

SCUOLA DI SCIENZE  
Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in  
**Chimica Industriale**

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

Elettrodeposizione di catalizzatori a base di Rh su  
schiume e fibre metalliche di FeCrAlloy per la  
produzione di syngas.

Tesi di laurea sperimentale

**CANDIDATO**

Salvatore Madeddu

**RELATORE**

**Prof. Giuseppe Fornasari**

**CORRELATORE**

**Dott.ssa. Patricia Benito Martin**

**Dott. Phuoc Ho Hoang**

**Sessione II**

---

**Anno Accademico 2015-2016**

---



## **Parole chiave**

1. Catalizzatori strutturati;
2. Schiume metalliche;
3. Fibre metalliche;
4. Ossidazione parziale catalitica;
5. Syngas
6. Elettrosintesi;
7. Rodio;
8. Idrotalciti;
9. Cella in flusso;

## Abstract

The preparation of structured catalysts active in the catalytic partial oxidation of methane to syngas, was performed by electrosynthesis of hydroxides on FeCrAlloy foams and fibers. Rh/Mg/Al hydrotalcite-type compounds were prepared by co-precipitation of metallic cations on the support and successive calcination. Electrochemical reactions have been studied during the electrodeposition by linear sweep voltammetry. The experiments were performed at supports immersed in  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Al}^{3+}$  aqueous solutions, starting by different precursors (nitrate and chlorides salts) and modifying the Mg/A ratio. Rh/Mg/Al hydrotalcite-type compounds were deposited on metal foams by applying a  $-1.2\text{V}$  vs SCE potential for 2000s with a nitrate solution of  $0.06\text{M}$  total metal concentration. Firstly it was studied the effect of Mg on the coating properties, modifying the Rh/Mg/Al atomic ratio (5/70/25, 5/50/45, 5/25/70 e 5/0/95). Then the effect of the amount of Rh was later investigated in the sample with the largest Mg content (Rh/Mg/Al = 5/70/25 and 2/70/28). The results showed that magnesium allowed obtaining the most homogeneous and well adherent coatings, wherein rhodium was well dispersed. The sample with the Rh/Mg /Al ratio equal to 5/70/25 showed the best catalytic performances. Decreasing the Rh content, the properties of the coating were not modified, but the catalytic activity was lower, due to a not enough number of active sites to convert the methane. The work on metal fibers focused on the effect of precursor concentration, keeping constant composition, potential and synthesis time at the values of Rh/Mg/Al = 5/70/25,  $-1.2\text{V}$  vs SCE and 1000s. However fibers geometry did not allow to obtain a high quality coating, even if results were quite promising.

## Sommario

1.	Introduzione	7
1.2	Produzione di idrogeno e syngas	8
1.2.1	Elettrolisi dell'acqua	8
1.2.2	Produzione da fonti rinnovabili	10
1.2.3	Produzione da fonti non rinnovabili	11
1.2.3.1	Steam reforming	12
1.2.3.2	Dry Reforming	15
1.2.3.3	Ossidazione parziale omogenea	16
1.2.3.4	Reforming autotermico	17
1.2.4	Ossidazione parziale catalitica (CPO)	18
1.3	Catalizzatori strutturati	25
1.3.1	Supporti ceramici	26
1.3.2	Supporti metallici	27
1.3.3	Geometrie dei supporti	27
1.3.4	Trasferimento di calore e di materia	30
1.3.5	Preparazione dei catalizzatori strutturati	32
1.3.5.1	Metodi di pretrattamento dei supporti strutturati	32
1.3.5.2	Metodi di deposizione	34
1.4	Elettrosintesi	38
2.	Parte sperimentale	43
2.1	Elettrosintesi	43
2.1.1	Cella elettrochimica	43
2.1.2	Linear sweep voltametry	45
2.1.3	Preparazione di composti idrotalcitici	45
2.2	Caratterizzazione dei catalizzatori mediante SEM-EDS	47
2.3	Prove catalitiche	49
3.	Risultati e discussione	53
3.1	Studio delle reazioni elettrochimiche su schiume FeCrAlloy 60ppi	53
3.2	Studio del contenuto di Mg nei catalizzatori Rh/Mg/Al	60
3.2.1	Caratterizzazione campioni dopo elettrosintesi	62
3.2.2	Prove catalitiche	67
3.2.3	Caratterizzazione dopo reazione catalitica	73
3.3	Effetto del contenuto di Rodio	75

3.3.1	Caratterizzazione campione dopo elettrosintesi	76
3.3.2	Test catalitici e caratterizzazione	77
3.3.3	Caratterizzazione dopo reazione catalitica	79
3.4	Studio delle reazioni elettrochimiche su fibre metalliche di FeCrAlloy	79
3.5	Ottimizzazione dei parametri di sintesi per elettrodeposizione di Rh/Mg/Al su fibre metalliche	83
3.5.1	Caratterizzazione campioni dopo elettrosintesi	85
3.5.2	Prove catalitiche	88
3.5.3	Caratterizzazione dopo reazione catalitica	90
	Conclusioni	91
	Bibliografia	93

## Scopo

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è stato quello di preparare mediante elettrosintesi catalizzatori strutturati a base di Rh attivi nella reazione di ossidazione parziale catalitica, mediante elettrosintesi. La tecnica di preparazione ha previsto la co-precipitazione dei cationi d'interesse secondo il principio di elettro-generazione di basi su supporti di schiume e fibre metalliche in FeCrAlloy. Sono stati preparati così dei ricoprimenti di composti idrotalcitici Rh/Mg/Al che dopo calcinazione danno luogo ai catalizzatori.

In seguito all'applicazione di un opportuno potenziale di riduzione ad un supporto metallico immerso in una soluzione elettrolitica preparata partendo dai sali nitrati dei cationi d'interesse, si genera un mezzo basico nelle vicinanze della schiuma che porta alla precipitazione dei cationi sulla sua superficie.

Allo scopo di determinare il potenziale di riduzione dei nitrati e approfondire lo studio sulle reazioni elettrochimiche sono state condotte delle voltammetrie a scansione lineare in soluzioni elettrolitiche a diversa composizione.

Sulle schiume metalliche è stato dapprima studiato l'effetto del contenuto di Mg sul ricoprimento, variando la composizione della soluzione elettrolitica, ma mantenendo costante il potenziale, il tempo di sintesi e la concentrazione della soluzione. Una volta individuato il migliore rapporto Mg/Al ottimale è stato studiato e lo stesso è stato fatto per il contenuto di Rh.

Le elettrodeposizioni sulle fibre sono state effettuate invece mantenendo costante il potenziale, la composizione della soluzione ed il tempo di sintesi, ma variando la concentrazione dei precursori.





## 1. Introduzione

Da diversi decenni a questa parte c'è una preoccupazione sempre più grande per i livelli di CO<sub>2</sub> di origine antropica costantemente in aumento in atmosfera. Per questo motivo molti paesi hanno iniziato ad intraprendere diverse azioni per garantire minori emissioni di anidride carbonica entro il 2020 [1]. Il crescente fabbisogno energetico, il complesso contesto economico e le problematiche ambientali connesse a soddisfarne la domanda, rendono necessario la ricerca di nuove soluzioni innovative per produrre energia pulita e a basso costo.

La maggior parte delle emissioni antropiche di CO<sub>2</sub> sono la conseguenza dei processi di combustione dei combustibili fossili a fini energetici. La CO<sub>2</sub> in atmosfera proviene essenzialmente dallo sfrenato consumo di idrocarburi per il settore energetico, ma oltre alle emissioni legate a fini energetici (trasporti, riscaldamento, generazione di energia elettrica, etc.) ve ne sono altre determinate da particolari processi industriali come ad esempio la produzione di ferro e acciaio, ma non solo.

C'è quindi il bisogno di passare ad un'economia più "verde" per abbassare le emissioni di CO<sub>2</sub> che ormai hanno raggiunto livelli molto critici, con le molte problematiche connesse, i cambiamenti climatici ne sono un esempio.

Diversi processi sono stati studiati per parecchio tempo da chimici ed ingegneri allo scopo di produrre energia più pulita; tuttavia è ancora molto difficile abbandonare definitivamente le risorse fossili perché l'80% dell'energia mondiale viene ricavata ancora oggi da idrocarburi.

Una risorsa molto interessante è sicuramente rappresentata dall'idrogeno, che è un vettore energetico "decarbonizzato", in quanto il suo impiego non comporta emissioni di anidride carbonica. Un errore comune è però considerare l'idrogeno come una fonte energetica e non come un vettore, nonostante sia uno degli elementi chimici più abbondanti nell'universo non esistono dei giacimenti in natura, ma occorre sintetizzarlo per averlo a disposizione puro.

L'idrogeno riveste un ruolo fondamentale in diversi processi dell'industria chimica e può venire prodotto sia da fonti rinnovabili che da fonti non rinnovabili. Nei processi di raffinazione ad esempio viene utilizzato per ottenere combustibili puliti nei processi di idrodesolforazione (HDS). Viene inoltre utilizzato come reagente in alcuni processi

industriali molto importanti, uno di questi è senz'altro la sintesi dell'ammoniaca. L' $H_2$  è inoltre un combustibile e proprio per questo motivo la sua combustione permette una sensibile riduzione delle emissioni ed una massimizzazione energetica: ne sono un esempio le fuel cell.

Un'altra importante risorsa è rappresentata dalla miscela di  $H_2$  e  $CO$ , conosciuta come syngas e che rappresenta anch'essa un importante via di sintesi utilizzabile in molteplici processi chimici. Ne sono un esempio il processo Fischer Tropsch per la produzione di combustibili sintetici; la produzione di metanolo e il processo di metanazione per la produzione del bio metano. Le applicazioni del syngas dipendono però dalla sua composizione chimica che a sua volta dipende sia dal tipo di fonte dal quale lo si ricava, che dal processo utilizzato per produrlo.

## **1.2 Produzione di idrogeno e syngas**

I metodi di produzione di syngas ed idrogeno sono suddivisi fra quelli derivanti da fonti rinnovabili e quelli derivanti da fonti non rinnovabili.

Fra le fonti rinnovabili sicuramente il processo più conosciuto è quello di gassificazione delle biomasse, mentre fra i processi di produzione derivanti da fonti fossili, quelli principali sono lo steam reforming, autothermal reforming, dry reforming e l'ossidazione parziale catalitica, che verranno descritti più avanti con maggior dettaglio. Un altro processo per la produzione di idrogeno è rappresentato dall'elettrolisi dell'acqua.

### **1.2.1 Elettrolisi dell'acqua**

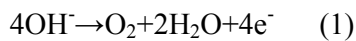
L'elettrolisi dell'acqua consiste nella sua separazione per produzione di  $H_2$  e  $O_2$ . Le tecnologie per questo tipo di processo sono principalmente tre: l'elettrolisi, la termolisi e la foto-elettrolisi.

L'**elettrolisi** è senza dubbio il metodo più semplice ed usa una corrente elettrica che passa attraverso due elettrodi per convertire l'acqua in  $H_2$  e  $O_2$  con sistemi che, a livello commerciale, hanno un'efficienza del 56-73%. I più comuni sistemi per l'elettrolisi sono gli elettrolizzatori alcalini, ma si stanno diffondendo sempre di più anche quelli basati su

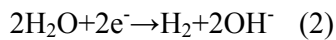
membrane a scambio ionico o su celle con ossidi solidi che sono i sistemi più efficienti a livello elettrico, anche se i meno sviluppati a livello tecnologico.

Gli elettrolizzatori hanno il grande vantaggio non solo di produrre idrogeno ad alta purezza, ma anche di poter lavorare ad alta pressione, eliminando così la necessità di costosi compressori per l'idrogeno [2]. Questi sistemi sono composti da due elettrodi, un separatore microporoso ed una soluzione acquosa alcalina di KOH o NaOH al 30%. L'elettrolita non viene consumato durante la reazione ma è necessario che esso venga reintegrato durante la reazione a causa di possibili perdite del sistema durante il recupero dell'idrogeno[3]. In questi sistemi l' $\text{OH}^-$  si muove attraverso l'elettrolita verso l'anodo nel quale si forma  $\text{O}_2$ . L' $\text{H}_2$  viene invece rilasciato in soluzione alcalina e poi separato in un unità di separazione gas-liquido al di fuori dall'elettrolizzatore. Le reazioni che si generano sono:

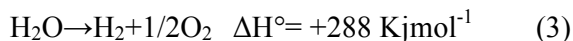
Anodo



Catodo



Globale



La **termolisi** utilizza invece calore per decomporre le molecole di acqua a idrogeno e ossigeno con un'efficienza del processo globale vicina al 50%. L'acqua è caratterizzata da una temperatura di decomposizione di ben 2500°C e ovviamente è difficile sia trovare materiali stabili a queste temperature, sia trovare fonti di calore affidabili. Per questo motivo sin dalle prime fasi della ricerca negli anni '60 e '80 è stato proposto l'uso di reagenti chimici per abbassare la temperatura ben al di sotto di 2500 °C, anche se è richiesto in questi casi di operare a più alte pressioni. C'è da tenere presente infine che a causa delle temperature e pressioni elevate e del problema della corrosione, è sempre più necessario sviluppare ulteriormente la tecnologia o provare nuovi materiali.

La **foto-elettrolisi** consiste invece in una elettrolisi ottenuta utilizzando direttamente l'energia luminosa derivante dal sole, che viene ricevuta e convertita in energia elettrica, la quale è poi subito utilizzata in luogo di quella della rete, per produrre l'energia chimica

sotto forma di combustibile. La foto-elettrolisi dell'acqua si realizza nelle celle foto-elettrochimiche, dispositivi il cui elemento principale è costituito da un foto-elettrodo a semiconduttore, in grado di generare la tensione necessaria a scindere le molecole d'acqua. In un tale dispositivo, in seguito all'esposizione luminosa, vengono prodotti simultaneamente sia voltaggio che corrente e la cella può essere utilizzata per produrre sia energia chimica sotto forma di combustibili che semplicemente energia elettrica [4]. La foto-elettrolisi racchiude in se sia la raccolta di energia solare che la produzione di H<sub>2</sub> per elettrolisi dell'acqua, operando tramite un singolo foto-elettrodo, ed è considerata attualmente la tecnologia rinnovabile più promettente ed efficace per il futuro

### **1.2.2 Produzione da fonti rinnovabili**

Le biomasse sono una frazione biodegradabile di prodotti come rifiuti e residui di origine biologica provenienti dall'agricoltura e dalle industrie connesse, comprese pesca e acquacoltura, nonché la parte biodegradabile dei rifiuti industriali e urbani.

Il vantaggio dell'uso delle biomasse di origine vegetale come fonte energetica risiede nel fatto che i combustibili da esse derivati emettono nell'atmosfera una quantità di CO<sub>2</sub> più o meno corrispondente a quella che viene assorbita in precedenza dal loro ciclo di vita. Le biomasse fermentescibili possono essere convertite in biogas tramite il processo di digestione anaerobica, mentre quelle lignocellulosiche possono essere utilizzate direttamente come combustibili o gassificate per ottenere il cosiddetto "syngas". Inoltre, data la loro natura, la biodegradabilità costituisce un ulteriore vantaggio per l'ambiente.

Le biomasse vengono caratterizzate in base alla loro provenienza in "generazioni". Quelle di prima generazione che comprendono quelle derivanti da colture alimentari quali l'amido, la barbabietola da zucchero e oli vegetali; di seconda generazione dette lignocellulose comprendenti per lo più rifiuti agricoli e urbani; di terza generazione, da colture non alimentari ed infine di quarta generazione da organismi geneticamente modificati.

La conversione delle biomasse in energia viene effettuata utilizzando due principali tecnologie di processo, quella termochimica (gassificazione e pirolisi) e quella bio

chimica (fermentazione e digestione), tuttavia è possibile anche una terza che è l'estrazione meccanica, ma che ancora non risulta economicamente vantaggiosa [5].

La gassificazione è un processo nel quale un materiale carbonioso, in questo caso le biomasse, è parzialmente ossidato ad elevata temperatura (800-1300°C). La gassificazione produce un gas di sintesi costituito da monossido di carbonio, idrogeno, anidride carbonica, metano e azoto, più altre impurezze a seconda della sua provenienza. L'alimentazione in carica al gassificatore reagisce con ossigeno di purezza tipicamente compreso fra il 95% e il 99% v/v e/o con vapor d'acqua ad alta temperatura e pressione variabile, in difetto di ossigeno. Il gas proveniente dalla gassificazione viene successivamente pulito in modo che elementi presenti in tracce o altre impurezze siano riciclate, recuperate o scaricate.

La pirolisi delle biomasse invece viene effettuata a temperature inferiori rispetto alla gassificazione (500°C) ed in assenza di ossigeno. L'utilizzo principale è quello per la produzione di bio-oli che possono essere utilizzati in motori e turbine ed inoltre utilizzati come materia prima per raffinerie. Tuttavia devono ancora essere superati dei problemi riguardanti i prodotti finiti quali la loro scarsa stabilità termica e la loro corrosività. Esistono due tipologie di pirolisi: lenta e veloce. In quella lenta la temperatura è minore di 400°C e non viene prodotto idrogeno. In quella veloce la biomassa è scaldata a temperature di 600°C e forma liquidi, solidi e gas.

### **1.2.3 Produzione da fonti non rinnovabili**

Fra le fonti energetiche non rinnovabili nella produzione del gas di sintesi le principali materie prime sono: il carbone, il petrolio ed il gas naturale. Il carbone può venire utilizzato per la produzione di syngas attraverso il processo di gassificazione del carbone. Tuttavia il gas in uscita dal processo non contiene solamente CO ed H<sub>2</sub>, ma presenta anche percentuali inferiori di CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> ed altre impurezze quali H<sub>2</sub>S ed NH<sub>3</sub>, perciò deve venire trattato in modo da abbassare il contenuto dei prodotti indesiderati al fine di poter essere utilizzato nei processi di utilizzo del gas di sintesi, quali la produzione di energia elettrica e la produzione di metanolo e benzine sintetiche nel processo Fischer Tropsch.

Nella produzione del gas di sintesi riveste un ruolo fondamentale anche il gas naturale che è una miscela di idrocarburi leggeri ad alta percentuale di metano, vengono utilizzate anche le frazioni aromatiche del petrolio sottoposte a processi di dearomatizzazione e reforming.

I processi che permettono la trasformazione di idrocarburi liquidi e gas naturale in gas di sintesi sono lo steam reforming (SR), l'ossidazione parziale omogenea (POX) e catalitica (CPO), il reforming autotermico (ATR) e il dry reforming (DR).

Ogni processo presenta importanti differenze quali efficienza energetica e composizione del syngas, quindi con un differente rapporto CO:H<sub>2</sub>, e per questo a volte sono necessari altri trattamenti per arricchire in H<sub>2</sub> ad esempio i gas in uscita.

#### **1.2.3.1 Steam reforming**

Lo steam reforming (SR) è una tecnologia industriale molto efficiente che viene utilizzata per produrre idrogeno partendo da idrocarburi, ampiamente utilizzato all'interno delle raffinerie. Circa il 40% dell' H<sub>2</sub> mondiale viene prodotto mediante questo processo.

La reazione di steam reforming partendo dal metano, è senza dubbio quella più utilizzata fra tutte le varie tecnologie per la produzione dell'idrogeno. Esso è un processo catalitico altamente endotermico che produce un gas di sintesi generalmente con un rapporto CO:H<sub>2</sub> uguale a 1:3. Industrialmente viene effettuato a temperature molto elevate, comprese fra gli 800 e i 1000°C e pressioni di circa 2,5 MPa.

A livello industriale questo processo è costituito da diversi stadi. Il primo di questi, è quello del pretrattamento del gas in entrata, eliminando lo zolfo contenuto sotto forma di H<sub>2</sub>S, per evitare l'avvelenamento del catalizzatore. Il processo di steam reforming del gas naturale viene condotto in reformers tubolari in cui è alloggiato il catalizzatore. I reformers moderni sono costituiti da centinaia di tubi riscaldati dall'esterno mediante dei forni e circa la metà del gas naturale alimentato all'impianto viene bruciato per sostenere il processo.

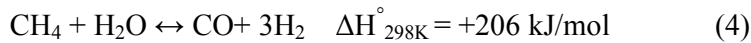
Il catalizzatore normalmente impiegato è Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in cui l'elemento attivo è il Ni, che possiede una buona attività catalitica se rapportata al relativo basso costo del metallo. La

reazione di SR, non è una reazione veloce, anzi richiede un elevato tempo di residenza (ordine di grandezza del secondo). Queste caratteristiche rendono il convenzionale reforming con vapore su catalizzatori a base di Ni inadatto ad applicazioni di piccola scala, che richiedono un minor tempo di contatto. Sono attualmente in corso delle ricerche per lo sviluppo di metodi per il miglioramento delle prestazioni del processo che permettano di miniaturizzare l'impiantistica, viste anche le grandi dimensioni di questi impianti.

Per quanto riguarda le caratteristiche di processo, si opera a percentuali di vapore molto più alte di quelle richieste ( $S/C = 2,5-3$ ), per minimizzare la disattivazione del catalizzatore per formazioni di depositi avvelenanti.

I costi dello SR sono notevolmente inferiori a quelli dell'elettrolisi e competitivi con quelli delle altre tecnologie, esso comporta inoltre un ridottissimo impatto ambientale.

La reazione di SR del metano è la seguente (4)



Tuttavia all'interno del reattore avvengono anche altre reazioni, fra cui quella di water gas shift (5) a causa dell'elevata presenza di vapore acqueo e reazioni indesiderate fra queste, la reazione di Boudouard (6) e la decomposizione del metano (7).



La corrente uscente dal reattore di SR è composta essenzialmente da  $\text{CH}_4$  non reagito,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{CO}$  che vengono raffreddati ad una temperatura di  $350^\circ\text{C}$ .

Successivamente a questo raffreddamento la corrente di gas viene inviata all'unità di Water gas shift (WGS). Questa è una reazione esotermica e reversibile, favorita a bassa temperatura, nella quale il  $\text{CO}$  è convertito a  $\text{CO}_2$ , con un'ulteriore produzione di idrogeno (5).

La WGS viene effettuata in due reattori, quello ad alta temperatura (HTS) e quello a bassa temperatura (LTS), ed i catalizzatori per questa reazione sono in genere ossidi di

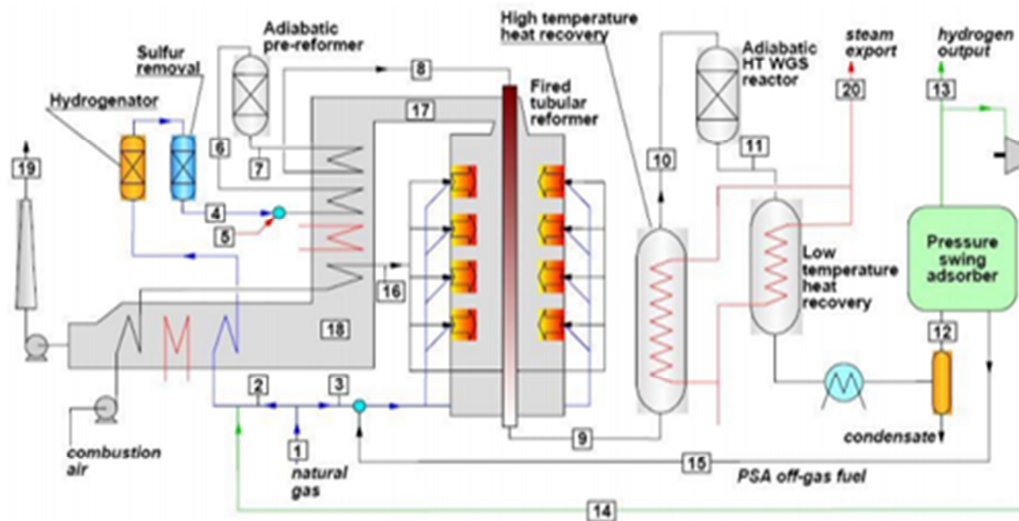
metalli attivati per riduzione, a base di Fe supportato su ossidi di Cr per aumentarne la stabilità termica e dispersione nel HTS, ed a base di Cu/Zn/Al nel LTS.

In seguito alla WGS la miscela di gas è inviata ad un'unità di purificazione PSA (Pressure Swing Adsorption), per separare l' $H_2$  prodotto. Lo schema globale del processo è raffigurato in Figura 1.

Negli ultimi anni è stata proposta un'alternativa al processo classico dello steam reforming, ovvero quello a più basse temperature, che permette di risparmiare sul costo globale del processo lavorando fra i 400 e i 650 °C [6].

L'assenza della reazione di WGS in una unità separata, comporterebbe un notevole risparmio energetico nel processo. Tuttavia nonostante i vantaggi di cui sopra, a basse temperature, la conversione del metano verrebbe soppressa da limiti termodinamici e cinetici [7].

Una possibile soluzione a questo problema sarebbe l'uso di reattori catalitici a membrana (CMR) che consentono la rimozione continua dell'idrogeno e di conseguenza un aumento della conversione del metano, secondo principio di Le Chatelier, spostando l'equilibrio termodinamico verso la formazione dei prodotti. [8].

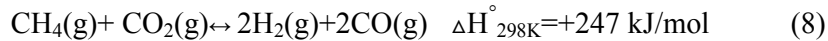


**Figura 1:** Schema dell'impianto di Steam Reforming.



### 1.2.3.2 Dry Reforming

Il Dry reforming (DR) (8) è un processo che sta guadagnando interesse sul piano della ricerca. Da un lato questo processo ha il vantaggio di convertire due gas serra, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> in H<sub>2</sub> e CO. Dall'altro, il syngas prodotto ha una composizione equimolare H<sub>2</sub>:CO = 1:1 ed è più adatto nell'utilizzo diretto nel processo Fischer Tropsch rispetto a quello prodotto per SR [9].

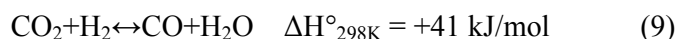


Tuttavia, questo processo risulta ancora molto delicato per il fatto che la miscela di reazione CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> produce una notevole quantità di residui carboniosi sul catalizzatore provocandone la disattivazione [10]. Il DR è anche una reazione altamente endotermica e richiede una temperatura di esercizio di 800-1000 °C per ottenere elevate conversioni di CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>.

I catalizzatori più interessanti per il DR sono a base di Ni a causa del basso costo e della buona attività catalitica. Tuttavia, come ben noto in altri processi (SR, CPO, etc) nei catalizzatori a base di Ni è frequente la disattivazione per deposizione di carbonio, uno dei maggiori ostacoli per la commercializzazione di questi catalizzatori. Le due principali reazioni responsabili di ciò sono il disproporzionamento del CO (6) e la decomposizione del metano (7), come riferiscono anche molti studi di ricerca [11,12]. Vi è quindi la necessità di sviluppare un catalizzatore che resista alla disattivazione dovuta al deposito di carbonio.

I metalli nobili sono stati studiati e sono molto più resistenti alla deposizione di carbonio rispetto a catalizzatori a base di Ni ed in particolare il Pt, Pd, Rh e Ru sono molto attivi verso il DR. Inoltre i metalli nobili possono anche essere utilizzati per promuovere l'attività in catalizzatori a base di Ni e per aumentare la loro resistenza alla disattivazione oltre che migliorarne selettività e attività. E' stato inoltre riportato che una certa quantità di metalli nobili in aggiunta al Ni potrebbe promuoverne la riducibilità e stabilizzare il suo grado di riduzione durante il processo catalitico [13,14,15].

Nonostante le buone prospettive appena indicate, altri autori suggeriscono che questa reazione non sia vantaggiosa in quanto ad alte temperature il DR "venga limitato" dalla reazione di Reverse Water Gas Shift (9) che consuma l'H<sub>2</sub> prodotto, producendo H<sub>2</sub>O.



Molti autori suggeriscono di aggiungere alla miscela reagente una piccola quantità di ossigeno in modo da rendere così il processo più termo-neutrale e ridurre anche la formazione di carbone sul catalizzatore.

### 1.2.3.3 Ossidazione parziale omogenea

L'ossidazione parziale omogenea (POX) è una reazione non catalitica che porta alla produzione di gas di sintesi, partendo da cariche idrocarburiche che possono essere sia liquide che gassose ad alte pressioni ed elevate temperature, secondo la reazione (10).



La reazione avviene in presenza di ossigeno ma può anche venire utilizzata aria come agente ossidante [8].

Il reattore di POX è costituito dall'iniettore di alimentazione e dal bruciatore. Se iniettore e bruciatore sono interfacciati correttamente, permettono una buona miscelazione di ossigeno e combustibile evitando formazione di carbone e punti caldi. La temperatura all'interno di questi reattori è di circa 1150-1500°C, a pressioni comprese fra 25 e 80 bar.

Utilizzando ossigeno al posto di aria, è possibile lavorare con reattori molto più compatti, con anche il vantaggio di ottenere un syngas più pulito a valle o in caso contrario risparmiare usando un'unità di purificazione più piccola.

