



Unione Europea



*Ministero dell'Istruzione,
dell'Università e della Ricerca*



UNIVERSITÀ DEGLI
STUDI DI SALERNO

FONDO SOCIALE EUROPEO

Programma Operativo Nazionale 2000/2006

“Ricerca Scientifica, Sviluppo Tecnologico, Alta Formazione”

Regioni dell'Obiettivo 1 – Misura III.4

“Formazione superiore ed universitaria”

Department of Chemical and Food Engineering

*Ph.D. Course in Chemical Engineering
(XII Cycle-New Series)*

INNOVATIVE CATALYSTS FOR PROCESS INTENSIFICATION OF METHANE REFORMING AND PROPANE DEHYDROGENATION REACTIONS

Supervisor

Prof. Vincenzo Palma

Ph.D. student

Antonio Ricca

Scientific Referees

Prof. Vincenzo Palma

Prof. Paolo Ciambelli

Ing. Gaetano Iaquaniello

Ph.D. Course Coordinator

Prof. Paolo Ciambelli

Abstract

Nei scorsi decenni è stato registrato un rapido aumento nel consumo del petrolio, che inevitabilmente ha portato ad un incremento tra le previsioni di richiesta di petrolio e le riserve conosciute. Questo andamento, principalmente dovuto alle emergenti nuove economie, sta causando un veloce incremento del prezzo del petrolio, con ricadute nella competitività dell'industria chimica europea. All'interno di questo impressionante scenario, caratterizzato dal crescente costo della nafta ricavata dal petrolio grezzo, la capacità di sfruttare materie prime alternative quali gas naturale, carbone e biomassa possono risultare pietre miliari per la rinascita dell'industria chimica. Pertanto, processi chimici innovativi mirati alla conversione di materie prime alternative sembrano essenziali per il futuro dell'industria chimica. Da questo punto di vista, aprire nuovi percorsi con materie prime grezze, meno usate e/o meno reattive come alcani leggeri e CO₂, sembra un promettente passo in avanti, cogliendo al contempo l'obiettivo da una parte di ridurre la dipendenza dell'industria chimica europea dalla nafta e quindi dal petrolio, dall'altra di ridurre il consumo energetico industriale e di conseguenza la sua impronta sull'inquinamento ambientale.

Nonostante gli alcani leggeri (C1-C4) e la CO₂ sono molecole stabili, difficili da attivare e convertire direttamente e selettivamente a prodotti dal valore aggiunto, queste difficoltà possono essere superate mediante intensificazione di processo ottenute con l'implementazione illuminata di reattori catalitici a membrana. L'intensificazione di processo consiste nello sviluppo di apparecchiature e tecniche innovative, rispetto all'attuale stato dell'arte, per portare miglioramenti decisivi nella manifattura e nel processo, principalmente riducendo in primo luogo il rapporto dimensione delle apparecchiature / capacità produttiva, oltre che il consumo di energia e la produzione di scarti di processo. Lo scorso decennio ha visto un marcato incremento nella dimostrazione di tecnologie innovative basate su membrane. Tali sviluppi stanno conducendo ad un deciso interesse del mondo industriale verso lo sviluppo di reattori a membrana per l'industria chimica.

L'obiettivo principale del progetto CARENA è di pilotare gli aspetti chiave richiesti per spianare la strada alla commercializzazione dei reattori catalitici a membrana nell'industria chimica europea. Il contributo dell'Università di Salerno nel progetto CARENA è rivolto allo studio ed ottimizzazione di catalizzatori supportati e non finalizzati a reattori a membrana per i processi di reforming del metano e deidrogenazione del propano. Le linee guida di questo lavoro è completamente sviluppato sul coinvolgimento di UNISA nel progetto CARENA.

Le modalità di reforming del metano (steam- e auto-thermal-) sono processi largamente discussi in letteratura, e diversi studi hanno identificato il Nichel o metalli del gruppo-Platino come catalizzatori più attivi, oltre a constatare i giovamenti di formulazioni bimetalliche. Inoltre, è stato dimostrato il ruolo fondamentale della ceria e della zirconia quali supporti chimici, grazie alla loro oxygen storage capacity. In questo lavoro è stata posta l'attenzione verso l'intensificazione del processo di reforming, al fine di massimizzare lo sfruttamento dei catalizzatori di reforming.

