo stesso tempo di contatto. Profili di concentrazione di CH_4 ed H_2 in funzione del tempo; alimentazione: CH_4 (5% vol.) in N_2 , temperatura = 800°C , tempo di contatto = $2.9 \text{ g}\cdot\text{s}\cdot\text{Ncm}^{-3}$.

Come si vede, i profili di concentrazione sono abbastanza simili all'inizio della decomposizione, per poi differenziarsi. La presenza di una maggiore quantità di catalizzatore ($H_{mf}/D_r = 3.8$) non riesce a controbilanciare il proporzionale aumento di velocità dei gas e si assiste ad una disattivazione più veloce del letto nonostante il tempo di contatto sia lo stesso per entrambe le prove.

III.3. Confronto tra letto fisso e letto fluido

In questo paragrafo sono illustrati, attraverso un confronto col letto fisso, i vantaggi che si ottengono nell'effettuare la reazione di decomposizione del metano in un letto fluido. In Figura III.3.1 sono mostrati i profili di concentrazione di due prove condotte nelle stesse condizioni operative ($H_{mf}/D_r = 2.5$ e $U/U_{mf} = 4$); quella a letto fluido è stata già mostrata in Figura III.2.1.1 (b). Per realizzare un letto fisso, che potesse operare nelle stesse condizioni in cui opera il letto fluido, con l'impianto descritto nella sezione II, si è semplicemente provveduto ad invertire il condotto di alimentazione e quello di uscita del reattore prima del riscaldamento, in modo da ottenere un flusso di miscela reagente diretto dall'alto verso il basso. Il vantaggio di questa operazione consiste, come si vedrà, nel permettere di realizzare in sequenza prove a letto fluido e letto fisso, o viceversa, senza rimuovere il materiale catalitico dal reattore, ricavando utili informazioni sulle diverse prestazioni delle due configurazioni. Una prima differenza notata durante lo svolgersi delle prove è relativa al valore delle perdite di carico. Per fluidizzare i 25 g di catalizzatore caricati, infatti, a qualsiasi velocità compresa nell'intervallo di operabilità del letto bollente, si osserva una perdita di carico dovuta alla fluidizzazione del letto di circa 43 mmH₂O (corrispondente al peso del letto). Nella configurazione a letto fisso invece, con una velocità dei gas pari a 4 volte il valore della U_{mf} , la perdita di carico raggiunge 130 mmH₂O, destinata ovviamente a salire per velocità maggiori. In un'ottica di applicazione industriale, il letto fluido richiederebbe dunque, a parità di portata e di massa catalitica caricata, minori costi di pompaggio dei gas alimentati.

Inoltre, il più alto coefficiente di scambio termico che si instaura all'interno del letto fluidizzato, e tra il letto e le pareti del reattore, è in grado di avvantaggiare anche il trasferimento di calore somministrato dall'esterno, necessario a sostenere dal punto di vista termico la reazione endotermica di decomposizione del metano.

Dalla Figura III.3.1 si vede che, nel caso si operi in letto fisso, il catalizzatore si disattiva in un tempo nettamente minore (in 28 minuti per il letto fisso, contro i 51 minuti del letto fluido) e in maniera più graduale.

I risultati dei calcoli effettuati sui dati sperimentali per calcolare le quantità di specie reagite e prodotte nel letto fisso, sono mostrati in Tabella III.3.1, dove si riportano per confronto anche i calcoli dell'analoga prova a letto fluido, già riportati in Tabella III.2.1.1. Come si vede, il catalizzatore risulta disattivato, nel letto fisso, dopo la deposizione di una minore quantità di carbonio, realizzando, quindi, la produzione di una minore quantità di idrogeno per unità di massa del catalizzatore. Nel letto fluido si riescono ad accumulare

maggiori quantità di carbonio sul catalizzatore, per cui la durata delle fase di decomposizione è maggiore. Una spiegazione potrebbe essere legata alla mobilità di cui gode la particella nel letto fluido, che le permette di esporre in maniera omogenea tutta la superficie di cui dispone al flusso del gas reagente e, quindi, alla deposizione del carbonio. La particella di catalizzatore impaccata nel letto fisso presenterà invece delle superfici, sia interne sia esterne, meno esposte di altre al flusso di gas percolante negli interstizi, e che restano quindi non sfruttate al termine della prova. Quindi, nel letto fluido si riesce a sfruttare meglio tutta la superficie del catalizzatore. Inoltre, non può essere escluso un contributo derivante da un profilo di temperatura non uniforme che si potrebbe venire a creare nel letto fisso, generando punti più freddi rispetto alla temperatura media che caratterizza l'operazione a letto fluido, con conseguente diminuzione della conversione di metano.

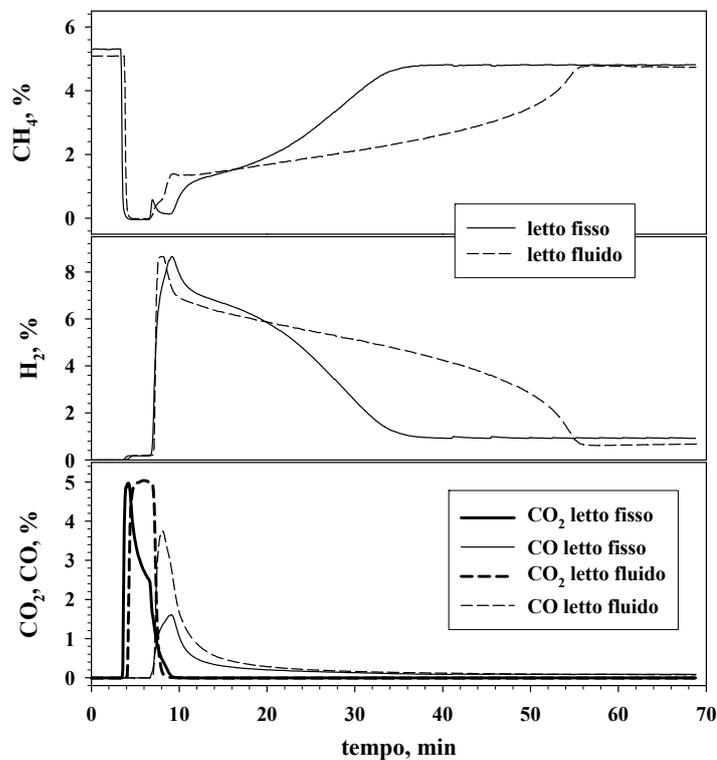


Figura III.3.1. Prove di decomposizione di CH₄ a letto fluido ed a letto fisso sul campione 8.4Cu/Al-800. Profili di concentrazione di CH₄, H₂ CO e CO₂ in funzione del tempo; alimentazione: CH₄ (5% vol.) in N₂, temperatura = 800°C, $H_{mf}/D_r = 2.5$, $U/U_{mf} = 4$.

Tabella III.3.1. Prove di decomposizione di CH₄ a letto fluido ed a letto fisso sul campione 8.4Cu/Al-800. Tempo di disattivazione, moli di CH₄ reagite, di H₂ e CO prodotte per grammo di catalizzatore e quantità di carbonio depositato per grammo di catalizzatore; alimentazione: CH₄ (5% vol.) in N₂, temperatura = 800°C, $H_{mf}/D_r = 2.5$, $U/U_{mf} = 4$.

	Δt (min)	mmoli _{CH₄} /g _{cat}	mmoli _{H₂} /g _{cat}	mmoli _{CO} /g _{cat}	Carbonio/g _{cat} (mgC/g _{cat})
Letto fisso	28	1.5	2.5	0.13	14
Letto fluido	51	2.1	4.0	0.3	22

A conferma di ciò si è provato a fluidizzare il letto fisso una volta terminata la sua fase di attività. Prima di invertire il condotto di alimentazione e quello di scarico, si è però atteso il raffreddamento del sistema fino a temperatura ambiente, evitando che l'ingresso di aria nel reattore ancora ad alta temperatura potesse ossidare parte del carbonio depositato sul catalizzatore. Si è quindi fluidizzato il letto con azoto a temperatura ambiente, liberandolo dall'aria entrata, si è riscaldato nuovamente fino a 800°C e si è inviata infine la miscela reagente realizzando ancora una velocità pari a 4 volte la U_{mf} . La prova, per quanto riguarda il profilo della concentrazione di metano e idrogeno in uscita, è stata messa in successione a quella a letto fisso in Figura III.3.2. Il catalizzatore, che ha lavorato a letto fisso, una volta fluidizzato produce ancora una piccola quantità di idrogeno, confermando l'ipotesi che parte di esso non sia stato sfruttato in condizioni di letto fisso. Tuttavia, la quantità complessiva di idrogeno prodotto, ottenuta sommando il contributo della reazione a letto fisso e della successiva fluidizzazione, è inferiore a quella che si otterrebbe con un'unica operazione di fluidizzazione con $U/U_{mf} = 4$. Ciò conferma che, nelle condizioni sperimentate, la deposizione di carbonio in letto fisso avviene in modo tale da utilizzare in maniera peggiore la superficie del catalizzatore, rendendone indisponibile una parte, che, invece, è sfruttata durante la reazione in letto fluido.

Se viene eseguita l'operazione inversa, ovvero si cerca di far reagire in configurazione da letto fisso il catalizzatore disattivato dopo la fluidizzazione, non si osserva alcuna produzione di idrogeno, come mostrato in Figura III.3.3.

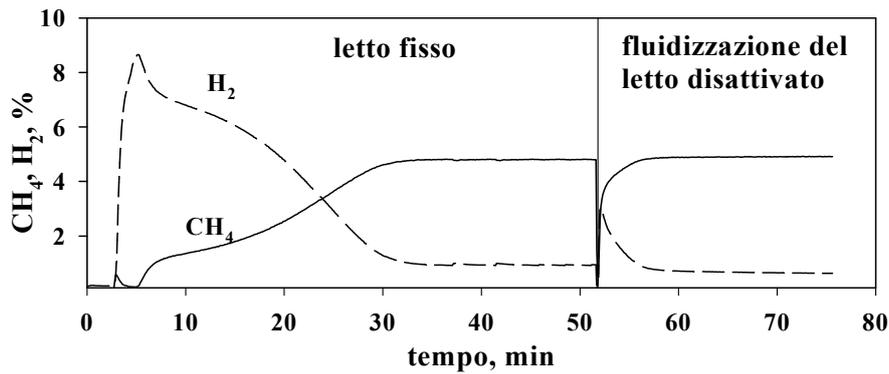


Figura III.3.2. Prove di decomposizione di CH_4 a letto fisso e successiva fluidizzazione del letto sul campione 8.4Cu/Al-800. Profili di concentrazione di CH_4 ed H_2 in funzione del tempo; alimentazione: CH_4 (5% vol.) in N_2 , temperatura = 800°C , $H_{mf}/D_r = 2.5$, $U/U_{mf} = 4$.

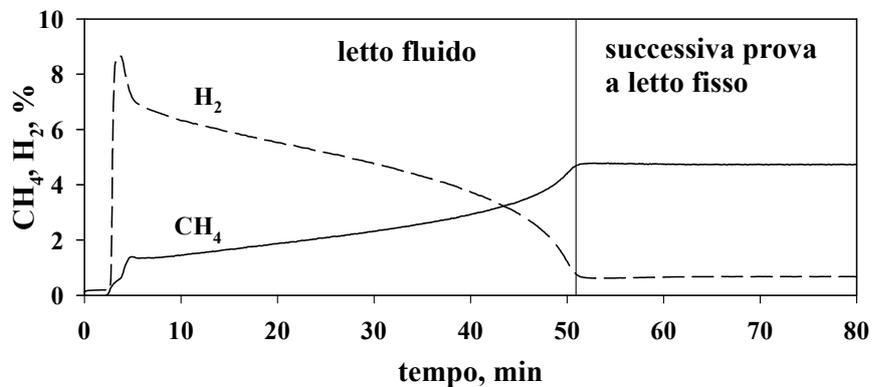


Figura III.3.3. Prove di decomposizione di CH_4 a letto fluido e successiva prova a letto fisso sul campione 8.4Cu/Al-800. Profili di concentrazione di CH_4 ed H_2 in funzione del tempo; alimentazione: CH_4 (5% vol.) in N_2 , temperatura = 800°C , $H_{mf}/D_r = 2.5$, $U/U_{mf} = 4$.

III.4. Prove di rigenerazione del catalizzatore

La Figura III.2.3 mostra chiaramente, come per il catalizzatore utilizzato in questo studio, che è un catalizzatore poroso, partecipa attivamente alla reazione di decomposizione

del metano tutta la superficie, sia interna che esterna, sulla quale si deposita il carbonio prodotto. Va considerato che tale catalizzatore presenta un rapporto tra superficie esterna e superficie interna pari a circa 10^{-4} (calcolato assumendo particelle sferiche di diametro 350 μm e superficie specifica $156 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), per cui la superficie esterna rappresenta solo una piccola frazione di quella totale disponibile per la reazione. Questo spiega perché l'*attrition*, potendo rimuovere, attraverso un'azione di erosione meccanica, esclusivamente il carbonio presente sulla superficie esterna del catalizzatore, può operare solo una rigenerazione trascurabile del catalizzatore, visto che la maggior parte del carbonio si viene a trovare proprio sulla superficie catalitica interna. Ciò è confermato dal valore molto basso della velocità media di abrasione del carbonio ($2.7 \cdot 10^{-6} \text{ g}_C \cdot \text{min}^{-1}$), indicando che, nell'ambito delle condizioni operative investigate, l'*attrition* rimuove solo una frazione trascurabile del carbonio prodotto in totale durante la decomposizione. Il carbonio prodotto, quindi, rimane praticamente tutto sulla superficie del catalizzatore, che si disattiva progressivamente, come del resto indicano i profili di concentrazione di metano ed idrogeno ottenuti durante le prove di decomposizione.

Si rende necessario, pertanto, un trattamento di rigenerazione del catalizzatore di tipo chimico, finalizzato alla rimozione del carbonio depositato ed al ripristino dell'attività catalitica, in analogia con quanto riportato in letteratura circa l'utilizzo di catalizzatori a base di metalli nel processo di decomposizione del metano.

Un requisito fondamentale del catalizzatore da utilizzare nel processo complessivo di decomposizione/rigenerazione deve essere la capacità di tornare nella sua forma originaria una volta effettuata la rigenerazione, e di essere stabile ad operazioni ripetute di decomposizione-rigenerazione. Al fine di valutare la possibilità per il catalizzatore 8.4Cu/Al-800 usato in questo studio, ad essere utilizzato in cicli di decomposizione-rigenerazione-decomposizione in condizioni fluidizzate, si è proceduto, dopo ogni prova di decomposizione, a rigenerare il letto disattivato a 800°C , utilizzando una corrente contenente ossigeno. In particolare, si è utilizzata sia una corrente di azoto contenente ossigeno al 2.5% vol., in modo da evitare possibili surriscaldamenti del catalizzatore dovuto allo sviluppo delle reazioni esotermiche di ossidazione del carbonio depositato, che una corrente d'aria. In questo caso il letto fluido offre un considerevole vantaggio rispetto al letto fisso, in quanto è possibile realizzare un ottimo controllo termico, e di uniformare la temperatura lungo tutta la sezione del letto, evitando la formazione di *hot-spots*, che potrebbero danneggiare il catalizzatore. La verifica di queste considerazioni è stata effettuata realizzando delle prove di rigenerazione che delle prove successive di decomposizione sia in condizioni di letto fisso che di letto fluido.

La scelta dell'ossigeno come agente rigenerante, pur essendo solo una delle varie possibilità illustrate nella sezione I, ha rappresentato la scelta impiantistica più semplice (alimentare vapor d'acqua implicherebbe maggiori complicazioni), per una prima caratterizzazione della fase di rigenerazione, anche se presenta il vantaggio, essendo la reazione di ossidazione del carbonio esotermica, di migliorare la gestione termica del processo complessivo.

L'obiettivo delle prove di rigenerazione è da un lato di verificare l'efficacia dell'ossigeno nella rimozione del carbonio depositato sul catalizzatore nella fase di decomposizione del metano, e dall'altro di evidenziare eventuali variazioni di attività del catalizzatore nelle successive fasi di decomposizione conseguenti al trattamento di rigenerazione.

A titolo esemplificativo si riporta una delle prove di rigenerazione effettuate. La prova a letto fluido si è svolta nel seguente modo: terminata la decomposizione a letto fluido ($U/U_{mf} = 3$; $H_{mf}/D_r = 2.5$), riportata in Figura III.2.1, si è lavato il reattore in flusso d'azoto, in modo da eliminare il metano e l'idrogeno; dopodiché, sempre a 800°C, si è inviato il gas rigenerante (2.5% vol. di O₂ in N₂), fluidizzando sempre con una velocità pari a 3 volte la U_{mf} . La prova di rigenerazione a letto fisso si è svolta in maniera analoga, cioè successivamente ad una prova di decomposizione a letto fluido, in modo da avere sul catalizzatore disattivato di partenza la stessa quantità di carbonio accumulato. I profili di concentrazione delle specie in uscita e di variazione di temperatura sono mostrate in Figura III.4.1.

Alla velocità di fluidizzazione e concentrazione di ossigeno scelte, la rigenerazione dura all'incirca 100 minuti sia a letto fisso che a letto fluido, tempo messo in evidenza dal crollo nella concentrazione di CO₂. La quantità di CO_x prodotti è compatibile con la quantità di carbonio accumulato nella precedente fase di decomposizione. Si è calcolato un consumo di ossigeno pari a 158 mmoli, mentre dai profili di concentrazione di Figura III.4.1 il numero di mmoli di ossigeno utilizzate per produrre CO e CO₂ durante la rigenerazione è stato calcolato pari a 130 nel letto fluido e 132 nel letto fisso. La differenza risultante di circa 26-28 mmoli è servita a riossidare la fase attiva del catalizzatore, che era stata ridotta dal metano durante la decomposizione. A conferma di ciò, le quantità di CO, CO₂ ed H₂O prodotte durante la fase di decomposizione ed associate alla riduzione del catalizzatore corrispondono ad una quantità di ossigeno del catalizzatore pari a 25 mmoli, valore molto vicino al precedente. Inoltre, la quantità di carbonio rimossa, stimata a partire dalla quantità di CO e di CO₂ prodotte durante la rigenerazione, è risultata pari a 25 mg_C/g_{cat}, in accordo con la quantità di carbonio depositato nella precedente decomposizione (23 mg_C/g_{cat}). Quindi, l'ossigeno è

efficace nel rimuovere carbonio dal catalizzatore ossidandolo a CO e CO₂. Una prima differenza che è possibile notare tra letto fisso e letto fluido è la diversa distribuzione dei prodotti, nel senso che l'operazione a letto fluido favorisce la formazione della specie più ossidata (CO₂) rispetto alla formazione di quella meno ossidata (CO). Infatti, il rapporto CO₂/CO è pari a 5 nel letto fluido ed è pari a 1.2 nel letto fisso. Una seconda differenza riguarda, invece, i profili termici, che mostrano come, a parità di carbonio accumulato sul catalizzatore, la temperatura nel letto fluido è rimasta pressoché costante, mentre a letto fisso si è registrato un ΔT massimo di circa 13°C.