Un classico impianto di POX comprende oltre al reattore, l'unità di WGS nella quale si realizza una maggiore conversione dei gas ad H<sub>2</sub>.

L'idrogeno è prodotto con un'efficienza di circa il 70-80%. Rispetto al reattore di steam reforming, il reattore di POX è più compatto ma in genere meno efficiente, in quanto le temperature più elevate, rendono necessaria la combustione di carburante supplementare[8]. Il costo del capitale tuttavia è alto, a causa del trattamento necessario a rimuovere dal gas di sintesi, anidride carbonica e acidi.

L'aggiunta di vapore al processo permette un maggiore controllo della temperatura ed una minore produzione di carbone come sottoprodotto. I costi più alti sono dovuti al costo dell'alta pressione richiesta dalle caratteristiche dei processi a valle.

#### 1.2.3.4 Reforming autotermico

Il reforming autotermico (ATR) è un processo che combina la reazione del gas naturale o idrocarburi liquidi con vapore acqueo ed ossigeno ad alte temperature e pressioni per la produzione del gas di sintesi. Questo processo utilizza una reattore a tre zone: di combustione, termica e catalitica. Il suo vantaggio sta nell'ottenimento di un rapporto  $H_2/CO$  di circa 2, ottimo per essere alimentato ad un impianto a valle per la sintesi del metanolo. Il processo ha una ridotta produzione di carbone e fuliggine.

Bilanciando correttamente la miscela di alimentazione (quantità di aria) è possibile indirizzare il calore prodotto nella prima zona di combustione, per sostenere il processo senza che venga fornito calore dall'esterno. Diversamente è necessario fornire calore [16]. Questi particolari rendono la tecnologia ATR più semplice e compatta rispetto alla tecnologia di Steam reforming e per questo i costi di capitale per la costruzione dell'impianto sono molto più bassi.

Il profilo termico nell'ATR prevede una prima zona esotermica, nella quale si raggiungono temperature anche di  $2300^{\circ}C$ , seguita da una endotermica nella quale la temperatura si abbassa a  $1300^{\circ}C$ .

I catalizzatori a base di Rh sono quelli più appropriati per il reforming autotermico del metano. Tuttavia, il costo elevato e la bassa disponibilità inibisce il loro impiego in questo settore. Una valida alternativa al rodio in termini di costi e disponibilità è rappresentato da Ni che però porta a delle complicazioni fra cui la scarsa sovrapposizione della zona esotermica con quella endotermica che renderebbe più efficiente l'intero processo.

Di seguito è riportato uno schema impiantistico del reattore ATR (*Figura 2*). Come già detto la maggiore compattezza impiantistica di questa tecnica permette un notevole risparmio negli investimenti rispetto allo steam reforming del metano, al contrario è tuttavia dimensionalmente più grande della semplice POX (ossidazione parziale non catalitica)[17].

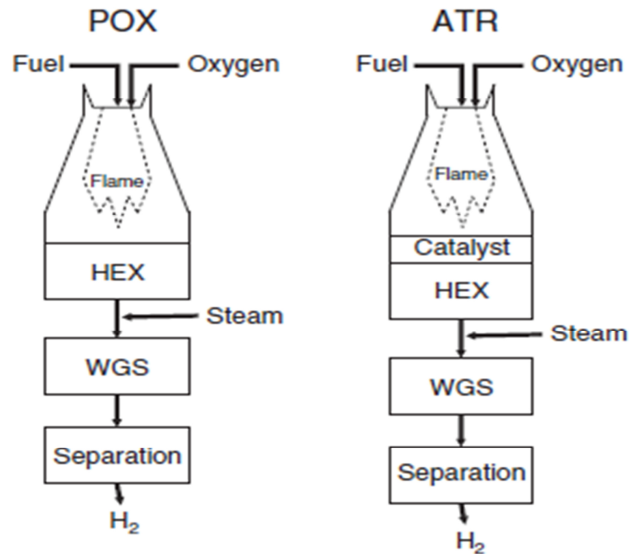


Figura 2: Rappresentazione schematica delle unità di POX e ATR

#### 1.2.4 Ossidazione parziale catalitica (CPO)

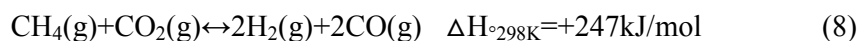
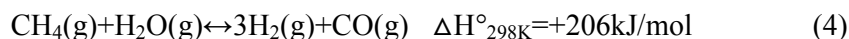
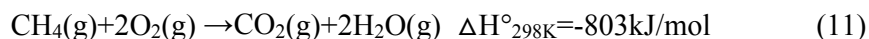
La necessità di ridimensionamento degli impianti e di maggior controllo delle condizioni di reazione hanno portato all'evoluzione dell'ossidazione parziale verso la tecnologia di ossidazione parziale catalitica. L'utilizzo di un catalizzatore permette di aumentare la velocità di reazione, prevenire la formazione di fuliggine ed anche quella di composti come HCN o NH<sub>3</sub>.

Questo processo si basa sulla reazione del gas naturale (metano) o di idrocarburi liquidi, con gas ossidante, ad alte velocità spaziali su catalizzatore solido per produrre syngas con un rapporto H<sub>2</sub>/CO pari a 2. Le caratteristiche principali della CPO sono la completa conversione dell'ossigeno e la quasi completa conversione del metano all'interno del letto catalitico. La reazione avviene secondo (10). Il catalizzatore, il supporto e l'ottimizzazione delle condizioni operative sono gli aspetti tecnologici chiave del processo. Come per la reazione in fase omogenea gli ossidanti usati possono essere aria, aria arricchita o ossigeno. Studi sperimentali mostrano che la produzione di syngas è favorita a bassi tempi di contatto (STC-CPO), piuttosto che a tempi di contatto maggiori, caso in cui la produzione di CO sarebbe in competizione con quella di CO<sub>2</sub>, perchè si avrebbe il tempo per l'ossidazione totale [17,18].

Questo processo è oggetto di studio da molti anni, ma solo nel 2014 si è riusciti ad effettuare lo scale up [19]. Il processo di CPO è visto come quello che potrebbe sostituire lo steam reforming del metano a livello industriale, o comunque si presenta come una valida alternativa per la produzione di idrogeno su media e piccola scala. Questo è dovuto ad i catalizzatori utilizzati, i quali non danno solo maggior controllo, ma anche maggior selettività e resa in idrogeno. Oltre a ciò, il design relativamente compatto dei reattori utilizzati, potrebbe abbassare le spese di investimento e fornire rapidi guadagni rispetto allo SR.

#### 1.2.4.1 Meccanismi di reazione e catalizzatori

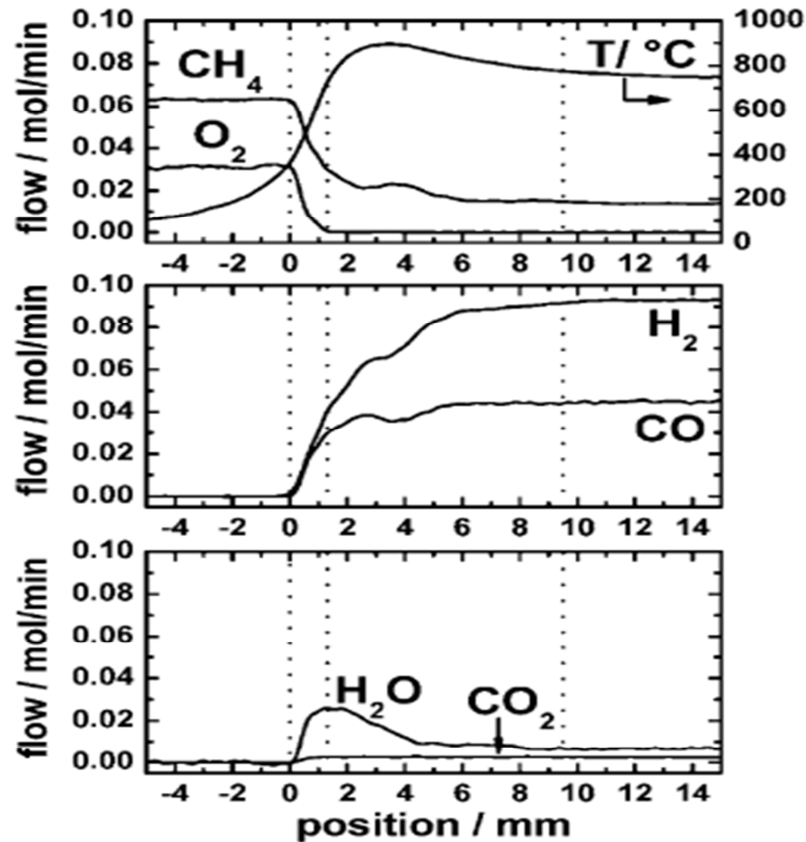
Il meccanismo globale secondo il quale il metano diviene syngas nel processo di ossidazione parziale a contatto con un catalizzatore, viene spesso messo in discussione. In passato si pensava che il meccanismo avvenisse secondo due stadi, i quali consistevano in: un'ossidazione totale del metano, altamente esotermica all'inizio del letto catalitico (11) seguita da reazioni di steam reforming (4) e dry reforming (8).



Altri autori, osservando che la selettività in gas di sintesi aumenta al diminuire del tempo di contatto, sostengono che nel reattore avvenga solo la reazione di ossidazione parziale catalitica [20]. Studi successivi hanno mostrato che, nel processo di CPO, non avviene solo la reazione di ossidazione parziale.

Negli anni sono stati effettuati varie ricerche per determinare non solo la composizione del gas uscente dal reattore, ma anche quella lungo il letto catalitico, così da poterle associare al profilo termico ed ipotizzare i meccanismi di reazione. Le tecniche utilizzate a tali scopi sono molteplici. Lyvhosky e altri [8] hanno discusso l'applicazione di schermi microlitici per la determinazione di composizione e temperatura lungo il letto catalitico, mentre altri ancora hanno preso in considerazione tecniche di campionamento

capillare [21]. Queste tecniche associate a sistemi di misurazione della temperatura [22,23], portano ad una buona analisi del sistema. Grazie a tali dati si può ipotizzare l'andamento della reazione sul letto catalitico. Il profilo termico e di concentrazione lungo il letto catalitico estrapolato da tali prove è quello mostrato in (Figura 3)



**Figura 3** Andamento dei profili termici nel letto catalitico per la CPO, su catalizzatore 5%Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 0mm rappresenta l'inizio del letto catalitico, 10mm la fine.

Prendendo come riferimento 0mm come faccia frontale del catalizzatore si possono evidenziare due tipologie di comportamenti. Nei primi pochi millimetri (2mm circa), corrispondenti al primo 20% del letto catalitico, vi è la zona di ossidazione veloce (simile alla POX) (10), dove avviene il consumo di quasi tutto l'ossigeno. La temperatura aumenta sino a 1000-1250°C, in base al rapporto O/C e si produce CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, come conseguenza delle reazioni di ossidazione parziale e totale del CH<sub>4</sub>. Lungo il resto del catalizzatore vi è un abbassamento della temperatura fino a valori di circa 800°C, dovuto ad una lunga zona endotermica, nella quale avviene la reazione di steam reforming (4) e di water gas shift (5).

Le temperature decrescono lentamente lungo il catalizzatore, e ciò permette alla reazione di raggiungere quasi l'equilibrio prima di uscire dal letto catalitico [24].

L.E. Basini ed altri hanno osservato che la collisione dei gas sul catalizzatore avviene per pochi millisecondi su una superficie estremamente calda [25]. La chimica veloce e la selettività del processo ha origine nella zona di interfase che circonda le particelle di catalizzatore (< 1mm). Il tempo di contatto di una singola molecola sul catalizzatore è di  $10^{-6}$  s a temperature comprese fra i 600 e i 1200°C. Le alte temperature ed il catalizzatore favoriscono la formazione di prodotti dell'ossidazione parziale, limitando il contributo dell'ossidazione totale [19].

#### **1.2.4.2 Catalizzatori**

Le condizioni operative nel processo di CPO, come le alte temperature e gli alti flussi portano alla necessità di avere, all'interno dell'impianto, catalizzatori che resistano agli stress termici e meccanici.

I reattori per la CPO sono a letto fisso e le caratteristiche desiderate per tali impianti sono le seguenti:

- Raggiungere alte conversioni dell'alimentazione di idrocarburi.
- Operare a flussi di gas (GHSV) estremamente veloci, senza significative perdite di carico.
- Garantire un'alta selettività del processo nei prodotti desiderati ( $H_2/CO$ ).
- Avere alta stabilità per permettere un lungo periodo di operatività senza significativi cambiamenti nelle prestazioni.

I metalli della prima serie di transizione (Ni, Co, Fe) e i metalli nobili (Ru, Rh, Pd, Pt e Ir) sono stati riportati come catalizzatori attivi per questa reazione. Il Ni è stato molto studiato negli anni passati a causa del suo basso costo. Tuttavia questo metallo tende a disattivarsi lentamente per la deposizione di carbonio sulla superficie e la sua successiva dissoluzione nel metallo ad alte temperature di esercizio, come già spiegato in precedenza. I metalli nobili, invece, resistono alla dissoluzione del carbonio al loro

interno e mostrano le proprietà adatte per essere catalizzatori stabili nella CPO [8]. Oltre a questo, una maggior resa, giustifica, in termini di investimento, l'utilizzo di metalli preziosi come catalizzatori per la CPO.

Nei primi anni di studio di tali catalizzatori l'attenzione venne focalizzata sul Ru. Rabe e altri [26] arrivarono alla conclusione che il catalizzatore dovesse essere preventivamente ridotto prima di alimentare i gas per la reazione di ossidazione parziale. Tornianen e collaboratori [27] presero in considerazione catalizzatori a base di Rh, Pt, Ir, Ru, Pd, e Re su schiume di  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> per identificare quale fosse il migliore. Tali metalli furono infatti messi a confronto nelle medesime condizioni a GHSV di 100.000h<sup>-1</sup>. Rh, Pt e Ir mostrano prestazioni simili durante tutta la durata dell'analisi. In letteratura Pt e Rh vengono indicati come i catalizzatori più attivi e stabili per la CPO, con il Pt che risulta avere minor resa di idrogeno ed anche minor attività rispetto al Rh. [1,26,27]

Il supporto della fase attiva è solitamente una superficie inerte, la quale permette la dispersione del catalizzatore metallico. I supporti generalmente usati per un metallo come il Rh sono ceramici singoli, come Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e MgO o misti, come cordierite, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> oppure ossidi riducibili come CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub> [28]. Inoltre alcuni lavori mostrano come, supporti ceramici non ossidici come SiC, possano essere utilizzati nella CPO, grazie alla loro inerzia chimica e termica [29].

L' $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> si può usare grazie alla sua stabilità chimica e fisica. Tuttavia la bassa area superficiale e la bassa interazione con il precursore della fase attiva, rendono le particelle di metallo molto sensibili alla sinterizzazione. I supporti a base di  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> risultano migliori in quanto posseggono alta area superficiale specifica, permettendo una buona stabilità e dispersione della fase attiva [30,31]. Il problema di tale tipologia di supporto è che la presenza di siti acidi nella superficie porta spesso alla formazione di carbone, abbassando così l'attività catalitica. Inoltre la bassa stabilità ad alte temperature può portare a processi di sinterizzazione. La piccola aggiunta di droganti, come metalli alcalini o alcalino terrosi, Na, K o Mg, minimizzano la sinterizzazione aumentando la dispersione della fase attiva e rimuovono il carbone dalla superficie [32].

La ricerca nell'ambito della CPO ha portato negli ultimi anni all'utilizzo di varie forme di catalizzatori per migliorare le prestazioni del processo, passando da catalizzatori in pellet a quelli strutturati. I catalizzatori generalmente utilizzati e che soddisfano le condizioni richieste possono essere strutturati a base ceramica o metallica. La maggior



parte dei catalizzatori a base di metalli nobili, come Rh e Pt sono stati depositati su diversi supporti strutturati come cordierite, leghe di FeCr, honeycomb di Nicrofer (lega di NiCr), reattori microchannel e schiume di  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o di leghe FeCr. Le prestazioni dei catalizzatori strutturati dipendono sia dalle caratteristiche del supporto che del ricoprimento. Per esempio la forma e la natura del substrato possono modificare il trasferimento di calore, oppure nel caso del coating, l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  può favorire la dispersione del Rh [33]. Utilizzando materiali con una elevata conducibilità termica è possibile migliorare il trasferimento di calore nel sistema. Nella CPO tali accorgimenti sono in grado di superare problematiche come la formazione di hot spot e perdite di carico, favorendo anche, nel caso di substrati metallici, un trasferimento di calore dalla zona esotermica nella parte iniziale del letto catalitico verso la zona inferiore in cui avviene il reforming [34].

#### **1.2.4.3 Meccanismi di disattivazione**

Le modalità secondo cui le fasi attive dei catalizzatori si disattivano, sono molteplici, queste sono state studiate nel corso degli anni e possono variare da: tipo di supporto, natura della fase attiva e condizioni operative. La disattivazione è un processo importante in quanto si parla della scelta di un catalizzatore e dell'utilizzo di una determinata tecnologia. I meccanismi principali di disattivazione dei metalli nella fase attiva sono riportati di seguito:

##### **Deposizione di coke sulla superficie**

Sui catalizzatori a base di nichel su supporti non riducibili come l'allumina la disattivazione avviene secondo un meccanismo diretto di deposizione del coke. Il carbonio inglobato sulla superficie va a ricoprire la fase attiva.

La deposizione può avvenire senza che si abbia disattivazione diretta. In alcuni casi nel Ni metallico, una volta che il coke si forma sulla superficie, può diffondere all'interno del metallo sotto forma di specie che contengono carbonio. La saturazione di queste specie porta alla condensazione del carbonio, che, accumulandosi sulla parte inferiore del

metallo può formare fibre e sollevare il metallo attivo, causando talvolta anche la rottura del monolita [35]. Drogando il nichel con altri metalli è possibile evitare tale processo. I metalli candidati a tale scopo sono Pt e Rh oppure ossidi riducibili quali  $\text{CeO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$ . Sui catalizzatori a base di Pd si osserva invece generalmente la disattivazione diretta soprattutto se il rapporto C/O nella miscela di alimentazione gassosa è molto alto. Sui supporti a base di  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  i siti acidi favoriscono la formazione di coke in superficie, promuovendone la disattivazione [36,37].

### **Avvelenamento dei siti attivi**

Sui catalizzatori lo zolfo ha un effetto estremamente limitante, questo comportamento è stato studiato da Schimidt ed altri gruppi di ricerca [37] che hanno determinato i profili spaziali di concentrazione in presenza di zolfo durante la CPO. Il riscontro è stato che questo elemento ha effetti più incisivi in particolare sulla zona di reforming. Al contrario la prima parte del letto risulta meno influenzata. Questo fenomeno è comunque reversibile ed il catalizzatore, una volta rimosso lo zolfo dalla miscela, ripristina le sue caratteristiche. Questo è stato osservato per tutti i catalizzatori della CPO e l'effetto sarebbe quello di limitare la diffusione superficiale delle specie H ed O, con conseguente abbassamento delle proprietà catalitiche [8].

### **Sinterizzazione**

I catalizzatori a base di metalli nobili quali Rh e Pt quando vengono sottoposti ad alti flussi e temperature molto elevate possono dare fenomeni di sinterizzazione. Questo perché un flusso maggiore comporta una maggiore quantità di calore rilasciata con conseguente aumento di temperatura che favorisce questo processo. Alcuni autori suggeriscono che non è da escludere una possibile vaporizzazione del metallo dal supporto, come ad esempio accade per il Ru metallico, che ossidandosi a  $\text{RuO}_4$  è volatile [38]. In altri casi invece si osserva solamente il distacco della fase attiva. Questo effetto viene molto minimizzato quando assieme alla miscela di reazione viene inviato un inerte, come volano termico. Questo previene la disattivazione e non ha effetti limitanti sull'attività catalitica [37,39].

### 1.3 Catalizzatori strutturati

Per catalizzatori strutturati si intendono tutti i sistemi catalitici dove la fase attiva è dispersa su un supporto solido con una forma geometrica definita (Figura 4). Tali substrati possono essere ceramici ( $Al_2O_3$ , SiC, cordierite) o metallici (FeCrAlloy, Acciaio,..). L'alto grado di vuoto dei substrati conferisce ai sistemi basse perdite di carico rispetto ai convenzionali letti riempiti con i pellets. La forma molto regolare dei sistemi strutturati ha il vantaggio di predire più facilmente con sistemi di modellazione il trasferimento di massa e di calore nel letto catalitico [40].



**Figura 4:** Esempi di catalizzatori strutturati, pellettizzati ed estrusi

I catalizzatori strutturati sono divisi in tre macro classi: catalizzatori monolitici, a membrana e organizzati [41]. Nonostante i vantaggi di questi sistemi, nell'industria chimica i pellets trovano un maggior utilizzo principalmente per due motivi:

1) il carico complessivo della fase cataliticamente attiva in un monolite è generalmente inferiore alla quantità in un letto di pellets sfusi di volume comparabile e questo rappresenta un grande problema nelle reazioni governate dalla cinetica;

2) i canali paralleli dei monoliti, i sistemi strutturati usati inizialmente, sono adiabatici ed in molti processi esotermici ed endotermici in cui lo scambio termico è un punto cruciale questo può diventare un problema.

Molti di questi problemi tuttavia sono oggi superati in seguito allo sviluppo di nuovi design strutturali. Inoltre, nuovi supporti strutturati, come schiume a celle aperte, mostrano proprietà di trasferimento di calore promettenti. Restano, tuttavia, molte ragioni più pratiche che ostacolano l'applicazione dei catalizzatori strutturati:

- i catalizzatori pellettizzati usati in industria sono spesso frutto di lunghe procedure per rispondere così alle richieste di processo in maniera soddisfacente.
- sarebbero necessari molti investimenti per sviluppare monoliti con le medesime proprietà catalitiche sviluppate sui catalizzatori tradizionali. Presentano inoltre un costo maggiore rispetto ai pellet.

### 1.3.1 Supporti ceramici

Il loro primo utilizzo su larga scala è stato nel trattamento dei gas inquinanti di industrie e autoveicoli. Il termine ceramico si riferisce ad un materiale solido inorganico, refrattario e soprattutto non metallico composto da ossidi (ad esempio  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) o carburi (ad esempio SiC) che ha subito un indurimento ad alta temperatura.

Il materiale più noto è la cordierite che presentano una buona resistenza a fenomeni ossidativi e un'alta resistenza allo shock termico in aggiunta ad un costo di produzione inferiore rispetto agli altri materiali ceramici [42]. Anche il SiC è ampiamente utilizzato per la produzione di monoliti che rispetto alla cordierite presenta una migliore resistenza e conducibilità termica abbassando così i problemi legati alla formazione di gradienti termici lungo il supporto. I processi di sintering su questo materiale non avvengono a temperature inferiori ai  $1600^\circ\text{C}$  tanto che è preferito per questo motivo rispetto agli ossidi classici [43]. Fra gli altri materiali abbiamo  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , mullite ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ), ecc.

### 1.3.2 Supporti metallici

Rispetto ai classici supporti ceramici, questi presentano una più alta resistenza meccanica insieme ad uno spessore delle pareti minore e perciò più basse perdite di carico. Lo svantaggio rispetto ai materiali ceramici sta nel fatto che essendo metallici, presentano un coefficiente di espansione termica più alto rispetto ai materiali ceramici [40].

Fra i materiali più utilizzati ci sono l'alluminio, il rame e leghe FeCrAlloy e proprio queste ultime saranno al centro della discussione di questa tesi. La scelta del materiale da utilizzare viene fatta in base alle sue caratteristiche e alle condizioni operative del processo.

Nei materiali metallici uno dei problemi ricorrenti consiste nell'adesione metallo-catalizzatore, tuttavia questo problema in molti casi può essere superato formando uno strato di ossido sul supporto che migliora l'adesione del catalizzatore. Questa particolare caratteristica è sfruttata nei materiali contenenti alluminio, poiché esso genera, se sottoposto a trattamento termico ad alte temperature, uno strato di ossido sulla sua superficie che non si limita solo a migliorare l'adesione ma anche a proteggere il materiale da fenomeni corrosivi.

### 1.3.3 Geometrie dei supporti

I substrati più ampiamente utilizzati sono gli honeycomb e le schiume a pori aperti (Figura 5)

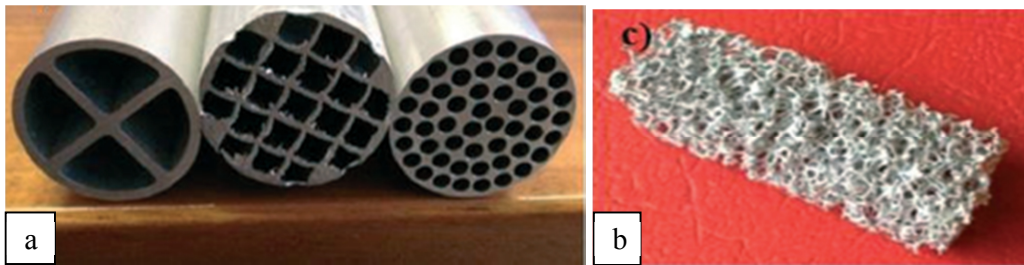


Figura 5: Honeycomb(a). Schiume a celle aperte(b).

## **Honeycomb**

I monoliti a nido d'ape sono strutture composte da canali paralleli in cui la miscela reagente fluisce in modo segregato. La più importante caratteristica fisica di questi substrati è la dimensione del canale attraverso cui il gas passa.

L'uso di monoliti a nido d'ape costituiti da materiali ceramici è ben noto nella catalisi ambientale. Infatti i rapporti volumetrici sono superiori rispetto ai convenzionali letti impaccati di pellets grazie all'elevata frazione di vuoto del substrato. Sono notevolmente ridotte le perdite di carico (fino a due ordini di grandezza) grazie al flusso laminare nei canali del monolito. Il catalizzatore può venire depositato in strati, limitandone la resistenza al trasferimento di massa in processi chimici veloci. In particolari, i supporti vengono ricoperti con ossidi ad elevata area superficiale.

I supporti di questo tipo hanno un ampio uso nei processi di catalisi eterogenea come ad esempio la deidrogenazione ossidativa, la metanazione e la produzione di acido nitrico [44].

## **Open cross flow structure (OCFS) e Closed cross flow structure (CCFS)**

Questi sistemi sono formati da fogli corrugati disposti parallelamente fra di loro, con il verso di corrugazione fra un foglio ed un altro disposto in modo da formare dei canali. Il flusso reagente viene distribuito in maniera molto efficiente così da ottenere un profilo omogeneo del flusso nella struttura. I CCFS rispetto ai OCFS contengono un foglio piatto fra ogni coppia di fogli corrugati, formando dei canali chiusi, inclinati rispetto all'asse della direzione del flusso e di forma triangolare.

Entrambe queste geometrie sono caratterizzate da basse perdite di carico e una buona miscelazione; per la tipologia di struttura lo scambio termico è molto efficiente e minimizza il film stagnante che si va a formare sulle pareti del reattore.

## **Fibre**

Sono caratterizzate da una struttura aperta che garantisce basse perdite di carico. Non presentano un'alta area superficiale tuttavia la loro alta conducibilità termica le rende vantaggiose in molti processi ad alta temperatura, hanno inoltre il vantaggio di avere un'alta resistenza meccanica.

Questi substrati sono prodotti partendo da materiali quali Ferro, Cromo e Carbonio. Sono disponibili diverse geometrie e la struttura non è standardizzata. E' possibile ad esempio utilizzarle come filtri e con duplice scopo di reazione e separazione [45].

## **Schiume a pori aperti**

Le schiume a pori aperti sono formate da celle interconnesse fra di loro disposte lungo le tre dimensioni dello spazio. Possono essere sia di materiale metallico che di materiale ceramico. Caratterizzate da una bassissima densità e da una resistenza meccanica notevole sono motivo di studio in numerosi processi. La quantità media dei pori viene espressa attraverso l'unità ppi (pores per linear inch). Nel presente elaborato di tesi vengono studiate queste schiume opportunamente ricoperte tramite elettrosintesi.

Il materiale che è stato utilizzato è la lega FeCrAlloy, principalmente costituita da Fe, con un 22% circa di Cr, 5-8% di Al ed una quantità minima di Y, 0,3% circa. La presenza dell'Al permette, per trattamento termico, la formazione sul materiale di un film protettivo di allumina che come già detto conferisce al materiale alta resistenza a fenomeni di corrosione. L'Y presente in basse percentuali ha lo scopo di ridurre i fenomeni di ossidazione e di migliorare l'adesione dello strato di ossido alla superficie. Mentre il Cr ha la funzione di diminuire la quantità di alluminio necessaria affinché si formi lo strato protettivo. Hanno trovato una notevole applicazione industriale grazie alla loro geometria speciale, alta resistenza meccanica e bassa densità relativa e sono utilizzabili in processi per la produzione di syngas, quali: ossidazione dell'ammoniaca[46], combustione catalitica [47] e ossidazione parziale del metano [48].