Al fine di minimizzare le limitazioni dovute al trasporto di materia, e senza inficiare nell'accoppiabilità del sistema catalitico con la membrana, alcune schiume sono state selezionate come supporto catalitico, e quindi sono state attivate con uno slurry catalitico. Sono

state quindi analizzate le prestazioni di tali schiume catalitiche nelle reazioni di reforming autotermico e di steam reforming. I test di attività catalitica nel reforming autotermico sono stati condotti in un reattore adiabatico, soffermandosi sull'effetto dei rapporti di alimentazione e della portata totale. I catalizzatori testati hanno mostrato prestazioni eccellenti, riuscendo a raggiungere l'equilibrio termodinamico anche a tempi di contatto estremamente bassi. Comparando le prestazioni delle schiume catalitiche con un catalizzatore monolitico commerciale, è stato evidenziato l'effetto benefico della struttura a celle aperte propria delle schiume. In particolare, la struttura complessa della schiuma da un lato consente il continuo mescolamento della corrente di reazione, dall'altro favorisce il trasferimento conduttivo di calore lungo il catalizzatore, assicurando un profilo termico più piatto. In ragione di quanto detto, il sistema di reazione risulta essere sensibilmente più veloce.

I test catalitici di steam reforming sono stati condotti sulle medesime schiume catalitiche ad una temperatura di reazione relativamente bassa (550°C) e a diversi valori di rapporto metano/acqua e velocità spaziale. I test di attività hanno evidenziato l'effetto dei meccanismi di trasferimento termico sulle prestazioni catalitiche: i campioni caratterizzati dalla maggiore conducibilità termica hanno mostrato migliori risultati in termini sia di conversione di metano che di resa ad idrogeno. L'effetto benefico è stato più evidente nelle condizioni operative più estreme (rapporti H₂O/CH₄ più alti, portate maggiori), condizioni in cui le limitazioni di trasferimento di calore sono più marcate.

La deidrogenazione selettiva del propano (PDH) è una delle sfide più accattivanti del progetto carena, che punta ad inserire uno stadio di deidrogenazione del propano mediante un reattore assistito da membrana all'intero di un più ampio schema di processo caratterizzato dal ricircolo delle cariche non convertite. Questo approccio richiede di minimizzare l'utilizzo di inerti e la formazione di sottoprodotti. D'altro canto, in letteratura non sono presenti lavori che trattano la deidrogenazione del propano concentrato, a causa delle limitazioni termodinamiche. Nel presente lavoro di tesi è riportato un vasto studio mirato all'identificazione ed alla scelta di una formulazione catalitica ottimale e delle opportune condizioni operative idonee all'intensificazione del processo di PDH mediante reattori a membrana

In una prima fase, è stata analizzata l'influenza delle reazioni secondarie nel volume catalitico e nella fase omogenea, finalizzate all'ottimizzazione del sistema di reazione. Sono stati preparati catalizzatori a base di platino e stagno, al fine di studiare il ruolo dei diversi componenti catalitici nelle prestazioni e nella durata dello stesso. Studi preliminari hanno permesso di definire le condizioni operative ottimali, tali da minimizzare la formazione di coke e quindi di rallentare la disattivazione del catalizzatore. Altri studi focalizzati sul supporto hanno sottolineato la necessità di utilizzare supporti basici o basificati con una elevata area superficiale, in modo da minimizzare i fenomeni di cracking.

Sulla base di tali indicazioni, alcuni partner del progetto CARENA hanno fornito due formulazioni catalitiche ottimizzate rispetto alle condizioni operative suggerite: tali catalizzatori hanno mostrato attività e selettività eccellenti. Su questi catalizzatori è stato studiato l'effetto della diluizione con vapore, della pressione operativa e della presenza di CO e CO₂, al fine di valutare il comportamento delle formulazioni catalitiche nelle condizioni dello schema reale di processo