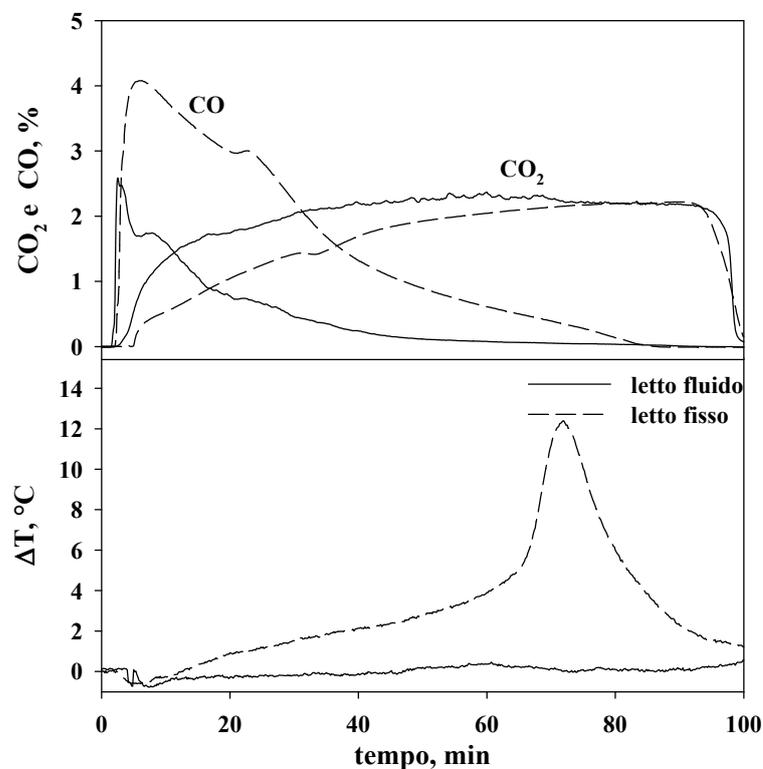


Figura III.4.1. Prova di rigenerazione con O₂ a letto fluido ed a letto fisso sul campione 8.4Cu/Al-800. Profili di concentrazione di CO e CO₂ e di variazione di temperatura in funzione del tempo; alimentazione: O₂ (2.5% vol.) in N₂, temperatura = 800°C, $H_{mf}/D_r = 2.5$, $U/U_{mf} = 3$.

Dopo la rigenerazione si è provveduto ad effettuare nuovamente la reazione di decomposizione, previo lavaggio del reattore con N₂, e così via per diversi cicli, allo scopo di evidenziare eventuali cambiamenti nell'attività del catalizzatore. I profili di concentrazione di CH₄ ed H₂ in uscita in funzione del tempo, ottenuti a letto fluido durante le fasi di decomposizione successive relative al campione 8.4Cu/Al-800 sia fresco (già in Figura

III.2.1) che rigenerato, sono mostrati in Figura III.4.2. E' da notare che i profili di concentrazione delle varie specie sia per quanto riguarda il catalizzatore fresco che quello rigenerato sono praticamente sovrapponibili, il che sta ad indicare che il trattamento di rigenerazione con ossigeno non ha sostanzialmente modificato il catalizzatore, ripristinandone completamente l'attività. In particolare, i profili relativi al 6° ciclo si riferiscono ad una prova di decomposizione a letto fluido successiva ad una prova di rigenerazione a letto fisso; anche in questo caso i profili di concentrazione sono coincidenti con quelli degli altri cicli. Quindi, anche dopo un trattamento di rigenerazione a letto fisso il catalizzatore conserva la sua attività, nonostante la peggiore gestione termica; ciò è dovuto al fatto che lavorando con correnti diluite contenenti ossigeno gli incrementi di temperatura sono comunque contenuti.

La quantità di CO e CO₂ è la stessa sia per il campione fresco che per quello rigenerato, il che conferma che il trattamento con ossigeno riossida completamente il catalizzatore.

In accordo con tali risultati, anche l'analisi CHN, condotta sul campione rigenerato, mostra una completa rimozione del carbonio dal catalizzatore.

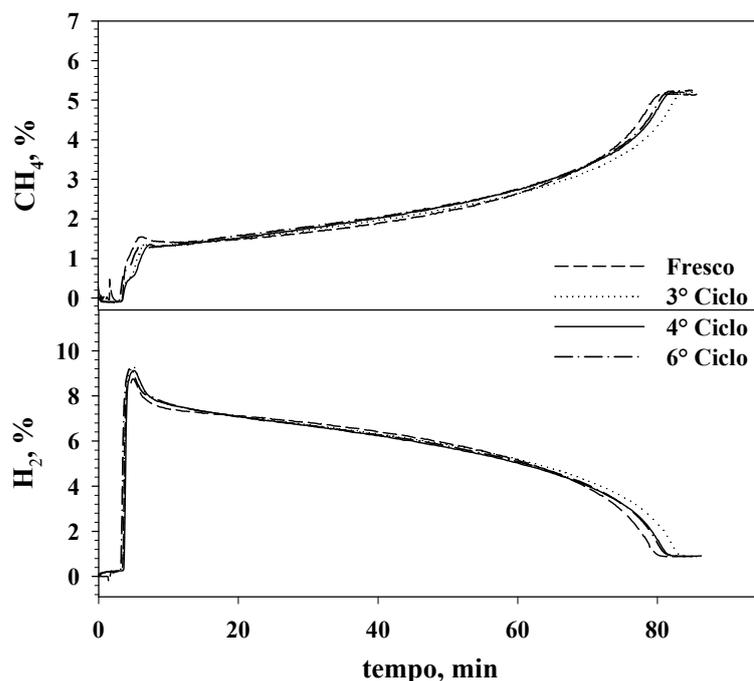


Figura III.4.2. Prova di decomposizione di CH₄ a letto fluido sul campione 8.4Cu/Al-800 sia fresco che rigenerato. Profili di concentrazione di CH₄ ed H₂, in funzione del tempo; alimentazione: CH₄ (5% vol.) in N₂, temperatura = 800°C, $U/U_{mf} = 3$, $H_{mf}/D_r = 2.5$.

Sono state condotte delle prove di rigenerazione utilizzando delle correnti d'aria non diluite. La prova a letto fluido si è svolta nel seguente modo: terminata la decomposizione a letto fluido ($U/U_{mf} = 3$; $H_{mf}/D_r = 2.5$), riportata in Figura III.2.1, si è lavato il reattore in flusso d'azoto, in modo da eliminare il metano e l'idrogeno; dopodiché, sempre a 800°C , si è inviato il gas rigenerante, fluidizzando sempre con una velocità pari a 3 volte la U_{mf} . La prova di rigenerazione a letto fisso si è svolta in maniera analoga, cioè successivamente ad una prova di decomposizione a letto fisso, anche se ciò ha comportato una diversa quantità di carbonio accumulato. I profili di concentrazione delle specie in uscita e di variazione di temperatura sono mostrate in Figura III.4.3 per quanto riguarda la prova a letto fluido ed in Figura III.4.4 per quanto riguarda quella a letto fisso.

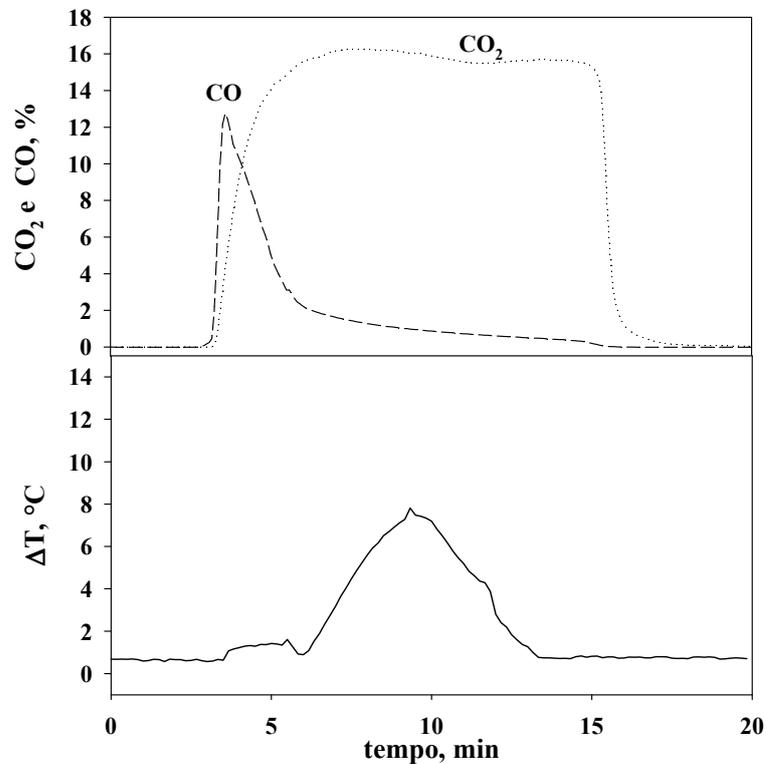


Figura III.4.3. Prova di rigenerazione con O_2 a letto fluido sul campione 8.4Cu/Al-800. Profili di concentrazione di CO e CO_2 e di variazione di temperatura in funzione del tempo; alimentazione: aria, temperatura = 800°C , $H_{mf}/D_r = 2.5$, $U/U_{mf} = 3$.

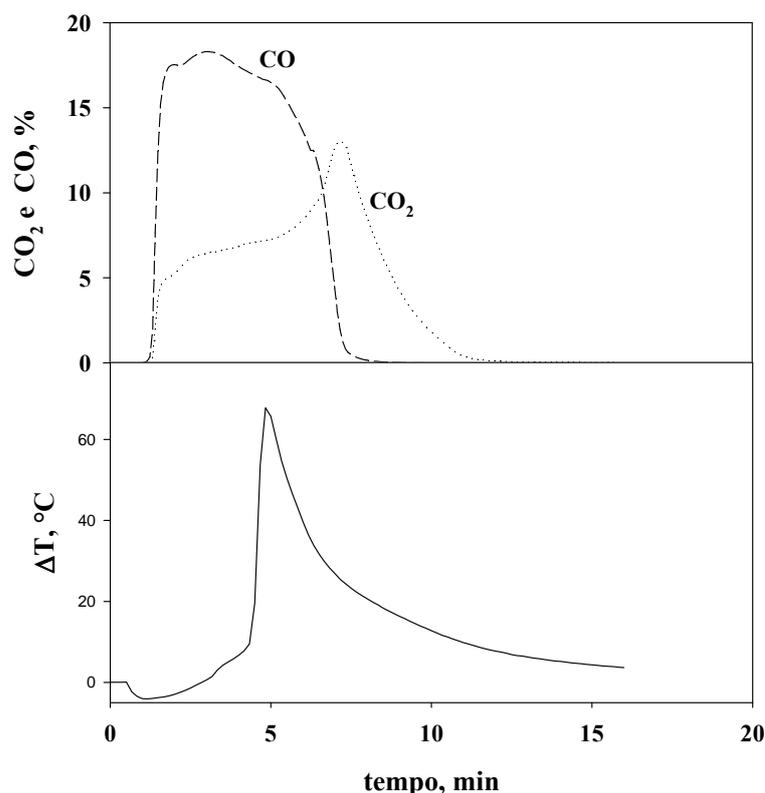


Figura III.4.4. Prova di rigenerazione con O₂ a letto fisso sul campione 8.4Cu/Al-800. Profili di concentrazione di CO e CO₂ e di variazione di temperatura in funzione del tempo; alimentazione: aria, temperatura = 800°C, $H_{mf}/D_r = 2.5$, $U/U_{mf} = 3$.

Alla velocità di fluidizzazione e concentrazione di ossigeno scelte, la rigenerazione dura all'incirca 10 minuti sia a letto fisso che a letto fluido, tempo messo in evidenza dal crollo nella concentrazione di CO₂. Quindi, la rigenerazione con aria consente una notevole riduzione del tempo necessario alla rigenerazione rispetto all'utilizzo di correnti diluite. Anche in questo caso la quantità di CO_x prodotti è compatibile con la quantità di carbonio accumulato nella precedente fase di decomposizione. Il numero di mmoli di ossigeno utilizzate per produrre CO e CO₂ durante la rigenerazione è pari a 125 mmoli a letto fluido ed a 68 mmoli a letto fisso, compatibili con la quantità di carbonio accumulato nelle rispettive decomposizioni precedenti. Un'ulteriore differenza che è possibile notare nel caso si rigeneri con aria rispetto all'utilizzo di correnti diluite è la diversa distribuzione dei prodotti, nel senso che la rigenerazione con aria nel letto fluido favorisce la formazione della specie più ossidata (CO₂) rispetto alla formazione di quella meno ossidata (CO), infatti, il rapporto CO₂/CO è

pari a 6.7, mentre nel letto fisso sfavorisce la formazione della specie più ossidata (CO_2) rispetto alla formazione di quella meno ossidata (CO) nel letto fisso, infatti il rapporto CO_2/CO è pari a 0.7. Per quanto riguarda i profili termici, è evidente come, nonostante la quantità di carbonio presente sul catalizzatore disattivato a letto fisso sia notevolmente minore di quella presente sul catalizzatore disattivato a letto fluido (circa la metà), la temperatura nel letto fluido è variata poco (ΔT massimo di circa 8°C), mentre a letto fisso si è registrato un ΔT massimo di circa 70°C .

Dopo la rigenerazione si è provveduto ad effettuare nuovamente la reazione di decomposizione, previo lavaggio del reattore con N_2 , allo scopo di evidenziare eventuali cambiamenti nell'attività del catalizzatore dovuti all'utilizzo di aria. I profili di concentrazione di CH_4 ed H_2 in uscita in funzione del tempo, ottenuti durante le fasi di decomposizione successive relative al campione 8.4Cu/Al-800 sia fresco (già in Figura III.2.1) che rigenerato, sono mostrati in Figura III.4.5 per quanto riguarda il letto fluido ed in Figura III.4.6 per quanto riguarda il letto fisso. E' da notare che la rigenerazione con aria non compromette l'attività del catalizzatore solo nel caso si operi a letto fluido. Nonostante il sistema catalitico utilizzato sia stabile dal punto di vista termico fino a 1000°C e che il ΔT misurato alla parete del letto fisso sia circa 70°C , è probabile che la temperatura del catalizzatore superi localmente i 1000°C , compromettendone l'attività.

Il sistema catalitico utilizzato è, dunque, stabile ad operazioni cicliche ripetute di decomposizione e rigenerazione, anche utilizzando aria purchè si lavori nella configurazione a letto fluido.

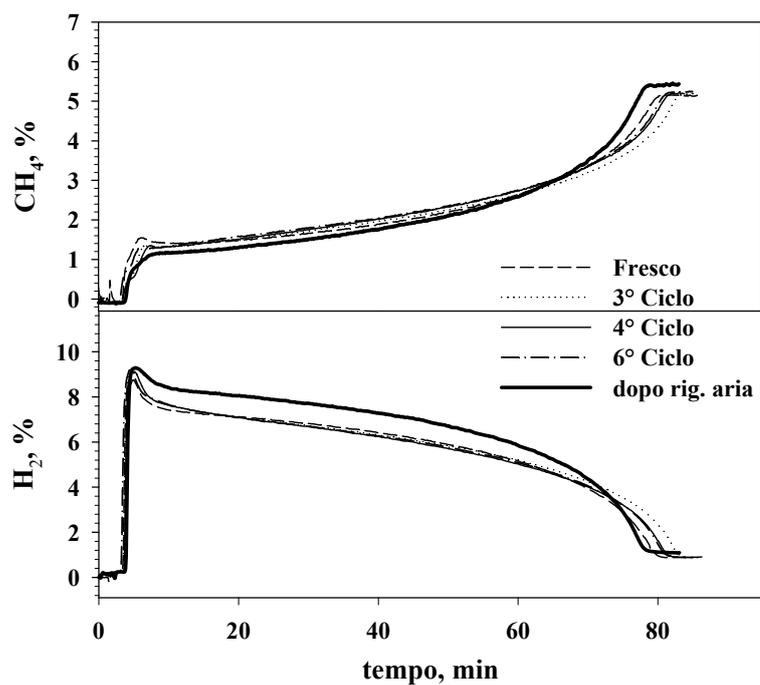


Figura III.4.5. Prova di decomposizione di CH_4 a letto fluido sul campione 8.4Cu/Al-800 sia fresco che rigenerato con aria. Profili di concentrazione di CH_4 ed H_2 , in funzione del tempo; alimentazione: CH_4 (5% vol.) in N_2 , temperatura = 800°C , $U/U_{mf} = 3$, $H_{mf}/D_r = 2.5$.

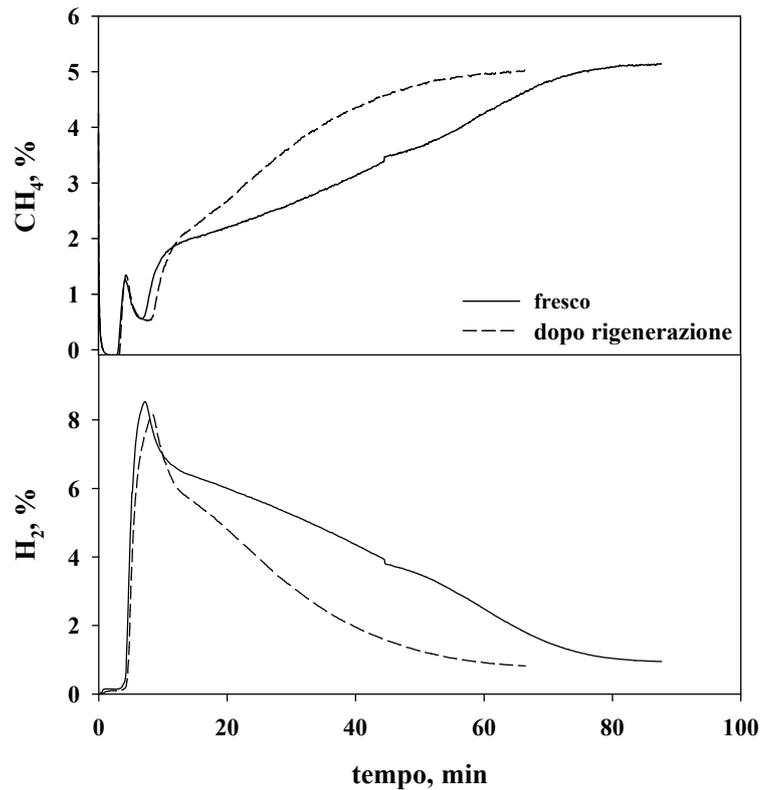


Figura III.4.6. Prova di decomposizione di CH₄ a letto fisso sul campione 8.4Cu/Al-800 sia fresco che rigenerato con aria. Profili di concentrazione di CH₄ ed H₂, in funzione del tempo; alimentazione: CH₄ (5% vol.) in N₂, temperatura = 800°C, $U/U_{mf} = 3$, $H_{mf}/D_r = 2.5$.

Da un punto di vista pratico, esistono due modi per realizzare contestualmente la decomposizione e la rigenerazione. Il primo è un meccanismo in continuo, il secondo ciclico.

L'idea impiantistica con cui realizzare il processo globale in continuo sarebbe quella di utilizzare due letti fluidi catalitici interconnessi, come mostrato in Figura I.6.1, in modo da separare le fasi del processo in due reattori, uno in cui avviene la reazione di decomposizione catalitica del metano con produzione continua di una corrente gassosa ricca di idrogeno e deposizione di carbonio sul catalizzatore, e l'altro in cui far avvenire la rigenerazione del catalizzatore ed il recupero del carbonio. I due letti sono interconnessi, in modo da poter trasferire il catalizzatore dal primo letto fluido al secondo e viceversa con continuità, ed in maniera controllata (tramite valvole) senza interrompere la produzione di idrogeno. Quindi, la decomposizione termo-catalitica del metano potrebbe essere condotta in un processo continuo che utilizza un sistema reattore-rigeneratore a letto fluido con le particelle catalitiche che

circolano tra i due apparati in stato fluidizzato, in maniera simile ai processi industriali di *fluid catalytic cracking (FCC)*, ed, in particolare, di *fluid coking*.

Il letto fluido presenta, quindi, l'ulteriore di vantaggio di poter rendere continuo un processo di per sé intrinsecamente non stazionario, eliminando le fasi di rimozione del letto disattivato o di interruzione della corrente di idrogeno a causa della necessità della rigenerazione.