### 1.3.4 Trasferimento di calore e di materia

Il fenomeno del trasferimento del calore e del trasferimento di massa all'interno di un reattore chimico è un argomento molto complesso e da tenere in considerazione nella progettazione di strutture catalitiche da applicare a reazioni industriali, se si vuole riprodurre più da vicino la realtà del fenomeno.

La trasmissione del calore ha luogo per convezione, conduzione e irraggiamento. I catalizzatori in forma di pellet scambiano calore per convezione, fenomeno molto complesso data la bassa conducibilità termica di un catalizzatore pellettizzato. Questo comporta che si debba operare a flussi maggiori affinché lo scambio termico sia efficiente. Molte volte infatti si arrivano ad avere alte perdite di carico a causa del basso grado di vuoto dei pellets. Inoltre la conducibilità termica all'interno dei pellets è addirittura quasi trascurabile e viene interrotta dai pochi punti di contatto fra un pellet ed un altro, con conseguenze quali la formazione di hot spot nel letto catalitico che influenzano sia struttura che attività del catalizzatore.

Come riportato da diversi autori, il problema della trasmissione del calore può essere superato utilizzando un catalizzatore monolitico di tipo honeycomb con canali paralleli, che anche se non hanno un contributo di trasferimento di calore radiale, permettono di lavorare ad alti flussi con perdite di carico praticamente nulle rispetto ai vecchi sistemi. Ciò comporta un miglior trasferimento di calore per convezione che è guidato dalle alte velocità spaziali. Vista quindi la loro struttura aperta viene raggiunta una migliore conducibilità globale che rende possibile così condurre molte reazioni favorite ad alte GHSV come ad esempio la CPO, oppure molti processi nel campo della catalisi ambientale.

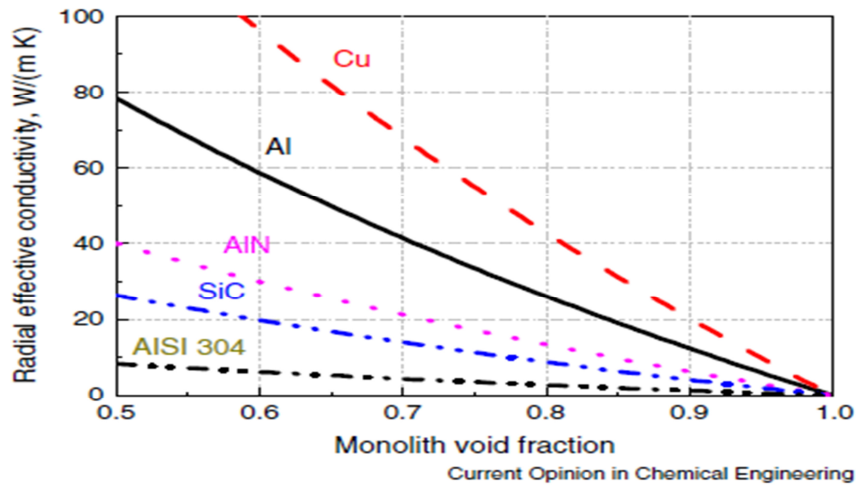
La conducibilità assiale del monolita è stimata come in Eq.1.

$$K_{e,a} = K_s(1-\epsilon) \quad \text{Eq. 1}$$

Dove  $K_s$  è la conducibilità termica intrinseca del supporto ed  $\epsilon$  è la frazione di vuoto del monolita. Come possiamo vedere in *Figura 6* la diversa natura del materiale porta ad una



variazione della sua conducibilità termica; quindi l'uso di materiali molto conduttivi massimizza lo scambio termico.



**Figura 6:** Effetto delle proprietà del materiale e del grado di vuoto sulla conducibilità termica radiale effettiva di monoliti honeycomb con canali quadrati secondo l'eq precedente.

Visconti ed altri [49] hanno recentemente pubblicato un modello per la conducibilità radiale che fornisce una migliore corrispondenza con il campo delle temperature, secondo l'Eq. 2 :

$$K_{e,r} = k_s \frac{1-\epsilon}{1+\epsilon} \quad \text{Eq. 2}$$

Mediante tale equazione si osserva come la conducibilità radiale sia legata in maniera più intima a quella del materiale rispetto alla precedente. I materiali più conduttivi sono l'alluminio ed il rame, ma la scelta del materiale va fatta in maniera accurata prendendo in considerazione tanti altri aspetti, quali condizioni di processo e adesione precursore film catalitico-supporto. L'alluminio ad esempio presenta un limite di temperatura che è attorno ai 900-1000°C.

Un altro particolare è riferito alla forma del supporto, perché specifici design possono portare ad una differenza nello scambio termico a parità di materiale. Ad esempio design a celle aperte, come le schiume possono migliorare lo scambio di calore rispetto ai classici monoliti a nido d'ape. Questi materiali, che come già visto in precedenza

possono essere sia ceramici che metallici, sono costituiti da degli strut solidi interconnessi fra di loro nei quali sono racchiusi i pori e sono utilizzabili in processi adiabatici per produrre syngas.

Alcuni autori [50] hanno osservato come nelle schiume con una maggiore densità di pori (ppi) il trasferimento di calore sia migliore, e sia poco modificato dalla velocità di flusso

Diversi studi mostrano come anche il trasferimento di massa sui pellet, ma tuttavia anche sui classici monoliti sia fortemente limitato. Infatti nei monoliti a nido d'ape la miscelazione radiale non è possibile a causa della struttura a pilastri che segrega il flusso in tanti flussi paralleli, ma è possibile in schiume a pori aperti per l'interconnessione fra i suoi pori.

### **1.3.5 Preparazione dei catalizzatori strutturati**

I catalizzatori strutturati, in base alla distribuzione del catalizzatore nel supporto strutturato, sono suddivisi in due macro-categorie: catalizzatori ricoperti e catalizzatori incorporati. Quelli ricoperti, si formano per deposito di un film sottile di una fase attiva di un precursore, mentre in quelli incorporati la fase attiva è parte integrante del supporto. Questa ultima preparazione è più complessa per quanto riguarda la parte della formatura ed inoltre è caratterizzata dalla presenza di una più bassa quantità di siti attivi. In questo elaborato di tesi verranno trattati soltanto i catalizzatori ricoperti.

#### **1.3.5.1 Metodi di pretrattamento dei supporti strutturati**

Una volta scelto il substrato fra quelli discussi nei precedenti paragrafi, questo deve venire pre-trattato in quanto, molti materiali presentano una bassa adesione fra fase catalizzatore e supporto [51].

Sono stati indicati una serie di possibili pre-trattamenti in funzione del tipo di materiale che si utilizza e della tipologia di fase attiva con la quale si ricopre il supporto. Fra i

trattamenti possibili i principali sono quattro: l'ossidazione anodica, il trattamento termico, il trattamento chimico e la deposizione di un primer.

### **Ossidazione anodica**

L'ossidazione anodica si applica generalmente ai substrati contenenti alluminio e consiste nella applicazione di un potenziale o di una corrente anodica al supporto da trattare immerso in una soluzione elettrolitica acida. Tale processo porta alla formazione di un film di ossido, dovuto all'applicazione di una corrente anodica, che si dissolve parzialmente in ambiente acido [52,53]. Si instaura così una competizione fra i due processi (formazione film ossido e dissoluzione) e si crea uno strato di ossido parzialmente poroso [52]. Particolare attenzione nell'ossidazione anodica è rivolta al controllo termico in questo processo risulta esotermico e favorisce la velocità di dissoluzione dell'ossido.

### **Trattamento chimico**

Questo metodo prevede un trattamento con acido del supporto in modo da formare uno strato superficiale di  $Al_2O_3$  porosa. Ad esempio, un trattamento eseguito da Visconti e altri [54] prevede l'immersione del supporto di Al in una soluzione di HCl 37 % per 2 minuti e in  $HNO_3$  per 2 minuti, per favorire la formazione superficiale di uno strato di  $Al_2O_3$ . Su superfici geometriche più complesse può portare alla dissoluzione del substrato, per questo motivo molte volte viene scartato.

### **Trattamento termico**

Prevede il trattamento del campione ad alte temperature con l'obiettivo di modificare la superficie metallica. Un trattamento di calcinazione può venire considerato come un trattamento utile per formare uno strato di ossido sul supporto. La formazione di questo strato porta ad un aumento della superficie specifica del substrato ed evita la perdita del materiale di rivestimento ad alta temperatura a causa dei diversi coefficienti di dilatazione termica del supporto e dello strato di rivestimento. In alcuni casi, lo strato di ossido segregato è resistente alla diffusione di ossigeno e protegge la matrice sottostante

da ulteriori degradazioni. Come già spiegato in precedenza, tale metodo è utilizzato per fibre FeCrAlloy [55].

### **Deposizione di un primer**

La deposizione di un primer è utile quando, nonostante venga eseguito il pretrattamento della superficie, l'aderenza fra fase attiva e supporto è comunque molto bassa. Per migliorare l'aderenza si utilizzano delle procedure di ricoprimento prima della deposizione del ricoprimento di fase attiva vero e proprio [56,57,58]. Lo strato di primer, spesso costituito da silice o allumina, viene solitamente depositato per dip-coating del substrato in una dispersione colloidale di precursore seguito da un'asciugatura corretta.

#### **1.3.5.2 Metodi di deposizione**

In letteratura sono riportati diversi metodi per depositare il catalizzatore sul supporto, fra i più comuni vi è il washcoating, l'impregnazione, il chemical vapour deposition, la deposizione di vapori tramite fiamma, la sintesi idrotermale in situ, la deposizione elettroforetica ed infine l'elettrosintesi, la tecnica utilizzata in questo lavoro di tesi per preparare i nostri campioni.

### **Washcoating**

Nella tecnica di washcoating, il supporto da ricoprire è immerso in una dispersione colloidale (un sol o uno slurry contenente il prodotto da depositare), per un certo periodo di tempo. Dopo essere stato estratto dalla dispersione, il supporto viene liberato dalla soluzione in eccesso rimasta in superficie, asciugato e successivamente calcinato, per ottenere la formazione del film di ossido desiderato [59].

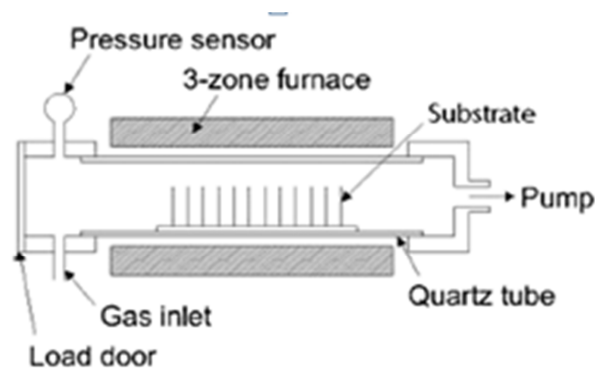
Il washcoating del supporto, al contrario della sua apparente semplicità, necessita del controllo di molti parametri. Lo slurry deve essere stabile (non precipitare) ed avere adeguate caratteristiche reologiche (un range ottimale di viscosità è 5-30 mPa s), mentre

il supporto deve essere generalmente pretrattato per massimizzare l'aderenza del film depositato sulla sua superficie.

Lo slurry contiene le particelle del precursore catalitico, disperse in fase acquosa con piccole percentuali di stabilizzante che, adsorbendosi sulla superficie delle particelle, inibisce i processi di aggregazione e flocculazione intra-particellare che possono compromettere la stabilità della dispersione. La qualità del washcoat dipende essenzialmente dalla qualità della dispersione (viscosità e quantità di solido) e dalla tecnica usata per rimuovere l'eccesso di slurry dalla superficie del supporto.

### **Chemical Vapour Deposition (CVD)**

La tecnica prevede l'uso di un precursore chimico della fase attiva da depositare sul supporto in assenza del solvente. La deposizione avviene all'interno di una camera di deposizione, nella quale sono presenti solo il precursore volatile e il supporto da ricoprire (*Figura 7*). Il processo è condotto preferibilmente ad alte temperature e a bassi valori di pressione allo scopo di aumentare la velocità di deposizione.



**Figura 7** : Tipico apparato per la CVD

Con questa tecnica si deposita uno strato molto sottile su tutte le superfici all'interno della camera di deposizione[60]. La CVD può inoltre essere utilizzata per depositare uno strato poroso prima della sua attivazione.

### **Deposizione di vapori tramite fiamma (FAVD) e deposizione spray mediante fiamma (FSD)**

Questa tecnica viene effettuata all'interno di una camera di combustione nella quale il precursore chimico viene atomizzato e successivamente depositato sul supporto presente nella camera a temperatura e distanza controllata. L'atomizzazione può anche essere effettuata spruzzando il precursore, previa atomizzazione, sul supporto mantenuto a bassa temperatura (FSD).

### **Sintesi idrotermale in situ**

La sintesi idrotermale viene effettuata in un autoclave dove è presente il precursore del catalizzatore che viene solubilizzato ad alti valori di temperatura e di pressione. Quando il sistema viene raffreddato il precursore precipita formando dei cristalli di diversa natura in funzione delle condizioni di sintesi, immergendo il supporto nella soluzione idrotermale è possibile effettuare il ricoprimento sotto forma di film sottile.

### **Impregnazione**

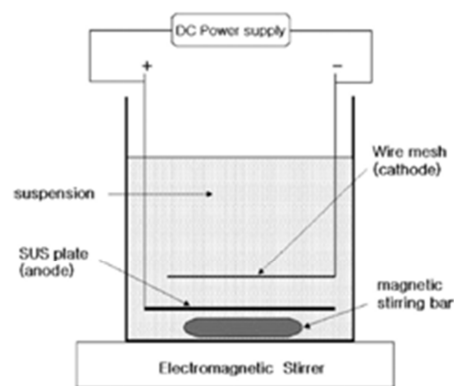
E' un metodo generalmente utilizzato su catalizzatori ceramici che prevede l'immersione del supporto in una soluzione contenente il precursore del catalizzatore, seguita da una fase di asciugatura, al fine di ricoprire i pori presenti sulla sua superficie. Questa tecnica è usata per depositare la fase attiva ed è uno dei metodi più utilizzati sui catalizzatori tradizionali. Soprattutto se applicato su supporti strutturati, lo stadio di asciugatura deve essere ottimizzato per non creare una cattiva distribuzione della fase attiva sulla superficie del supporto. I supporti sono infatti caratterizzati da superfici continue e, durante l'evaporazione del solvente (contenente ancora fase attiva), le forze capillari che si instaurano nelle porosità superficiali, rallentano e rendono non omogeneo il processo di evaporazione. La soluzione viene trasportata dai macropori verso i micropori della struttura protraendo questo fenomeno per distanze relativamente lunghe e trasportando la fase attiva in zone preferenziali determinate dal processo di asciugatura applicato [61,62].

### **Deposizione elettroforetica (EPD)**

E' un processo che prevede l'applicazione di una tensione, mediante degli elettrodi, ad una soluzione colloidale stabile o una sospensione di particelle (*Figura 8*). Il catodo è

costituito dal supporto che si vuole ricoprire, mentre l'anodo è sempre in alluminio o in acciaio [63].

Lo spessore del rivestimento dipende dalla distanza tra i due elettrodi, dalla tensione DC, dalle proprietà della sospensione (ad esempio, pH) e dalla durata della deposizione. È un metodo economico e semplice, caratterizzato da tempi brevi per il rivestimento. Questa tecnica può essere utilizzata per ottenere uno strato di rivestimento altamente poroso. La deposizione elettroforetica può anche essere usata per depositare uno strato pre-coating, per favorire l'adesione di uno strato catalitico depositato in un secondo tempo attraverso un metodo convenzionale.



**Figura 8:** Cella per deposizione elettroforetica

## **Elettrodeposizione**

La sintesi per via elettrochimica avviene tramite il passaggio di una corrente elettrica o l'applicazione di un potenziale, tra due o più elettrodi separati da un elettrolita che contiene il precursore del prodotto da depositare. Durante la sintesi elettrochimica avviene la reazione di riduzione dei cationi metallici all'interfaccia elettrodo-elettrolita e la deposizione delle particelle sul supporto. Il ricoprimento che si va a formare sotto forma di film, presenta spessore e composizione modulabile a seconda delle condizioni di sintesi scelte [64,65].

## 1.4 Elettrosintesi

L'elettrosintesi è una metodologia di sintesi che, a differenza dell'elettrodeposizione spiegata in precedenza, porta alla deposizione sull'elettrodo di lavoro scelto come supporto di uno strato di ossido o idrossido mediante l'applicazione di un potenziale o una corrente. Rappresenta un valido metodo per il ricoprimento di materiali strutturati.

Il principio sul quale si basa è l'elettro-generazione di basi e permette di ottenere dei ricoprimenti mediante la generazione di un pH basico in prossimità del substrato da ricoprire, tramite l'applicazione di potenziale catodico ad una soluzione contenente dei nitrati, cloruri o perclorati,.

L'elettrosintesi viene effettuata in una cella elettrochimica, che può essere ad uno o a più scomparti, ed è costituita da tre elettrodi: uno di lavoro sul quale avverrà la "deposizione" (il WE); un elettrodo di riferimento (RE) che serve a misurare il potenziale di elettrodo; ed un contro elettrodo (CE), che serve per chiudere il circuito elettrico e fornire così un flusso elettrico costante di corrente all'elettrodo di lavoro [66].

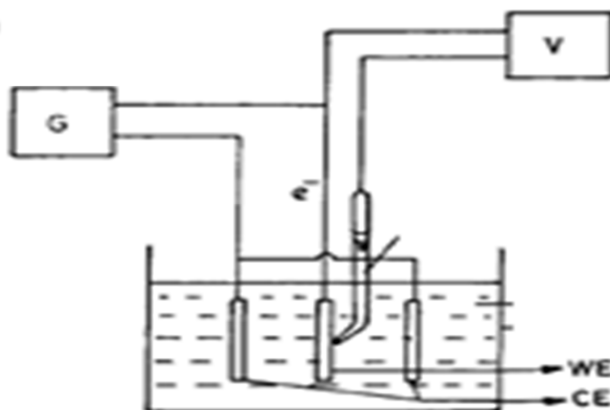
Il precursore che si vuole utilizzare per la deposizione è preparato mediante dissoluzione in H<sub>2</sub>O di sali, contenenti i cationi che si vogliono depositare, e/o nitrati, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. L'applicazione di un potenziale catodico porta alla riduzione dei nitrati, dell'O<sub>2</sub>, o dell'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generando degli ioni OH<sup>-</sup>. A seconda del potenziale applicato, del tempo di sintesi, della densità di corrente e del pH della soluzione di lavoro è possibile ottenere strutture e morfologie di ricoprimento differenti. Per definizione, la sintesi avviene all'interfaccia elettrodo-elettrolita [67]. Le caratteristiche che accomunano l'elettrosintesi rispetto ad altri metodi sintetici sono le seguenti:

- la sintesi elettrochimica avviene vicino all'elettrodo, all'interno del doppio strato elettrico, che ha un gradiente di potenziale molto elevato e in queste condizioni, le reazioni spesso portano a prodotti che non possono essere ottenuti in una classica sintesi chimica.
- Il prodotto viene depositato sull'elettrodo in forma di un film sottile e l'interfaccia solido-liquido favorisce la crescita di rivestimenti con i substrati di qualsiasi forma, anche di forme assai complesse.



- E' una tecnica a bassa temperatura, limitata dal punto di ebollizione dell'elettrolita. Questo può essere aumentato utilizzando come elettroliti dei sali fusi.
- Il controllo cinetico può essere esercitato attraverso il controllo della corrente che passa attraverso la cella, mentre quello termodinamico, può essere esercitato scegliendo il potenziale da applicare alla cella.
- In una sintesi elettrochimica è possibile eseguire una reazione di ossidazione o una reazione di riduzione. Mettendo a punto il potenziale da applicare alla cella elettrochimica il potere ossidante o riducente può essere variato opportunamente.
- La composizione del film può essere controllata variando la composizione della soluzione, mentre lo spessore del film può essere controllato variando il tempo di ricoprimento.

Gli esperimenti sono semplici da eseguire e gli strumenti sono poco costosi e facilmente reperibili. Vi sono tuttavia alcuni svantaggi quali l'ottenimento di strati poco cristallini, che risultano più complessi da studiare mediante le classiche tecniche di caratterizzazione (XRD) e la formazione di fasi metastabili.



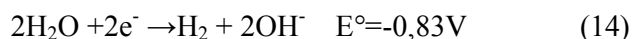
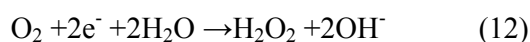
**Figura 9:** Cella per elettrosintesi

La cella mostrata in *Figura 9* è una cella convenzionale. In una tipica elettrosintesi il reagente viene disciolto in un elettrolita (un sale o  $H_2O$ ) [68]. L'attività del reagente diminuisce al procedere della reazione. I due parametri più importanti sono il potenziale applicato e la corrente di deposizione, uno dei due può essere controllato durante la

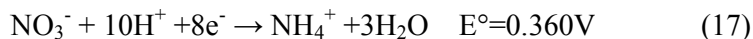
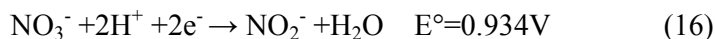
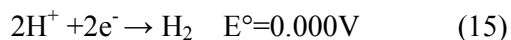
reazione. Durante la sintesi la corrente di cella decade velocemente al procedere della deposizione e questo è dovuto al rapido consumo delle specie all'interfaccia, si ha così l'immediato raggiungimento successivo di un valore di corrente costante, che coincide con il raggiungimento dello stato stazionario, ottenendo l'equilibrio diffusione-riduzione. A seconda del potenziale che viene applicato, si può avere un prodotto puro oppure una deposizione simultanea (es composti idrotalcitici). In questo genere di sintesi, il potenziale da applicare non è noto in principio e per questo è necessario determinarlo mediante tecniche di voltametria a scansione lineare (LSV).

I materiali più comunemente depositati mediante elettrosintesi per elettro-generazione di basi sono idrossidi di nichel, di magnesio, osso-idrossidi di alluminio e composti idrotalcitici, come nel nostro caso [48,66,69,70]. La deposizione del solido desiderato avviene quando il pH all'interfaccia è sufficientemente basico da permettere la precipitazione della fase desiderata. La riduzione delle differenti specie quali acqua, ossigeno, idrogeno e nitrati sono quelle che permettono il controllo del pH all'interfaccia elettrodo-soluzione.

Alcuni autori [71] riportano che se in soluzione non sono presenti nitrati o altre molecole riducibili, la formazione di OH<sup>-</sup> è dovuta alla riduzione di acqua o ossigeno secondo le reazioni seguenti:



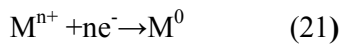
La riduzione dell'ossigeno (12) ad esempio permette la precipitazione di ossoidrossidi di Al e ZnO. Tuttavia il pH che si raggiunge non è molto basico. L'utilizzo dei nitrati come specie da ridurre è invece un valido metodo per promuovere un aumento locale del pH. In questo caso le reazioni che possono essere coinvolte nel processo sono le seguenti:



Applicando un idoneo potenziale negativo al nostro supporto è possibile favorire termodinamicamente la riduzione dei nitrati rispetto alla riduzione dell'acqua, minimizzando la formazione di idrogeno, con i problemi ad esso associati [66,72]. L'incremento del pH vicino all'elettrodo di lavoro porta alla precipitazione del metallo sul supporto come idrossido



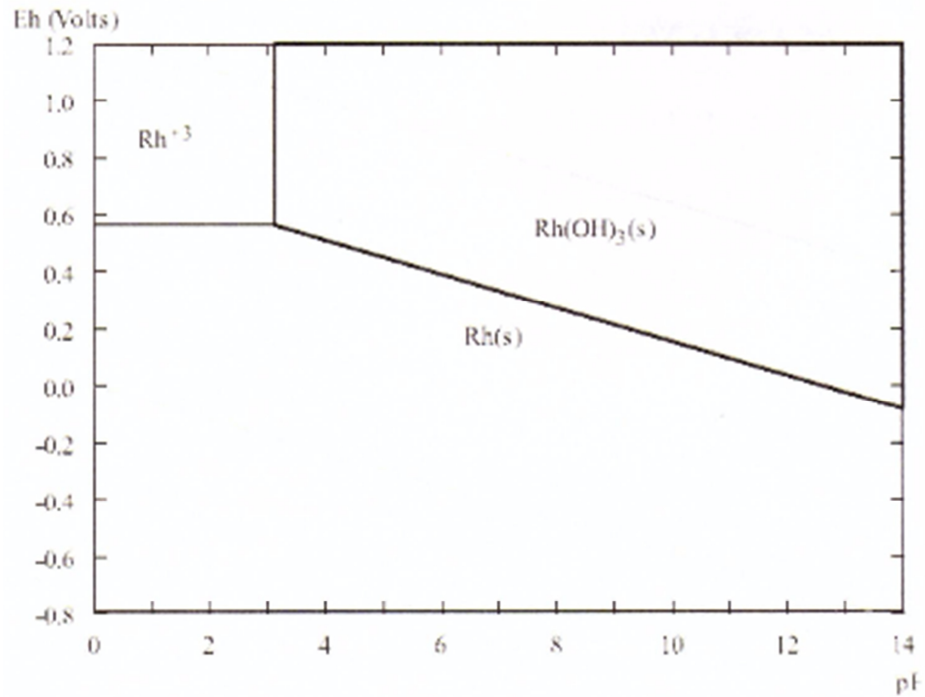
Oltre alla riduzione ricercata, in certe condizioni è possibile che si verifichi la riduzione dei cationi metallici sul supporto (21).



Tuttavia da un punto di vista termodinamico le reazioni con un potenziale più positivo sono preferite rispetto alle altre. Nel caso dei nitrati di magnesio e alluminio in genere la deposizione metallica non ha luogo, ma quello che avviene è la formazione degli idrossidi dei cationi sul supporto. Se però in soluzione sono presenti, fra i cationi che si intende deporre, degli ioni metallici facilmente riducibili, come alcuni metalli nobili, si può instaurare una competizione portando così alla riduzione di entrambi. Questo porterebbe però alla formazione di cluster metallici sul supporto, che cataliticamente non sono vantaggiosi, in quanto una bassa dispersione della fase attiva compromette l'attività del catalizzatore.

E' il caso del Rh, metallo attivo nella reazione di CPO. Il  $Rh^{3+}$ , in soluzione acida ha un potenziale di riduzione di 0.76V, ma questo tende a decrescere all'aumentare del pH come si può osservare da i diagrammi di Pourbaix (

*Figura 10*), è necessario perciò, se si vuole evitare l'ottenimento di  $Rh^0$ , effettuare una correzione sul pH rendendo la soluzione più basica, diminuendo così la tendenza del metallo a ridursi durante la sintesi.



**Figura 10:** Diagramma di Pourbax per il Rh

In questo lavoro di tesi, è stata utilizzata la tecnica di elettrogenazione di basi, per produrre dei composti idrotalcitici a base di Rh/Mg/Al, ottenendo quindi la co-precipitazione di  $Rh^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  e  $Mg^{2+}$ , modificando il pH ad un valore di 3.8 (frutto di diverse prove sperimentali) [73,74] prima della sintesi con un aggiunta di una base.

## 2. Parte sperimentale

### 2.1 Elettrosintesi

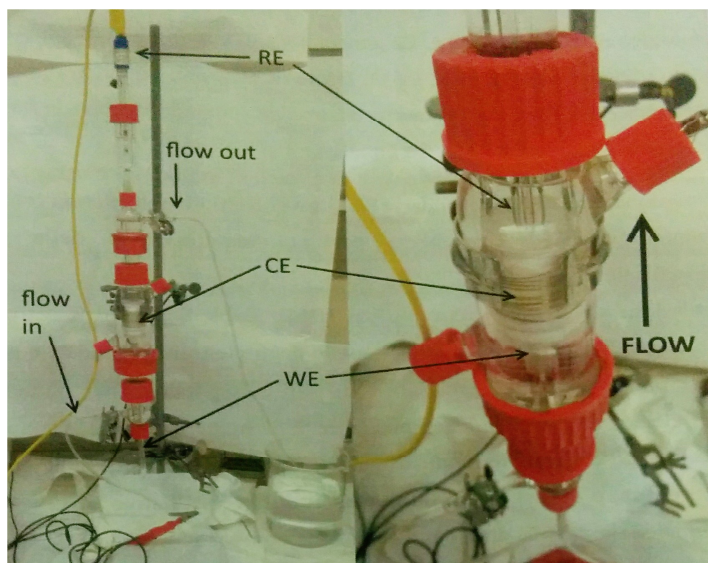
In questo lavoro di tesi sono stati studiati dei sistemi catalitici preparati per elettrosintesi, utilizzando come supporti dei substrati quali cilindri di schiume in FeCrAlloy di 60ppi (diametro pari a 10mm e altezza 12mm) e dei cilindri di fibre metalliche della medesima composizione (diametro 10mm e altezza 1mm). I supporti sono stati preparati ritagliandoli da lastre. Prima di essere utilizzati, i supporti sono stati lavati con acetone e acqua, al fine di eliminare eventuali residui organici dalla superficie e successivamente sottoposti ad un processo di asciugatura in stufa per diverse ore.

