



Ph.D. COURSE IN INDUSTRIAL ENGINEERING – XXXIII CYCLE

Studente: Ruocco Concetta

Tutor: Palma Vincenzo

**Catalysts for sustainable hydrogen production via
bioethanol reforming in a fluidized bed membrane reactor**

Abstract della tesi

L'idrogeno, ampiamente considerato come il combustibile di nuova generazione sia per applicazioni stazionarie che per i trasporti, può essere prodotto da fonti rinnovabili. Il bioetanolo è una fonte sostenibile di energia principalmente ottenuta attraverso la fermentazione delle biomasse e il *reforming* di bioetanolo rappresenta una promettente alternativa per la produzione di idrogeno da fonti rinnovabili. Il bioetanolo (ovvero l'etanolo prodotto dalle biomasse) contiene principalmente acqua ed etanolo; tuttavia, sono presenti anche diverse tipologie di impurità, che possono avere un effetto significativo durante la reazione di *reforming* e giocano un ruolo fondamentale dal punto di vista della disattivazione del catalizzatore. A tal proposito, dal momento che la rimozione delle impurità è un processo altamente costoso, l'impiego diretto del *crude bioethanol* rappresenta un'alternativa molto interessante nell'ottica di uno sviluppo industriale del processo.

Lo steam reforming di etanolo (ESR) è una reazione endotermica che, sulla base delle previsioni termodinamiche, assicura la produzione di 6 moli di idrogeno per mole di etanolo convertito. Tuttavia, il meccanismo di reazione è molto complesso e la formazione di vari sottoprodotti (incluso il *coke*) può ridurre la selettività ad idrogeno. Da un punto di vista termico, l'aggiunta di ossigeno nel sistema di reazione, grazie al contributo delle reazioni di ossidazione, può fornire il calore necessario alla reazione endotermica facilitando, nel contempo, un più facile rimozione delle specie carboniose eventualmente depositate sulla superficie del catalizzatore. Il ruolo della configurazione reattoristica sull'efficienza del processo è oltremodo cruciale: i reattori a letto fluido, grazie al miglioramento del contatto tra fase gas e solida, migliora la gassificazione del *coke*; inoltre, l'eccellente *mixing* del catalizzatore aiuta a prevenire *hot* e *cold spots*, allungando la vita del catalizzatore. L'impiego di un reattore a letto fluido a membrana, inoltre, assicura un'importante passo avanti in termini di intensificazione di processo, garantendo la separazione selettiva di un prodotto di reazione, ad esempio idrogeno), incrementando la conversione del reagente oltre i valori previsti dall'equilibrio termodinamico.

Diverse formulazioni catalitiche sono state investigate per il *reforming* di etanolo: tuttavia, la durabilità del catalizzatore (in termini di centinaia di ore) è stata investigata raramente nella letteratura recente.

Il principale obiettivo di questo lavoro è lo sviluppo di formulazioni catalitiche altamente attive e stabili per il *reforming* ossidativo di etanolo da biomassa in un reattore a membrana a letto fluido. Un catalizzatore Pt-Ni/CeO₂-SiO₂, testato in precedenza a letto fisso, rappresenta il punto di partenza di questa attività di ricerca. Questo campione bimetallico è stato testato in un reattore a letto fisso a 500°C e preliminarmente è stato alimentato bioetanolo simulato (ovvero una miscela di etanol e acqua). Le *performance* di questo campione sono state confrontate con diverse formulazioni catalitiche, sviluppate nel tentativo di migliorare la stabilità e ridurre la velocità di formazione di *coke* del catalizzatore di prima generazione. A tal proposito, sono stati aggiunti metalli alcalini e il Ni è stato sostituito dal Co ottenendo, tuttavia, peggiore attività e stabilità rispetto al campione Pt-Ni/CeO₂-SiO₂. Per la preparazione di tale catalizzatore, è anche stato valutato l'effetto del sale precursore della ceria (nitrato, ammonio nitrato e acetilacetato) sulla stabilità del catalizzatore, osservando come il sale organico assicura una migliore dispersione delle fasi attive e un'incremento della durabilità del catalizzatore.

L'influenza del rapporto acqua/etanolo, ossigeno/etanolo e variazione di temperatura sull'attività e stabilità del campione Pt-Ni/CeO₂-SiO₂ preparato impiegando acetilacetato come precursore della ceria sono state studiate con l'obiettivo di selezionare le condizioni operative che minimizzano la formazione di *coke* (nello specifico 4, 0.5 e 500°C, rispettivamente), che sono state fissate per le prove successive.

Con l'obiettivo di mitigare il costo finale del catalizzatore, è stata investigata anche la possibilità di ridurre il carico di platino così come di sostituire il Pt con metalli più economici (come l'argento o il rutenio). L'impiego dell'argento determina un peggioramento delle performance del catalizzatore mentre il Ru appare promettente per il *reforming* ossidativo dell'etanolo. La più elevata attività viene registrata per i campioni . 0.5Pt-10Ni/CeO₂-SiO₂ and 0.5Ru-10Ni/CeO₂-SiO₂ che, insieme al catalizzatore monometallico, sono stati selezionati per lo sviluppo di un modello cinetico capace di predire la distribuzione dei prodotti al variare della temperatura di reazione. Il modello coinvolge 4 reazioni (decomposizione di etanolo, ossidazione del metano, *reforming* del metano, water gas shift) e garantisce un buon accordo con i dati sperimentali.

Tuttavia, investigando la stabilità dei catalizzatori preparati a diversi carichi del metallo nobile, si è osservato che il carico del 2 % in peso assicura la più elevata stabilità sia per la serie Pt che Ru. Inoltre, il campione 2Pt-10Ni/CeO₂-SiO₂ garantisce la più alta durabilità ed è stato testato in presenza di *fuel grade bioethanol*, fornito dalla Eldor corporation S.p.a.

Il campione è stato testato per diverse ore a 500°C, rapporto H₂O/C₂H₅OH di 4 e O₂/C₂H₅OH di 0.5; il tempo di contatto è stato fissato a 250 ms e sono state condotte due tipologie di esperimenti: uno sul catalizzatore da solo e uno sul catalizzatore mescolato con il solo supporto in rapporto volumetrico 1 a 4. I risultati di tali test dimostrano che la presenza del *filler* è negativa in termini della stabilità del catalizzatore, a causa di una sua maggiore acidità rispetto al catalizzatore finale. Al contrario, il catalizzatore da solo assicura conversione completa e resa stabile ad idrogeno (circa 45 %) per più di 200 ore; per tempi successivi, si osserva una lieve disattivazione. Tuttavia, dopo 450 ore, è stata raggiunta una nuova condizione stazionaria, con assenza di disattivazione per le successive 50 h. La velocità di formazione del *coke* misurata alla fine del test è considerevolmente minore dei valori riportati per altri catalizzatori; ad ogni modo, in base alle nostre conoscenze, non sono presenti dati relativi a test in reattori a letto fluido in presenza di *raw bioethanol* per più di 200 ore. Pertanto, il catalizzatore 2Pt-10Ni/CeO₂-SiO₂ è molto promettente per il reforming ossidativo di *fuel grade bioethanol*.

Infine, la formulazione sviluppata in questo lavoro è stata preliminarmente testata in un reattore catalitico a letto fluido integrato con una membrana (in collaborazione con l'università TUE di Eindhoven), lavorando in condizioni ossidative ed ottenendo un recupero di idrogeno del 35% a 500°C e 4 bar, che è un valore simile o addirittura maggiore rispetto a quelli trovati da altri autori alle stesse condizioni operative (circa 400 kPa).