Il meccanismo ciclico può invece essere realizzato con un solo reattore a letto fluido, in cui si alternano le reazioni di decomposizione e di rigenerazione inviando ciclicamente l'alimentazione contenente l'idrocarburo e quella contenente il gas rigenerante. Un tale schema può essere utile nel caso della produzione di correnti di idrogeno contenenti CO_x nella prima fase della decomposizione, eventualità da non trascurare quando si utilizzano catalizzatori metallici che si presentano in forma ossidata dopo la rigenerazione e che non abbiano subito alcun trattamento di pre-riduzione. È ovvio che, in tal caso, l'idrogeno sarà prelevato in maniera discontinua solo durante la fase di decomposizione, ed una corrente più pura si otterrà dopo che la concentrazione di specie ossigenate sia scesa ad un valore accettabile per ridurre al minimo i costi di abbattimento dei CO_x . La fattibilità di un processo ciclico e alcune delle problematiche connesse alla gestione di un solo reattore utilizzando a intervalli regolari diverse alimentazioni, è stata studiata da Monnerat et al. (2001), limitatamente però all'uso di un reattore a reti di nichel. Gli Autori riportano che la durata relativa della rigenerazione rispetto alla fase di decomposizione può avere grande influenza sulla reazione di decomposizione che segue ad essa, in termini di selettività, resa a idrogeno e conversione di metano. In ogni caso, quindi, la fase di rigenerazione andrebbe progettata in modo da ottimizzare anche le prestazioni della reazione di decomposizione successiva.

Con l'impianto a letto fluido di cui si è fatto uso in questo lavoro di tesi, tale processo ciclico è stato simulato, alternando le alimentazioni di metano (decomposizione) e di ossigeno al 2.5% vol. in N_2 (rigenerazione) e lavando per due minuti il reattore con N_2 nel passaggio da una fase all'altra. I profili di concentrazione delle specie relativamente ai cicli decomposizione-rigenerazione, ottenuti utilizzando come parametri operativi $U/U_{mf} = 3$ e $H_{mf}/D_r = 2.5$, sono mostrati in Figura III.4.7.

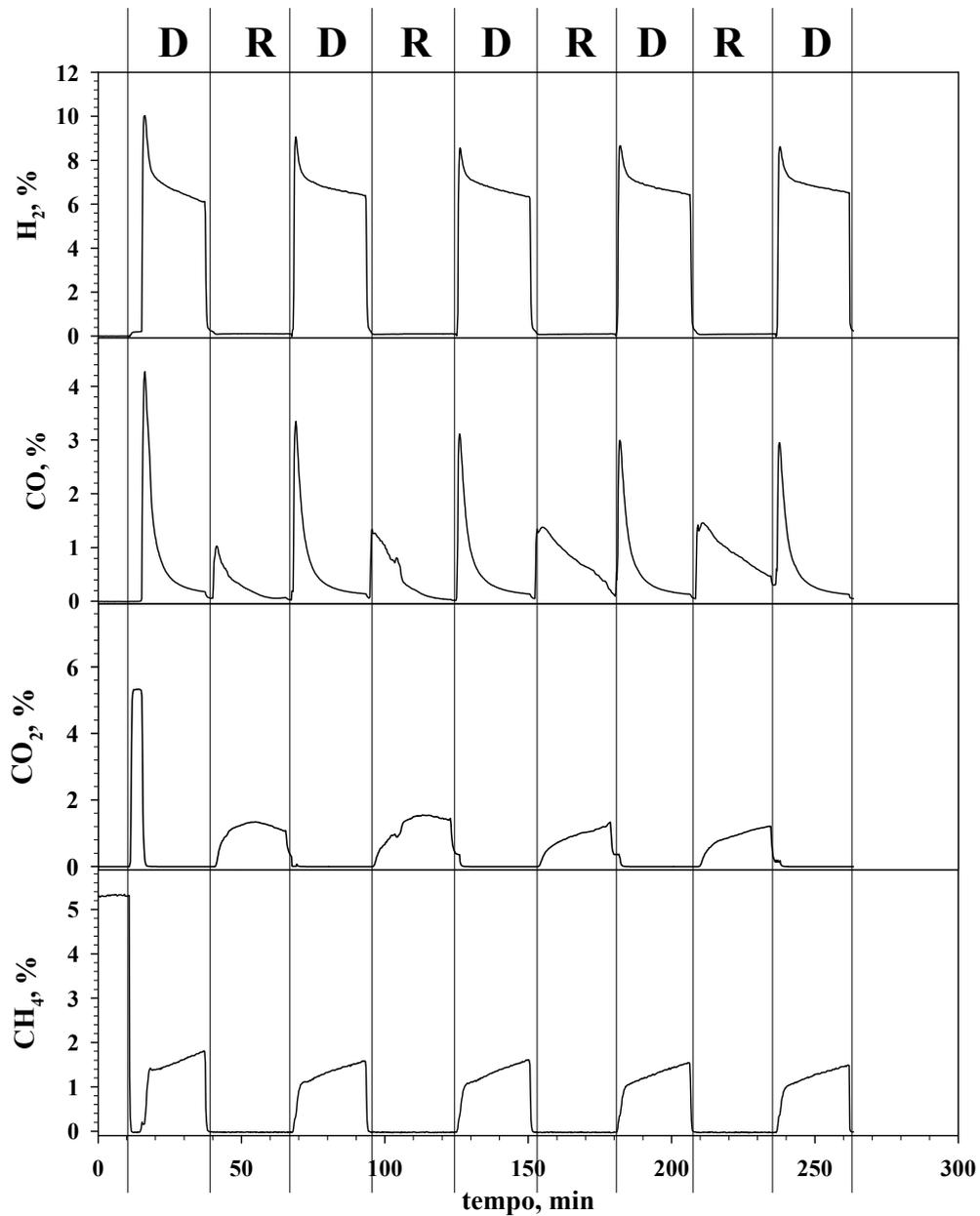


Figura III.4.7. Simulazione di cicli di decomposizione-rigenerazione a letto fluido sul campione 8.4Cu/Al-800. Profili di concentrazione di CH₄, H₂, CO e CO₂ in funzione del tempo (D = fase di decomposizione, R = fase di rigenerazione); alimentazioni: CH₄ (5% vol.) in N₂ e O₂ (2.5% vol.) in N₂, temperatura = 800°C, $U/U_{mf} = 3$; $H_{mf}/D_r = 2.5$, durata della fase di decomposizione = durata della fase di rigenerazione = 25 min.

Si è scelto di interrompere la decomposizione in corrispondenza del flesso nella curva di concentrazione dell'idrogeno riportata in Figura III.2.1 (dopo 25 min), e di rigenerare il catalizzatore per la stessa durata, in analogia a quanto riportato in letteratura da Choudhary et al. (2001a) e da Monnerat et al. (2001), secondo i quali in corrispondenza di cicli di decomposizione/rigenerazione simmetrici si ottengono le prestazioni migliori. Come è possibile notare, durante la fase di decomposizione successive alla prima rigenerazione si produce solo CO come specie ossigenata. Ciò è spiegabile con il fatto che la fase di rigenerazione (interrotta a 25min) non riesce a riossidare completamente il catalizzatore, per cui nelle successive fasi di decomposizione la quantità di CO_x che si formano è notevolmente ridotta.

Calcolando le aree sottese alle curve di concentrazione delle varie specie, si è visto che a partire dal secondo ciclo è possibile raccogliere, in fase di decomposizione, una corrente con concentrazione media pari a circa il 6.5% di H₂ e lo 0.5% di CO in N₂ (oltre all'1.2% di CH₄ non convertito, mentre la quantità di CO₂ è in pratica trascurabile). Se ci si riferisce alle prestazioni medie del reattore nella fase di decomposizione, si ottiene un valore di conversione di metano prossimo all'85%, maggiore quindi di quello mediato su tutta la prova di decomposizione fino al momento della disattivazione, riportato in Figura III.2.1.2.

Sfruttando la stabilità del sistema catalitico ad operazioni cicliche con aria nel reattore a letto fluido e la minore durata della fase di rigenerazione nel caso si utilizzi aria, si è effettuata la stessa simulazione utilizzando aria come agente rigenerante, in modo da avvicinare il processo ad una produzione continua di H₂ anche con l'impiego di un unico reattore.

In particolare, si sono alternate le alimentazioni di metano (decomposizione) e di aria (rigenerazione) e lavando per due minuti il reattore con N₂ nel passaggio da una fase all'altra. Si è utilizzata la stessa durata della fase di decomposizione (25 min) ed una durata della fase di rigenerazione di 3 min. I profili di concentrazione delle specie relativamente ai cicli decomposizione-rigenerazione, ottenuti utilizzando come parametri operativi $U/U_{mf} = 3$ e $H_{mf}/D_r = 2.5$, sono mostrati in Figura III.4.8.

In questo caso la produzione di idrogeno in fase di decomposizione è accompagnata dalla produzione di una piccola quantità di CO₂, dovuta al fatto che la durata della fase di rigenerazione ha comportato una ri-ossidazione eccessiva del catalizzatore. In quest'ottica sarebbe interessante individuare la durata minima della fase di rigenerazione tale da ridurre al minimo la produzione di CO₂ in fase di decomposizione e da preservare un'attività stabile del catalizzatore nei vari cicli.

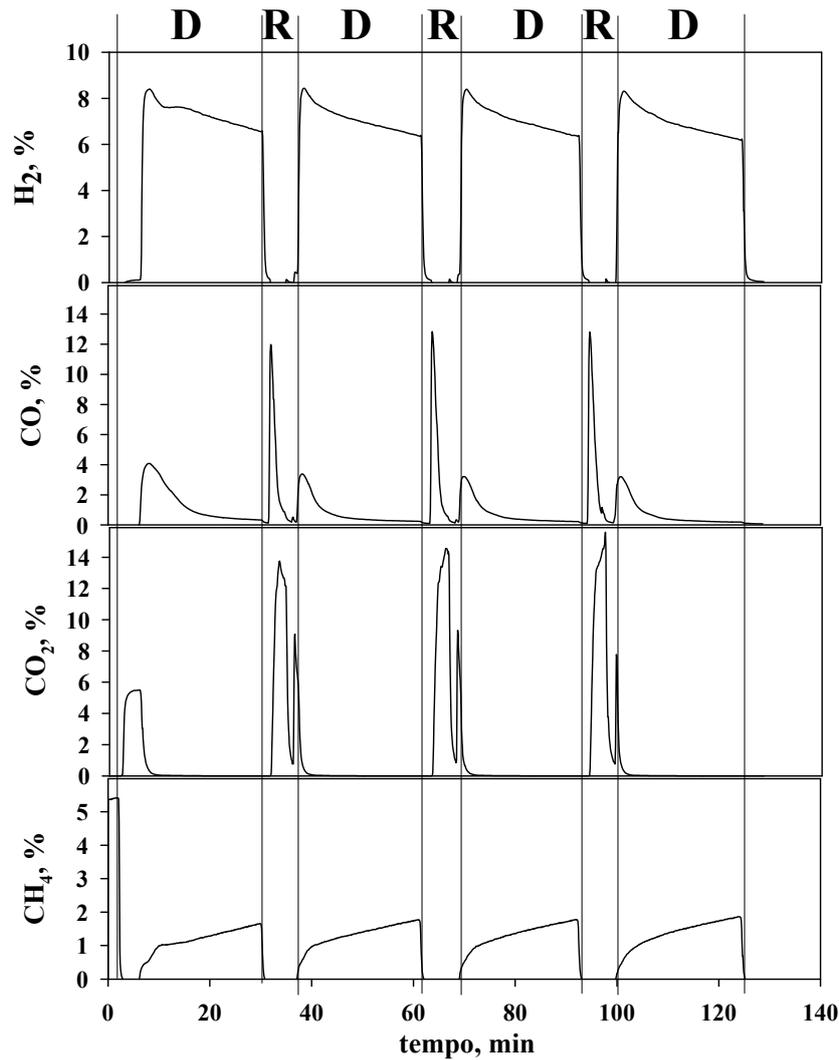


Figura III.4.8. Simulazione di cicli di decomposizione-rigenerazione a letto fluido sul campione 8.4Cu/Al-800. Profili di concentrazione di CH₄, H₂, CO e CO₂ in funzione del tempo (D = fase di decomposizione, R = fase di rigenerazione); alimentazioni: CH₄ (5% vol.) in N₂ e aria, temperatura = 800°C, $U/U_{mf} = 3$; $H_{mf}/D_r = 2.5$, durata della fase di decomposizione = 25 min, durata della fase di rigenerazione = 3 min.

III.4.1. Prove di decomposizione in letto fluido con pre-trattamento di riduzione con H₂

Dal momento che la formazione della CO₂ durante la prima fase di decomposizione del processo ciclico, riportato in Figura III.4.7, è dovuta al fatto che il catalizzatore è in forma completamente ossidata, è logico attendersi, sulla base dei risultati riportati nella sezione

III.1.2.2, che sottoponendo il catalizzatore ad un pre-trattamento di riduzione tale produzione venga evitata. Il vantaggio di tale pre-trattamento consisterebbe, quindi, nel fatto che esso consentirebbe una produzione di H_2 privo di CO_2 già a partire dalla prima decomposizione, essendo la formazione di CO_2 nelle decomposizioni successive inibita dalla non completa riossidazione del catalizzatore nelle fasi di rigenerazione intermedie, nonostante queste siano condotte con ossigeno.

Si riportano, quindi, i risultati di prove di decomposizione del metano a letto fluido, precedute da un trattamento di riduzione a $800^\circ C$ del catalizzatore, utilizzando come agente riducente H_2 . La fase di riduzione è stata realizzata in condizioni di letto fisso trattando il campione 8.4Cu/Al-800 con una corrente contenente il 2%vol. di idrogeno in azoto e riscaldando il campione con una programmata di temperatura ($10^\circ C \cdot min^{-1}$) fino a $800^\circ C$ per un'ora. Tra le fase di riduzione e quella di decomposizione si è realizzato un lavaggio in corrente d'azoto con una portata sufficiente alla fluidizzazione del materiale. Dopo lavaggio con azoto si è proceduto con la prova di decomposizione sul catalizzatore così trattato alimentando la miscela di CH_4 (5%vol.) in azoto direttamente a $800^\circ C$.

Nella Figura III.4.1.1 sono riportati, a titolo esemplificativo, i profili di concentrazione di CO e CO_2 in funzione del tempo relativamente alla prova condotta in condizioni tali che $U/U_{mf} = 3$ e $H_{mf}/D_r = 2.5$. I risultati derivanti dalla integrazione delle curve relative a questa prova di decomposizione sono mostrati nella Tabella III.4.1.1. E' possibile notare che la produzione di CO_2 è ridotta praticamente del tutto, mentre si continua ad osservare una produzione di CO.

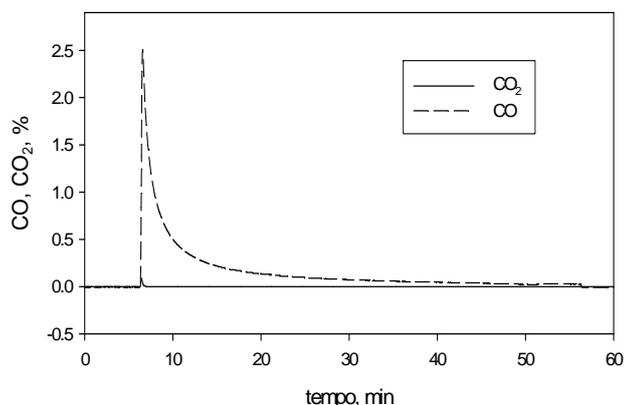


Figura III.4.1.1. Prova di decomposizione di CH_4 a letto fluido sul campione 8.4Cu/Al-800 pre-ridotto. Profili di concentrazione di CO e CO_2 in funzione del tempo; alimentazione: CH_4 (5% vol.) in N_2 , temperatura = $800^\circ C$, $U/U_{mf} = 3$, $H_{mf}/D_r = 2.5$.

Questi risultati sono direttamente confrontabili con quelli riportati nella Tabella III.2.1.1, relativamente alla prova di decomposizione condotta nelle stesse condizioni operative, ma sul campione 8.4Cu/Al-800 non pre-trattato. La quantità totale di metano consumato e quella di idrogeno prodotto sul campione pre-trattato sono le stesse di quelle ottenute nella corrispondente prova realizzata sul catalizzatore ossidato. La quantità di CO prodotto è, invece leggermente minore sul campione pre-trattato.

Tabella III.4.1.1. Prova di decomposizione di CH₄ a letto fluido sul campione 8.4Cu/Al-800 pre-ridotto. Moli di CH₄ reagite, di H₂ e CO prodotte per grammo di catalizzatore; alimentazione: CH₄ (5% vol.) in N₂, temperatura = 800°C, $U/U_{mf} = 3$, $H_{mf}/D_r = 2.5$.

mmol _{CH₄} /g _{cat}	mmol _{H₂} /g _{cat}	mmol _{CO} /g _{cat}
2.3	3.9	0.08

IV. Modello di decomposizione catalitica di metano in letto fluidizzato

Sulla base dei principi fluidodinamici fondamentali dei letti fluidi e dei fenomeni principali che intervengono nel processo di decomposizione termo-catalitica del metano, è stato sviluppato un modello per predire le prestazioni di un reattore a letto fluido bollente operante in condizioni stazionarie in cui è condotta la decomposizione termo-catalitica del metano. In particolare, è stato simulato il processo di disattivazione del catalizzatore nel tempo dovuto all'accumulo di carbonio, prodotto della reazione di decomposizione del metano, sulla superficie del catalizzatore sia interna che esterna. E' stata tenuta in conto anche l'influenza dell'abrasione meccanica sulla rimozione del carbonio accumulato sulla superficie esterna delle particelle di catalizzatore.

Tale modello è in grado di prevedere le prestazioni del reattore a letto fluido in termini di profilo di conversione di metano nel tempo e di tempo di disattivazione del catalizzatore. Esso rappresenta un utile strumento per investigare il ruolo svolto da alcuni parametri operativi, quali la velocità di fluidizzazione, l'altezza del letto catalitico e la dimensione delle particelle catalitiche. E' stata presa in considerazione anche la possibile influenza sulle prestazioni del reattore del tipo di catalizzatore e di depositi carboniosi durante il processo di disattivazione. Il ruolo svolto dall'abrasione meccanica del carbonio prodotto sulla conversione del metano e la possibilità che esso possa operare come un utile strumento per la rigenerazione del catalizzatore è stato discusso per diverse proprietà chimico-fisiche delle particelle di catalizzatore. La validazione del modello è stata effettuata confrontando i risultati del modello con le curve di conversione di metano in funzione del tempo relative alle prove sperimentali realizzate in corrispondenza di diverse condizioni operative, riportate nella sezione III.2.

IV.1. Equazioni del modello

Sulla base degli studi effettuati da Davidson e Harrison (1963), è stato sviluppato un modello teorico al fine di predire prestazioni ottenibili con un reattore a letto fluidizzato per la decomposizione termo-catalitica del metano.

Si assumono le seguenti ipotesi:

1. il letto fluidizzato può essere schematizzato come in Figura IV.1.1, in accordo con la teoria delle due fasi, distinguendo una fase bolle ed una fase densa (o fase emulsione). Tutta la portata in eccesso rispetto a quella relativa alla condizione di minima fluidizzazione confluisce nella fase bolle;
2. la fase bolle è caratterizzata da bolle di dimensione uniforme lungo tutto il letto. Il gas presente nelle bolle, pur potendo scambiare con l'emulsione, non è soggetto a fenomeni di miscelazione assiale;
3. il trasferimento di materia dalla fase bolle alla fase emulsione è descritto mediante un coefficiente di scambio globale, K_{be} ;
4. il gas nelle fase emulsione è perfettamente miscelato;
5. la decomposizione del metano avviene esclusivamente in fase emulsione ed è catalizzata dal solido fluidizzato;
6. la cinetica di decomposizione catalitica del metano è assunta del primo ordine rispetto alla concentrazione di metano ed irreversibile;
7. il controllo del processo reattivo è determinato dal flusso di reagente attraverso tre resistenze (diffusione esterna, diffusione interna, cinetica intrinseca di reazione sulla superficie del catalizzatore);
8. si considera nulla la variazione di massa del letto dovuta all'abrasione meccanica del catalizzatore, nel senso che si suppone che l'abrasione meccanica agisca solo sul carbonio depositato;
9. il carbonio depositato sulla superficie delle particelle catalitiche blocca l'attività del rame, andando a ricoprire i siti attivi. Tuttavia, si è considerato che il carbonio depositato presenti un'attività catalitica verso la reazione di decomposizione del metano, ovviamente molto più bassa rispetto a quella dei catalizzatori metallici;
10. la conversione del metano nel reattore a letto fluido può essere considerata un processo quasi-stazionario durante la disattivazione del catalizzatore;
11. tutte le fasi del processo sono considerate isoterme.