L'elettrodeposizione è stata effettuata usando un potenziostato AUTOLAB PGSTAT128N.

#### 2.1.1 Cella elettrochimica

Per le sintesi è stata utilizzata una cella elettrochimica a tre elettrodi in flusso a doppio scomparto (*Figura 11*). In esperimenti passati sono state condotte delle prove anche utilizzando delle celle tradizionali a singolo comparto, ma visti i migliori risultati derivati dall'utilizzo di un flusso costante riportati nel lavoro di G.Meriggi [75], si è scelto di operare esclusivamente con cella in flusso.

Questo tipo di cella è costituita da tre elettrodi, un elettrodo di lavoro (WE), un contro elettrodo (CE) e un elettrodo di riferimento (RE). Il compartimento del WE è separato da quello del CE tramite un setto poroso cilindrico in allumina, ed è il componente centrale di un tubo di vetro appositamente progettato per essere il canale principale di scorrimento della soluzione. Il CE è inserito in un compartimento esterno al setto e lo circonda nelle sue immediate vicinanze. Si utilizza per questa cella un filo di Pt come CE arrotolato all'esterno del setto di allumina per garantire una migliore distribuzione di carica sul WE.



**Figura 11** Cella in flusso utilizzata per le sintesi elettrochimiche

L'elettrodo di riferimento è posizionato sulla parte superiore della cella ed è collegato alla parte centrale del tubo mediante l'ausilio di un capillare di Luggin. L'estremità del capillare è messa nelle immediate vicinanze dell'elettrodo di lavoro così da poterne controllare perfettamente il potenziale di cella.

Il WE è stato preparato collegando per saldatura dei fili di Pt a dei fili di rame ed avvolgendoli accuratamente con degli strati di teflon e parafilm, in modo da proteggere il filo di rame da ambienti corrosivi. In *Figura 12* sono raffigurati gli elettrodi preparati.



**Figura 12** Immagine degli elettrodi di lavoro

### 2.1.2 Linear sweep voltametry

Sono state studiate le reazioni elettrochimiche che hanno luogo sulle schiume e fibre in FeCrAlloy tramite linear sweep voltammetry (LSV). Tutte le analisi sono state effettuate preparando dei supporti con forma e massa simili, giacché la corrente è strettamente legata sia alla geometria che alle dimensioni del supporto.

Le linear sweep voltametry sono state effettuate con i seguenti parametri operativi: velocità di scansione 1 mV/s, intervallo di potenziale pari a 0.001V, e con un potenziale decrescente da 0V a -1.4V.

Sono stati condotti esperimenti immergendo i supporti in diverse soluzioni acquose allo scopo di determinare il potenziale di riduzione delle specie di interesse:

- $\text{KNO}_3$  0.135M
- $\text{KCl}$  0.135M
- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  0.06 M
- $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  0.06M
- $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  con rapporti atomici  $\text{Mg}/\text{Al} = 75/25, 50/50, 25/75$  e concentrazione dei metalli totale pari a 0.06M
- $\text{MgCl}_2$  e  $\text{AlCl}_3$  con rapporto atomico  $\text{Mg}/\text{Al} = 75/25$  e concentrazione dei metalli totale pari a 0.06M

### 2.1.3 Preparazione di composti idrotalcitici

In questo lavoro di tesi, per la preparazione dei composti idrotalcitici Rh/Mg/Al, sono stati utilizzati come precursori i sali dei nitrati dei cationi, quali  $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$  in  $\text{HNO}_3$  (10%p/p Rh),  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , e  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Prima della sintesi, come negli esperimenti in LSV le schiume sono state lavate attentamente con acetone e acqua e dopodiché asciugate in stufa e poi pesate. Le elettrodeposizioni su schiume metalliche di FeCrAlloy (60ppi) sono state condotte usando soluzioni di concentrazione dei metalli totale pari a 0.06M. Il pH delle soluzioni è stato aggiustato ad un valore di 3.7-3.8 unità mediante l'aggiunta di una soluzione di ammoniaca 1M. Si è applicato un potenziale di -1.2V vs

SCE per un tempo di 2000 s, determinato da studi precedenti [48] e riconfermato mediante prove in LSV [66].

I campioni sono stati preparati modificando i rapporti atomici Rh/Mg/Al e il contenuto di Rh sul catalizzatore, come riportato in Tab 1.

Composizione	Rapporto atomico	%p/p*
Rh/Mg/Al	5/70/25	2.47
Rh/Mg/Al	5/50/45	3.55
Rh/Mg/Al	5/25/70	2.60
Rh/Mg/Al	2/70/28	4.90
Rh/Al	5/0/95	3.56

**Tab 1:** Catalizzatori preparati per elettrosintesi su schiume FeCrAlloy 60ppi.

\* Percentuale in peso di precursore depositata sul supporto.

Per le fibre, a differenza delle schiume, è stato condotto un lavoro di ottimizzazione dei parametri di sintesi. Tutti i campioni sono stati preparati con composizione pari a Rh/Mg/Al =5/70/25, ma modificando i valori di potenziale applicato, tempo di sintesi e concentrazione totale della soluzione elettrolitica. I campioni preparati sono riportati in tabella 2:

Concentrazione (mol/L)	Potenziale (V)	Tempo (s)	%p/p Fresco
0.030	-1.2	1000	0.9
0.052	-1.2	1000	1.6
0.060	-1.2	1000	2.4
0.100	-1.2	500	4.4

**Tab 2:** Catalizzatori preparati per elettrosintesi su fibre FeCrAlloy

Successivamente i campioni ottenuti tramite elettrosintesi sulle schiume e sulle fibre sono stati sottoposti ad asciugatura in stufa ad una temperatura di 60°C e calcinati a 900°C per 12h (10°C/min).

Per tutti i campioni preparati è stata calcolata la quantità di precursore depositata, misurata in seguito ad asciugatura del campione in stufa e determinata per differenza dal



peso del supporto non ricoperto in termini percentuali in peso (Tabelle 1 e 2).

## 2.2 Caratterizzazione dei catalizzatori mediante SEM-EDS

I campioni preparati sono stati caratterizzati con l'ausilio di un microscopio a scansione elettronica, EVO 50 EP (ZEISS) con microsonda a dispersione di energia OXFORD Instruments INCA ENERGY 350. Le analisi EDS sono state gestite tramite software INCA.

I campioni vengono inseriti all'interno dello strumento e posizionati in una base di alluminio mediante un film adesivo conduttivo a base di grafite. La caratterizzazione è stata effettuata su tre stadi di vita differenti del campione: dopo deposizione, dopo calcinazione e dopo test catalitico. Per ogni campione è stata studiata attentamente la morfologia del ricoprimento, misurando in alcuni casi anche lo spessore dello strato formato. Sono state condotte delle misure in diverse zone dei campioni allo scopo di ottenere dei risultati rappresentativi.

Il Microscopio Elettronico a Scansione (SEM), a differenza dei microscopi ottici, non sfrutta la luce come sorgente di radiazioni ma un fascio di elettroni. I fotoni che compongono un raggio di luce infatti posseggono una lunghezza d'onda molto maggiore degli elettroni per cui usando elettroni è possibile raggiungere una risoluzione di parecchi ordini di grandezza superiore. Dall'elaborazione dei segnali ricavati nel SEM è possibile ottenere un'ampia gamma di informazioni non solo morfologiche, ma anche compositive e strutturali relative alle varie parti di cui è costituito il campione.

Il fascio di elettroni viene creato per effetto termoionico in una camera da vuoto, riscaldando un filamento di tungsteno ad alte temperature e diretto verso il campione con cui interagisce e da queste interazione si ottengono diversi segnali, fra cui: elettroni secondari, elettroni retrodiffusi, elettroni Auger, coppie elettrone-lacuna, radiazione elettromagnetica (nello spettro UV-IR) e radiazione X. Tali segnali vengono raccolti dagli appositi rivelatori e da analogici sono poi convertiti in segnali digitali per poter essere elaborati in maniera opportuna.

- Gli **elettroni secondari** sono elettroni a bassa energia (fino a poche decine di eV) provenienti dalla porzione più superficiale del campione (pochi nm) ed hanno la

caratteristica di essere fortemente controllati dalla morfologia del campione. Pertanto l'immagine risultante sarà l'immagine in bianco e nero dell'area interessata dalla scansione del fascio in cui il contrasto delle tonalità di grigio metterà in risalto l'aspetto tridimensionale dell'oggetto in esame.

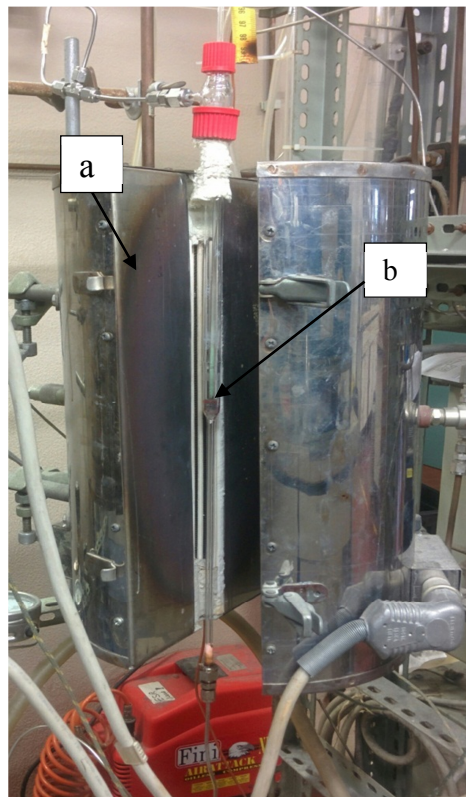
- Gli **elettroni retrodiffusi** sono elettroni ad alta energia (da 50 eV all'energia degli elettroni del fascio) prodotti fino ad una certa profondità del campione (pochi micron). La loro energia dipende direttamente dall'energia del fascio incidente e dalla composizione chimica (più precisamente dal peso atomico medio) del materiale di cui è costituito il campione. L'immagine risultante sarà quindi un'immagine in bianco e nero dell'area interessata dalla scansione del fascio in cui il contrasto delle tonalità di grigio metterà in risalto la diversità di composizione chimica così che risulteranno relativamente più chiare le parti composte da elementi con peso atomico medio elevato e più scure le parti a peso atomico medio inferiore. Il caso estremo è il nero che corrisponde a non emissione (parti vuote del campione).

- Emissione di **raggi X**, permette di ottenere un'analisi chimica puntuale di un oggetto in esame. L'interazione del fascio di elettroni con gli atomi del campione è in grado di strappare gli elettroni dai gusci più interni degli atomi, cosicché l'atomo privato di un elettrone tende a ripristinare la sua condizione di equilibrio con un decadimento di elettroni dai gusci più esterni generando una radiazione X caratteristica per ogni elemento. L'immagine risultante sarà pertanto uno spettro di raggi X da cui si può risalire alla composizione chimica del materiale analizzato. Poiché il bombardamento elettronico genera non solo lo spettro caratteristico, ma anche uno spettro continuo (radiazione di fondo), dovuto all'interazione fra gli elettroni primari e i nuclei degli atomi, è necessario far uso di un opportuno sistema di rivelazione (spettrometro EDS) che permetta di analizzare e separare le diverse energie delle radiazioni, per poterne poi fare una misura, da cui infine sarà possibile ricavare la composizione del campione.

### 2.3 Prove catalitiche

Dopo essere stati calcinati e caratterizzati i campioni sono stati provati in un reattore in scala di laboratorio per determinarne l'attività catalitica nella reazione di ossidazione parziale del metano (10).

Il reattore utilizzato è un PFR a letto fisso in quarzo con diametro interno pari a 10mm. Nella zona del letto catalitico del reattore viene inserito un piccolo monolite in  $Al_2O_3$  che fa da supporto ad uno strato di lana di quarzo sulla quale viene posizionato il catalizzatore. Il reattore viene alloggiato all'interno di un forno elettrico con potenza erogabile di 500W (*Figura 13*).



**Figura 13:** Immagine del reattore di laboratorio. (a) forno, (b) reattore in quarzo inserito all'interno dell'incamiciatura del forno

Le schiume ricoperte sono state forate al centro in modo da farce passare all'interno un porta termocoppia del diametro di 2mm, nel quale viene fatta scorrere una termocoppia di tipo K per misurare i profili termici all'interno del letto catalitico durante la reazione. Nelle prove con le fibre invece il porta-termocoppia è stato appoggiato solamente sulla

parte superiore dato che il loro basso spessore (1mm) non ha permesso la misura del profilo di temperatura al loro interno.

Prima di essere provati nella CPO, i catalizzatori vengono ridotti nello stesso reattore con una miscela equimolare di H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (7L/h) per 2h a 750°C.

I gas di reazione sono CH<sub>4</sub> e O<sub>2</sub>, mentre si usa N<sub>2</sub> come gas di diluizione. Durante le prove catalitiche la miscela di reazione viene alimentata variando le portate volumetriche dei gas, cioè variando la velocità spaziale, così come il grado di diluizione. La miscela è alimentata al reattore in due differenti rapporti: CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 2/1/20 v/v (miscela diluita) e 2/1/4 v/v (miscela concentrata). Le velocità spaziali sono state calcolate rispetto al volume totale del supporto di schiuma V in funzione della portata volumetrica entrante V° in condizioni standard, e sono: 125.000h<sup>-1</sup>, 112.000h<sup>-1</sup>, 30.000h<sup>-1</sup>, 23.000h<sup>-1</sup>. La temperatura del forno viene mantenuta costante durante le prove a 750°C o 500°C, invece la temperatura all'interno del letto catalitico varia in funzione della termodinamica della reazione. Si lavora a 750°C per raggiungere condizioni simili a quelle industriali, mentre a 500°C in modo da discriminare i catalizzatori. In Tab 3 sono riportate le condizioni di reazione utilizzate nelle prove catalitiche.

Sigla	GHSV(h <sup>-1</sup> )	CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> (v/v)	Temperatura forno (°C)
Ssd7	125.000	2/1/20	750
Sd7	112.000	2/1/20	750
D7	30.000	2/1/20	750
C7	30.000	2/1/4	750
C7b	23.000	2/1/4	750
D5	30.000	2/1/20	500
Sd5	112.000	2/1/20	500
SSd5	125.000	2/1/20	500

**Tab 3:** Condizioni operative nelle prove catalitiche

L'analisi dei prodotti gassosi di reazione viene effettuata mediante un gascromatografo (GC) "Perkin-Elmer Autosistem XL", collegato all'uscita di un refrigerante-condensatore ed a due essiccatori impaccate con drierite a valle del reattore. Il GC usato è equipaggiato con due colonne, una per la determinazione dell'H<sub>2</sub> e l'altra per la determinazioni di CH<sub>4</sub>,

CO, CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>. Le colonne sono di tipo impaccato Carbonsfere. La colonna per la determinazione dell'H<sub>2</sub> usa N<sub>2</sub> come carrier, mentre che per analizzare gli altri gas la seconda colonna usa He come carrier. Il GC è equipaggiato da due detector TCD. In (Figura 14) è riportato lo schema dell'impianto

Entrambe le colonne separano i prodotti secondo delle programmate di temperatura:

- isoterma a 45°C per 5min
- rampa di T di 10°C/min sino a 120°C
- rampa di T di 15°C/min sino a 160°C

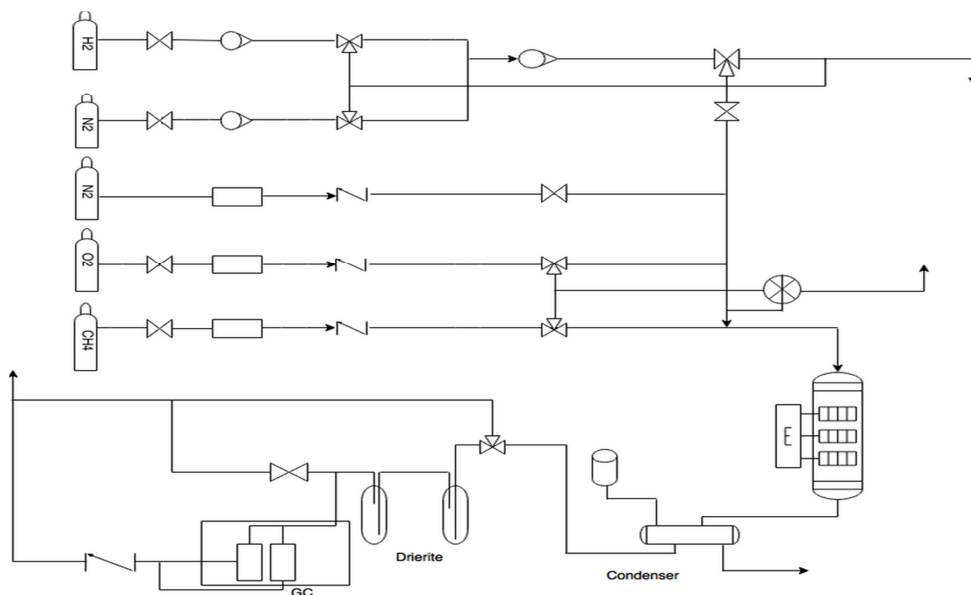


Figura 14: Schema dell'impianto utilizzato

La conversione dell'O<sub>2</sub> è risultata completa in tutti i test catalitici. Le conversioni del CH<sub>4</sub> e selettività in H<sub>2</sub> e CO sono state calcolate come indicato nelle equazioni sottostanti.

$$X_{CH_4} = \frac{CH_4 \text{ in} - CH_4 \text{ out}}{CH_4 \text{ in}} \times 100 = \frac{CO \text{ out} + CO_2 \text{ out}}{CO \text{ out} + CO_2 \text{ out} + CH_4 \text{ out}} \times 100$$

(Eq 3)

$$S_{H_2} = \frac{0.5 \times H_{2out}}{CH_{4in} - CH_{4out}} \times 100 \quad (Eq 4)$$

$$S_{CO} = \frac{CO_{out}}{CH_{4in} - CH_{4out}} \times 100 \quad (Eq 5)$$

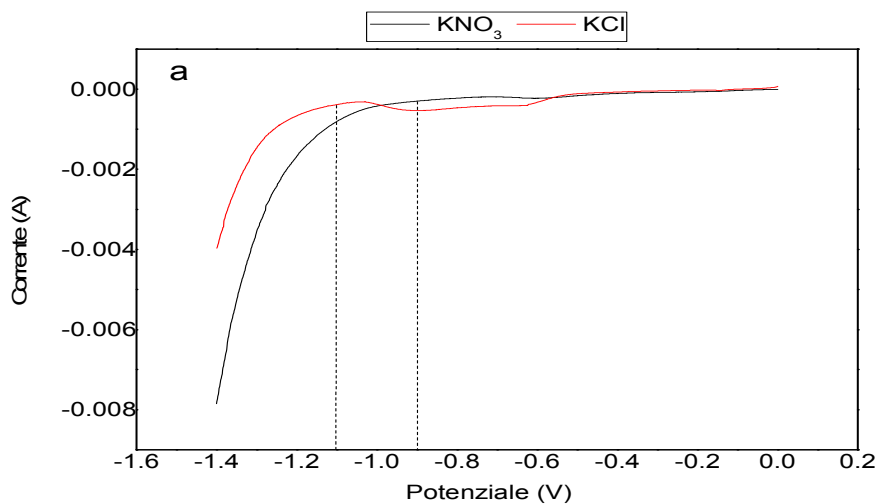
### 3 Risultati e discussione

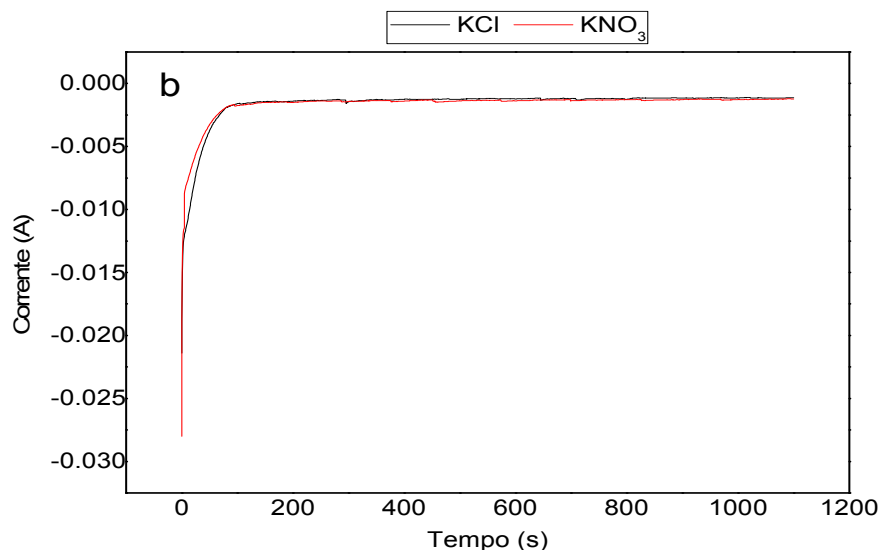
#### 3.1 Studio delle reazioni elettrochimiche su schiume FeCrAlloy 60ppi

Lo studio delle reazioni elettrochimiche che hanno luogo durante le elettrosintesi su schiume metalliche di FeCrAlloy è stato condotto tramite linear sweep voltametry (LSV). Sono stati individuati i potenziali di riduzione delle specie riducibili in soluzione ed è stato possibile confermare le condizioni di sintesi, già selezionate in studi precedenti [48]. Tali prove possono essere considerate come una caratterizzazione del supporto nei confronti delle molecole riducibili presenti in soluzione.

In particolare, le voltammetrie in soluzioni contenenti  $\text{KNO}_3$  o nitrati dei cationi da precipitare hanno permesso di monitorare a quali valori di potenziale ha luogo il passaggio di corrente, in seguito alla riduzione dei nitrati, dell'ossigeno e dell'acqua. Le LSV sono state condotte applicando un potenziale decrescente, da 0 a -1.4V ad una velocità di scansione di 1mV/s.

Per studiare la riduzione dei nitrati, sono state condotte delle LSV in soluzione di  $\text{KNO}_3$  0.135M. Mentre per studiare la evoluzione di  $\text{H}_2$  e la riduzione dell' $\text{O}_2$  si è usata una soluzione di KCl alla stessa concentrazione (0.135M). I risultati sono riportati nella Figura 15a.





**Figura 15** (a) LSV su schiume FeCrAlloy, in KNO<sub>3</sub> e KCl 0.135M, scan rate 0,001V/s, step di potenziale 0.001V (b) Cronoamperometria in KCl e KNO<sub>3</sub> 0.135M,  $t=1100s$ , -1.2V

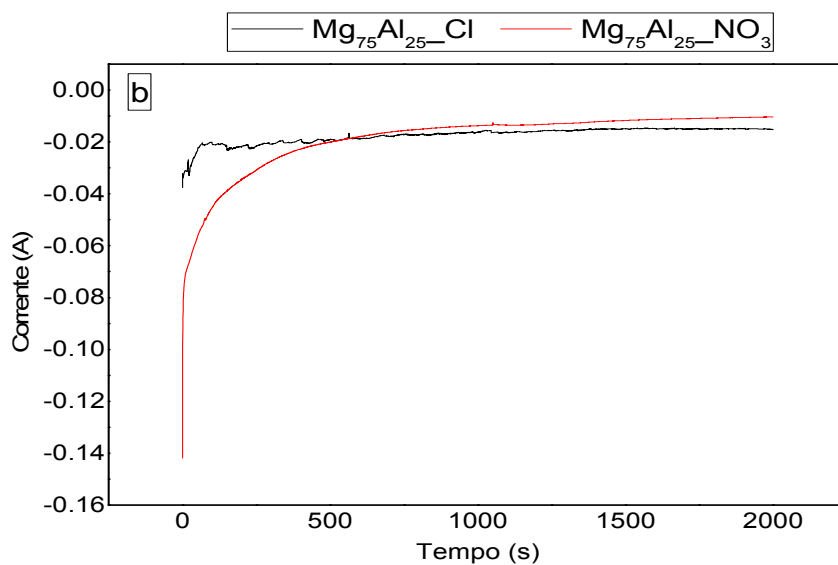
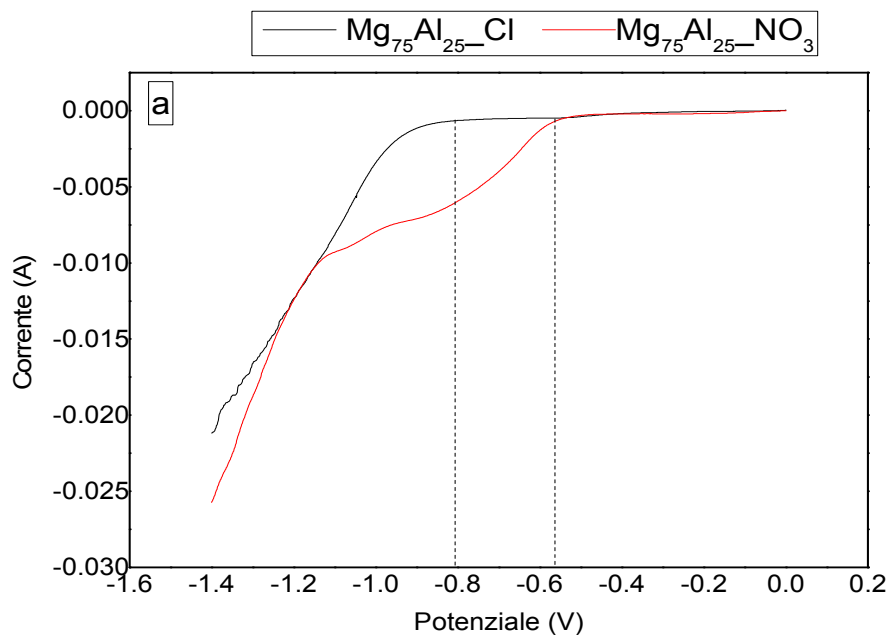
Nella voltammetria in KNO<sub>3</sub> il passaggio di corrente inizia da un potenziale di -0.9V, ed è messo in relazione alla riduzione dei nitrati e all'evoluzione dell'H<sub>2</sub>. Infatti nella voltammetria in KCl, si osserva una scarica che inizia a potenziali più catodici e non essendoci nitrati disponibili da ridurre, l'unica specie riducibile in quel intervallo di potenziali risulta l'acqua. Tuttavia i due picchi osservati a -1.0V e -0.6V si possono mettere in relazione alla riduzione dell'ossigeno disciolto. Come si può osservare sempre in *Figura 15a*, la riduzione dei nitrati comporta una scarica di corrente maggiore pari a 0.008A, rispetto a quella ottenuta in KCl pari a 0.004A.

Nelle cronoamperometrie condotte applicando un potenziale di -1.2V per 1100 s, (*Figura 15b*), tuttavia non si osservano delle differenze significative nella corrente scambiata.

L'effetto del precursore ricopre un ruolo importante perché, a seconda che si scelga di partire da sali di nitrati o da sali di cloruri, i risultati che si otterranno potranno essere diversi, giacché il pH generato dalla riduzione dei nitrati o dalla riduzione dell'acqua è diverso.

Sono stati studiati, perciò, i comportamenti in soluzione dei cloruri o nitrati contenenti i cationi da precipitare. Sono stati effettuati degli esperimenti in soluzioni con rapporto Mg:Al 75:25, 0.06M, preparate utilizzando come precursori nitrati, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, e cloruri, MgCl<sub>2</sub> e AlCl<sub>3</sub>.





**Figura 16(a)** LSV in  $\text{Mg}_{75}\text{Al}_{25}$  partendo da nitrati e cloruri, scan rate 0,001V/s, step pot. 0.001V (b) Cronoamperometrie in  $\text{Mg}_{75}\text{Al}_{25}$  partendo da nitrati e cloruri, 0.06M, -1.2V,  $t=2000\text{s}$

Nelle voltammetrie in *Figura 16a*, il passaggio di corrente nella soluzione contenente nitrati avviene, in accordo con quanto spiegato in precedenza, a potenziali più positivi rispetto a quello osservato nelle soluzioni contenenti cloruri. Tuttavia, le scariche di

corrente iniziano intorno a  $-0.65\text{V}$  per i nitrati, e per i cloruri attorno a  $-0.9\text{V}$ , cioè a valori di potenziale più positivi che nelle soluzioni contenenti soltanto  $\text{KNO}_3$  e  $\text{KCl}$ . Tale comportamento indica un effetto catalitico dei cationi nelle riduzioni dei nitrati e dell'acqua, probabilmente dovuto al consumo degli ioni  $\text{OH}^-$  durante la precipitazione dei solidi che spostano l'equilibrio, secondo il principio di Le Chatelier. Bisogna sottolineare che la scarica di corrente a potenziali più catodici di circa  $-1.2\text{V}$ , è soltanto poco più alta nel caso dei nitrati che per i cloruri.