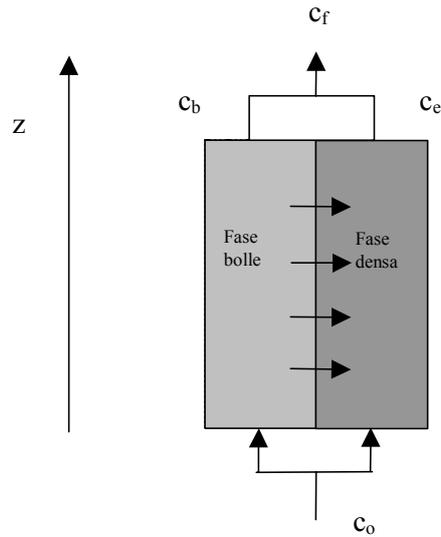


Figura IV.1.1. Schema del letto fluido secondo la teoria delle due fasi.

IV.1.1. Equazioni del modello relative al letto fluidizzato

In base alle ipotesi fatte, la fase bolle si comporta come un flusso a pistone (PFR) di gas che realizza un trasferimento di materia con il gas della fase emulsione, che si assume perfettamente miscelato (CSTR).

Il bilancio di materia sulla singola bolla, con relativa condizione al contorno, è il seguente:

$$\begin{cases} -U_b \cdot \frac{dc_b}{dz} = K_{be} \cdot (c_b - c_e) \\ z = 0 \quad c_b = c_o \end{cases} \quad (IV.1)$$

dove U_b è la velocità di risalita delle bolle rispetto ad un osservatore euleriano, z la coordinata assiale del reattore orientata verso l'alto, $c_b(z)$ la concentrazione di gas reagente in fase bolle, K_{be} il coefficiente di scambio di materia tra bolle e fase emulsione, e c_o e c_e sono, rispettivamente, la concentrazione in ingresso del gas reagente alimentato e la concentrazione della specie reagente gassosa nella fase emulsione.

Il bilancio di materia sulla fase emulsione, considerata come CSTR, è, invece:

$$U_{mf} \cdot A \cdot (c_o - c_e) - k_p \cdot \frac{\rho_b}{\rho_a} \cdot c_e \cdot H_{mf} \cdot A + Q_{be} = 0 \quad (IV.2)$$

dove U_{mf} è la velocità di minima fluidizzazione del sistema, A l'area della sezione trasversale del letto, k_p la costante cinetica apparente della reazione di interesse riferita all'unità di

volume di catalizzatore, ρ_b la densità di *bulk* del letto catalitico, ρ_a la densità apparente del catalizzatore, H_{mf} l'altezza del letto alla minima fluidizzazione, Q_{be} la quantità di reagente che la fase bolle scambia con quella densa in tutto il volume del letto.

Essendo la concentrazione in fase emulsione uniforme lungo z , è possibile integrare l'equazione (IV.1) per separazione di variabili:

$$\int_{c_o}^{c_b} \frac{-dc_b}{c_b - c_e} = \int_0^z \frac{K_{be} dz}{U_b}, \quad (IV.3)$$

da cui:

$$-\ln \frac{c_b - c_e}{c_o - c_e} = \frac{K_{be} z}{U_b}. \quad (IV.4)$$

La concentrazione finale in uscita dalla sola fase bolle in funzione di c_e è:

$$c_b(H) = c_e + (c_o - c_e) \cdot \exp\left(\frac{-K_{be} H}{U_b}\right). \quad (IV.5)$$

Il flusso di materia scambiato tra le due fasi, integrato lungo tutta la lunghezza del letto

$$Q_{be} = \int_0^H K_{be} (c_b - c_e) \cdot \delta \cdot A \cdot dz \quad (IV.6)$$

restituisce la portata complessivamente scambiata con la fase emulsione, dove δ è la frazione volumetrica delle bolle rispetto al volume del letto.

Sostituendo a $c_b(z)$ l'espressione ricavata mediante la relazione (IV.4), si ha:

$$Q_{be} = -U_b \cdot \delta \cdot A \cdot (c_o - c_e) \cdot \left[\exp\left(\frac{-K_{be} H}{U_b}\right) - 1 \right]. \quad (IV.7)$$

In base all'ipotesi che, in accordo con la teoria delle due fasi, tutto il gas in eccesso rispetto alla minima fluidizzazione confluisca nella fase bolle, si ha:

$$U_b \cdot \delta \cdot A = (U - U_{mf}) \cdot A, \quad (IV.8)$$

dove U è la velocità di fluidizzazione a cui si sta esercitando il reattore.

Sostituendo l'equazione (IV.8) nella (IV.7), si ha:

$$Q_{be} = -(U - U_{mf}) \cdot A \cdot (c_o - c_e) \cdot \left[\exp\left(\frac{-K_{be} H}{U_b}\right) - 1 \right]. \quad (IV.9)$$

E', quindi, possibile riscrivere l'equazione (IV.2) nell'unica incognita c_e :

$$U_{mf} A (c_o - c_e) - k_p \frac{\rho_b}{\rho_a} c_e H_{mf} A + (U - U_{mf}) A (c_o - c_e) \left[1 - \exp\left(\frac{-K_{be} H}{U_b}\right) \right] = 0. \quad (IV.10)$$

Introducendo i seguenti parametri adimensionali:

$$\beta = \frac{U - U_{mf}}{U}, \quad (IV.11)$$

$$X_{be} = \frac{K_{be}H}{U_b}, \quad (IV.12)$$

$$Da = \frac{k_p \rho_b H_{mf}}{\rho_a U}, \quad (IV.13)$$

e sostituendo nell'equazione (V.12), si ottiene:

$$c_e = c_0 \frac{1 - \beta e^{-X_{be}}}{1 + Da - \beta e^{-X_{be}}}. \quad (IV.14)$$

A questo punto è possibile conoscere la concentrazione in uscita dal reattore c_f , miscelando le correnti provenienti dalle due fasi:

$$c_f = \frac{U_{mf} \cdot c_e + (U - U_{mf}) \cdot c_b(H)}{U}. \quad (IV.15)$$

Sostituendo i risultati espressi dalle (IV.5) e (IV.14), nell'equazione (IV.15), si ottiene il grado di conversione X del metano in fase gassosa:

$$X = 1 - \frac{c_f}{c_0} = 1 - \left[\beta \cdot e^{-X_{be}} + \frac{(1 - \beta \cdot e^{-X_{be}})^2}{1 + Da - \beta \cdot e^{-X_{be}}} \right] \quad (IV.16)$$

I tre numeri adimensionali introdotti possono essere interpretati come segue:

- $\beta = \frac{U - U_{mf}}{U}$ è il rapporto tra la portata in fase bolle e quella complessiva. Al crescere di tale parametro si accentua il fenomeno di *by-pass* indotto dalle bolle che risalgono lungo il letto, impedendo al gas di entrare efficacemente a contatto con il catalizzatore.
- $X_{be} = \frac{K_{be}H}{U_b} = \frac{t_p^b}{t_l}$ detto numero di lavaggio della fase bolle, è il rapporto tra il tempo di permanenza del gas in fase bolle $t_p^b = \frac{H}{U_b}$, e quello caratteristico dello scambio del gas tra la fase bolle e quella emulsione $t_l = \frac{1}{K_{be}}$.
- $Da = \frac{k_p \rho_b H_{mf}}{\rho_a U} = \frac{t_p^e}{t_r}$ detto numero di Damköhler, è il rapporto tra il tempo di permanenza del gas se tutta la portata di fluido percolasse in fase emulsione $t_p^e = \frac{H_{mf}}{U}$, e il tempo caratteristico di reazione $t_r = \frac{\rho_a}{k_p \rho_b}$.

Un valore elevato di X_{be} indica che lo scambio tra il gas presente nelle bolle e quello in fase emulsione è molto efficiente. Al limite, per $X_{be} \rightarrow \infty$, l'effetto di *by-pass* delle bolle si annulla completamente e l'equazione (IV.16) si riduce alla forma:

$$X = \frac{Da}{1 + Da} \quad (IV.17)$$

che è l'equazione di conversione del CSTR per reazione del primo ordine.

Supponendo, invece, $Da \rightarrow \infty$, si ha:

$$X = 1 - \beta \cdot e^{-X_{be}} \quad (IV.18)$$

relazione che descrive il caso in cui lo stadio limitante per il processo reattivo sia lo scambio di materia tra fase bolle e fase emulsione.

IV.1.1.1. Calcolo dei parametri adimensionali

Vengono di seguito illustrate le procedure di calcolo per la stima dei parametri adimensionali definiti nelle equazioni (IV.11), (IV.12) e (IV.13). Essi possono essere calcolati in riferimento alle differenti condizioni operative, basandosi su valutazioni teoriche e/o empiriche.

Calcolo di β

Il parametro β , definito come:

$$\beta = \frac{U - U_{mf}}{U} \quad (IV.11)$$

si determina una volta nota la portata da processare (U) e la velocità di minima fluidizzazione del materiale adottato (U_{mf}).

Calcolo di X_{be}

Il calcolo del numero di lavaggio X_{be} secondo l'equazione:

$$X_{be} = \frac{K_{be}H}{U_b} \quad (IV.12)$$

presenta difficoltà intrinseche perché nessuno dei parametri (K_{be} , H ed U_b) è valutabile da misure dirette. Tutti i fattori presenti nella (IV.12) sono, però, valutabili per via teorica, facendo uso di relazioni presenti nella letteratura dei letti fluidizzati.

Valutazione di H e di U_b

Il calcolo dell'altezza del letto espanso H , si basa sostanzialmente sull'applicazione della teoria delle due fasi; se si suppone, infatti, che tutto il gas in eccesso rispetto alla minima fluidizzazione confluisca in fase bolle, si ha:

$$\frac{H}{H_{mf}} = \frac{1}{1 - \delta}, \quad (IV.19)$$

$$\delta = \frac{U - U_{mf}}{U_b}, \quad (IV.20)$$

da cui appare chiara la dipendenza di H dalla velocità media delle bolle U_b . Tale velocità è data dalla relazione:

$$U_b = U - U_{mf} + U_{br} \quad (IV.21)$$

in cui si aggiunge a U_{br} , velocità di risalita di una bolla isolata nel letto, l'effetto cooperativo di trascinamento delle altre bolle, $U - U_{mf}$. Tale predizione è tanto più verificata quanto più sono ridotti gli effetti di movimentazione del letto dovuti al *wake* delle bolle (presenti nel caso di particelle sferiche e fini) e a gulf stream circulation (reattori con grande diametro).

Per la U_{br} può essere usata la relazione (Kunii e Levenspiel, 1991):

$$U_{br} = 0.711 \cdot (g \cdot d_b^*)^{0.5} \cdot 1.2 \cdot \exp\left(-1.45 \frac{d_b^*}{D_r}\right) \quad (IV.22)$$

valida per $0.125 < \frac{d_b^*}{D_r} < 0.6$, dove d_b^* è il diametro medio delle bolle, D_r il diametro del letto e g l'accelerazione di gravità.

La velocità U_b e, di conseguenza, l'altezza H , sono entrambe una funzione della dimensione media di bolla. L'equazione seguente fornisce una relazione empirica per il calcolo del diametro di bolla, in funzione dell'altezza z al di sopra della piastra di distribuzione del gas:

$$d_b = d_{bm} - (d_{bm} - d_{b0}) \cdot \exp\left(\frac{-0.3 \cdot z}{D_r}\right), \quad (IV.23)$$

dove d_{bm} e d_{b0} sono, rispettivamente, il diametro di bolla massimo (indipendente dal tipo di distributore) e quello iniziale (che, invece, dipende dal tipo di distributore), valutabili con le relazioni (Clift e Grace, 1985):

$$d_{bm} = 1.49 [D_r^2 (U - U_{mf})]^{0.4}, \quad (IV.24)$$

$$d_{b0} = 2.78 \frac{(U - U_{mf})^2}{g}. \quad (\text{per piastra porosa}) \quad (IV.25)$$

Generalmente, si assume come diametro medio di bolla d_b^* , quello calcolato dall'equazione (IV.23) ponendo $z = z^* = 0.4 \div 0.5 \cdot H$. Poiché anche H è una funzione della grandezza delle bolle, per il calcolo della U_b va impostato il seguente sistema da risolvere per tentativi:

$$\left\{ \begin{array}{l} H = H_{mf} \frac{U_{br} + (U - U_{mf})}{U_{br}} \\ z^* = (0.4 \div 0.5) \cdot H \\ d_b^* = d_{bm} - (d_{bm} - d_{b0}) \cdot \exp\left(\frac{-0.3 \cdot z^*}{D_r}\right) \\ U_{br} = 0.711 \cdot (g \cdot d_b^*)^{0.5} \cdot 1.2 \cdot \exp\left(-1.45 \frac{d_b^*}{D_r}\right) \\ U_b = U - U_{mf} + U_{br} \end{array} \right. \quad (IV.26)$$

Valutazione di K_{be}

Il calcolo di K_{be} , coefficiente di scambio tra la fase bolle e il gas presente in fase emulsione, si basa sulla la teoria di Davidson (Davidson e Harrison, 1963) e su successivi sviluppi (Kunii e Levenspiel, 1991), che differenziano i meccanismi di scambio di materia fra le fasi in funzione del rapporto tra le velocità delle bolle e quella interstiziale del gas nella fase densa. In particolare, nel caso in esame di particelle catalitiche appartenenti al gruppo B della classificazione di Geldart delle polveri (Geldart, 1963), si ha:

$$U_b > 5 \cdot \frac{U_{mf}}{\varepsilon_{mf}}, \quad (IV.27)$$

cioè, le bolle sono chiamate *veloci* e sono caratterizzate da una zona esterna di ricircolazione del gas. Infatti, fuoriuscendo dalla sommità della bolla durante la risalita, il gas è spinto verso il basso dal moto del solido ed è risucchiato verso il fondo della bolla. Tale zona, detta *cloud*, costituisce un ostacolo al passaggio convettivo del gas dalla bolla verso l'emulsione o viceversa, influenzando così pesantemente lo scambio tra le due fasi. Il flusso di gas da una fase all'altra è, infatti, determinato dalla somma di due resistenze in serie, una costituita dal trasferimento di materia dalla bolla alla *cloud*, l'altra dalla *cloud* alla fase emulsione.

Se si indica con K_{bc} il coefficiente di scambio bolla-*cloud*, e con K_{ce} quello *cloud*-emulsione, il coefficiente globale K_{be} si ottiene considerando la somma delle singole resistenze in serie:

$$\frac{1}{K_{be}} = \frac{1}{K_{bc}} + \frac{1}{K_{ce}}. \quad (IV.28)$$

Il valore di K_{bc} può essere valutato dalla relazione fornita da Davidson e Harrison (1963), che considera un meccanismo sia convettivo che diffusivo di scambio di materia tra bolla e *cloud*:

$$K_{bc} = 4.5 \left(\frac{U_{mf}}{d_b^*} \right) + 5.85 \left(\frac{D^{1/2} \cdot g^{1/4}}{d_b^{*5/4}} \right), \quad (IV.29)$$

dove D è la diffusività libera del gas.

Il coefficiente K_{ce} tiene invece in conto in conto del solo meccanismo di diffusione tra *cloud* ed emulsione:

$$K_{ce} = 6.77 \left(\frac{D_e \cdot \varepsilon_{mf} \cdot U_b}{d_b^{*3}} \right)^{1/2}, \quad (IV.30)$$

dove D_e è la diffusività effettiva del gas nell'emulsione.

Approssimando per particelle fini $D_e \approx D$, e sostituendo nella (IV.30) le relazioni (IV.21) e (IV.22), si ottiene:

$$K_{ce} = 6.77 \left(\frac{D \cdot \varepsilon_{mf} \cdot \left[0.711 (g \cdot d_b^*)^{0.5} \cdot 1.2 \cdot \exp\left(-1.45 \frac{d_b^*}{D_r}\right) + U - U_{mf} \right]}{d_b^{*3}} \right)^{1/2}. \quad (IV.31)$$

Calcolo di Da

Il numero di Damköhler, definito precedentemente come:

$$Da = \frac{k_p \rho_b H_{mf}}{\rho_a U}, \quad (IV.13)$$

dipende sostanzialmente da:

- i) la cinetica apparente della reazione considerata (k_p);
- ii) le condizioni di esercizio del reattore (U)
- iii) la massa di solido caricata e le sue proprietà di impaccamento nella condizione di incipiente fluidizzazione (H_{mf}).

Come valore di H_{mf} si è assunto, per semplicità, il valore di altezza del catalizzatore in configurazione a letto fisso, commettendo un errore generalmente trascurabile.

Per stimare correttamente la costante cinetica apparente k_p , va tenuto in conto l'effetto dei vari processi che possono costituire una resistenza al trasferimento di materia sulla superficie attiva del catalizzatore. In particolare, sono state considerate:

- una resistenza diffusiva esterna, dovuta al trasporto del reagente dal *bulk* dell'emulsione alla superficie esterna della particella catalitica;
- una resistenza diffusiva interna, dovuta al trasporto del reagente dalla superficie esterna del catalizzatore all'interno dei pori;
- una resistenza cinetica intrinseca sulla superficie catalitica, dovuta alla velocità della reazione eterogenea;

- una resistenza cinetica intrinseca sulla superficie del carbonio, prodotto della reazione di decomposizione del metano, che si deposita sulla superficie del catalizzatore e che presenta, come riportato in letteratura (Muradov, 1998), un'attività catalitica verso la reazione di decomposizione del metano.

Queste resistenze sono considerate agire in serie/parallelo rispetto al flusso del gas reagente.

Un confronto tra la resistenza diffusiva interna e quella cinetica, può essere effettuato considerando l'efficienza η del catalizzatore, definita come:

$$\eta = \frac{r_{p,diff.int.}}{r_p}, \quad (IV.32)$$

dove $r_{p,diff.int.}$ è la velocità di reazione effettiva nei pori, r_p la velocità di reazione intrinseca sulla superficie del catalizzatore, non diminuita dalla resistenza alla diffusione nei pori.

Trovato il valore di efficienza per il catalizzatore, si potrà esprimere la velocità di reazione apparente, dipendente dalla resistenza alla diffusione del reagente all'interno dei pori, come:

$$-\frac{1}{V_p} \frac{dn_{CH_4}}{dt} = k \eta c_s, \quad (IV.33)$$

dove V_p è il volume della particella di catalizzatore, k la costante cinetica intrinseca della reazione e c_s la concentrazione molare del reagente sulla superficie esterna del catalizzatore.

Il flusso nel film gassoso esterno è invece dato da:

$$-\frac{1}{S^e} \frac{dn_{CH_4}}{dt} = K_g (c_e - c_s), \quad (IV.34)$$

dove S^e è la superficie esterna della particella catalitica, K_g il coefficiente di trasporto di materia all'esterno della particella catalitica, c_e la concentrazione del reagente nel *bulk* gassoso dell'emulsione.

Poiché entrambi i processi (diffusione esterna e reazione nei pori) presentano una dipendenza lineare dalla concentrazione del reagente in fase gas, si ricava allo stazionario una velocità di reazione apparente r_{app} per unità di volume di catalizzatore data da:

$$r_{app} = -\frac{1}{V_p} \frac{dn_{CH_4}}{dt} = \frac{1}{\frac{1}{k \eta} + \frac{V_p}{K_g S^e}} c_e = k_p c_e, \quad (IV.35)$$

da cui è immediatamente ricavabile la costante cinetica apparente k_p da usare per il calcolo del numero di Damköhler.