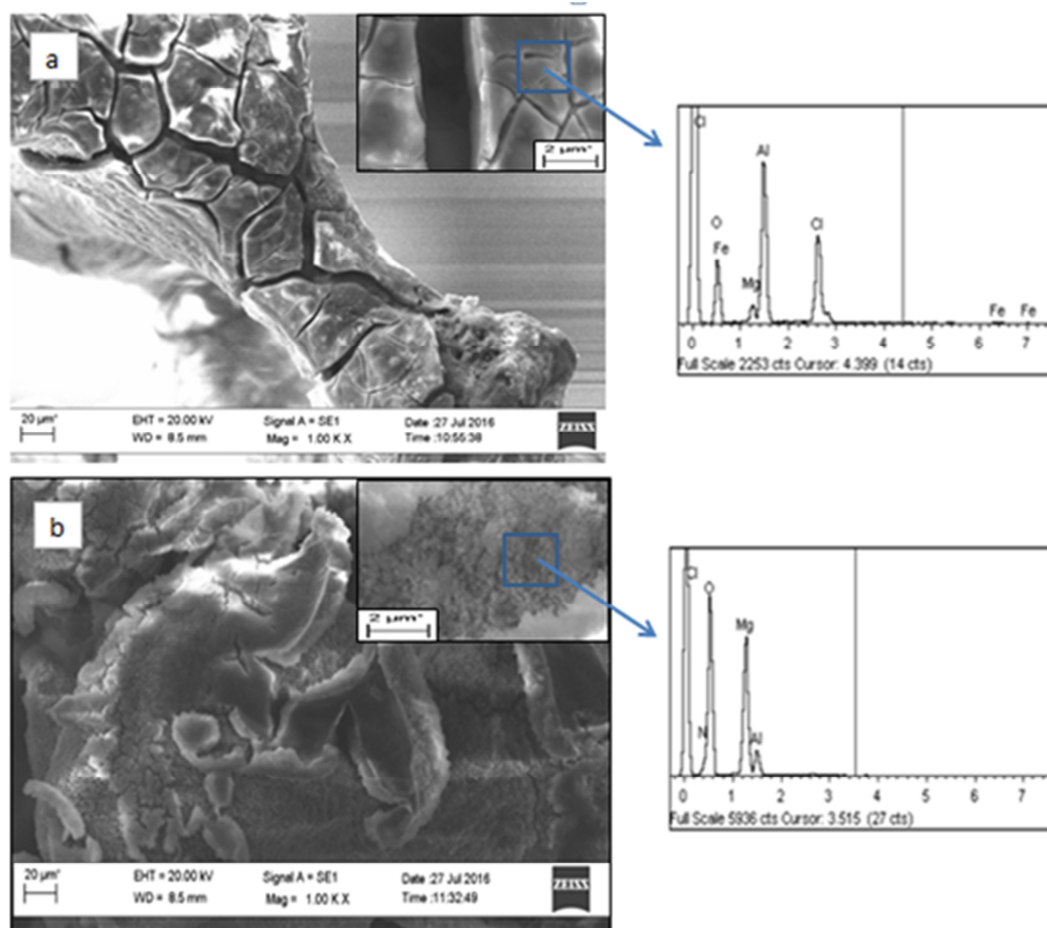
In Figura 16b sono raffigurate invece le evoluzioni della corrente in funzione del tempo, durante le elettrodeposizioni condotte nelle soluzioni dei nitrati e dei cloruri a  $-1.2\text{V}$  per 2000s. La corrente registrata all'inizio della sintesi partendo dai sali dei cloruri è sensibilmente più bassa che partendo dai sali dei nitrati, mentre col passare del tempo il comportamento è l'opposto.

Usando i sali dei cloruri come precursori, il fenomeno di elettrodeposizione è associato ad una forte generazione di bolle, osservabile dall'andamento della corrente rispetto al tempo, che risulta frastagliato. Queste, come già spiegato sono bolle di  $\text{H}_2$  prodotte in seguito alla riduzione dell'acqua, che generano un mezzo basico che può condurre alla precipitazione dei cationi. Il plateau della corrente viene raggiunto molto velocemente e quest'ultima si mantiene pressoché stabile durante tutta la durata dell'esperimento. L'ultima scarica di corrente è stata del valore di  $0.04\text{A}$ .

Partendo invece dai sali dei nitrati, l'andamento della corrente registrata presenta una buona linearità, dovuta alla minore produzione di bolle di  $\text{H}_2$  e la densità di corrente all'inizio dell'elettrodeposizione, è maggiore rispetto al primo caso, ed è pari a  $0.14\text{A}$  e diminuisce velocemente nei primi 500s, per poi diminuire lentamente fino alla fine della deposizione. Questo ultimo fenomeno è dovuto alla variazione della conducibilità elettrica del catodo, che all'avanzare del tempo, si ricopre di uno strato di idrossido/ossidrossido presumibilmente di maggiore spessore che nella deposizione con cloruri, diventando meno elettro-conduttivo. Questo strato funziona così come resistenza al passaggio di corrente, perché essa viene quindi ostacolata dalla più bassa conducibilità elettrica del materiale di ricoprimento.

Le differenze osservate tra i nitrati e cloruri possono portare alla generazione di diversi valori di pH nelle vicinanze dell'elettrodo di lavoro, cioè la superficie della schiuma.

L'analisi tramite SEM/EDS delle due le schiume ricoperte conferma questa ipotesi. Dall'analisi morfologica sul campione dopo elettrodeposizione con la soluzione dei sali dei cloruri (*Figura 17a*), si osserva un rivestimento con degli strati di basso spessore e un grande quantitativo di crepe, dovute al maggiore sviluppo di idrogeno durante la sintesi, che porta inoltre ad un distacco del ricoprimento. Le crepe, sempre in *Figura 17a* molto evidenti, possono essere comunque attribuite anche al processo di asciugatura, nel quale si ha rilascio di  $H_2O$  associata ad una variazione di volume nel precursore. Analizzando la composizione dallo spettro EDS in *Figura 17a*, è chiaro come l' $Al^{3+}$  abbia una maggiore tendenza a precipitare rispetto al  $Mg^{2+}$  e il rapporto della soluzione elettrolitica non viene infatti rispettato nel solido.



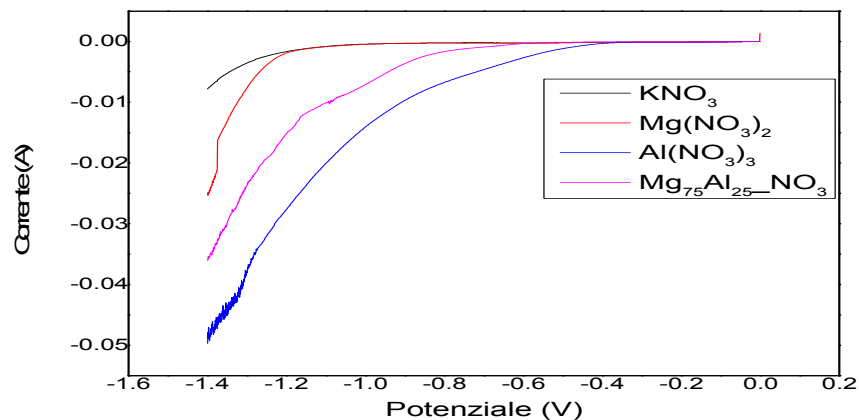
**Figura 17** Immagine SEM dei campione freschi, (a) preparati utilizzando come precursori i cloruri, (b) preparati utilizzando come precursori i nitrati.

Nella soluzione elettrolitica con i cloruri, la quantità di ioni  $OH^-$  generati e consumati nella interfaccia elettrodo-elettrolita è bassa. La riduzione dell' $H_2O$  e dell' $O_2$  porta a un

valore massimo di pH di circa 10.4 e questo decresce rapidamente quando i cationi metallici presenti sulla soluzione elettrolitica precipitano come ossidrossidi e/o idrossidi. Tale fenomeno permette di depositare solamente cationi con una più bassa costante di solubilità, favorendo la precipitazione dell'alluminio rispetto al magnesio, che precipita invece a valori di pH più elevati.

Il campione ottenuto applicando il potenziale alla schiuma immersa nella soluzione contenente i sali dei nitrati, mostra una maggiore quantità di precipitato, evidenziato da una semplice analisi visiva e confermato dalle scansioni al SEM (*Figura 17b*). Il rivestimento al contrario del campione precedente, appare più omogeneo. La produzione ridotta di bolle di H<sub>2</sub> e la morfologia del deposito possono contribuire alla formazione di un ricoprimento più compatto e con un minore numero di crepe. Dall'analisi degli spettri EDS (*Figura 17b*), si osserva che il rapporto Mg:Al è maggiore rispetto a quello della soluzione elettrolitica. Questo indica che il Mg ha una maggiore tendenza a precipitare rispetto all'Al, poiché il pH attorno all'elettrodo è più alto. Gli strati presenti tuttavia, appaiono sovrapposti, il che può far pensare ad una precipitazione sequenziale, a causa della formazione di gradienti di pH.

Allo scopo di approfondire l'effetto catalitico dei cationi nelle riduzioni, sono state confrontate delle voltammetrie a scansione lineare in soluzioni contenenti: i) KNO<sub>3</sub> 0.135M; ii) Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0.0675M; iii) Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 0.045M e; iv) Mg<sub>75</sub>Al<sub>25</sub>\_NO<sub>3</sub> 0.06M; cioè in soluzioni dove si è modificato lo ione metallico da precipitare ma si è mantenuta costante la concentrazione di nitrati. I risultati sono riportati in *Figura 18*.



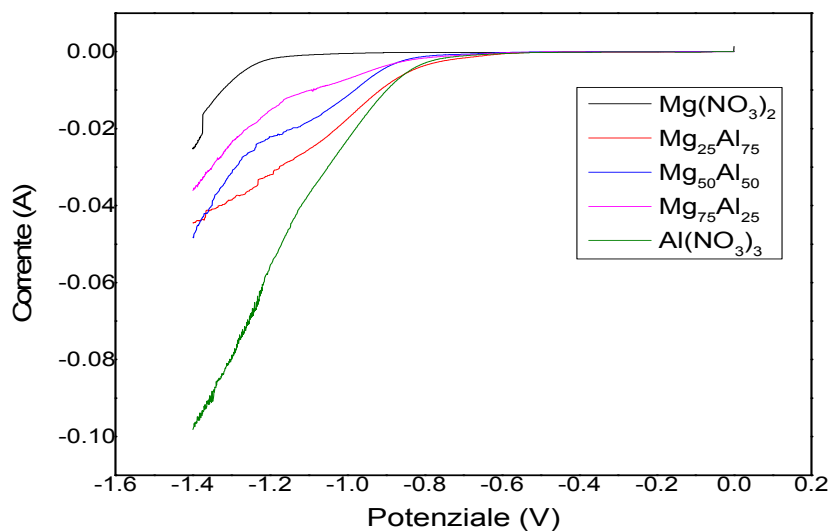
**Figura 18** Analisi LSV in schiume FeCrAlloy KNO<sub>3</sub> 0.135M, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0.0675M, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 0.045M e MgAl\_NO<sub>3</sub> 0.06M; scan rate 0.001V/s, step pot. 0.001V.

Gli esperimenti condotti nella soluzione di  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  mostrano come la presenza di  $\text{Al}^{3+}$  porti ad un spostamento della scarica di corrente verso potenziali più positivi, circa -0.4V. Tale effetto, non è stato però osservato nella soluzione contenente dei cationi  $\text{Mg}^{2+}$ . Infatti, nella curva di riduzione ottenuta con la soluzione elettrolitica di  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  il potenziale al quale si inizia ad avere il passaggio di corrente è pressoché simile a quello in  $\text{KNO}_3$ , anche se la corrente registrata è maggiore in presenza di cationi  $\text{Mg}^{2+}$ .

Infine, nella soluzione contenente sia  $\text{Mg}^{2+}$  che  $\text{Al}^{3+}$ , l'inizio del passaggio di corrente si trova a valori di potenziale intermedi fra quello del  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  e quello del  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ . Tale comportamento indica che all'aumentare del contenuto di  $\text{Al}^{3+}$  nella soluzione elettrolitica, si ottiene uno spostamento dei fenomeni di riduzione verso potenziali più positivi.

Lo scopo principale di questo lavoro di tesi è stato la preparazione di catalizzatori a partire da composti idrotalcitici, attivi nella CPO, studiando in particolare l'effetto del  $\text{Mg}^{2+}$  sulla dispersione della fase attiva e sul grado di ricoprimento. In particolare sono stati preparati dei catalizzatori variando il rapporto Mg:Al fra i valori di rapporto atomico di 75:25, 50:50 e 25:75 e concentrazione 0.06M. Si è provveduto ad analizzare più al dettaglio l'effetto del rapporto Mg:Al nella soluzione elettrolitica sui potenziali di riduzione. I risultati sono riportati in *Figura 19*. Come confronto, nello stesso grafico è stato riportato l'andamento di corrente rispetto al potenziale, per gli esperimenti effettuati in soluzioni di  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  e  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ .

Il comportamento osservato è in accordo con quello commentato per la *Figura 18*. La presenza di  $\text{Al}^{3+}$  è responsabile dello spostamento delle curve di riduzione. Inoltre al diminuire del rapporto Mg:Al, è stato osservato un aumento dello sviluppo di idrogeno a potenziali inferiori.



**Figura 19** LSV in soluzioni Mg:Al a diverso rapporto atomico (25:75, 50:50, 75:25),  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , scan rate 0.001 mV/s, step di potenziale 0.001V

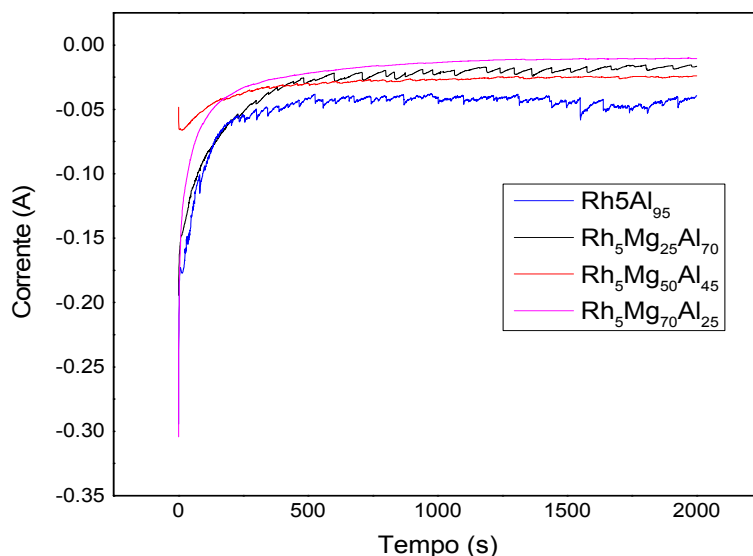
### 3.2 Studio del contenuto di Mg nei catalizzatori Rh/Mg/Al

Gli esperimenti per la preparazione dei precursori dei catalizzatori sono stati condotti ad una concentrazione totale dei metalli pari a 0.06M con un rapporto atomico Rh/Mg/Al di 5/70/25, 5/50/45, 5/25/70 e 5/0/95. Le elettrodeposizioni sono state condotte ad un potenziale di -1.2V per un tempo di sintesi pari a 2000s. Questi valori sono stati scelti in riferimento agli studi precedenti, e sono in accordo con quelli ottenuti nella sezione precedente[.]

Come già introdotto nel capitolo 1, nel diagramma di Pourbaux del Rh viene illustrata la relazione fra il potenziale e il pH, che permette di ottenere una fase specifica. Per questo motivo anche il controllo del pH resta un parametro da verificare e correggere in ogni soluzione prima delle sintesi, quando sono presenti dei metalli facilmente riducibili come il Rh. Da studi precedenti, è stato dimostrato infatti che, utilizzando un pH che corrisponde a quello della soluzione dei nitrati dei cationi, si arriva alla riduzione del  $\text{Rh}^{3+}$  al  $\text{Rh}^0$  [73], e si ottiene un catalizzatore con una fase attiva poco dispersa con grandi particelle di Rh metallico. Per sopprimere la riduzione dei cationi da  $\text{Rh}^{3+}$  a  $\text{Rh}^0$  il pH

della soluzione è stato regolato prima delle elettrodeposizioni al valore di 3.8 unità mediante aggiunta di una soluzione di  $\text{NH}_3$  1M.

In *Figura 20* sono riportati i profili di corrente ottenuti durante la elettrodeposizione sulle schiume immerse nelle soluzioni a diverso rapporto atomico Rh/Mg/Al. L'andamento delle curve ottenute, è contraddistinto da una fase di diminuzione della corrente iniziale sino al raggiungimento di un plateau che varia in funzione della composizione della soluzione elettrolitica. In particolare si osservano due andamenti diversi che corrispondono alla composizione della soluzione elettrolitica. Le curve di correnti ottenute con le soluzioni più ricche in Mg sono contraddistinte del raggiungimento del plateau circa a 400-500 s di elettrodeposizione, rimanendo la corrente stabile per tutta la durata della sintesi. La corrente iniziale è maggiore per la soluzione  $\text{Rh}_5\text{Mg}_{70}\text{Al}_{25}$  rispetto alla soluzione  $\text{Rh}_5\text{Mg}_{25}\text{Al}_{70}$ , tuttavia una volta raggiunto il plateau il comportamento è l'opposto. Tali risultati potrebbero indicare la formazione di uno strato più isolante con la soluzione  $\text{Rh}_5\text{Mg}_{70}\text{Al}_{25}$ .



**Figura 20:** Evoluzione della corrente registrata durante l'elettrodeposizione con le soluzioni  $\text{Rh}_5\text{Mg}_{70}\text{Al}_{25}$ ,  $\text{Rh}_5\text{Mg}_{50}\text{Al}_{45}$ ,  $\text{Rh}_5\text{Mg}_{25}\text{Al}_{70}$  e  $\text{Rh}_5\text{Al}_{95}$ , concentrazione totale 0.06M,  $t=2000\text{s}$ ,  $-1.2\text{V}$ .

In accordo con gli andamenti spiegati nella sezione precedente, si è osservato che le correnti scambiate durante le sintesi condotte con le soluzioni a rapporto Mg:Al più basso,  $\text{Rh}_5\text{Mg}_{25}\text{Al}_{70}$  e  $\text{Rh}_5\text{Al}_{95}$ , presentano un andamento rispetto al tempo poco lineare.

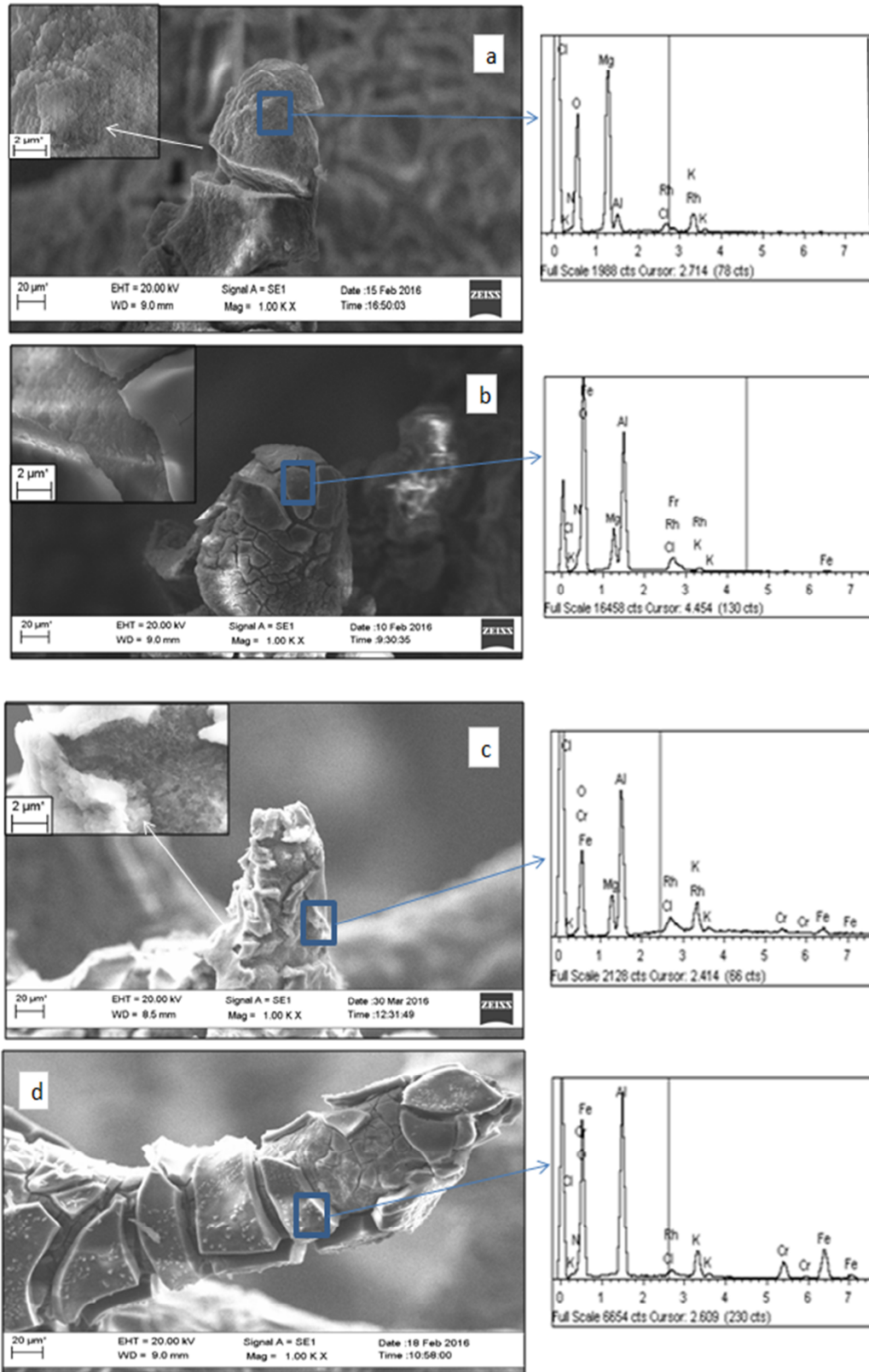
La presenza di una maggior percentuale di  $\text{Al}^{3+}$  può mantenere il pH a valori più acidi, favorendo l'evoluzione dell' $\text{H}_2$ . Lo sviluppo di bolle di  $\text{H}_2$  è responsabile di queste anomalie portando ad una scarsa linearità sugli andamenti della corrente durante le cronoamperometrie.

### 3.2.1 Caratterizzazione campioni dopo elettrosintesi

L'analisi SEM è stata effettuata per tutti campioni nelle tre rispettive fasi di vita (freschi, calcinati e spenti). Questo studio ha permesso di osservare la morfologia dei ricoprimenti ottenuti e la loro rispettiva composizione. In *Figura 21* sono riportate le immagini dei campioni dopo elettrodeposizione, associate al loro spettro EDS rappresentativo della sola zona indicata.

E' evidente come all'aumentare del contenuto di Mg nella soluzione elettrolitica, aumenti lo spessore dello strato depositato, essendo più spesso nel campione  $\text{Rh}_5\text{Mg}_{70}\text{Al}_{25}$ . Le immagini mostrano infatti che ad un quantitativo inferiore di Mg nella soluzione elettrolitica, il film depositato non si distribuisce omogeneamente sulla superficie della schiuma, contiene un maggiore numero di crepe e tende a distaccarsi. In accordo con lavori precedenti [76] la deposizione è stata osservata preferenzialmente sulle punte più che sulle zone piatte. Tale fenomeno è dovuto alla formazione di gradienti di potenziale e al fatto che la precipitazione viene favorita sulle irregolarità strutturali, giacchè queste favoriscono la precipitazione eterogenea [83].





**Figura 21** Immagini SEM per i campioni freschi, di composizione (a)  $Rh_5Mg_{70}Al_{25}$ , (b)  $Rh_5Mg_{50}Al_{45}$ , (c)  $Rh_5Mg_{25}Al_{70}$ , (d)  $Rh_5Al_{95}$  dopo asciugatura in stufa a 60°C.

Nei campioni a contenuto di magnesio più elevato *Figura 21a e b*, il ricoprimento mostra oltre ad una migliore porosità, una bassa tendenza allo sviluppo di crepe, e probabilmente entrambi sono correlati. La composizione stimata mediante EDS mette in risalto delle differenze fra i campioni. Per quello di composizione  $Rh_5Mg_{70}Al_{25}$  il rapporto Mg:Al calcolato risulta sempre superiore a quello ricercato. Il Rh appare ben distribuito e con una quantità molto vicina a quella desiderata.

Per il campione  $Rh_5Mg_{50}Al_{45}$ , il rapporto Mg:Al è risultato sempre inferiore a quello della soluzione elettrolitica, quindi con una quantità di Al superiore. Lo strato più esterno appare più ricco in Al e la sua percentuale diminuisce man mano che ci si sposta verso gli strati più interni in favore di un aumento di Mg.

Il campione di composizione  $Rh_5Al_{95}$  *Figura 21d*, presenta rispetto agli altri due, un particolare ricoprimento a crostoni con evidenti segni di crepe. L'analisi EDS fra queste crepe ha evidenziato, la presenza degli elementi del supporto, Fe e Cr, indicando la formazione di un strato molto sottile di solido. Lo stesso fenomeno si osserva per il campione di composizione  $Rh_5Mg_{25}Al_{70}$  *Figura 21c* che però a differenza del campione  $Rh_5Al_{95}$ , mostra un minore numero di crepe, dovuto probabilmente all'effetto del Mg.

Alla luce di questi dati, viene quindi confermato che lo sviluppo di idrogeno, osservato all'aumentare del contenuto di Al nella soluzione elettrolitica, porta al distacco dello strato di precursore fresco appena depositato, contribuendo inoltre alla formazione di strati più sottili. Tuttavia il processo di asciugatura in stufa potrebbe concorrere alla formazione di crepe negli strati, per via del ritiro volumetrico al quale il campione è sottoposto durante la perdita di acqua.

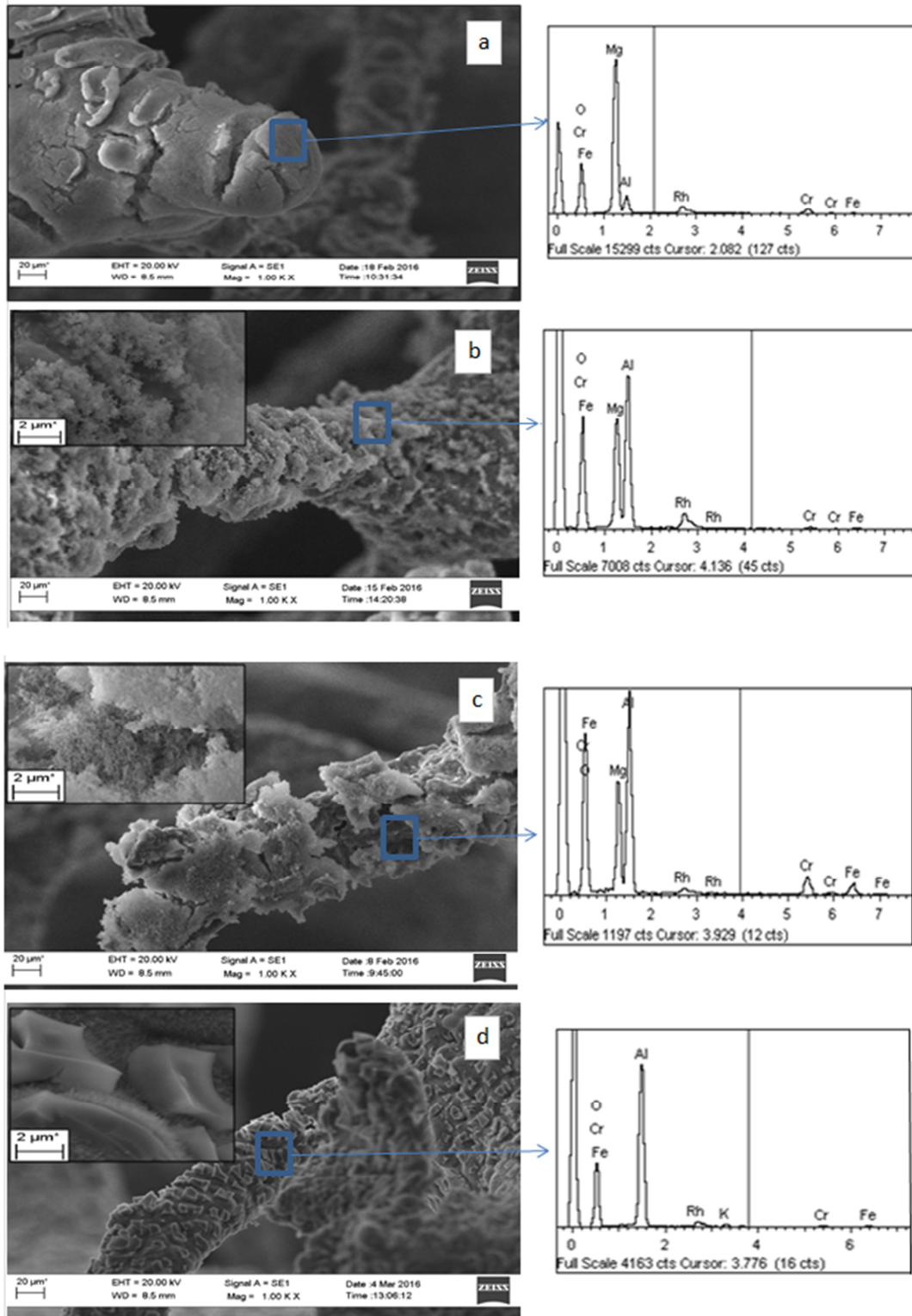
Dopo la calcinazione dei campioni a  $900^{\circ}C$  per 12h, sono stati evidenziati molti cambiamenti nella morfologia del ricoprimento, rispetto a quella trovata nei campioni freschi. Si osservano infatti maggiori quantità di crepe dovute alla differenza tra i coefficienti di espansione termica del supporto metallico e lo strato che lo ricopre, assieme a fattori innescati dalla contrazione termica del precursore, per via del progressivo rilascio di  $H_2O$ ,  $CO_2$  e  $NO_x$ . E' stato stimato che tale perdite sono dell'ordine del 40-50% in peso [77].

In accordo da quanto osservato sui campioni freschi, anche in questo caso, i migliori risultati sono stati ottenuti sui campioni con contenuto di Mg più elevato.

La presenza del ricoprimento in seguito al trattamento di calcinazione rimane più alta sulle punte che sulle zone piatte, dovute alla miglior adesione e compattezza dello strato. Dalle immagini SEM riportate in *Figura 22*, è possibile osservare che alcune schiume mostrano un ricoprimento formato da piccoli aghi, sparsi in modo eterogeneo sulla superficie. I rapporti atomici Al/Fe, sembrano essere sensibilmente maggiori rispetto a quelli misurati sulla schiuma che non ha subito la calcinazione. Questo dato conferma la prevista migrazione dell'alluminio dalla fase bulk verso la superficie della schiuma con la formazione di uno strato di ossido [78]. Tale effetto è stato osservato prevalentemente per i due campioni di composizione  $Rh_5Al_{95}$  e  $Rh_5Mg_{25}Al_{70}$ . In questo caso si è riscontrato che la formazione di aghi sembra avvenire anche negli strati ricchi di alluminio con spessore molto sottile. Resta difficile determinare con esattezza se questa morfologia ad aghi sia legata alla sola migrazione dell'allumina della lega verso la superficie, o al fatto che lo strato depositato cambi la sua morfologia formando gli aghi. Questo cambiamento è indice che nel calcolo composizionale si abbia una sovrastima dell'alluminio, in quanto è molto complicato discriminare se si tratti di alluminio della soluzione elettrolitica o di alluminio del supporto.

Tuttavia in lavori precedenti si è osservato che il processo di calcinazione con la formazione dell'allumina, simultaneamente alla decomposizione della idrotalcite, porti ad una migliore adesione del ricoprimento al supporto e che questo svolga anche l'importante ruolo di proteggere il catalizzatore da fenomeni corrosivi[48].

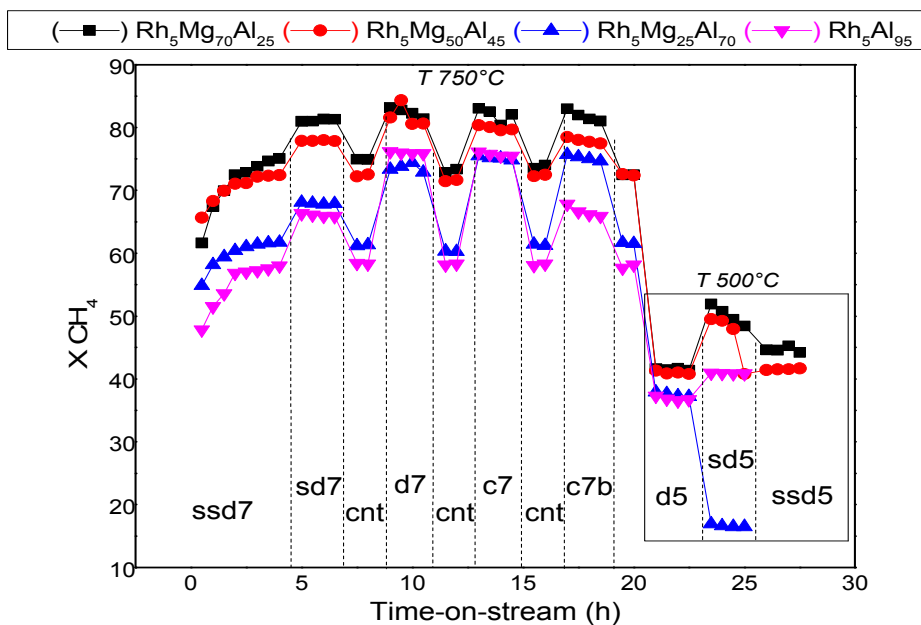
In seguito alla calcinazione anche la composizione dei campioni è stata determinata mediante analisi EDS *Figura 22*. In tutti i campioni è osservato un aumento del quantitativo di Al, quindi un abbassamento del rapporto Mg:Al per il fattore sopra descritto. Il Rh è ancora presente, ma si osserva che il suo valore si abbassa sensibilmente in alcuni campioni. Probabilmente durante il processo di calcinazione parte di questo viene perso con il distacco dello strato. L'unico campione che presenta valori di composizione simili a quelli del campione prima della calcinazione, è il catalizzatore  $Rh_5Mg_{70}Al_{25}$ , con qualche zona con un eccesso di Mg. Questo comportamento può essere correlato probabilmente con una maggiore stabilità del ricoprimento durante il processo di calcinazione e a un maggiore spessore del ricoprimento che fa sì che il contributo dell'Al della lega sia inferiore.



**Figura 22** Immagini SEM dei campioni calcinati a 900°C per 12h preparati in condizioni di -1.2V, 0.06M, 2000s. (a)  $Rh_5Mg_{70}Al_{25}$ ; (b)  $Rh_5Mg_{50}Al_{45}$  (c)  $Rh_5Mg_{25}Al_{70}$ , (d)  $Rh_5Al_{95}$

### 3.2.2 Prove catalitiche

Dopo la caratterizzazione dei catalizzatori si è proceduto a condurre le prove catalitiche nella reazione di CPO (10) e valutare così l'attività del campione, dapprima ridotto a 750°C in una miscela equimolare H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> 7L/h, in un reattore PFR a letto fisso. Le prove catalitiche sono state svolte all'inizio impostando la temperatura del forno costante a 750°C, alimentando miscele di gas CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> a diversa concentrazione e variando la GHSV. I gas sono stati alimentati in miscela diluita, CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=2/1/20 v/v e si è operato a GHSV pari a 125,000h<sup>-1</sup> (ssd7), 112,000h<sup>-1</sup> (sd7), 30,000h<sup>-1</sup> (d7), mentre per miscele concentrate, CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=2/1/4 v/v, le velocità spaziali erano pari a 30,000h<sup>-1</sup> (c7) e 23,000h<sup>-1</sup> (c7b). Successivamente a ogni prova sono state reimpostate le condizioni di reazione iniziali (ssd7), per determinare tramite le variazioni di conversione e selettività, l'eventuale attivazione o disattivazione del catalizzatore durante la reazione.



**Figura 23.** Conversione del metano per i catalizzatori di composizione Rh<sub>5</sub>Mg<sub>70</sub>Al<sub>25</sub>, Rh<sub>5</sub>Mg<sub>50</sub>Al<sub>45</sub>, Rh<sub>5</sub>Mg<sub>25</sub>Al<sub>70</sub> e Rh<sub>5</sub>Al<sub>95</sub>, P=1 atm

Le prime 4 h di reazione sono condotte alimentando la miscela di reazione diluita alla velocità spaziale più alta,  $125.000\text{h}^{-1}$  (condizione di reazione ssd7). In queste condizioni per tutti i campioni analizzati si osserva un notevole incremento di attività catalitica col tempo di reazione. I campioni a contenuto di alluminio più elevato ovvero  $\text{Rh}_5\text{Mg}_{25}\text{Al}_{70}$  e  $\text{Rh}_5\text{Al}_{95}$  presentano una inferiore conversione. Si passa rispettivamente dal 54% al 62% e dal 47% al 58% di conversione per  $\text{Rh}_5\text{Mg}_{25}\text{Al}_{70}$  e  $\text{Rh}_5\text{Al}_{95}$ . I campioni con contenuto di Mg più elevato,  $\text{Rh}_5\text{Mg}_{50}\text{Al}_{45}$  e  $\text{Rh}_5\text{Mg}_{70}\text{Al}_{25}$ , presentano una conversione più simile, rispettivamente dal 65 al 72% per il primo e dal 61 al 75% per il secondo.

L'incremento nell'attività catalitica può essere il risultato di una continua attivazione del catalizzatore anche dopo lo stadio di riduzione, in quanto la riduzione del  $\text{Rh}^{3+}$  non avviene con buona probabilità completamente durante questo stadio [83]. La presenza concomitante di  $\text{H}_2$  e CO come prodotti di reazione, una miscela con caratteristiche fortemente riducenti, assieme alle alte temperature sviluppate durante la reazione esotermica di CPO potrebbero favorire la riduzione di specie di  $\text{Rh}^{3+}$  difficilmente riducibili.

Variando la velocità spaziale e mantenendo costante la diluizione della miscela, si modificano le prestazioni catalitiche. Al diminuire della GHSV a  $112.000\text{h}^{-1}$ , condizione sd7, si osserva su tutti i sistemi catalitici, un aumento di conversione. Per i campioni a più alto contenuto di alluminio, la conversione è pari al 66-68%. I due campioni  $\text{Rh}_5\text{Mg}_{50}\text{Al}_{45}$  e  $\text{Rh}_5\text{Mg}_{70}\text{Al}_{25}$  convertono invece rispettivamente il 78% e l'81% del metano alimentato e sono stabili per tutta l'analisi.

Alimentando la miscela a GHSV pari a  $30.000\text{h}^{-1}$  (condizione d7) la conversione aumenta sensibilmente per tutti i campioni. Vengono raggiunte infatti conversioni del 74 e 76% rispettivamente per i campioni  $\text{Rh}_5\text{Mg}_{25}\text{Al}_{70}$  e  $\text{Rh}_5\text{Al}_{95}$  e dell' 83% e 81% per i campioni  $\text{Rh}_5\text{Mg}_{70}\text{Al}_{25}$  e  $\text{Rh}_5\text{Mg}_{50}\text{Al}_{45}$ .

L'andamento nella attività catalitica è dovuto al fatto che a GHSV più basse, corrispondono minori portate volumetriche di metano da convertire e perciò ad una maggiore disponibilità di siti attivi in cui avvenga la reazione ed in particolare lo steam reforming. Nelle prove di controllo la conversione si mantiene costante per tutti i campioni.

Alimentando la miscela concentrata, nella prova a GHSV pari a  $30.000\text{h}^{-1}$ , condizione c7, le conversioni raggiunte risultano molto simili a quelle ottenute nella d7, ed in alcuni casi

anche un poco più basse. Anche se il calore sviluppato nella condizione c7 è maggiore che nella condizione d7 [79], l'incremento della pressione parziale del CH<sub>4</sub> nella miscela concentrata, porta ad una diminuzione delle prestazioni catalitiche. Tuttavia la disattivazione del catalizzatore come conseguenza delle alte temperature [80,81] o l'ossidazione del Rh metallico non si può escludere, infatti si osserva una leggera disattivazione durante la reazione. Il valori di conversioni sono rispettivamente, 82% per il campione Rh<sub>5</sub>Mg<sub>70</sub>Al<sub>25</sub>, 80% per Rh<sub>5</sub>Mg<sub>50</sub>Al<sub>25</sub> e 75% per Rh<sub>5</sub>Mg<sub>25</sub>Al<sub>70</sub> e Rh<sub>5</sub>Al<sub>95</sub>.

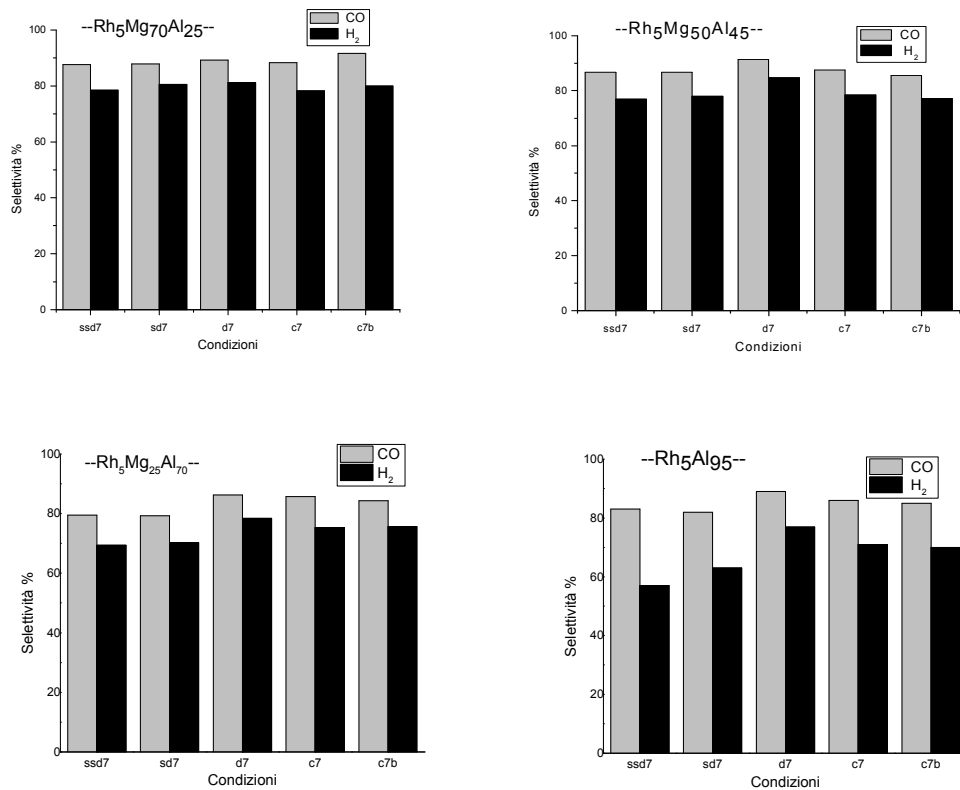
Quando si alimenta la miscela di reazione concentrata a 23,000h<sup>-1</sup>, condizione c7b, i valori di conversione sono minori e diminuiscono lentamente con l'aumentare del tempo di reazione. Questo comportamento potrebbe far pensare a dei fenomeni di sinterizzazione del catalizzatore. Tuttavia la sinterizzazione è un fenomeno irreversibile e alimentando la miscela in condizioni di controllo (ssd7 a 125,000h<sup>-1</sup>) i catalizzatori sono stabili, per cui la sinterizzazione come causa di disattivazione è da escludere. Tale fenomeno potrebbe essere dovuto invece ad un'ossidazione del Rh<sup>0</sup> a Rh<sup>3+</sup>, che reimpostando la condizione ssd7 risulta essere reversibile [76]. La conversione è molto simile per tutti i campioni nella condizione c7b, salvo che per il Rh<sub>5</sub>Al<sub>95</sub> per il quale si osserva un abbassamento sino al 67%. La grande quantità di Al nel catalizzatore potrebbe portare favorire questo risultato [33].

Al termine delle prove a 750°C vengono condotte prove a 500°C alimentando la miscela diluita, queste condizioni (d5, sd5, ssd5) permettono di discriminare fra i catalizzatori. I campioni a contenuto più elevato di Mg risultano più attivi ma con conversioni inferiori alle prove a 750°C. A 500°C infatti, il contributo del calore alla reazione è molto inferiore e la conversione si abbassa. Le differenze sono ancora più evidenti nelle prove a più elevate GHSV. Entrambi i campioni a contenuto maggiore di alluminio non hanno mostrato alcuna attività nella condizione di reazione ssd5, mentre quelli con alto rapporto Mg:Al portano a termine la prova senza mostrare variazioni nella conversione, confermandosi migliori nella CPO nelle condizioni di reazioni studiate.

In *Figura 24* sono riportati gli andamenti delle selettività in CO e H<sub>2</sub> per i vari campioni. Dal loro studio si osserva che la selettività in monossido di carbonio è sempre più alta rispetto a quella in idrogeno. Questo particolare andamento si può mettere in relazione ad un minore contributo dello steam reforming dovuto a un numero non sufficiente di siti attivi, infatti questo andamento è più marcato nel campione Rh<sub>5</sub>Al<sub>95</sub>. Tuttavia non è da

escludere la presenza di reazioni di reverse water gas shift e la possibile ossidazione dell'idrogeno.

Le selettività sono comunque elevate, ed in linea generale presentano un massimo alla condizione d7, seguendo l'andamento della conversione. Per il campione  $Rh_5Al_{95}$  si evidenzia sempre una selettività in  $H_2$  molto minore rispetto a quella in CO attribuita ad un maggior contenuto di alluminio nel ricoprimento.



**Figura 24:** Selettività in  $H_2$  e CO per i campioni di composizione  $Rh_5Mg_{70}Al_{25}$ ,  $Rh_5Mg_{50}Al_{45}$ ,  $Rh_5Mg_{25}Al_{70}$ ,  $Rh_5Al_{95}$

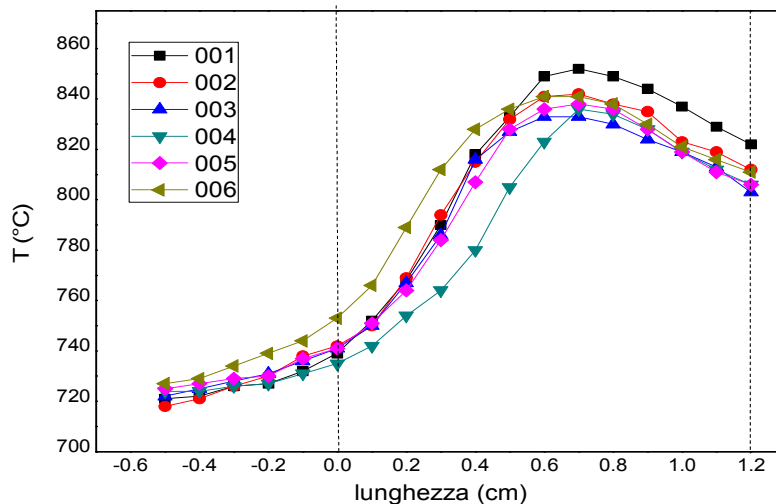
Durante le prove catalitiche i profili termici sono stati determinati all'interno del letto di catalizzatore con l'utilizzo di una termocoppia (inserita in un porta termocoppie), che viene fatta scorrere all'interno della schiuma. Sono state misurate le temperature partendo con la termocoppia dal fondo della schiuma sino ai 4mm sopra di questa. Nei grafici in *Figura 265* sono riportati i profili termici in condizioni ssd7, per il campione  $Rh_5Mg_{70}Al_{25}$  la retta a 0mm rappresenta il punto di ingresso del letto catalitico, mentre



quella a 12mm rappresenta la fine, perciò tutti i punti a sinistra di 0mm stanno fuori dal letto di catalizzatore.

Il profilo è caratterizzato da un aumento di temperatura sino ad un massimo, dopodiché la temperatura scende, tipico profilo di temperatura nella CPO. La posizione e temperatura del massimo variano in funzione della concentrazione della miscela e della velocità spaziale. Dapprima verranno discussi gli andamenti per la condizione a GHSV più elevata a 750°C (ssd7) (Figura 25) e successivamente i profili misurati a differenti GHSV e concentrazioni della miscela nella Figura 26 in modo da poter confrontare le zone eso ed endotermiche. I profili termici sono stati presi a tempi diversi.

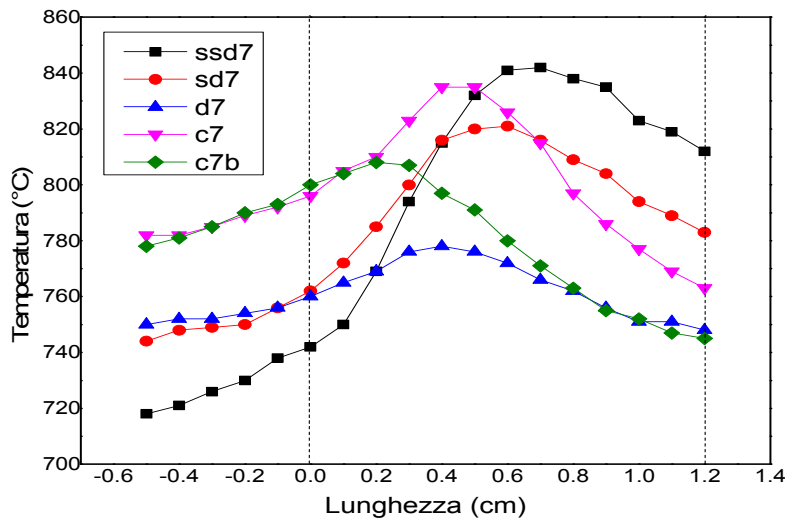
Nelle prove ssd7 il massimo lo si registra al centro del letto catalitico invece che all'entrata del letto rispetto al classico profilo della CPO. Ciò è dovuto alle alte velocità spaziali dei gas di alimentazione che non permettono di confinare la prima zona di ossidazione diretta nella prima parte del letto catalitico, ma per mancanza di siti attivi la spostano verso il centro del letto catalitico.



**Figura 25:** Profili termici misurati lungo il letto catalitico per il catalizzatore  $Rh_5Mg_{70}Al_{25}$  a  $GHSV=125,000h^{-1}$  (ssd7) Le sigle "001,002,...indicano rispettivamente il numero della ripetizione della prova ssd7.

La zona endotermica tuttavia non risulta ben marcata, perché l'abbassamento di temperatura non è sostanziale. Questo può essere sintomo di mancati processi di steam reforming nella seconda parte del reattore, i quali giustificano anche i minori valori di conversione in tali prove. Le differenze fra i catalizzatori sono state messe in evidenza

anche dal punto di vista dei profili termici. E' stato infatti osservato che nelle condizioni a velocità spaziale molto elevate ( $125,000\text{h}^{-1}$ ), i catalizzatori che mostrano migliori prestazioni, quali  $\text{Rh}_5\text{Mg}_{70}\text{Al}_{25}$  e  $\text{Rh}_5\text{Mg}_{50}\text{Al}_{45}$  hanno raggiunto temperature pari a  $850^\circ\text{C}$ . Sui due campioni che hanno dato prestazioni inferiori, la temperatura misurata dentro al letto catalitico è risultata invece essere più elevata e pari a circa  $880^\circ\text{C}$  per il catalizzatore  $\text{Rh}_5\text{Mg}_{25}\text{Al}_{70}$  e a  $890^\circ\text{C}$  per  $\text{Rh}_5\text{Al}_{95}$ . La conversione è infatti strettamente legata al calore di reazione, una attività più elevata implica un maggiore contributo dello steam reforming endotermico e come conseguenza l'abbassamento della temperatura massima. Oltre a questo, è stato osservato che per tutti e tre i campioni contenenti Mg (70, 50 e 25%), la temperatura misurata all'uscita del letto catalitico è stata pari a circa  $800^\circ\text{C}$ , mentre per il campione di composizione  $\text{Rh}_5\text{Al}_{95}$  la temperatura alla fine del letto catalitico era di circa  $840^\circ\text{C}$ . Questo può far pensare che i ricoprimenti con delle fasi contenenti Mg abbiano una migliore propensione per dare reazioni di steam reforming rispetto all'allumina.



**Figura 26:** Profili termici misurati lungo il letto catalitico per il campione di composizione  $\text{Rh}_5\text{Mg}_{70}\text{Al}_{25}$  a GHSV pari a  $125.000\text{h}^{-1}$  (ssd7),  $112.000\text{h}^{-1}$  (sd7),  $30.000\text{h}^{-1}$  (d7,c7),  $23.000\text{h}^{-1}$  (c7b).

Nel grafico in *Figura 26* vengono riportati i profili di temperature a differenti GHSV sia per miscele diluite che per miscele concentrate col catalizzatore  $\text{Rh}_5\text{Mg}_{70}\text{Al}_{25}$ . In generale, all'aumentare della concentrazione della miscela, a parità di valori di GHSV, il massimo della temperatura è più elevato. Mantenendo costante la concentrazione della miscela, la temperatura si innalza all'aumentare della GHSV.

La posizione del massimo, come osservato nella condizione *ssd7* in precedenza, si sposta verso la fine del letto catalitico a GHSV elevate. In particolare, il massimo si sposta verso l'inizio del letto catalitico al passare dalla condizione *ssd7* alla *sd7* e infine alla *d7E* la temperatura diminuisce, cioè 850°C per *ssd7*, 820°C per *sd7* e 780°C in *d7*. Nella condizione *c7* si raggiungono temperature più alte, 838°C ed 810°C nella *c7b*, rispetto alla *d7*. La temperatura diminuisce per la *c7b*, vista la minore velocità spaziale dei gas (23.000h<sup>-1</sup>) e il massimo è spostato all'inizio del letto catalitico rispetto alla *c7* (30.000h<sup>-1</sup>). La temperatura nella parte finale del letto catalitico raggiunge valori inferiori per le condizioni *d7*, *c7* e *c7b*, rispetto alle *ssd7*, come conseguenza di un maggior contributo della reazione di steam reforming. La lunghezza del letto catalitico per la condizione *ssd7* invece ne limita il processo e per questo vengono raggiunte conversioni più basse rispetto alle altre condizioni di reazione.

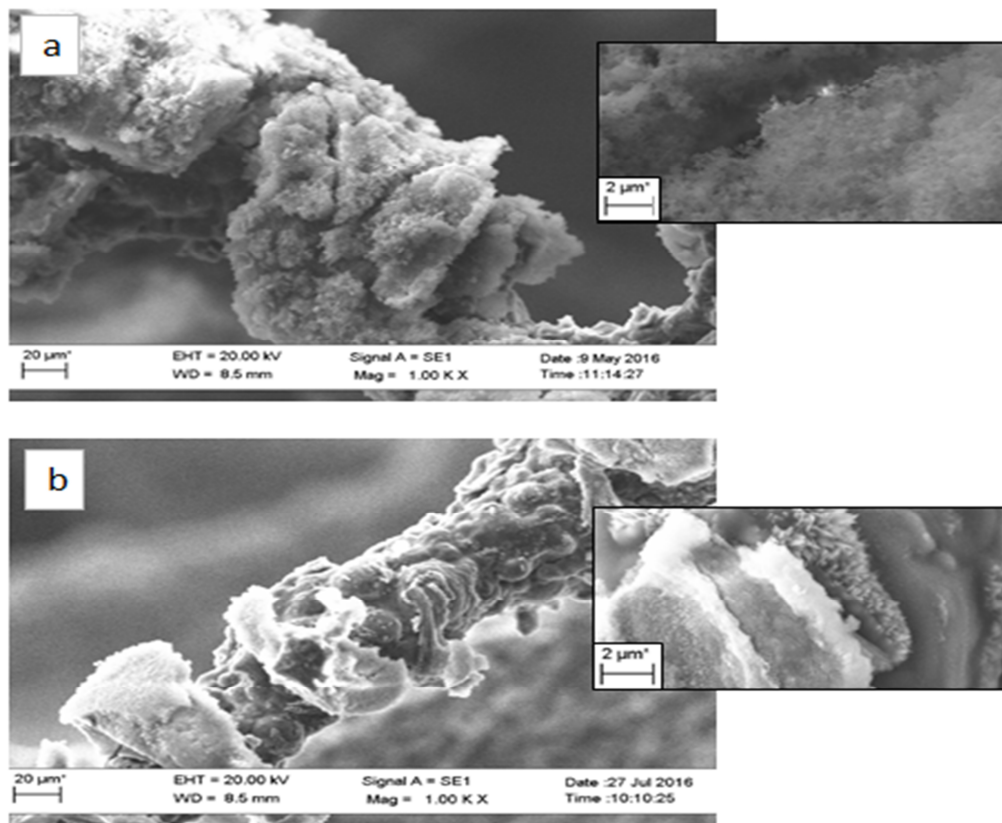
### 3.2.3 Caratterizzazione dopo reazione catalitica

In seguito alle prove catalitiche le schiume sono state caratterizzate al SEM per studiarne morfologia, struttura e valutarne i fenomeni di disattivazione. Le prove effettuate mostrano che usando un precursore idrotalcitico ad alto contenuto di magnesio le prestazioni catalitiche vengono notevolmente migliorate. I catalizzatori ottenuti per calcinazione dei composti idrotalcitici, al contrario dell'allumina, permettono infatti una maggiore dispersione della fase attiva e la formazione degli strati di ricoprimento con una maggiore qualità, cioè con spessori più elevati e con una migliore porosità.