Quindi, nel caso particolare del processo di decomposizione termo-catalitica di metano, considerando anche un contributo all'attività da parte del carbonio prodotto e depositato sul catalizzatore e la reazione sulla superficie esterna della particella catalitica, è possibile scrivere per k_p la seguente espressione:

$$k_p = \frac{I}{\frac{V_p}{K_g S^e} + \frac{V_p}{k_1 \cdot (S_1^i \cdot \eta(S_1^i, S_2^i) + S_1^e) + k_2 \cdot (S_2^i \cdot \eta(S_1^i, S_2^i) + S_2^e)}}, \quad (IV.36)$$

dove k_1 , k_2 , S_1^i , S_1^e , S_2^i , S_2^e e $\eta(S_1^i, S_2^i)$ sono rispettivamente la costante cinetica intrinseca superficiale del catalizzatore, la costante cinetica intrinseca superficiale del carbonio depositato, la superficie attiva della particella di catalizzatore interna ed esterna, la superficie interna ed esterna della particella di catalizzatore occupata dal carbonio depositato, l'efficienza della particella di catalizzatore.

L'efficienza per reazione del primo ordine può essere calcolata dalla seguente relazione (Bird et al., 1960):

$$\eta(S_1^i, S_2^i) = \frac{3 \cdot A(S_1^i, S_2^i) \cdot \coth(3 \cdot A(S_1^i, S_2^i)) - 1}{3 \cdot A(S_1^i, S_2^i)^2}, \quad (IV.37)$$

dove $A(S_1^i, S_2^i)$ è il modulo di Thiele che, per particelle catalitiche di forma sferica e reazione del primo ordine, è definito come:

$$A(S_1^i, S_2^i) = \frac{d_p}{6} \sqrt{\frac{k_1 S_1^i + k_2 S_2^i}{V_p D_{eff}(S_2^i)}}, \quad (IV.38)$$

dove d_p e $D_{eff}(S_2^i)$ sono il diametro medio delle particelle di catalizzatore e la diffusività effettiva media all'interno della particella stessa.

E' possibile esprimere la diffusività effettiva media del metano nei pori del catalizzatore nel modo seguente:

$$D_{eff}(S_2^i) = \frac{I}{\frac{I}{D_e} + \frac{I}{D_{Ke}(S_2^i)}} \begin{cases} D_e = \frac{D\varepsilon}{\tau} \\ D_{Ke}(S_2^i) = 48.5 \frac{\varepsilon}{\tau} (d_{poro} - 2 \frac{S_2^i}{S_1^i} h_{cd}) \sqrt{\frac{T}{M_{CH_4}}} \end{cases}, \quad (IV.39)$$

dove D_e , D , $D_{Ke}(S_2^i)$, ε , τ , d_{poro} , S_1^i , h_{cd} , T e M_{CH_4} sono rispettivamente la diffusività effettiva del metano nei pori del catalizzatore, la diffusività libera del metano, la diffusività di Knudsen effettiva del metano nei pori del catalizzatore, il grado di vuoto e la tortuosità dei pori per la singola particella catalitica, il diametro medio dei pori della particella di catalizzatore, la

superficie interna della particella di catalizzatore, lo spessore dei depositi carboniosi, la temperatura ed il peso molecolare del metano.

La diffusività del CH₄ in N₂ può essere valutata usando la seguente formula per miscele binarie di composti A e B non polari a bassa pressione (Bird et al., 1960):

$$\frac{pD_{AB}}{(p_{cA}p_{cB})^{\frac{1}{3}}(T_{cA}T_{cB})^{\frac{5}{12}}\left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)^{\frac{1}{2}}} = 2.45 \cdot 10^{-4} \left(\frac{T}{\sqrt{T_{cA}T_{cB}}}\right)^{1.823}, \quad (\text{IV.40})$$

dove p_{cA} , p_{cB} , T_{cA} e T_{cB} rappresentano, rispettivamente, le pressioni ([=] atm) e le temperature critiche ([=] K) delle specie A e B, M_A ed M_B il loro peso molecolare, p e T la pressione e la temperatura del sistema. Ponendo $T=1073$ K, e le costanti critiche relative al metano e all'azoto nell'equazione (IV.37), si trova $D_{AB} = 2.00 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Il coefficiente di scambio di materia K_g può essere valutato facendo uso della seguente relazione, valida per letti fluidi (Hayhurst e Parmar, 2002):

$$Sh = \frac{d_p K_g}{D_{AB}} = 2\varepsilon_{mf} + 0.69 \left(\frac{Re_{mf}}{\varepsilon_{mf}}\right)^{1/2} \cdot Sc^{1/3} \quad (\text{IV.41})$$

dove Sh è il numero di Sherwood, Re_{mf} è il numero di Reynolds alla velocità di minima fluidizzazione $\left(Re_{mf} = \frac{\rho_g U_{mf} d_p}{\mu_g}\right)$ e Sc è il numero di Schimdt $\left(Sc = \frac{\mu_g}{\rho_g D}\right)$.

Il valore della costante cinetica intrinseca k_1 del catalizzatore per la decomposizione al variare della temperatura è ricavabile a partire dai dati cinetici ricavati nella sezione III.1.3.

Per quanto riguarda il valore della costante cinetica intrinseca k_2 del carbonio depositato essa è stata assunta di un ordine di grandezza inferiore rispetto a quella relativa al catalizzatore.

Per quanto riguarda lo spessore del deposito carbonioso h_{cd} , si è assunto un valore, pari a 2.46 Å, compatibile con una delle dimensioni della cella elementare del carbonio grafítico.

I valori utilizzati per la superficie specifica del catalitica del catalizzatore a e la dimensione media dei pori d_{poro} sono quelli ottenuti dalle misure BET e porosimetrica effettuate sul catalizzatore e riportate nella sezione III.1.1.

IV.1.1.2. Applicazione del modello alle prove sperimentali

Il modello sviluppato può essere utilizzato per predire la conversione iniziale di metano per la decomposizione catalitica in letto fluidizzato, al variare delle condizioni

operative indicate nella sezione III.2 relativamente alle prove sperimentali. In tal caso, ovviamente, non viene considerato alcun contributo legato all'attività del carbonio, dal momento che inizialmente la superficie del catalizzatore è completamente libera.

Il grado di conversione iniziale di metano fornito dal modello può essere confrontato con quello ottenuto nelle prove sperimentali all'inizio della reazione di decomposizione. In particolare, si è assunto come grado di conversione iniziale, nelle prove sperimentali, quello misurato subito dopo il picco di concentrazione dell'idrogeno, in corrispondenza di un netto cambio di pendenza nel profilo della conversione di metano, ben visibile nelle Figure III.2.1.2 III.2.2.2 e III.2.2.4. La scelta è dettata dal fatto che quello è il valore di conversione intorno a cui si attesta il reattore prima che la deposizione del carbonio cominci a disattivare il catalizzatore.

I valori di conversione di metano iniziale, forniti dai profili di CH₄ all'inizio della decomposizione, sono riportati in Tabella IV.1.1.1:

Tabella IV.1.1.1. Conversioni sperimentali iniziali di metano per le prove di decomposizione di metano effettuate.

H_{mf}/D_r	0.9	2.5	3.8	4.5
U/U_{mf}				
2	-	0.86	-	0.91
3	0.60	0.78	0.82	0.84
4	-	0.74	-	-

Nella Tabella IV.1.1.2 sono riportati i parametri del modello sia per quanto riguarda le condizioni operative (temperatura e concentrazione iniziale di metano) che le proprietà del catalizzatore da utilizzare per il calcolo della conversione iniziale di metano.

Sulla base di queste grandezze è stato possibile ricavare, in corrispondenza delle condizioni operative (velocità superficiale del gas di fluidizzazione e altezza del letto catalitico) delle prove sperimentali riportate nella sezione III.2, i valori dei parametri adimensionali del modello (β , X_{be} e Da). Essi sono riportati nella Tabella III.1.1.3.

In Figura IV.1.1.1 sono confrontati i valori di conversione sperimentali rispetto a quelli calcolati dal modello, ottenuti sostituendo i parametri di Tabella IV.1.1.3 nell'equazione IV.16. Nella stessa figura si riportano, a titolo comparativo, le curve relative alla schematizzazione reattoristica di CSTR e PFR.

Tabella IV.1.1.2. Parametri del modello per il calcolo della conversione iniziale di metano.

Condizioni operative		Proprietà del catalizzatore	
$c_0, \text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$	0.568	$a, \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	156
T, K	1073	d_p, mm	0.35
		$\rho_a, \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	2000
		$\rho_b, \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	860
		$\varepsilon, -$	0.6
		$\tau, -$	3
		$d_{poro}, \text{Å}$	100
		S^e, m^2	$3.85\cdot 10^{-7}$
		S^i, m^2	$4.49\cdot 10^{-3}$
		$k_l, \text{m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	$5.5\cdot 10^{-8}$

Tabella IV.1.1.3. Parametri adimensionali del modello per il calcolo della conversione iniziale di metano.

H_{mf}/D_r U/U_{mf}	0.9	2.5	3.8	4.5	
2	-	0.5	-	0.5	β
	-	14	-	13	X_{be}
	-	5.5	-	9.9	Da
3	0.67	0.67	0.67	0.67	β
	9	8	8	9	X_{be}
	1.3	3.7	5.6	6.6	Da
4	-	0.75	-	-	β
	-	6	-	-	X_{be}
	-	2.7	-	-	Da

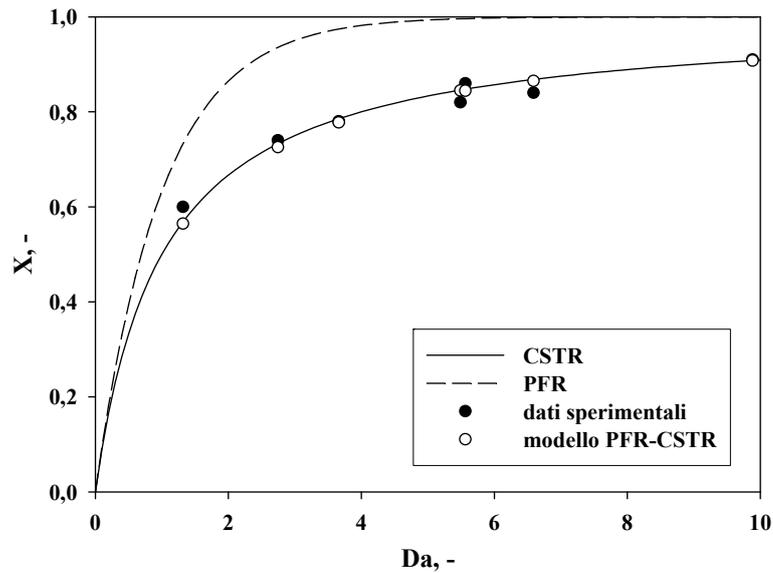


Figura IV1.1.1. Confronto dei dati sperimentali di conversione iniziale del metano con le curve di conversione del CSTR e del PFR e con i valori calcolati dal modello.

Va notato che, con riferimento all'ipotesi 6 del paragrafo IV.1, la conversione unitaria, per le due curve relative a PFR e CSTR, corrisponde alla conversione di equilibrio che, nelle condizioni operative adottate, è pari a 0.991.

Per le due prove con stesso numero di Damköhler ($Da=5.5-5.6$), la stima di diversi valori per il numero di lavaggio X_{be} e per il parametro β spiega la lieve differenza nei valori di conversione calcolati, diversità rispecchiata anche nei punti sperimentali.

I valori di conversione iniziale di metano ottenuti con l'applicazione del modello sono in buon accordo con quelli ottenuti sperimentalmente. In particolare, tali valori vengono a trovarsi in pratica sulla curva relativa al CSTR. Questa circostanza è in accordo con gli alti valori di X_{be} calcolati (compresi tra 6 e 14). Con riferimento alla retro-miscelazione del gas in fase emulsione, la valutazione della velocità effettiva del gas in fase emulsione mostra che solo in corrispondenza della velocità superficiale del gas più elevata si può considerare che il gas della fase emulsione sia effettivamente trascinato verso il basso dal solido. Queste considerazioni si riferiscono, però, al caso di un solido non adsorbente; nel caso in esame, avendo il materiale catalitico proprietà adsorbenti, bisogna considerare l'effetto positivo che questa circostanza ha sulla retro-miscelazione del gas della fase emulsione (Kunii e Levenspiel, 1991).

Il modello sviluppato in questo capitolo riesce, dunque, ad interpretare in maniera più che soddisfacente i dati ottenuti sperimentalmente. Esso può, quindi, rappresentare un semplice mezzo per stimare le prestazioni del letto fluido bollente per reazioni catalitiche, simulando, attraverso il variare dei parametri matematici, applicazioni con diverse condizioni operative.

IV.1.2. Equazioni del modello relative alla decomposizione del metano

Dopo aver caratterizzato il comportamento del letto dal punto di vista fluidodinamico, è stato messo a punto il modello relativo alla decomposizione del metano, per simulare il processo di disattivazione del catalizzatore nel tempo dovuto all'accumulo di carbonio, prodotto della reazione di decomposizione del metano, sulla superficie del catalizzatore sia interna che esterna.

A questo proposito occorre osservare che la costante cinetica apparente k_p , espressa dalla (IV.36), varia nel tempo, dal momento che la superficie attiva del catalizzatore diminuisce nel tempo in conseguenza della deposizione del carbonio prodotto dalla decomposizione del metano. Inoltre, l'efficienza delle particelle di catalizzatore è anch'essa una funzione del tempo, dal momento che tiene conto dell'effettiva superficie attiva delle particelle e della riduzione della dimensione dei pori dovuta alla deposizione del carbonio.

In conseguenza della variazione di k_p nel tempo, anche il numero di Damköhler Da (IV.13) e, quindi, la conversione di metano X , data dalla (IV.16), variano nel tempo.

L'evoluzione temporale del processo di disattivazione viene tenuta in conto, quindi, considerando la variazione delle superfici attive interna ed esterna della singola particella di catalizzatore nel tempo. E' stata tenuta in conto anche l'influenza dell'abrasione meccanica sulla rimozione del carbonio accumulato sulla superficie esterna delle particelle di catalizzatore, dipendente dalla quantità di carbonio accumulato sulla superficie esterna, anch'essa variabile nel tempo.

In particolare, il processo di disattivazione che avviene sulle superfici interna ed esterna delle particelle di catalizzatore può essere modellato considerando che:

I) il bilancio di materia transitorio relativo alla massa di carbonio depositato sulla superficie esterna di tutte le particelle catalitiche (m_{cd}^e) costituenti il letto è determinato sia dalla velocità di reazione effettiva relativa all'accumulo di carbonio sulla superficie esterna delle particelle di catalizzatore, proporzionale alla velocità di decomposizione del metano, che dalla velocità di rimozione del carbonio accumulato sfruttando l'abrasione meccanica delle particelle catalitiche:

$$\frac{dm_{cd}^e}{dt} = \frac{k_p^e c_e V_e M_C \rho_b}{\rho_a} - \frac{k_a m_{cd}^e (U - U_{mf})}{d_p} \quad (IV.42)$$

dove k_p^e è la costante cinetica apparente relativa alla superficie esterna, V_e è il volume della fase emulsione, M_C è il peso molecolare del carbonio, k_a è la costante di abrasione del carbonio;

II) il bilancio transitorio relativo alla superficie esterna attiva di una singola particella catalitica (S_l^e) è simile al bilancio di materia relativo al carbonio depositato, ma è riferito alla superficie catalitica esterna attiva della singola particella:

$$\frac{dS_l^e}{dt} = -S_{cd} \left(k_p^e c_e V_p M_C - \frac{k_a m_{cd}^e (U - U_{mf}) \pi d_p^2 \rho_a}{6V_e \rho_b} \right) \quad (IV.43)$$

dove S_{cd} è l'area del catalizzatore occupata dai depositi carboniosi per grammo di carbonio accumulato;

III) il bilancio transitorio relativo alla superficie interna attiva di una singola particella catalitica (S_l^i) tiene conto solo dell'accumulo di depositi carboniosi sulla superficie interna attiva del catalizzatore:

$$\frac{dS_l^i}{dt} = -S_{cd} k_p^i c_e V_p M_C \quad (IV.44)$$

dove k_p^i è la costante cinetica apparente relativa alla superficie interna.

Le costanti cinetiche apparenti esterna ed interna (k_p^e e k_p^i) possono essere espresse nel seguente modo:

$$k_p^e = \frac{I}{\frac{V_p}{K_g S^e} + \frac{V_p}{k_1 S_1^e + k_2 S_2^e} + \frac{(k_1 S_1^i + k_2 S_2^i) \cdot \eta(S_1^i, S_2^i) \cdot V_p}{(k_1 S_1^e + k_2 S_2^e) K_g S^e}} \quad (IV.45)$$

$$k_p^i = \frac{I}{\frac{V_p}{K_g S^e} + \frac{V_p}{(k_1 S_1^i + k_2 S_2^i) \cdot \eta(S_1^i, S_2^i)} + \frac{(k_1 S_1^e + k_2 S_2^e) V_p}{(k_1 S_1^i + k_2 S_2^i) \cdot \eta(S_1^i, S_2^i) K_g S^e}} \quad (IV.46)$$

Le superfici attiva e disattivata sono legate l'una all'altra dalle seguenti relazioni:

$$\begin{cases} S_l^e + S_2^e = S^e \\ S_l^i + S_2^i = S^i \end{cases} \quad (IV.47)$$

Le equazioni (IV.11-IV.14, IV.36-IV.39, IV.45-IV.47) sono state riarrangiate e sostituite nelle equazioni (IV.42-IV.44) in modo da ottenere tre equazioni differenziali del primo ordine indipendenti. Questo sistema di equazioni differenziali è stato risolto in ambiente Mathcad utilizzando un algoritmo di Runge-Kutta del IV ordine con strategia di

adattamento del passo di integrazione. Tutte le variabili coinvolte sono state valutate in funzione del tempo durante il processo di decomposizione catalitica di metano in letto fluido; in particolare, il grado di conversione X del metano è calcolato a partire dalla (IV.16).

Per quanto riguarda la costante di abrasione del carbonio k_a , si è utilizzato nel modello un valore dello stesso ordine di grandezza di quello determinato sperimentalmente e riportato nella sezione III.2.

IV.2. Confronto tra risultati sperimentali e di modello

La validazione del modello è stata effettuata confrontando i risultati del modello, ottenuti utilizzando i parametri indicati nella Tabella IV.2.1, con le curve di conversione di metano in funzione del tempo, relative alle prove sperimentali realizzate in corrispondenza di diverse condizioni operative in termini di velocità superficiale del gas ed altezza del letto e riportate nella sezione III.2. La Figura IV.2.1 riporta il confronto tra le curve di conversione di metano sperimentali e quelle di modello. Il confronto in termini di conversione iniziale di metano, profilo di conversione di metano, tempo di disattivazione, valore finale della conversione di metano, mostra che le curve ottenute con il modello sono in buon accordo con le curve sperimentali per tutte le condizioni operative.

Tabella IV.2.1. Parametri del modello per il confronto tra risultati sperimentali e di modello.