Dall'analisi dei campioni dopo le prove catalitiche, come riportato nella *Figura 27*, si osserva una maggior quantità di crepe su tutti i campioni esaminati, rispetto a quelli calcinati, anche se le differenze non sono eccessive. Il distacco è più accentuato per tutti i campioni sulle zone piatte, mentre sulle punte il ricoprimento presenta una migliore adesione e resistenza alle drastiche condizioni di reazione.

Tale comportamento è molto più evidente per i campioni di composizione Rh<sub>5</sub>Mg<sub>25</sub>Al<sub>70</sub> e Rh<sub>5</sub>Al<sub>95</sub>, tanto che potrebbe spiegare la loro minore attività catalitica. Fra le crepe si osserva una sensibile diminuzione della percentuale in peso di Mg e del Rh, con aumento di Al, Fe e Cr, confermando la perdita di ricoprimento catalitico.

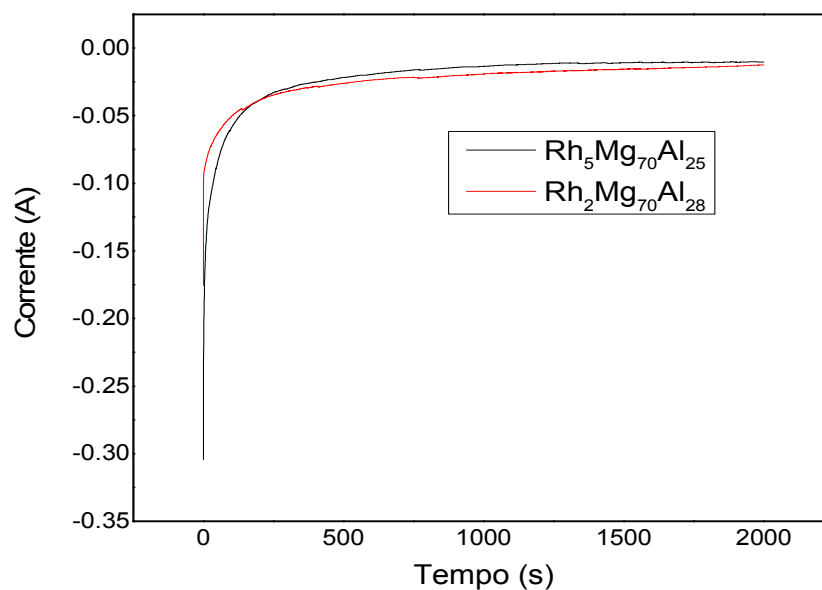
Gli aghetti precedentemente osservati sul campione calcinato sembrano aumentare, si può osservare che sono mescolate con delle zone di solido compatto. Tale comportamento si potrebbe mettere in relazione con un'ulteriore ossidazione dell'alluminio della schiuma durante la prova catalitica o ad una modifica della morfologia del film depositato, come è stato osservato anche nel lavoro di G. Meriggi [75]. I catalizzatori con un maggiore tenore di Mg, hanno presentato strati più compatti, una porosità apparente molto alta ed una tendenza al distacco del film molto inferiore. L'effetto del contenuto di Mg ha portato quindi alla formazione di catalizzatori con uno strato più stabile, aumentandone la resistenza al distacco.



**Figura 27:** Immagini SEM per i campioni dopo test catalitico. (a) Campione  $Rh_5Mg_{70}Al_{25}$ ; (b) Campione  $Rh_5Mg_{25}Al_{70}$

### 3.3 Effetto del contenuto di Rodio

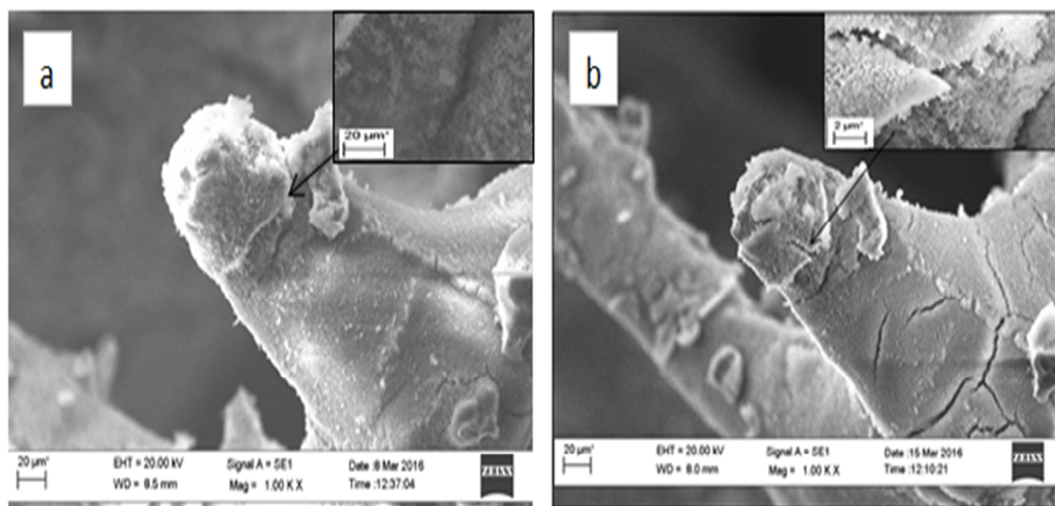
In seguito allo studio dell'effetto del Mg, è stato studiato l'effetto del Rh sulle proprietà dei catalizzatori strutturati. Sarebbe infatti interessante diminuire i quantitativi di Rh sul catalizzatore, cercando di ottenere comunque prestazioni catalitiche ottimali. Questa scelta è legata principalmente a motivi economici, visto l'elevato costo di questo metallo prezioso. Un sistema catalitico è stato preparato con una quantità di fase attiva pari al 2% in rapporto atomico,  $Rh_2Mg_{70}Al_{28}$ , nelle stesse condizioni della sezione precedente (concentrazione, potenziale e tempo). Riuscendo infatti a migliorare la dispersione della fase attiva sul supporto al diminuire del Rh, si potrebbero ottenere comunque buone prestazioni catalitiche. In *Figura 28* è riportata l'evoluzione della corrente durante la deposizione. Per confronto è stato riportato l'andamento della corrente per il campione di composizione  $Rh_5Mg_{70}Al_{25}$ . Le differenze fra le correnti non sono sostanziali. Per il campione con contenuto di Rh del 2% infatti l'intensità di corrente è poco più bassa all'inizio della sintesi, ma già dopo 500s il campione con il 2% di Rh si mantiene a correnti leggermente più alte.



**Figura 28:** Evoluzione della corrente durante la elettrosintesi dei campioni  $Rh_2Mg_{70}Al_{28}$  e  $Rh_5Mg_{70}Al_{25}$  conc totale 0.06M,  $t=2000s$ , -1.2V.

### 3.3.1 Caratterizzazione campione dopo elettrosintesi

Dall'analisi SEM sul campione fresco *Figura 29a*, si evidenzia che il ricoprimento del campione  $Rh_2Mg_{70}Al_{28}$  è omogeneo e compatto. Il ricoprimento è composto da due strati di deposito. Il primo strato, quello più interno, presenta una composizione che è in accordo con quella della soluzione elettrolitica, quindi con un rapporto Mg:Al di circa 3. Il secondo strato sembra invece non rispettare questo rapporto, ed appare più ricco in alluminio. Questo fenomeno si potrebbe spiegare considerando che una volta che il primo strato si deposita, la conducibilità elettrica del materiale diminuisce ed il pH in prossimità della superficie del supporto si abbassa, favorendo una maggior precipitazione di Al più che di Mg e conducendo ad una precipitazione sequenziale.



**Figura 29:** Immagine SEM del campione  $Rh_2Mg_{70}Al_{28}$  (a) fresco (b) dopo calcinazione a  $900^{\circ}C$  per 12h.

In seguito alla calcinazione *Figura 29b* il campione sembra mostrare un'ottima resistenza allo stress termico, maggiore anche rispetto a quello già osservato del campione  $Rh_5Mg_{70}Al_{25}$ . Tuttavia sono molteplici i parametri che possono contribuire a questo risultato (posizione del WE rispetto al CE, tipo di WE, minor sviluppo di  $H_2$ ). Sulla maggior parte delle zone esaminate non si evidenziano delle perdite di solido per distacco del film, e infatti la formazione di crepe è molto limitata.

Sul catalizzatore il doppio strato è ancora evidente e quello più interno sembra possedere una maggiore compattezza e resistenza rispetto a quello più esterno. Dopo la caratterizzazione il campione è stato provato nell'impianto nelle stesse condizioni di reazione degli altri campioni.

### 3.3.2 Test catalitici e caratterizzazione

Le prestazioni catalitiche del campione  $\text{Rh}_2\text{Mg}_{70}\text{Al}_{28}$  seguono un andamento simile a quello riportato per gli altri catalizzatori (*Figura 30*).

Si osserva un continuo aumento dell'attività catalitica con il tempo di reazione nella condizione *ssd7* iniziale, partendo dal 64% sino al 72% di conversione. Quest'aumento corrisponde ad un continuo incremento della quantità della fase attiva disponibile sulla superficie del catalizzatore.

Alimentando la miscela in condizione *sd7* la conversione raggiunta è pari al 77% e aumenta ulteriormente nella condizione *d7* dove si raggiungono valori di conversioni pari al 79%. Nella condizione *c7* si registra una conversione iniziale del 78%, ma dopo 2 ore di reazione diminuisce sino al 76%, perdendo quindi un 2% di conversione. Per la condizione *c7b* la conversione del metano è pari al 73% e scende al 72%.

Il catalizzatore presenta una discreta attività catalitica, ma con segni di disattivazione. Andamento confermato anche nelle prove di controllo nelle quali si passa dal 71% della ultima analisi nella condizione *ssd7* iniziale, al 68% della seconda analisi dell'ultima condizione *ssd7* di controllo impostata. Nelle prove a 500°C il catalizzatore però non è attivo.

L'andamento dei profili di temperatura è in linea con quelli degli altri campioni e per questo motivo non sono stati inseriti.

I risultati di selettività riportati nella *Figura 31* presentano il medesimo andamento degli altri campioni, ma con una selettività in CO e  $\text{H}_2$  di poco inferiore durante le prove. Rispetto ai campioni preparati con un contenuto di Rh più alto, nelle prove a 750°C il campione offre buoni risultati. Se confrontato infatti con i campioni di composizione  $\text{Rh}_5\text{Mg}_{25}\text{Al}_{70}$  e  $\text{Rh}_5\text{Al}_{95}$  in tutte le condizioni di controllo la conversione raggiunta è

superiore. Questo conferma quindi le migliori capacità dei catalizzatori derivati da composti idrotalcitici ad alto contenuto di Mg di migliorare la dispersione della fase attiva, che bilancia il minore contenuto di Rh nel catalizzatore.

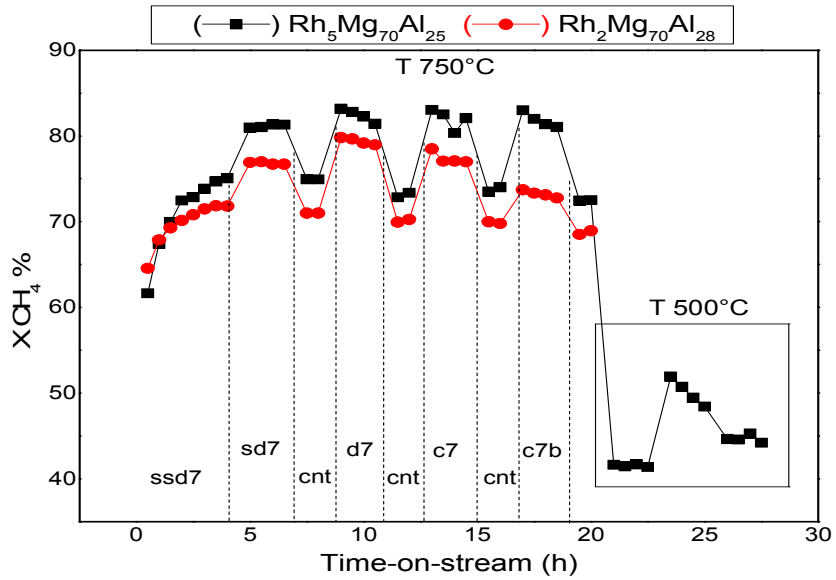


Figura 30: Conversione del metano per i campioni di composizione Rh<sub>2</sub>Mg<sub>70</sub>Al<sub>28</sub> e Rh<sub>5</sub>Mg<sub>70</sub>Al<sub>25</sub>, condizioni di sintesi : 0,06M, -1.2V, 2000s.

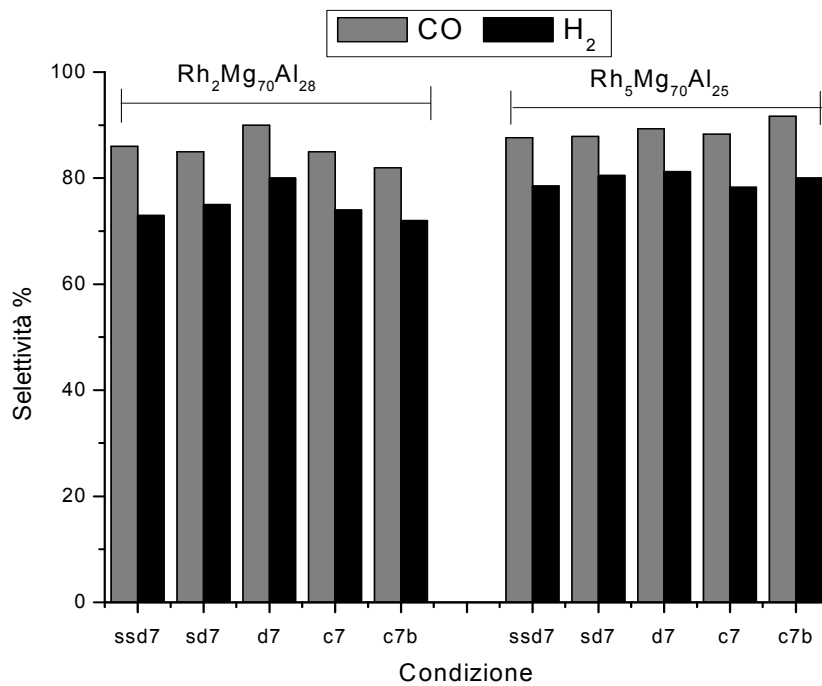
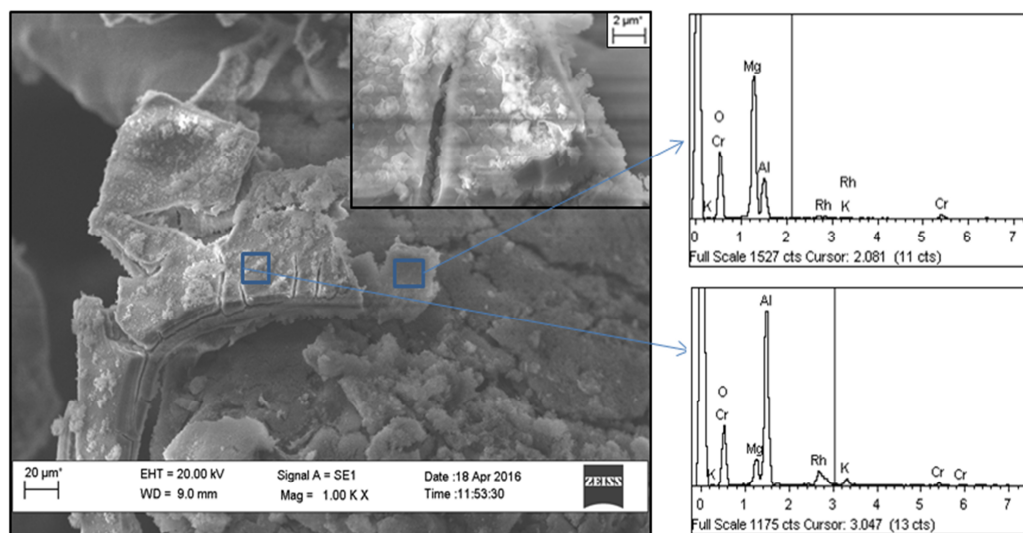


Figura 31: Selettività in CO e H<sub>2</sub> per i campioni di composizione Rh<sub>2</sub>Mg<sub>70</sub>Al<sub>28</sub> e Rh<sub>5</sub>Mg<sub>70</sub>Al<sub>25</sub>



### 3.3.3 Caratterizzazione dopo reazione catalitica

Dall'analisi sul campione scaricato *Figura 32* gli strati sembrano resistere alle drastiche condizioni di reazione. La presenza di crepe è presente in maniera maggiore rispetto al campione calcinato, ma queste non tendono a propagarsi. Una buona quantità di ricoprimento è sempre presente sul catalizzatore, ma le basse quantità di Rh rinvenute nel campione scaricato possono essere causa della sua minore attività catalitica, e della sua inattività nei test a 500°C



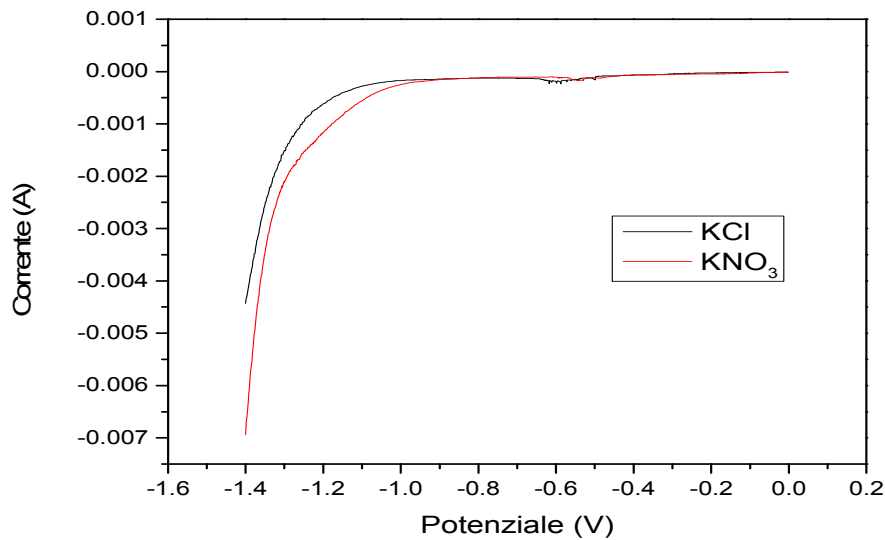
**Figura 32** Immagine SEM del campione di composizione  $Rh_2Mg_{70}Al_{28}$  dopo test catalitici

### 3.4 Studio delle reazioni elettrochimiche su fibre metalliche di FeCrAlloy

Lo studio dei processi elettrochimici per la determinazione delle condizioni di lavoro realizzato sulle schiume, è stato condotto anche su fibre metalliche della medesima composizione.

In *Figura 33* sono raffigurati gli andamenti ottenuti negli esperimenti condotti in  $KNO_3$  0.135M, effettuati per studiare la riduzione dei nitrati. Nella voltametria a scansione lineare, il passaggio di corrente ha inizio ad un potenziale di -1.0V ed è relazionato alla riduzione dei nitrati ed all'evoluzione dell' $H_2$ . Per studiare il contributo della riduzione

dell'H<sub>2</sub>O, sono stati ripetuti gli esperimenti in KCl 0.135M (*Figura 33*), dove si osserva che la scarica di riduzione ha inizio a potenziali più negativi e pari a -1.1V. Le correnti registrate in entrambi gli esperimenti sono sensibilmente più basse rispetto a quelle ottenute sulle schiume. Questo fattore è relazionato alla loro geometria, alla loro area geometrica sensibilmente inferiore e alla massa del supporto nettamente più bassa rispetto alle schiume. L'ultima scarica di corrente in KCl registra un valore di 0.0045A, mentre in KNO<sub>3</sub> pari a 0.007 A.

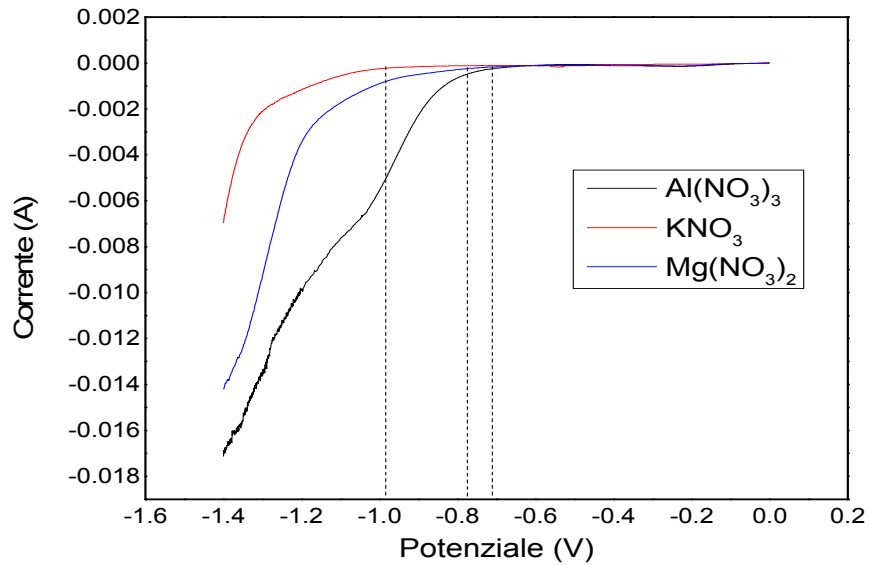


**Figura 33** LSV su fibre metalliche FeCrAlloy in KCl 0.135M e KNO<sub>3</sub> 0.135M. Step di potenziale 0.001V, scan rate 0.001V/s, potenziale da 0 a -1.4V.

Lo studio per approfondire l'effetto catalitico del catione metallico sullo spostamento dei potenziali di riduzione, è stato condotto come per le schiume usando soluzioni con la stessa concentrazione totale dei nitrati e variando il catione (*Figura 34*): i) KNO<sub>3</sub> 0.135M; ii) Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0.0675M; iii) Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 0,045M.

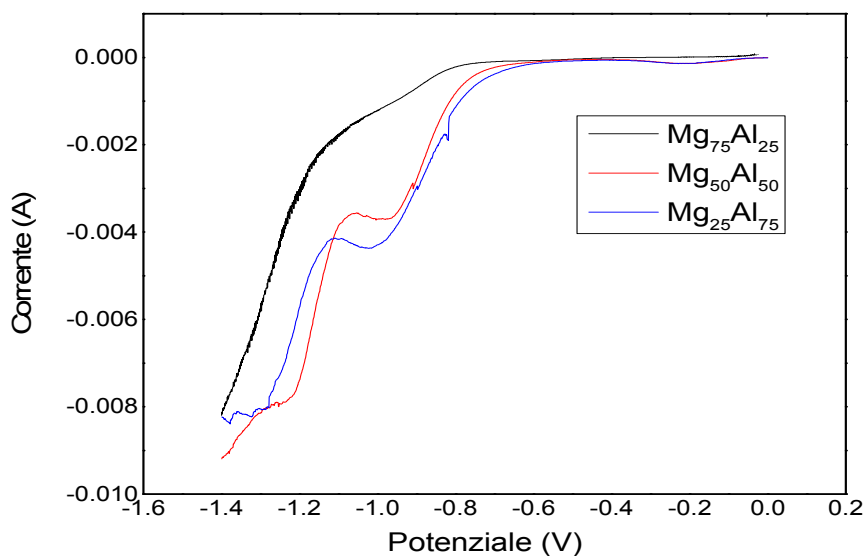
L'effetto osservato ancora una volta conferma che la presenza di Al<sup>3+</sup> porta ad uno spostamento della scarica di corrente verso potenziali più positivi, e pari a -0.7V. Nel caso della soluzione contenente del Mg<sup>2+</sup>, la riduzione ha inizio a circa -0.8V, ma la scarica di corrente diventa significativa soltanto a potenziali più negativi. L'effetto su questo genere di supporti è in analogia con quello già studiato nella sezione precedente. Tuttavia rispetto alle schiume si osserva che la minore area geometrica o la diversa

conducibilità della struttura della fibra portano la riduzione ad avere inizio a potenziali più negativi.



**Figura 34** Analisi LSV in fibre FeCrAlloy in  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  Step di potenziale 0.001V, scan rate 0.001V/s.

Si è provveduto successivamente ad analizzare nel dettaglio l'effetto del rapporto Mg:Al sulla diminuzione dei potenziali di riduzione. In (Figura 35) sono mostrati i risultati delle analisi condotte su delle soluzioni con rapporto Mg:Al uguale a 75:25, 50:50, e 25:75 in rapporto atomico e concentrazione 0.06M. L'andamento osservato è simile a quello già discusso precedentemente. Si conferma l'effetto catalitico dell' $\text{Al}^{3+}$  sulle reazioni elettrochimiche, anche se le differenze tra i campioni di composizione  $\text{Mg}_{50}\text{Al}_{50}$  e  $\text{Mg}_{25}\text{Al}_{75}$  non sono molto significative. Al diminuire del rapporto Mg:Al si osserva inoltre una maggior quantità di idrogeno sviluppato in seguito alla riduzione dell' $\text{H}_2\text{O}$ .



**Figura 35:** Effetto del rapporto Mg:Al sui potenziali di riduzione in soluzioni  $Mg_{75}Al_{25}$ ,  $Mg_{50}Al_{50}$  e  $Mg_{25}Al_{75}$  a concentrazione 0.06M. Scan rate 0.001V/s; step. Potenziale 0.001V.

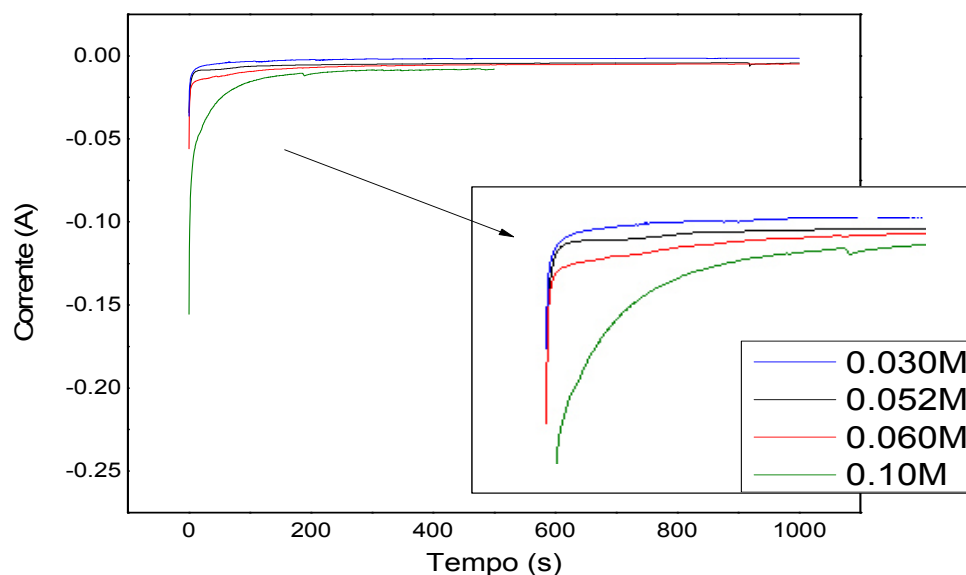
Nella voltametria condotta in soluzione di composizione  $Mg_{75}Al_{25}$  (Figura 35) la riduzione ha inizio ad un valore di potenziale pari a -0.8V, mentre nelle schiume la scarica di corrente era stata osservata a potenziali più bassi e pari a -0.7V. Le differenze si possono spiegare considerando che le schiume hanno una più elevata superficie disponibile al passaggio di corrente. Applicando un potenziale pari a -1.2V durante le elettrodeposizioni, per la soluzione di composizione  $Mg_{70}Al_{25}$  è comunque possibile sfruttare come fenomeno principale la riduzione dei nitrati invece che la riduzione dell'acqua, giacché a tale potenziale non sembra ancora avere un grande peso. Nelle curve registrate con le fibre immerse in soluzioni a contenuto inferiore di magnesio lo spostamento verso potenziali più positivi è invece molto accentuato.