Condizioni operative		Proprietà del catalizzatore		Proprietà dei depositi carboniosi	
$c_0, \text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$	0.568	$a, \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	156	$k_2, \text{m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	$1.45\cdot 10^{-9}$
$k_a, -$	10^{-6}	d_p, mm	0.35	$S_{cd}, \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	5150
T, K	1073	$\rho_a, \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	2000	$h_{cd}, \text{Å}$	2.46
		$\rho_b, \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	860		
		$\varepsilon, -$	0.6		
		$\tau, -$	3		
		$d_{poro}, \text{Å}$	100		
		S^e, m^2	$3.85\cdot 10^{-7}$		
		S^i, m^2	$4.49\cdot 10^{-3}$		
		$k_l, \text{m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	$5.5\cdot 10^{-8}$		

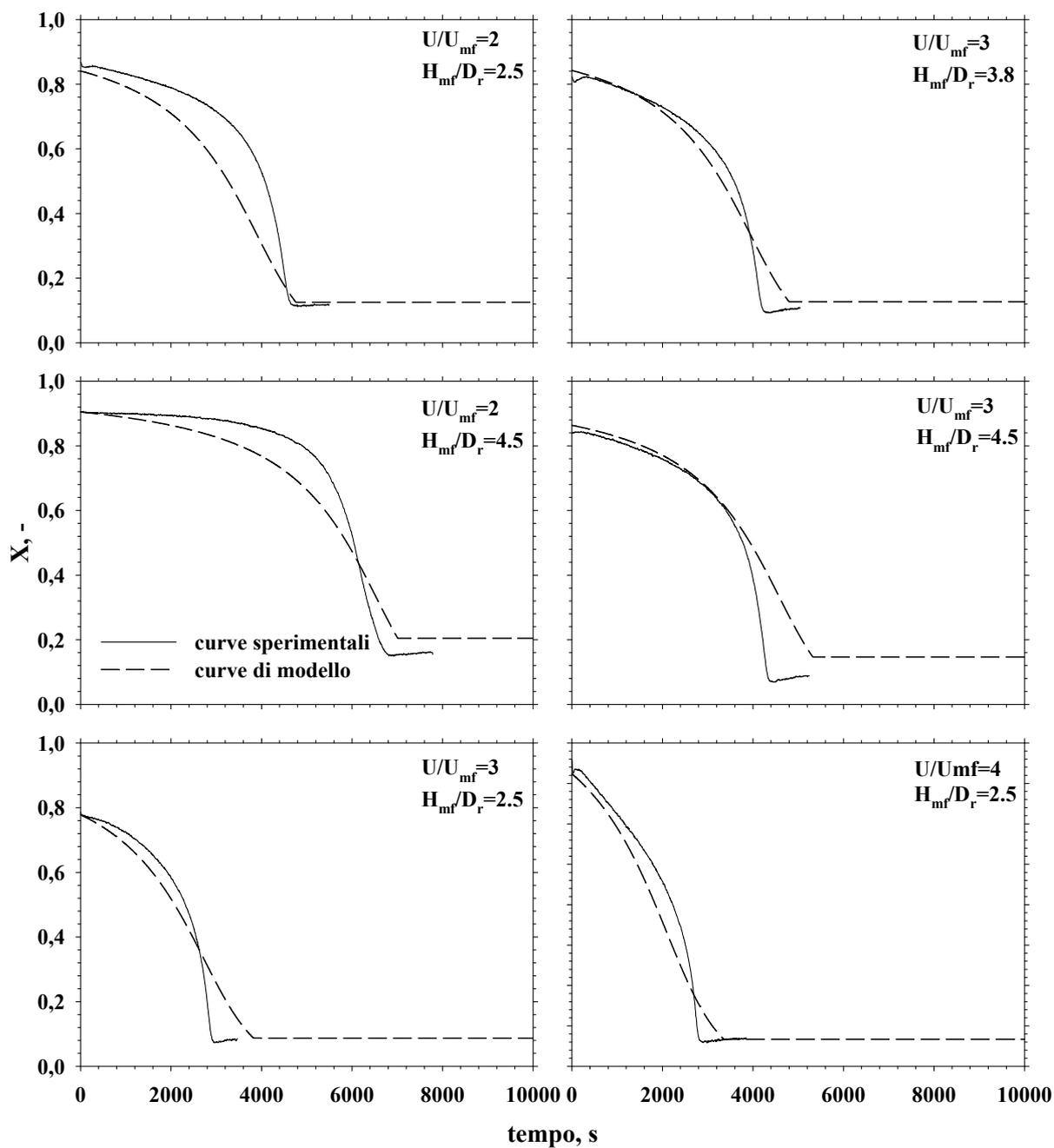


Figura IV1. 2.1. Confronto delle curve di conversione di metano in funzione del tempo con le curve di conversione ottenute con il modello teorico in corrispondenza di diverse condizioni operative.

IV.3. Risultati del modello

Il modello proposto, oltre a rappresentare un utile strumento per investigare il ruolo svolto dai parametri operativi, quali la velocità di fluidizzazione e l'altezza del letto catalitico (come mostrato nel paragrafo precedente), consente anche di considerare la possibile influenza sulle prestazioni del reattore del tipo di catalizzatore, in termini di dimensione delle particelle catalitiche, di costante cinetica intrinseca e di area superficiale, e del tipo di depositi carboniosi, in termini di costante cinetica intrinseca e di ingombro superficiale, durante il processo di disattivazione. Il ruolo svolto dall'*attrition* del carbonio depositato sulla superficie esterna sulla conversione del metano e la possibilità che esso possa operare come un utile strumento per la rigenerazione del catalizzatore è stato discusso per diverse proprietà chimico-fisiche delle particelle di catalizzatore. Queste analisi sono state effettuate con riferimento a determinate condizioni operative, che rappresentano il caso base. In particolare, i parametri utilizzati nel modello relativamente al caso base sono riportati nella Tabella IV.3.1.

Tabella IV.3.1. Parametri del modello per il caso base.

Condizioni operative		Proprietà del catalizzatore		Proprietà dei depositi carboniosi	
$U_{mf}, \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	0.029	$a, \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	156	$k_2, \text{m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	$1.3\cdot 10^{-9}$
$U, \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	0.058	d_p, mm	0.35	$S_{cd}, \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	5000
H_{mf}, m	0.12	$\rho_a, \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	2000	$h_{cd}, \text{Å}$	2.46
V_s, m^3	$67\cdot 10^{-6}$	$\rho_b, \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	860		
$c_0, \text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$	0.568	$\varepsilon, -$	0.6		
$k_a, -$	10^{-6}	$\tau, -$	3		
T, K	1073	$d_{poros}, \text{Å}$	100		
		S^e, m^2	$3.85\cdot 10^{-7}$		
		S^i, m^2	$4.49\cdot 10^{-3}$		
		$k_l, \text{m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	$7\cdot 10^{-8}$		

I risultati del modello per il caso base sono mostrati in Figura IV.3.1, in termini di S_l^e/S^e (rapporto tra la superficie esterna attiva e la superficie esterna totale delle particelle di catalizzatore), S_l^i/S^i (rapporto tra la superficie interna attiva e superficie interna totale delle particelle di catalizzatore), m_{cd}^e (massa di carbonio depositata sulla superficie esterna delle particelle di catalizzatore) e del grado di conversione X del metano ottenuto mediante l'equazione (IV.16). Durante il processo di disattivazione, dovuto alla deposizione di carbonio prodotto dalla decomposizione termo-catalitica del metano, è possibile osservare che: i) la superficie esterna attiva diminuisce nel tempo fino a raggiungere una condizione stazionaria a $t = 8680 \text{ s}$ (corrispondente a circa il 2.4% della superficie esterna totale); ii) la superficie

interna attiva delle particelle di catalizzatore diminuisce nel tempo fino a ricoprire completamente la superficie a $t = 6918$ s; iii) la massa di carbonio accumulata sulla superficie esterna aumenta nel tempo fino a raggiungere un valore stazionario di circa 0.96 mg a $t = 9058$ s; iv) la conversione di metano diminuisce nel tempo, lentamente in uno stadio iniziale e poi in maniera brusca nella fase finale fino a raggiungere una condizione stazionaria ($t = 6918$ s) caratterizzata da una conversione pari a circa il 18%. E' da notare, inoltre, che nelle condizioni operative investigate: i) il processo di disattivazione è dovuto sostanzialmente al ricoprimento della superficie interna del catalizzatore, infatti la condizione stazionaria per la conversione del metano è raggiunta quando la superficie interna attiva del catalizzatore è finita ($t = 6918$ s); ii) la superficie esterna attiva del catalizzatore raggiunge una condizione stazionaria a causa del bilanciamento tra la velocità di deposizione del carbonio prodotto dalla decomposizione del metano e la velocità di abrasione dei depositi carboniosi; iii) conseguentemente, la conversione finale del metano è dovuta principalmente all'attività del carbonio depositato verso la reazione di decomposizione del metano.

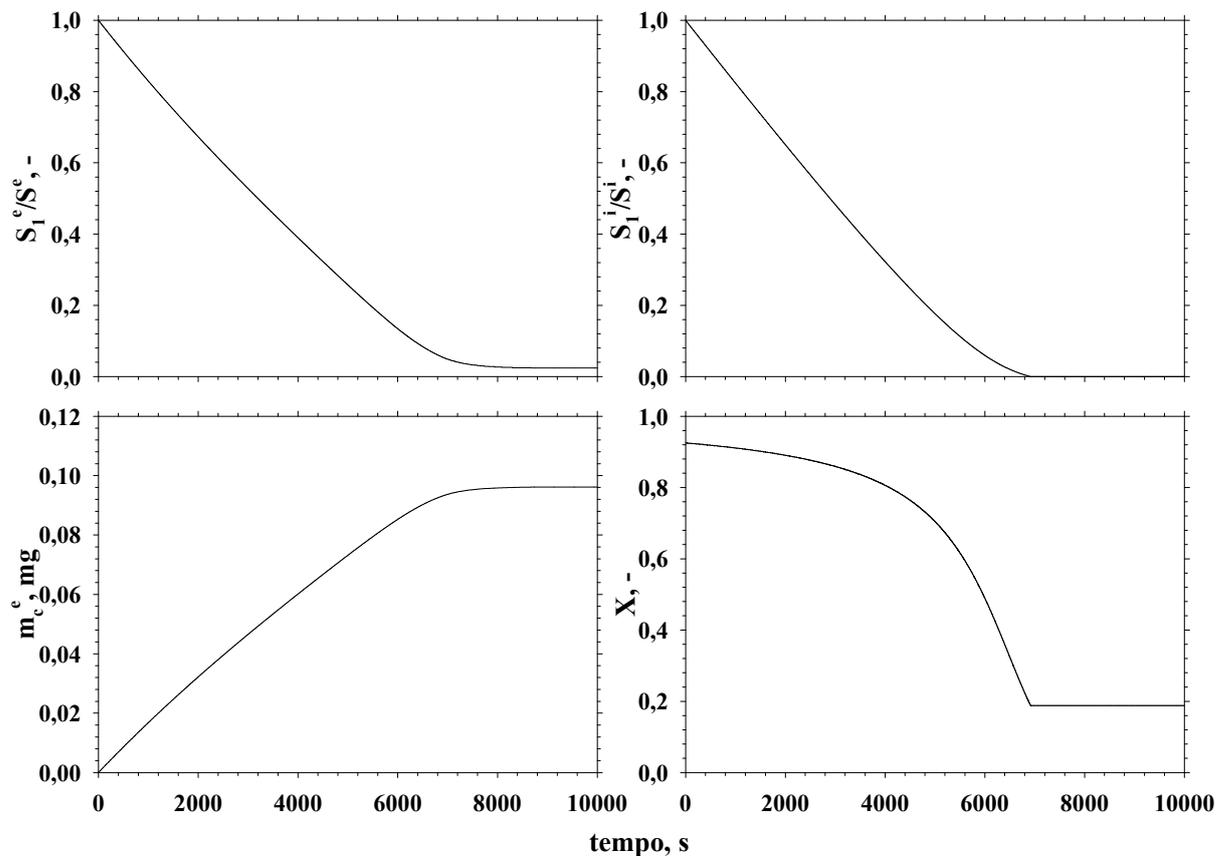


Figura IV.3.1. Simulazioni di modello: andamento delle principali variabili in funzione del tempo (caso base).

IV.3.1. Analisi di sensitività parametrica

Il modello è stato utilizzato anche per investigare l'influenza delle proprietà del catalizzatore e del carbonio depositato sulle prestazioni del reattore a letto fluido. I risultati sono mostrati in Figura IV.3.2. In particolare, l'area superficiale specifica (a), la costante cinetica intrinseca (k_1) del catalizzatore, l'ingombro superficiale dei depositi carboniosi per grammo di carbonio depositato (S_{cd}) e la costante cinetica intrinseca (k_2) del carbonio depositato sono state aumentate e diminuite di un ordine di grandezza rispetto al caso base. La costante cinetica intrinseca del catalizzatore (k_1) gioca un duplice ruolo: da un lato un aumento della cinetica comporta un aumento della conversione iniziale di metano e dall'altro il tempo di disattivazione è più piccolo e la condizione stazionaria viene raggiunta con un andamento a gradino. L'influenza della superficie specifica del catalizzatore (a) sul grado di conversione di metano è piuttosto banale: il grado di conversione iniziale ed il tempo di disattivazione aumentano all'aumentare della superficie interna delle particelle catalitiche. Per quanto riguarda le proprietà dei depositi carboniosi, essi ovviamente hanno un ruolo rilevante nel processo di disattivazione. In particolare, una costante cinetica (k_2) più alta determina da un lato un tempo di disattivazione più piccolo e dall'altro un grado di conversione finale del metano più alto. L'ingombro superficiale dei depositi carboniosi per grammo di carbonio accumulato (S_{cd}) è un parametro caratteristico della struttura chimico-fisica dei depositi carboniosi. Esso ha un effetto rilevante nel processo di disattivazione comportando una variazione di circa un ordine di grandezza del tempo di disattivazione.

IV.3.2. Influenza dell'abrasione meccanica

La Figura IV.3.3 riporta il rapporto finale tra la superficie esterna attiva e la superficie esterna del catalizzatore ($\langle S_l^e/S^e \rangle_f$), la conversione finale di metano (X_f), ed il tempo di disattivazione (t_d) in funzione della costante di abrasione del carbonio; le curve sono ottenute per tre diversi valori della costante cinetica intrinseca del catalizzatore k_1 e per due diverse dimensioni delle particelle di catalizzatore (350 e 50 μm). Tutti i risultati mostrati sono ottenuti non considerando l'attività del carbonio depositato allo scopo di esaltare il ruolo dell'abrasione meccanica del carbonio. Le linee continue si riferiscono al caso base. Come atteso, sia il rapporto $\langle S_l^e/S^e \rangle_f$ che X_f aumentano all'aumentare di k_a . Una rigenerazione completa della superficie esterna ed il valore massimo possibile di X_f (pari a 10^{-3}) possono essere ottenuti in corrispondenza di valori di k_a maggiori di 10^{-3} per le particelle più grossolane. Si osserva, invece, una dipendenza di t_d da k_a più debole, a causa della dipendenza di t_d più forte dalla superficie interna delle particelle catalitiche che da quella esterna. Lo

stesso comportamento, ma spostato verso valori di k_a più bassi, è stato ottenuto per le particelle più piccole. Infatti, in questo caso la rigenerazione completa della superficie esterna e la conversione finale massima (pari circa a $7 \cdot 10^{-3}$) si ottengono in corrispondenza di $k_a=10^{-4}$.

L'aumento di k_l comporta i seguenti effetti: i) la rigenerazione completa della superficie esterna e la conversione finale massima si ottengono in corrispondenza di valori più alti di k_a rispetto al caso base; ii) il grado di conversione finale massimo del metano aumenta fino a valori maggiori del 90%; iii) il tempo di disattivazione diminuisce senza poter individuare un effetto di k_a sul suo andamento. Qualunque sia il valore della costante cinetica intrinseca del catalizzatore, il confronto dei valori massimi di X_f , ottenuti in corrispondenza di entrambe le dimensioni delle particelle, mostra che esso è più alto nel caso delle particelle più piccole, suggerendo che, come prevedibile, l'abrasione meccanica potrebbe giocare un ruolo importante sulle prestazioni del reattore nel momento in cui la superficie esterna totale delle particelle per unità di massa di catalizzatore diventa più alta.

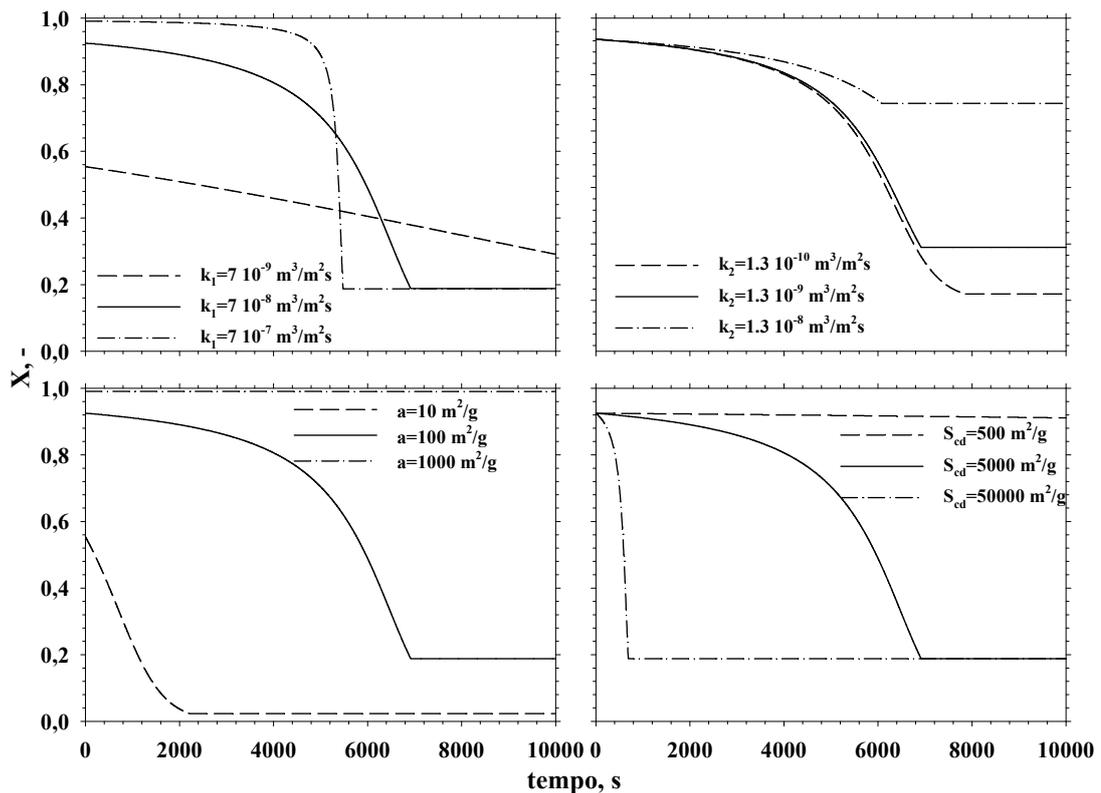


Figura IV.3.2. Simulazioni di modello: influenza delle proprietà del catalizzatore e del carbonio depositato (caso base).

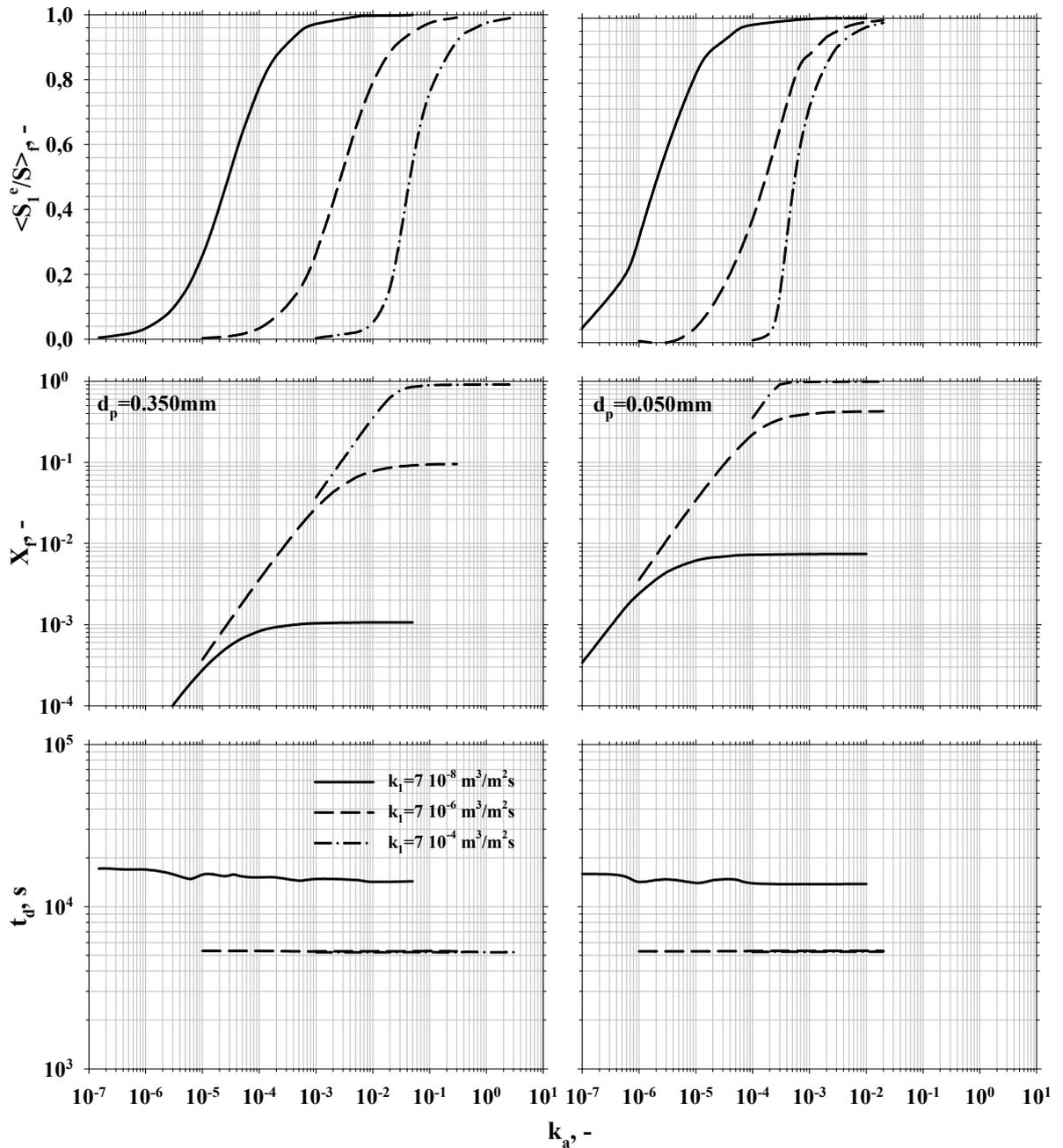


Figura IV.3.3. Simulazioni di modello: influenza della velocità di abrasione del carbonio sulla superficie esterna attiva finale della particella catalitica, sul grado di conversione finale del metano e sul tempo di disattivazione.

V. Conclusioni

Questo lavoro di tesi ha riguardato lo studio del processo di decomposizione termocatalitica di metano in letto fluidizzato finalizzato alla produzione di idrogeno.

Innanzitutto, è stato progettato, realizzato e messo a punto un impianto a letto fluidizzato in scala da laboratorio, dotato di sistema di captazione di fini elutriabili, di un sistema di analisi in continuo e di un sistema di acquisizione dei dati, in cui è stato possibile condurre l'attività sperimentale.

E' stato scelto, preparato e caratterizzato un sistema catalitico, a base di Cu supportato su $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, mai usato in letteratura per il processo in questione. Sono stati preparati diversi campioni, con contenuti di rame diversi e differenti temperature di calcinazione. Il sistema catalitico $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ è caratterizzato dalla presenza della fase spinello superficiale CuAl_2O_4 , che rappresenta la fase attiva per la reazione di decomposizione del metano, essendo la fase ossido di rame CuO praticamente non attiva.

L'intervallo di temperatura in cui il sistema catalitico $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ è applicabile per una reazione di decomposizione del metano di tipo puramente catalitico è $600\text{-}800^\circ\text{C}$, anche se è stabile dal punto di vista termico fino a temperature di 1000°C .

L'attività intrinseca del rame verso la reazione di decomposizione del metano aumenta al diminuire della quantità di rame, ovvero all'aumentare della dispersione del rame stesso, anche se il rame molto disperso attiva la reazione di ossidazione parziale più della reazione di decomposizione del metano. Quindi, tra i sistemi catalitici a base di rame supportati su γ -allumina, oggetto di studio, quello che presenta le prestazioni migliori rispetto alla reazione di decomposizione del metano, in termini di quantità totale di idrogeno prodotto, di intervallo di tempo corrispondente alla produzione di idrogeno e di selettività verso la reazione di decomposizione rispetto a quella di ossidazione parziale del metano, è il campione $8.4\text{Cu}/\text{Al-}800$, caratterizzato dal carico di rame più alto e, quindi, più vicino al ricoprimento teorico di monostrato.

La decomposizione del metano e, quindi, la produzione dell'idrogeno, sono promosse dalla presenza sul catalizzatore di rame parzialmente ridotto. Un trattamento di riduzione in idrogeno a 800°C non è in grado di ridurre tutto il rame contenuto nei catalizzatori Cu/ γ -Al₂O₃ a rame metallico. Il metano, invece, è in grado di ridurre il rame contenuto nel sistema Cu/ γ -Al₂O₃ in misura maggiore rispetto all'idrogeno, a parità di temperatura del trattamento di riduzione, producendo diverse specie ossigenate (CO₂, H₂O e CO). Con un pre-trattamento di riduzione con idrogeno a 800°C, è, comunque, possibile produrre correnti di idrogeno prive di CO₂. La produzione di idrogeno è sempre accompagnata, anche dopo pre-trattamento di riduzione con idrogeno a 800°C, dalla produzione di piccole quantità di CO.

Le quantità di CO_x ed H₂O complessivamente prodotte in fase di decomposizione sono compatibili con la quantità di O_s presente sul catalizzatore, legato al rame nella fase CuAl₂O₄.

Lo studio cinetico condotto sul sistema catalitico 8.4Cu/Al-800 ha permesso di concludere che esso risulta essere molto più attivo dei sistemi a base di carbonio, operanti nello stesso campo di temperature, e meno attivo dei sistemi catalitici a base di Ni, che però operano in un campo di temperature più basse.

L'assenza di nanofibre di carbonio con la particella metallica all'estremità e la bassa tendenza a generare fini elutriabili rendono tale sistema catalitico attraente per l'impiego in reattori a letto fluido finalizzato allo sviluppo di un processo continuo di produzione di idrogeno.

Anche dopo disattivazione del catalizzatore la conversione di metano non va a zero, ma si mantiene su un valore non trascurabile (pari a circa il 10%). Quest'attività residua può essere attribuita al carbonio depositato, come riportato in letteratura.

La sperimentazione in reattore a letto fluidizzato ha evidenziato i seguenti aspetti:

- Un aumento dell'altezza del letto catalitico e una diminuzione della velocità di fluidizzazione comportano un aumento del grado di conversione del metano, della resa a idrogeno e della durata della fase di decomposizione. La migliore condizione sperimentata ha permesso di ottenere una conversione iniziale del metano del 91%, mantenuta per quasi 100 minuti.
- Il catalizzatore si disattiva nel letto fluido dopo aver accumulato sempre la stessa quantità di carbonio, pari a circa 22-25 mg_C/g_{cat}.
- L'abrasione del carbonio depositato sulle superficie esterna delle particelle catalitiche ha un effetto trascurabile ed è perciò necessario un trattamento di rigenerazione del catalizzatore.

- Il trattamento di rigenerazione con ossigeno si è dimostrato efficace nel rimuovere tutto il carbonio depositato sul catalizzatore durante la decomposizione.
- Il sistema catalitico esaminato è stabile a cicli di decomposizione e rigenerazione con correnti contenenti ossigeno e l'attività iniziale è completamente ripristinata dopo il trattamento di rigenerazione.

Con riferimento alle condizioni operative investigate, il reattore a letto fluido appare preferibile rispetto alla tipologia a letto fisso nel processo di TCD per i seguenti motivi:

- per quel che riguarda la capacità di sfruttare il catalizzatore, producendo una quantità maggiore di idrogeno per grammo di catalizzatore;
- per le minori perdite di carico registrato nell'esercizio del reattore a parità di altezza del letto catalitico e portata della miscela reagente;
- per il migliore coefficiente di scambio termico che aiuta sia nella somministrazione del calore durante la decomposizione endotermica, sia nell'evitare danni al catalizzatore nella fase di rigenerazione esotermica;
- per la possibilità di condurre il processo globale in maniera continua.

Da quanto detto si evince che il letto fluido presenta molti vantaggi, che lo rendono un candidato eccellente in vista di una realizzazione su larga scala del processo di decomposizione termo-catalitica del metano.

E' stato sviluppato un modello semplificato basato sui principi della fluidodinamica dei letti fluidizzati e sui principali fenomeni che si verificano durante il processo di decomposizione termo-catalitica del metano: deposizione del carbonio prodotto sulla superficie del catalizzatore e abrasione meccanica del carbonio depositato sulla superficie esterna del catalizzatore, per predire le prestazioni del reattore a letto fluidizzato in termini di conversione di metano e tempo di disattivazione. Il modello è stato utilizzato come un utile strumento per investigare l'influenza delle proprietà del catalizzatore e dei depositi carboniosi sulle prestazioni del reattore a letto fluidizzato. E' stato dimostrato che la struttura chimico-fisica dei depositi carboniosi ha un effetto cruciale sul processo di disattivazione, rendendo possibile una variazione di almeno un ordine di grandezza per quanto riguarda il tempo di disattivazione. L'*attrition* del carbonio gioca un ruolo nella rigenerazione della superficie esterna del catalizzatore. Questo fenomeno può influenzare il grado di conversione finale del metano quando la velocità di reazione sulla superficie esterna delle particelle di catalizzatore è sufficientemente elevata (ovvero, per particelle di piccolo diametro e per costante cinetica intrinseca elevata). I risultati del modello sono stati confrontati con le curve sperimentali di

conversione del metano in funzione del tempo ottenute in corrispondenza di diverse condizioni operative. Si è ottenuto un buon accordo in tutte le condizioni investigate.

Nomenclatura

a	superficie specifica del catalizzatore
A	area della sezione trasversale del reattore a letto fluido
A_l	area della sezione anulare del micro-reattore a letto fisso
c_0	concentrazione di metano in ingresso
c_b	concentrazione di metano in fase bolle
c_{CH_4}	concentrazione molare di metano in uscita
$c_{CH_4}^0$	concentrazione molare di metano in ingresso
c_e	concentrazione di metano in fase emulsione
c_f	concentrazione di metano in uscita
c_{H_2}	concentrazione molare di idrogeno in uscita
c_s	concentrazione di metano sulla superficie del catalizzatore
d_b	diametro di bolla
d_{b0}	diametro di bolla iniziale
d_{bm}	diametro di bolla massimo
d_b^*	diametro medio delle bolle
d_e	diametro interno del micro-reattore a letto fisso
d_i	diametro esterno alloggiamento termocoppia del micro-reattore a letto fisso
d_p	diametro medio delle particelle di catalizzatore
d_{poro}	diametro medio dei pori del catalizzatore
D	diffusività libera del metano a 800°C
D_{AB}	diffusività libera della specie A nella specie B
D_e	diffusività effettiva del metano nei pori del catalizzatore
D_{eff}	diffusività effettiva media del metano nei pori del catalizzatore
D_K	diffusività di Knudsen del metano

D_{Ke}	diffusività effettiva di Knudsen del metano nei pori del catalizzatore
D_r	diametro interno del reattore a letto fluido
E_a	energia di attivazione
E_C	velocità media di abrasione del carbonio
F	portata molare di gas in uscita
F^0	portata molare di gas in ingresso
$F_{CH_4}^0$	portata molare di metano in ingresso
g	accelerazione di gravità
G	velocità di massa del gas
h_{cd}	spessore dei depositi carboniosi
H	altezza del letto catalitico in condizioni fluidizzate
H_{mf}	altezza del letto catalitico in condizioni di minima fluidizzazione
j_D	fattore di Colburn per il trasferimento di materia
k	costante cinetica intrinseca
k_0	fattore pre-esponenziale
k_1	costante cinetica intrinseca del catalizzatore riferita alla superficie
k_2	costante cinetica intrinseca del carbonio depositato riferita alla superficie
k_a	costante media di abrasione del carbonio
k_{app}	costante cinetica apparente
k_{int}	costante cinetica intrinseca
k_p	costante cinetica apparente riferita al volume di catalizzatore
k_p^e	costante cinetica apparente relativa alla superficie esterna del catalizzatore
k_p^i	costante cinetica apparente relativa alla superficie interna del catalizzatore
K_{bc}	coefficiente di scambio di materia bolla- <i>cloud</i>
K_{be}	coefficiente globale di scambio di materia tra fase bolle e fase emulsione
K_{ce}	coefficiente di scambio di materia <i>cloud</i> -emulsione
K_g	coefficiente globale di trasporto di materia
m_{cd}^e	massa di carbonio depositato sulla superficie esterna del catalizzatore
M_A, M_B	peso molecolare della specie A e della specie B
M_C	peso molecolare del carbonio
M_{CH_4}	peso molecolare del metano
n_{CH_4}	moli di metano
p	pressione

p_{cA}, p_{cB}	pressione critica della specie A e della specie B
Q	portata volumetrica di gas
Q_{be}	quantità di metano scambiata tra fase bolle e fase emulsione in tutto il volume del letto
Q_{Tamb}	portata volumetrica di gas a temperatura ambiente
Q_{Treat}	portata volumetrica di gas alla temperatura di reazione
r_{app}	velocità di reazione apparente
r_p	velocità di reazione intrinseca
$r_{p, diff.int.}$	velocità di reazione effettiva nei pori del catalizzatore
r_w	velocità di reazione per unità di massa di catalizzatore
R	costante universale dei gas
S_1^e	superficie esterna attiva della particella di catalizzatore
$\langle S_1^e/S^e \rangle_f$	rapporto finale tra la superficie esterna attiva e la superficie esterna del catalizzatore
S_1^i	superficie interna attiva della particella di catalizzatore
S_2^e	superficie esterna della particella di catalizzatore occupata dal carbonio depositato
S_2^i	superficie interna della particella di catalizzatore occupata dal carbonio depositato
S_{cd}	area del catalizzatore occupata dai depositi carboniosi per grammo di carbonio
S^e	superficie esterna della particella catalitica
S^i	superficie interna della particella catalitica
t	tempo
t_0	tempo iniziale della decomposizione
t_d	tempo di disattivazione del catalizzatore
t_f	tempo finale della decomposizione
t_l	tempo caratteristico dello scambio di materia tra fase bolle e fase emulsione
t_p^b	tempo di permanenza del gas in fase bolle
t_p^e	tempo di permanenza del gas se tutta la portata di gas fluisse in fase emulsione
t_r	tempo caratteristico di reazione
T	temperatura
T_{amb}	temperatura ambiente

T_{cA}, T_{cB}	temperatura critica della specie A e della specie B
T_{reaz}	temperatura di reazione
U	velocità superficiale del gas
U_b	velocità di risalita delle bolle nel letto
U_{br}	velocità di risalita di una bolla isolata nel letto
U_{mb}	velocità di <i>minimum bubbling</i>
U_{mf}	velocità di minima fluidizzazione
v	velocità di rotazione
V_e	volume della fase emulsione
V_p	volume della particella di catalizzatore
W	massa di catalizzatore
X	grado di conversione del metano
X_{be}	numero di lavaggio della fase bolle
X_f	conversione finale di metano
z	coordinata assiale del reattore a letto fluido
z^*	altezza del letto in corrispondenza della quale calcolare il diametro medio delle bolle

Simboli greci

β	rapporto tra la portata di gas in fase bolle e quella complessiva
δ	frazione volumetrica delle bolle rispetto al volume del letto
ΔH^0	calore di reazione
ε	grado di vuoto della singola particella di catalizzatore
ε_l	grado di vuoto del letto fisso
ε_{mf}	grado di vuoto del letto in condizioni di minima fluidizzazione
Φ	modulo di Thiele osservabile
ϕ_{H_2}	selettività a idrogeno
η	fattore di efficienza del catalizzatore
η_{H_2}	resa a idrogeno
Λ	modulo di Thiele
μ_g	viscosità del gas a 800°C
ρ_a	densità apparente del catalizzatore
ρ_b	densità di <i>bulk</i> del letto catalitico

ρ_g	densità del gas a 800°C
ρ_{g0}	densità del gas a temperatura ambiente
τ	fattore di tortuosità dei pori del catalizzatore
τ_c	tempo di contatto solido-gas

Numeri adimensionali

Ar	numero di Archimede
Da	numero di Damköhler
Re	numero di Reynolds
Re_{mf}	numero di Reynolds in condizione di minima fluidizzazione
Sc	numero di Schmidt
Sh	numero di Sherwood

Simboli speciali

Δ	variazione della generica grandezza
----------	-------------------------------------

Bibliografia

1. Aiello, R., Fiscus, J. E., Hans-Conrad zur Loye, Amiridis, M. D.: "Hydrogen production via the direct cracking of methane over Ni/SiO₂: catalyst deactivation and regeneration" *Applied Catalysis A: General* **192** (2000) 227-234
2. Arai, H. and Machida, M.: "Thermal Stabilization of Catalyst Supports and their Application to High-Temperature Catalytic Combustion" *Applied Catalysis A: General* **138** (1996) 161-176
3. Armor, J. N.: "The multiple roles for catalysis in the production of H₂" *Applied Catalysis A: General* **176** (1999) 159-176
4. Avdeeva, L. B., Kochubey, D. I., Shaikhutdinov, S. K.: "Cobalt catalysts of methane decomposition: accumulation of filamentous carbon" *Applied Catalysis A: General* **177** (1999) 43-51
5. Avdeeva, L. B., Reshetenko, T. V., Ismagilov, Z. R., Likholobov, V. A.: "Iron-containing catalysts of methane decomposition: accumulation of filamentous carbon" *Applied Catalysis A: General* **228** (2002) 53-63
6. Bai, Z., Chen, H., Li, W., Li, B. : "Hydrogen production by methane decomposition over coal char" *International Journal of Hydrogen Energy* **31** (2006) 899-905
7. Bardone, E. and Viglia, A.: "Hydrogen as a Possible Alternative to Fossil Fuels: "State-Of-The-Art" In Several Research Fields" *Chemical Engineering Transactions* **4** (2004) 471-475
8. Belgued, M., Amariglio, H., Pareia, P., Amariglio, A., Saint-Just, J.: "Low temperature catalytic homologation of methane on platinum, rhutenium and cobalt" *Catalysis Today* **13** (1992) 437-445
9. Bird, R. B., Stewart, W. E., Lightfoot, E. N.: "Transport Phenomena" (1960) John Wiley & Sons New York – London

10. Bonura, G., Di Blasi, O., Spadaio, L., Arena, F., Frusteri, F.: "A basic assessment of reactivity of Ni catalysts in the decomposition of methane for the production of "CO_x-free" hydrogen for fuel cells application" *Catalysis Today* **116** (2006) 298-303
11. Caceres, C. V., Fierro, J. L. G., Lanzaro, J., Lopez Agudo, A., Soria, J.: "Effect of support on the surface characteristics of supported molybdena catalysts" *Journal of Catalysis* **122** (1990) 113.
12. Centi, G., Perathoner, S., Rak, Z. S.: "Reduction of greenhouse gas emissions by catalytic processes" *Applied Catalysis B: Environmental* **41** (2003) 143-155
13. Chei, S.-P, Zein, S. H. S., Mohamed, A. R.: "Preparation of carbon nanotubes over cobalt containing catalysts via catalytic decomposition of methane" *Chemical Physics Letters* **426** (2006) 345-350
14. Chen, J., Li, X., Li, Y., Qin, Y.: "Production of Hydrogen and Nanocarbon from Direct Decomposition of Undiluted Methane on High-nickeled Ni-Cu-Alumina Catalysts" *Chemistry Letters* **32** (2003) 424-425
15. Chen, J., Li, Y., Li, Z., Zhang, X.: "Production of CO_x-free hydrogen and nanocarbon by direct decomposition of undiluted methane on Ni-Cu-alumina catalysts" *Applied Catalysis A: General* **269** (2004) 179-186
16. Choudhary, T. V. and Goodman, D. W.: "Step wise methane reforming: a route to CO-free hydrogen" *Catalysis Letters* **59** (1999) 93-94
17. Choudhary, V. R., Banerjee, S., Rajput, A. M.: "Continuous Production of H₂ at Low Temperature from Methane Decomposition over Ni-Containing Catalyst Followed by Gasification by Steam of the Carbon on the Catalyst in Two Parallel Reactors Operated in Cyclic Manner" *Journal of Catalysis* **198** (2001) 136-141 a
18. Choudhary, T. V., Sivadinarayana, C., Chusuei, C. C., Klinghoffer, A., Goodman, D. W.: "Hydrogen Production via Catalytic Decomposition of Methane" *Journal of Catalysis* **199** (2001) 9-18 b
19. Choudhary, T. V. and Goodman, D. W.: "CO-free fuel processing for fuel cell applications" *Catalysis Today* **77** (2002) 65-78
20. Choudhary, V. R., Banerjee, S., Rajput, A. M.: "Hydrogen from step-wise steam reforming of methane over Ni/ZrO₂: factors affecting catalytic methane decomposition and gasification by steam of carbon formed on the catalyst" *Applied Catalysis A: General* **234** (2002) 259-270

21. Choudhary, T. V., Sivadinarayana, C., Goodman, D. W.: "Production of CO_x-free hydrogen for fuel cells via step-wise hydrocarbon reforming and catalytic dehydrogenation of ammonia" *Chemical Engineering Journal* **93** (2003) 69-80
22. Clift, R. and Grace J. R.: "Continuous Bubbling and Slugging" in *Fluidization 2nd Edition* (1985) Davidson, J. F., Clift, R., Harrison, D. Eds, Academic Press
23. Davidson, J. F. and Harrison, D.: "Fluidised Particles" (1963) Cambridge University Press
24. De Sanctis S.: "Hydrogen: an opportunity for the sustainable development" *Chemical Engineering Transactions* **4** (2004) 1-4
25. Dunker, A. M., Kumar, S., Mulawa, P. A.: "Production of hydrogen by thermal decomposition of methane in a fluidized-bed reactor-Effects of catalyst, temperature, and residence time" *International Journal of Hydrogen Energy* **31** (2006) 473-484
26. Dussault, L., Dupin, J. C., Latorre, N., Ubieto, T., Noé, L., Monthieux, M., Romeo, E., Royo, C., Monzón, A., Giumon, C.: "New Ni-Cu-Mg-Al-based catalysts preparation procedures for the synthesis of carbon nanofibers and nanotubes" *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **67** (2006) 1162-1167
27. Erdöhelyi, A., Cserényi, J., Solymosi, F.: "Activation of CH₄ and its Reaction with CO₂ over Supported Rh Catalysts" *Journal of Catalysis* **141** (1993) 287-299
28. Ermakova, M. A., Ermakov, D. Y., Chuvilin, A. L., Kuvshinov, G. G.: "Decomposition of Methane over iron catalysts at the range of moderate temperatures: The influence of the catalytic systems and the reaction conditions on the yield of carbon and morphology of carbon filaments" *Journal of Catalysis* **201** (2001) 183-197
29. Ermakova, M. A. and Ermakov, D. Y.: "Ni/SiO₂ and Fe/SiO₂ catalysts for production of hydrogen and filamentous carbon via methane decomposition" *Catalysis Today* **77** (2002) 225-235
30. Ermakova, M. A. and Ermakov, D. Y.: "Effect of Interactions between Components in Nickel-Silica Catalysts on the Yield of Carbon in Methane Decomposition" *Kinetics and Catalysis* **44** (2003) 268-276
31. Ferreira-Aparicio, P., Rodriguez-Ramos, I., Guerrero-Ruiz, A.: "Methane interaction with silica and alumina supported metal catalysts" *Applied Catalysis A: General* **148** (1997) 343-356
32. Friedman, R. M., Freeman, J. J., Lytle, F. W.: "Characterization of Cu/Al₂O₃ Catalysts" *Journal of Catalysis* **55** (1978) 10-28

33. Fuel cell Handbook, fifth Edition (2000) U.S. Department of Energy
34. Geldart, D.: "Types of gas fluidization" *Powder Technology* **7** (1973) 285-292
35. Hayhurst, A. N. and Parmar, M. S.: "Measurement of the Mass Transfer Coefficient and Sherwood Number for Carbon Spheres Burning in a Bubbling Fluidised Bed" *Combustion and Flame* **130** (2002) 361-375
36. Iamarino, M., Chirone, R., Lisi, L., Pirone, R., Salatino, P., Russo, G.: "Cu/ γ -Al₂O₃ catalyst for the combustion of methane in a fluidized bed reactor" *Catalysis Today* **75** (2002) 317-324
37. Kim, J.S., Kim, G.H., and Kim C.-II: "Synthesis and purification of single-walled carbon nanotubes by methane decomposition over iron-supported catalysts" *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **24** (2006) 1314-1317
38. Kim, M. H., Lee, E. K., Jun, J. H., Kong, S. J., Han, G. Y., Lee, B. K., Lee, T.-J., Yoon, K. J.: "Hydrogen production by catalytic decomposition of methane over activated carbons: kinetic study" *International Journal of Hydrogen Energy* **29** (2004) 187-193
39. Kunii, D. and Levenspiel, O.: "Fluidization Engineering" Butterworth-Heinmann, London (1991)
40. Kuvhinov, G. G., Mogilnykh, Y. I., Kuvhinov, D. G.: "Kinetic of Carbon formation from CH₄-H₂ mixtures over Nickel containing catalysts" *Catalysis Today* **42** (1998) 357
41. Lee, E. K., Lee, S. J., Han, G. Y., Lee, B. K., Lee, T.-J., Jun, J. H., Yoon, K. J.: "Catalytic decomposition of methane over carbon blacks for CO₂-free hydrogen production" *Carbon* **42** (2004) 2641-2648 a
42. Lee, K. K., Han, G. Y., Yoon, K. J., Lee, B. K.: "Thermocatalytic hydrogen production from the methane in a fluidized bed with activated carbon catalyst" *Catalysis Today* **93-95** (2004) 81-86 b
43. Li, Y., Chen, J., Qin, Y, Chang, L.: "Simultaneous Production of Hydrogen and Nanocarbon from Decomposition of Methane on a Nickel-Base Catalyst" *Energy & Fuels* **14** (2000) 1188-1194
44. Li, Y., Zhang, B., Tang, X., Xu, Y., Shen W.: "Hydrogen production from methane decomposition over Ni/CeO₂ catalysts" *Catalysis Communications* **7** (2006) 380-386

45. Li, Y., Zhang, B., Xie, X., Liu, J., Xu, Y., Shen, W.: "Novel Ni catalysts for methane decomposition to hydrogen and carbon nanofibres" *Journal of Catalysis* **238** (2006) 412-424
46. Lo Jacono, M., Cimino, A., Inversi, M.: "Oxidation States of Copper on Alumina Studied by Redox Cycles" *Journal of Catalysis* **76** (1982) 320-332
47. Lokhov, Y. A., Sadykov, V. A., Tikhov, S. F., Popovskii: "Interaction of copper oxides with reaction medium in heterogeneous catalytic oxidation of carbon monoxide by molecular oxygen. IV. IR spectroscopic study of carbon monoxide interaction with copper oxide surface" *Kinetic i Kataliz* **20** (1979) 256
48. Matsukata, M., Matsushita, T., Ueyama, K.: "A Circulating Fluidized Bed CH₄ Reformer: Performance of Supported Ni Catalysts" *Energy & fuels* **9** (1995) 822-828
49. Matsukata, M., Matsushita, T., Ueyama, K.: "A novel hydrogen/syngas production process: catalytic activity and stability of Ni/SiO₂" *Chemical Engineering Science* **51** (1996) 2769-2774
50. Miller, G. Q. and Penner, D. W.: "Possibilities and Challenges for a Transition to a Hydrogen Economy" *Chemical Engineering Transactions* **4** (2004) 5-18
51. Moliner, R., Suelves, I., Lázaro, M. J., Moreno, O.: "Thermocatalytic decomposition of methane over activated carbons: influence of textural properties and surface chemistry" *International Journal of Hydrogen Energy* **30** (2005) 293-300
52. Monnerat, B., Kiwi-Minsker, L., Renken, A.: "Hydrogen production by catalytic cracking of methane over nickel gauze under periodic reactor operation" *Chemical Engineering Science* **56** (2001) 633-639
53. Monzón, A., Latorre, N., Ubieto, T., Royo, C., Romeo, E., Villacampa, J. I., Dussault, L., Dupin, J. C., Guimon, C., Montieux, M.: "Improvement of activity and stability of Ni-Mg-Al catalysts by Cu additino during hydrogen production by catalytic decomposition of methane" *Catalysis Today* **116** (2006) 264-270
54. Muradov, N.: "CO₂-free Production of Hydrogen by Catalytic Pyrolysis of Hydrocarbon Fuel" *Energy & Fuels* **12** (1998) 41-48
55. Muradov, N.: "Thermocatalytic CO₂-free production of hydrogen from hydrocarbon fuels" *Proceedings of the 2000 DOE Hydrogen Program Review* NREL
56. Muradov, N.: "Thermocatalytic CO₂-free production of hydrogen from hydrocarbon fuels" *Proceedings of the 2001 DOE Hydrogen Program Review* NREL a

57. Muradov, N.: "Hydrogen via methane decomposition: an application for decarbonization of fossil fuels" *International Journal of Hydrogen Energy* **26** (2001) 1165-1175 b
58. Muradov, N.: "Catalysis of methane over elemental carbon" *Catalysis Communications* **2** (2001) 89-94 c
59. Muradov, N.: "Thermocatalytic CO₂-free production of hydrogen from hydrocarbon fuels" *Proceedings of the 2002 DOE Hydrogen Program Review* NREL
60. Muradov, N.: "Thermocatalytic CO₂-free production of hydrogen from hydrocarbon fuels" *Progress Report of the 2003 DOE Hydrogen Program Review* NREL
61. Muradov, N., Chen, Z., Smith, F.: "Fossil hydrogen with reduced CO₂ emission: Modeling thermocatalytic decomposition of methane in a fluidized bed of carbon particles" *International Journal of Hydrogen Energy* **30** (2005) 1149-1158 a
62. Muradov, N., Smith, F., T-Raissi, A.: "Catalytic activity of carbons for methane decomposition reaction" *Catalysis Today* **102-103** (2005) 225-233 b
63. Muradov, N. and Veziroğlu, T. N.: "From hydrocarbon to hydrogen-carbon to hydrogen economy" *International Journal of Hydrogen Energy* **30** (2005) 225-237
64. Murata, K., Inaba, M., Miki, M., Yamaguchi, T.: "Formation of Filamentous Carbon and Hydrogen by Methane decomposition over Al₂O₃-supported Ni catalysts" *React. Kinet. Catal. Lett.* **85** (2005) 21-27
65. Nakagawa, K., Nishitani-Gamo, M., Ando, T.: "Hydrogen production from methane for fuel cell using oxidized diamond-supported catalysts" *International Journal of Hydrogen Energy* **30** (2005) 201-207
66. Ogihara, H., Takenaka, S., Yamanaka, I., Tanabe, E., Genseki, A., Otsuka, K.: "Formation of highly concentrated hydrogen through methane decomposition over Pd-based alloy catalysts" *Journal of Catalysis* **238** (2006) 353-360
67. Otsuka, K., Ogihara, H., Takenaka, S.: "Decomposition of methane over Ni catalysts supported on carbon fibers formed from different hydrocarbons" *Carbon* **41** (2003) 223-233
68. Otsuka, K. and Takenaka, S.: "Production of hydrogen from methane by a CO₂ emission-suppressed process: methane decomposition and gasification of carbon nanofibers" *Catalysis Surveys from Asia* **8** (2004) 77-90
69. Otsuka, K., Takenaka, S., Ohtsuki, H.: "Production of pure hydrogen by cyclic decomposition of methane and oxidative elimination of carbon nanofibers on

- supported-Ni-based catalysts” *Applied Catalysis A: General* **273** (2004) 113-124
70. Padley, M. B., Rochester, C. H., Hutchings, G. J., King, F.: “FTIR Spectroscopic Study of Thiophene, SO₂, and CO Adsorption on Cu/Al₂O₃ Catalysts” *Journal of Catalysis* **148** (1994) 438-452
71. Perego, C. and Villa, P.: “Catalyst Preparation Methods” *Catalysis Today* **34** (1997) 281-305
72. Pohleny, J. B. and Scott, N. H.: “Method of hydrogen production by catalytic decomposition of a gaseous hydrogen stream” *U. S. Patent* 3, 284, 161 assigned to Universal Oil Products Co (1966)
73. Qian, W., Liu, T., Wei, F., Wang, Z., Li, Y.: “Enhanced production of carbon nanotubes: combination of catalyst reduction and methane decomposition” *Applied Catalysis A: General* **258** (2004) 121-124 a
74. Qian, W., Liu, T., Wang, Z., Wei, F., Li, Z., Luo, G., Li, Y.: “Production of hydrogen and carbon nanotubes from methane decomposition in a two-stage fluidized bed reactor” *Applied Catalysis A: General* **260** (2004) 223-228 b
75. Rahman, M. S., Croiset, E., and Hudgins, R. R.: “Catalytic decomposition of methane for hydrogen production” *Topics in Catalysis* **37** (2006) 137-145
76. Ramachandran, R. and Menon R. K.: “An overview of industrial uses of hydrogen” *International Journal of Hydrogen Energy* **23** (1998) 593-598
77. Reshetenko, T. V., Avdeeva, L. B., Ismagilov, Z. R., Chuvilin, A. L., Ushakov, V. A.: “Carbon capacious Ni-Cu-Al₂O₃ catalysts for high-temperature methane decomposition” *Applied Catalysis A: General* **247** (2003) 51-63
78. Ricci, G. and Bottino, S.: “Optimisation of Hydrogen management in refinery” *Chemical Engineering Transactions* **4** (2004) 173-178
79. Rohland, B. and Plzak, V.: “PEMFC-integrated CO oxidation – a novel method of simplifying the fuel cell plant” *Journal of Power Sources* **84** (1999) 183-186
80. Rostrup-Nielsen, J. R. and Rostrup-Nielsen, T.: “Large-scale hydrogen production” *Cattech* **6** (2002) 150-159
81. Ruitenbeek, M., Van Dillen, A. J., Barbon, A., Van Faassen, E. E., Koningsberger, D., C., Jesus, J. W.: “The selective oxidation of n-butane to maleic anhydride: Comparison of bulk and supported V-P-O catalysts” *Catalysis Letters* **55** (1998) 133-139

82. Sanfilippo, D., Cornaro, U., Malandrino, A., Miracca, I., Mizia, F., Piccoli, V., Rossini, S.: "One-Step Hydrogen" *Chemical Engineering Transactions* **4** (2004) 157-162
83. Satterfield, C. N. and Sherwood, T. K.: "The Role of Diffusion in Catalysis" (1963) Addison-Wesley Massachussets
84. Severino, F., Brito, J. L., Laine, J., Fierro, J. L. G., López Agudo, A.: "Nature of copper active sites in the carbon monoxide oxidation on CuAl_2O_4 and CuCr_2O_4 spinel type catalyst" *Journal of Catalysis* **177** (1998) 82-95
85. Shah, N., Panjala, D., Huffman, G. P.: "Hydrogen Production by Catalytic Decomposition of Methane" *Energy & Fuels* **15** (2001) 1528-1534
86. Snoeck, J. W., Froment, G. F., Fowles, M.: "Kinetic Study of the Carbon Filament Formation by Methane Cracking on a Nickel Catalyst" *Journal of Catalysis* **169** (1997) 250-262
87. Spivey, J. J.: "Complete Catalytic Oxidation of Volatile Organics" *Ind. Eng. Chem. Res.* **26** (1987) 2165-2180
88. Steinberg M.: "Fossil fuel decarbonization technology for mitigating global warming" *International Journal of Hydrogen Energy* **24** (1999) 771-777
89. Strohmeier, B. R., Leyden, D. E., Scott Field, R., Hercules, D. M.: "Surface Spectroscopic Characterization of $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalysts" *Journal of Catalysis* **94** (1985) 514-530
90. Suelves, I., Lázaro, M. J., Moliner, R., Corbella, B. M., Palacios, J. M.: "Hydrogen production by thermo catalytic decomposition of methane on Ni-based catalysts: influence of operative conditions on catalyst deactivation and carbon characteristics" *International Journal of Hydrogen Energy* **30** (2005) 1555-1567
91. Suelves, I., Lázaro, M. J., Moliner, R., Echegoyen, Y., Palacios, J. M.: "Characterization of NiAl and NiCuAl catalysts prepared by different methods for hydrogen production by thermo catalytic decomposition of methane" *Catalysis Today* **116** (2006) 271-280
92. Takenaka, S., Kobayashi, S., Ogihara, H., Otsuka, K.: "Ni/ SiO_2 catalyst effective for methane decomposition into hydrogen and carbon nanofiber" *Journal of Catalysis* **217** (2003) 79-87 a
93. Takenaka, S., Kato, E., Tomikubo, Y., Otsuka, K.: "Structural change of Ni species during the methane decomposition and the subsequent gasification of deposited carbon

- with CO₂ over supported Ni catalysts” *Journal of Catalysis* **219** (2003) 176-185 b
94. Takenaka, S., Shigeta, Y., Tanabe, E., Otsuka, K.: “Methane decomposition into hydrogen and carbon nanofibers over supported Pd-Ni catalysts” *Journal of Catalysis* **220** (2003) 468-477 c
95. Takenaka, S., Tomikubo, Y., Kato, E., Otsuka, K.: “Sequential production of H₂ and CO over supported Ni catalysts” *Fuel* **83** (2004) 47-57 a
96. Takenaka, S., Serizawa, M., Otsuka, K.: “Formation of filamentous carbons over supported Fe catalysts through methane decomposition” *Journal of Catalysis* **222** (2004) 520-531 b
97. Wen, C. Y. and Yu, Y. H.: “A generalized method for predicting the minimum fluidization velocity” *AIChE Journal* **12** (1966) 610-612
98. Werther, J. and Reppenhagen, J.: “Catalyst Attrition in Fluidized-Bed Systems” *AIChE Journal* **45** (1999) 2001-2010
99. Wolberg, A. and Roth, J. F.: “Copper Oxide Supported on Alumina III. K-Ray K-Absorption Edge Studies of the Cu²⁺ Species” *Journal of Catalysis* **15** (1969) 250-255
100. Zein, S. H. S., Mohamed, A. R., Sai, P. S. T.: “Kinetic Studies on Catalytic Decomposition of Methane to Hydrogen and Carbon over Ni/TiO₂ Catalyst” *Industrial and Engineering Chemistry Research* **43** (2004) 4864-4870
101. Zhang, T. and Amiridis, M. D.: “Hydrogen production via the direct cracking of methane over silica-supported nickel catalyst” *Applied Catalysis A: General* **167** (1998) 161-172
102. Zhang, Y. and Smith, K. J.: “CH₄ decomposition on Co catalysts: effect of temperature, dispersion, and the presence of H₂ or CO in the feed” *Catalysis. Today* **77** (2002) 257-268
103. Zhang, Y. and Smith, K. J.: “Carbon formation thresholds and catalyst deactivation during CH₄ decomposition on supported Co and Ni catalysts” *Catalysis. Letters* **95** (2004) 7-12