### **3.5 Ottimizzazione dei parametri di sintesi per elettrodeposizione di Rh/Mg/Al su fibre metalliche**

Le fibre metalliche presentano pori di minore dimensioni e superficie da ricoprire diverse rispetto alle schiume, perciò è stato necessario condurre uno studio per trovare le condizioni di elettrodeposizione. Il lavoro di ottimizzazione è stato condotto in questo lavoro di tesi solamente su un parametro, la concentrazione dei precursori, che riveste un ruolo fondamentale nella sintesi. La composizione chimica dei precursori e il potenziale applicato sono stati mantenuti costanti e pari a  $\text{Rh}_5\text{Mg}_{70}\text{Al}_{25}$  e  $-1.2\text{V}$ , giacchè sono risultate essere le condizioni migliori nelle deposizioni condotte sulle schiume.

Per studiare l'effetto della concentrazione, sono state condotte diverse deposizioni in un intervallo di concentrazione da  $0.03\text{M}$  a  $0.1\text{M}$ . Il tempo di deposizione è stato tenuto costante al valore di  $1000\text{s}$ , per i campioni a concentrazione totale pari a  $0.03\text{M}$ ,  $0.052\text{M}$ ,  $0.06\text{M}$ . Mentre per la soluzione  $0.1\text{M}$  l'esperimento è stato condotto ad un tempo di sintesi pari a  $500\text{s}$  per evitare il blocco dei pori a causa dell'eccessivo accumulo di precipitato.

I campioni preparati sono stati dapprima caratterizzati in funzione della struttura morfologica del ricoprimento tramite microscopio a scansione elettronica e successivamente sono stati testati sulla reazione di CPO. In (*Figura 36*) sono riportate le curve di corrente-tempo durante l'elettrosintesi effettuate.

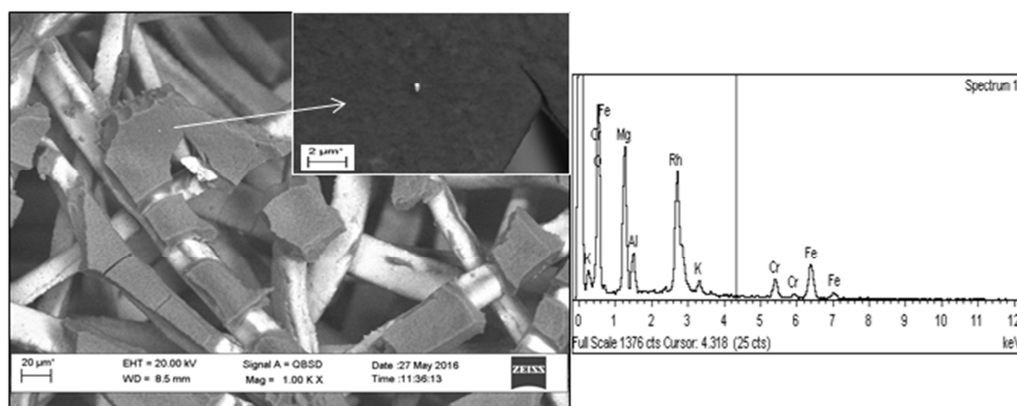


**Figura 36:** Cronoamperometrie in soluzioni di composizione  $\text{Rh}_5\text{Mg}_{70}\text{Al}_{25}$ , a concentrazione pari a 0.03M; 0.052M; 0.060M; 0,1M. -1.2V, 1000s

Da una prima osservazione degli andamenti delle correnti, le principali differenze si osservano sul tempo di raggiungimento del plateau, cioè entro i primi 200s. L'inizio del passaggio di corrente è caratterizzato da un suo rapido aumento, al quale è associata la formazione del doppio strato elettrico e la riduzione delle specie nelle vicinanze della superficie dell'elettrodo di lavoro. Dopo i 200s, si raggiunge il plateau della corrente limite di diffusione e le correnti si mantengono costanti per la durata della sintesi. Il campione a 0.1M si mantiene a valori di correnti poco più alte, forse per via della più alta concentrazione di nitrati, o a causa di qualche variazione nella configurazione della cella elettrochimica.

### 3.5.1 Caratterizzazione campioni dopo elettrosintesi

Le scansioni al SEM della superficie del campione preparato con la soluzione 0.1M hanno mostrato che, anche se il tempo di sintesi era stato dimezzato a 500s, è presente nella fibra un grande quantitativo di solido che ne comporta il blocco dei pori. Le scansioni ad alti ingrandimenti, hanno permesso di rilevare inoltre la presenza sul ricoprimento di piccole particelle attribuibili alla formazione di  $Rh^0$  in seguito alla riduzione del  $Rh^{3+}$  (Figura 37). E' stata inoltre osservata la presenza di zone scoperte, dovute al distacco dello strato sia durante la sintesi che in seguito al processo di asciugatura.



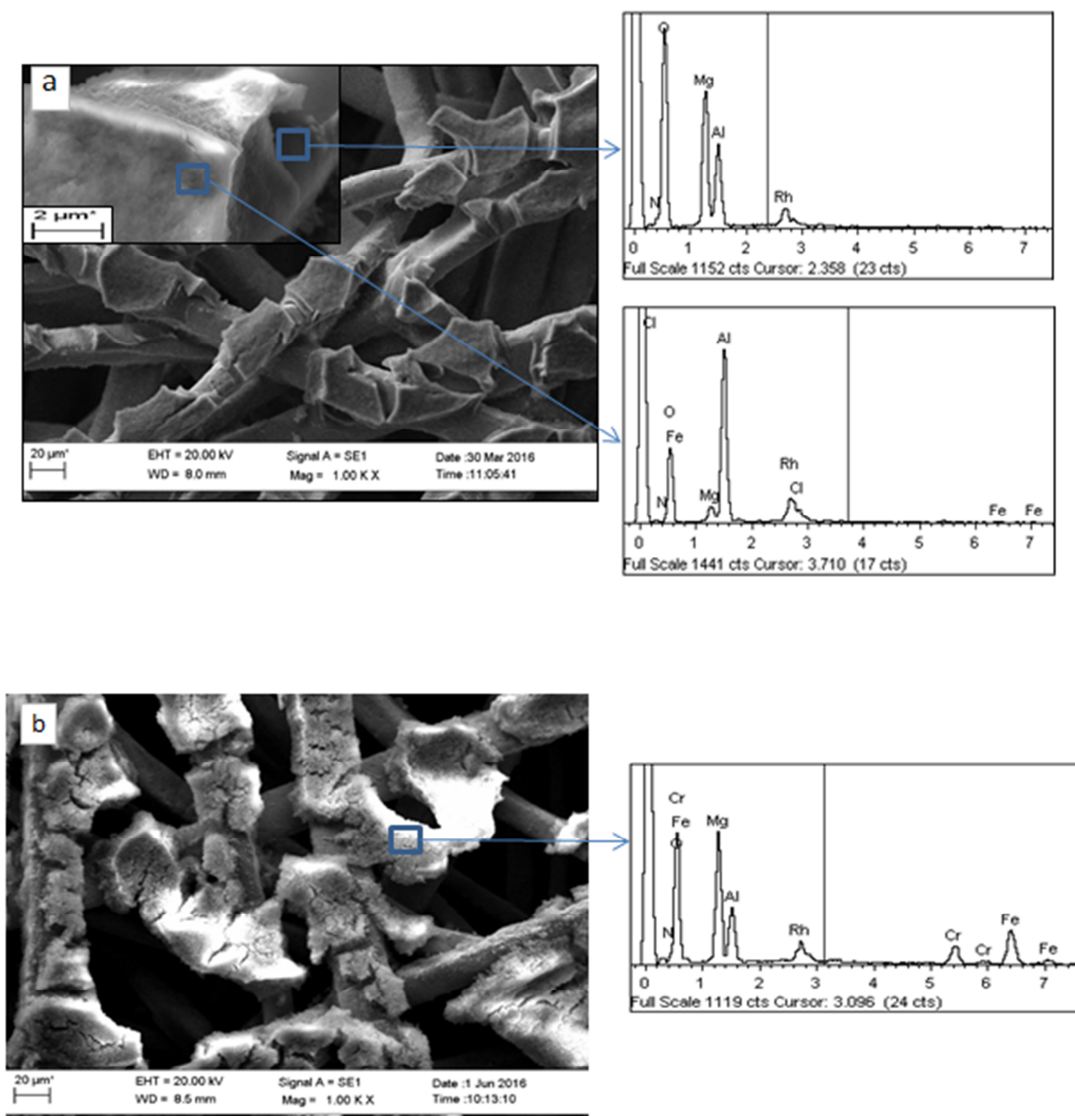
**Figura 37:** Immagini SEM del campione fresco  $Rh_5Mg_{70}Al_{25}$  preparato nelle condizioni: conc=0.1M, t=500s, e potenziale=-1.2V

I migliori risultati a livello morfologico sono stati ottenuti sul campione preparato con la soluzione a concentrazione totale dei precursori pari a 0.06M (Figura 38a). Il ricoprimento appare infatti compatto, uniforme e ben distribuito su tutta la fibra, senza che si verifichi l'occlusione dei pori. Tuttavia si osserva la formazione di un doppio strato in tutti i campioni dovuto alla precipitazione sequenziale. Per quanto riguarda la precipitazione sequenziale, dall'analisi EDS si osserva che generalmente i rapporti Mg:Al rispettano quelli della soluzione elettrolitica solo nel primo strato, mentre nel secondo ci si discosta dalla composizione ideale, in favore di un aumento di alluminio. La fase attiva è sempre presente, ma in alcuni punti il suo valore è al di sotto di quello atteso.

Per quanto riguarda il campione preparato con una soluzione di concentrazione totale dei precursori pari 0.03M, il grado di ricoprimento non è uniforme su tutta la superficie della

fibra, probabilmente a causa di una concentrazione troppo bassa di precursore. Questo fa sì che alcune delle zone non siano state ricoperte, o che il film abbia uno spessore molto basso. I rapporti atomici Rh/Mg/Al calcolati inoltre riflettono quelli della soluzione elettrolitica solamente su alcune delle zone esaminate e su altre sono inferiori.

Il campione preparato con una soluzione di concentrazione pari a 0.052M (Figura 38b) nonostante abbia evidenti segni di scrostatura, presenta dei rapporti Rh/Mg/Al che riflettono quelli della soluzione elettrolitica in molte delle zone esaminate, ed in alcuni punti è stato rinvenuto un quantitativo di Rh superiore a quello previsto dal rapporto atomico.

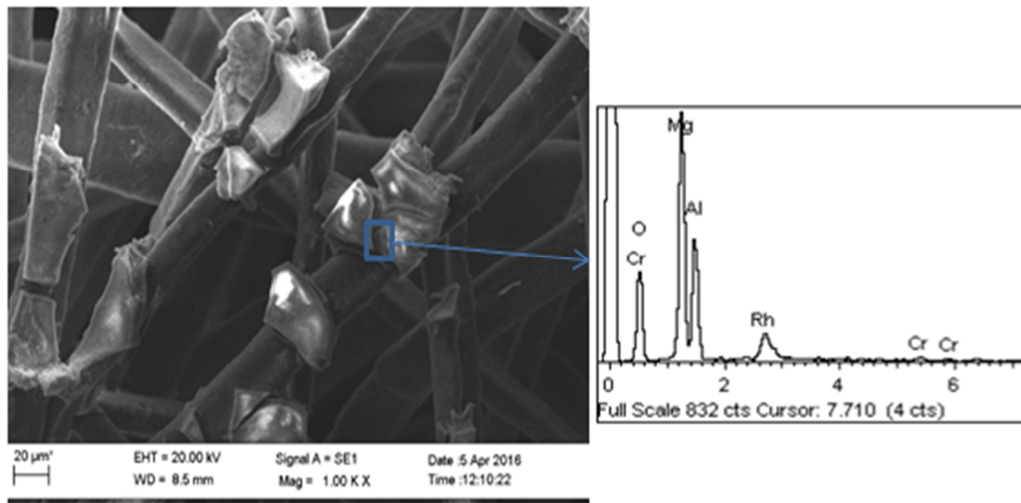


**Figura 38:** Immagini SEM dei campioni freschi (a)  $Rh_5Mg_{70}Al_{25}$  0.06M (b)  $Rh_5Mg_{70}Al_{25}$  0.052M,  $t=1000s$ .



In *Figura 38* è riportato a titolo di esempio il campione  $Rh_5Mg_70Al_{25}$  con concentrazione della soluzione iniziale pari a 0.052M. In seguito a calcinazione a  $900^\circ C$  per 12 h, su tutti i campioni sono stati evidenziati segni distacco del ricoprimento (*Figura 39*). Il rapporto Mg:Al calcolato si abbassa notevolmente e su molte delle zone esaminate sono stati osservati gli aghi dell'ossido di alluminio per via della migrazione dell'Al dal bulk della fibra verso l'esterno e la sua successiva ossidazione, o per via del cambiamento morfologico dello strato di alluminio depositato. Inoltre è stata osservata una maggiore quantità di alluminio sullo strato più superficiale rispetto al primo strato, per tutti i campioni analizzati.

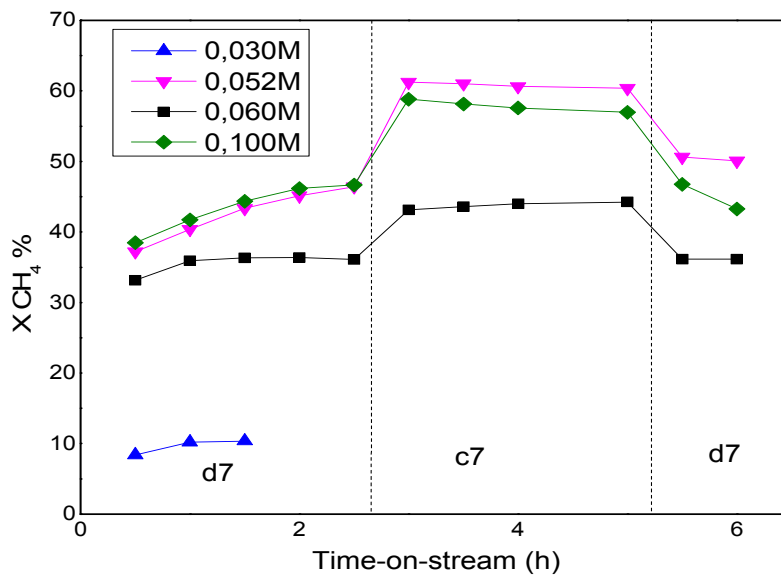
Fra tutti i campioni preparati, quello che ha la minore quantità di fase attiva dopo il trattamento termico è il campione depositato dalla soluzione 0.03M. I campioni a 0.1M e 0.052M presentano dopo calcinazione alte quantità di fase attiva, anche se il ricoprimento in molte delle zone esaminate è distaccato.



**Figura 39:** Immagine SEM per il campione calcinato  $Rh_3Mg_{70}Al_{25}$  -1.2V, concentrazione 0.060M e  $t=1000s$

### 3.5.2 Prove catalitiche

Le prove catalitiche nella reazione di CPO sono state condotte mantenendo la temperatura del forno a 750°C e la velocità spaziale a 351.600h<sup>-1</sup> e modificando la concentrazione della miscela di reazione, CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 2/1/20 e 2/1/4 v/v. Si è mantenuto il flusso costante rispetto alle prove con le schiume, per via delle minori dimensioni delle fibre, mentre la GHSV è aumentata notevolmente. In (Figura 40) sono riportati gli andamenti catalitici relativi alla conversione di metano per i campioni preparati.

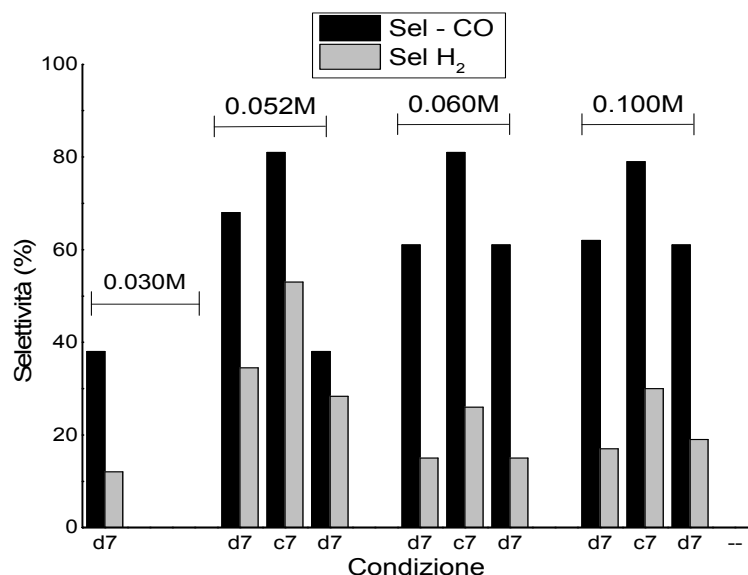


**Figura 40:** Conversioni del metano per i campioni Rh<sub>5</sub>Mg<sub>70</sub>Al<sub>25</sub> preparati con soluzioni di concentrazione pari a 0.030M; 0.052M; 0.06M e 0.1M; tempo di sintesi 1000s e potenziale applicato -1.2V.

Nelle prime analisi in condizioni diluite (d7) con GHSV pari a 351.600h<sup>-1</sup>, si osserva una graduale attivazione con il tempo di reazione, anche se le conversioni raggiunte sono molto basse. Questo fenomeno, come già descritto per le schiume, corrisponde ad una continua attivazione del Rh anche dopo lo stadio di riduzione [48].

Il sistema catalitico preparato con la soluzione 0,03M presenta una conversione bassissima e pari al 10%, per questo motivo il test su questo campione è stato interrotto. Il campione 0.06M converte invece una quantità di metano pari al 36%, mentre i campioni preparati con concentrazione totale pari a 0.052M e 0.1M presentano prestazioni leggermente migliori, arrivando a convertire circa il 45% di metano.

Alimentando la miscela di reazione concentrata (c7), l'andamento dei valori di conversione per i campioni preparati con le soluzioni 0.052M e 0.1M è simile, e raggiungono valori di conversioni di metano rispettivamente del 61% e del 57%, dimostrandosi i migliori fra quelli preparati. Tuttavia subiscono una leggera disattivazione nel tempo di reazione. Le alte temperature misurate sulla superficie del letto catalitico che generalmente contribuiscono all'attivazione del catalizzatore nelle condizioni diluite, potrebbero infatti favorire anche la sinterizzazione della fase attiva a cui può contribuire anche l'alta GHSV. Il campione a 0.06M converte invece il 44% di metano. Reimpostando la condizione diluita il catalizzatore preparato a concentrazione pari a 0.1M, subisce una sensibile diminuzione della conversione, lasciando ipotizzare una sua disattivazione irreversibile all'aumentare del tempo di reazione, quale sinterizzazione, mentre quello a 0.06M si mantiene stabile al 36%. Per il campione preparato invece con la soluzione 0.052M si osserva che alimentando nuovamente la miscela diluita, la conversione in d7 risulta aumentata rispetto a quelle di partenza, Questo comportamento potrebbe indicare che il calo di conversione subito alimentando la miscela concentrata, si trattasse di un fenomeno reversibile, ad esempio a causa della ri-ossidazione da  $Rh^0$  a  $Rh^{3+}$ , per l'elevato quantitativo di ossigeno nella miscela di reazione alle alte GHSV [82].



**Figura 41:** Selettività in CO e H<sub>2</sub> per i campioni di composizione Rh<sub>5</sub>Mg<sub>70</sub>Al<sub>25</sub> a concentrazione della soluzione pari a 0.03M, 0.052M; 0.060M e 0.1M. -1.2V.

Le diversità fra fibre e schiume non si limitano solamente ai valori di conversioni passando da d7 a c7, ma sono presenti anche sulle selettività, giacchè queste seguono lo stesso andamento della conversione (*Figura 41*). Sulle fibre inoltre, la selettività in  $H_2$  è molto più bassa che nelle prove con le schiume. Tale comportamento conferma, che sulle fibre, il letto catalitico non dispone di sufficienti siti attivi affinché lo steam reforming si verifichi. Anzi in alcuni catalizzatori parte dell' $H_2$  prodotto può essere ossidato dall' $O_2$  che non reagisce completamente col metano. Le più alte velocità spaziali e i ricoprimenti di più bassa qualità portano a questi risultati.

### **3.5.3 Caratterizzazione dopo reazione catalitica**

Dall'osservazione dei campioni scaricati, in generale tutti i campioni appaiono molto scrostati. Particolari segni di distacco del film sono presenti sul campione a 0.1M. Questo fenomeno può derivare dall'eccessivo strato di deposito osservato anche sul campione fresco, che proprio per questo risulta più fragile e propenso a staccarsi. Per gli altri campioni invece, buone quantità di ricoprimento sono ancora presenti, anche se il film ricoprente molte volte appare rovinato. Il campione a 0.03M, come già osservato sul campione fresco e calcinato, appare strutturalmente danneggiato oltre che poco ricoperto e questo può spiegare le inferiori prestazioni catalitiche.

## Conclusioni

Il lavoro condotto in questo elaborato di tesi ha permesso di ottimizzare ulteriormente le deposizioni elettrochimiche, usando sali di nitrati come precursori, su dei materiali in FeCrAlloy (schiume a pori aperti e fibre) per ottenere dei precursori di catalizzatori per la produzione di syngas via ossidazione catalitica parziale del metano.

La prima parte di questo lavoro di tesi è stata finalizzata allo studio dei processi di riduzione sulle schiume e fibre metalliche in FeCrAlloy. Mediante esperimenti in scansione lineare del potenziale condotti in  $\text{KNO}_3$  e  $\text{KCl}$  è stato possibile determinare il potenziale di riduzione dell'acqua e dei nitrati. I studi in soluzioni contenenti dei nitrati di cationi metallici da precipitare,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , hanno permesso di determinare un effetto catalitico dell' $\text{Al}^{3+}$  sulla riduzioni di acqua e nitrati. Questo effetto aumenta proporzionalmente all'aumentare del contenuto di  $\text{Al}^{3+}$  nella soluzione elettrolitica e non si verifica invece per il  $\text{Mg}^{2+}$ .

Anche se la riduzione dell'acqua e dei nitrati hanno luogo in un intervallo di potenziale simile durante le elettrodeposizioni, un confronto tra elettrodeposizioni usando dei sali di nitrati e dei sali dei cloruri ha evidenziato i vantaggi che si possono trarre dall'utilizzo dei nitrati come fonte di molecole riducibili rispetto all'acqua, nella preparazione dei catalizzatori. Mediante analisi al SEM dei rispettivi campioni si è osservato infatti che l'utilizzo dei nitrati rispetto ai cloruri, ha permesso una migliore omogeneità, assieme ad un maggiore spessore dello strato di precursore, poiché viene limitato lo sviluppo di idrogeno prodotto dalla riduzione dell'acqua e si produce un numero più elevato di  $\text{OH}^-$  responsabili della precipitazione degli idrossidi. Alla luce dei risultati ottenuti dagli esperimenti voltametrici, è stato possibile identificare un valore di potenziale di  $-1.2\text{V}$  come quello più idoneo per condurre le elettrosintesi su entrambi i supporti, schiume e fibre.

La caratterizzazione dei catalizzatori a diversi rapporti atomici Rh/Mg/Al depositati su schiume ha mostrato che utilizzando rapporti catione divalente/catione trivalente pari a 75:25, si possono ottenere catalizzatori con un migliore grado di ricoprimento, maggiore resistenza e migliori risultati catalitici nella reazione di CPO.

Da un confronto fra catalizzatori a base di allumina e derivati da idrotalciti preparati su schiume metalliche è stato osservato come il catalizzatore derivato da composti idrotalcitici sia morfologicamente e cataliticamente migliore rispetto all'allumina preparata con il medesimo metodo, convertendo infatti nella migliore condizione di reazione l'83% di metano rispetto al 76% dell'allumina, con più alte selettività e una migliore stabilità nelle prove a 500°C.

Altri esperimenti su schiume metalliche, condotti variando il contenuto di Rh, Rh/Mg/Al = 5/70/25 e 2/70/28, hanno permesso di osservare che, anche se la qualità dei ricoprimenti per entrambi i campioni è simile, a causa delle minori quantità di fase attiva nel campione Rh/Mg/Al = 2/70/28, le conversioni raggiunte sono inferiori e il catalizzatore non è attivo a 500°C. Tuttavia, anche mantenendo una quantità di fase attiva inferiore, il catalizzatore è stato in grado di convertire più metano rispetto ai campioni con 5% di fase attiva, ma con contenuto di Mg inferiore, poiché l'alto contenuto di Mg<sup>2+</sup> aiuta ad ottenere catalizzatori con fasi attive meglio disperse.

I processi riduttivi studiati invece su fibre metalliche hanno permesso di osservare come, la struttura geometrica e le caratteristiche della fibra portino ad un minore passaggio di corrente, rispetto a quello ottenuto sulle schiume metalliche.

Gli esperimenti cronoamperometrici su questi diversi supporti hanno permesso di identificare come concentrazione migliore dei precursori quella di 0.052M. Nei test catalitici le conversioni di metano hanno raggiunto valori massimi del 61%, anche se le selettività in H<sub>2</sub> sono ridotte per via del basso contributo di reazioni di reforming. Anche usando quindi catalizzatori dimensionalmente molto più piccoli rispetto alle schiume, sono stati ottenuti risultati molto promettenti.

## Bibliografía

---

- [1] Xiaobing Zhao, Ding Du Forecasting carbon dioxide emissions. *Journal of Environmental Management* 160 (2015) 39e44
- [2] Ulleberg Qystein. Modeling of advanced alkaline electrolyzers a system simulation approach. *Int J Hydrogen Energy* 2003;28:21e33.
- [3] Garcia-valverde R, Miguel C, Martinez-be' jar R, Urbina A. Optimized photovoltaic generator-water electrolyser coupling through a controlled DCeDC converter. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33:5352e62
- [4] S.A. Boudghene, E. Traversa Fuel cells, an alternative to standard sources of energy *Renew Sustain Energy Rev*, 6 (2002), pp. 297–306
- [5] P.M.Kendry , Energy production from biomass conversion technologies Applied Environmental Research Centre Ltd, Tey Grove, Elm Lane, Feering, Colchester CO5 9ES, UK Accepted 6 July 2001
- [6] K.Liu,J.Bugluss and Kocum: Overview of fuel processing technologies for fuel cell,2014
- [7] R. Chaubey, S. Sahu, O.O. James, S. Maity *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 23 (2013), pp. 443–462
- [8] K. Liu, C. Song. *Hydrogen and syngas: Wiley*,2010
- [9] F. Fischer and H. Tropsch, *Brennst.-Chem.*, 1928, 9, 39.
- [10] I.G. Osojnik Crnivec, P. Djinovic, B. Erjavec, A. Pintar, Effect of synthesis parameters on morphology and activity of bimetallic catalysts in CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>reforming, *Chem. Eng. J.* 207–208 (2012) 299–307
- [11] Y. Kathiraser, U. Oemar, E.T. Saw, Z. Li, S. Kaw, Kinetic and mechanistic aspects for CO<sub>2</sub> reforming of methane over Ni based catalysts, *Chem. Eng. J.* 278(2015) 62–78.
- [12] M. García-Diéguez, I.S. Pieta, M.C. Herrera, M.A. Larrubia, L. J. Alemany, Nanostructured Pt- and Ni-based catalysts for CO<sub>2</sub>-reforming of methane, *J. Catal.* 270 (2010) 136–145
- [13] M. García-Diéguez, E. Finocchio, M.Á. Larrubia, L.J. Alemany, G. Busca, Characterization of alumina-supported Pt, Ni and Pt/Ni alloy catalysts for the dry reforming of methane, *J. Catal.* 274 (2010) 11–20.
- [14] M. García-Diéguez, I.S. Pieta, M.C. Herrera, M.A. Larrubia, L.J. Alemany, Improved Pt-Ni nano-catalysts for dry reforming of methane, *Appl. Catal. A Gen.* 377 (2010) 191–199

- 
- [15] Y. Li, Q. Fu, M. Flytzani-Stephanopoulos: *Applied Catalysis*, 27.3(2000) 179-191.
- [16] Maarten Biesheuvel P. and G. J. Kramer, "Two-section reactor model for autothermal reforming of methane to synthesis gas", *Aiche J.*, 49, 7, 1827 (2003).
- [17] K.Liu, J.Bugliss and Kocum: Overview of fuel processing technologies for fuel cell, 2014
- [18] M. Lçyubovsky, S. Roychoudhury, and R. La Pierre: *Catalysis Letters*, 99.3-4 (2005) 113-117
- [19] L.E. Basini, A. Guarinoni; *I&EC Research*, 52.48 (2013) 17023-17037
- [20] D.A. Hickman, and L. D. Schmidt: *Journal of Catalyst*, 138 (1992) 267-282
- [21] R. Horn, K.A. Williams, N.J. Degenstein, A. Bitsch-Larsen: *Journal of Catalyst*, 249.2 (2007) 380-393.
- [22] A. Donazzi, D. Livio, A. Beretta, G. Groppi, and P. Forzatti: *Journal of Catalysis*, 402.1 (2011) 41-49
- [23] A. Bitsch-Larsen, K.A. Williams, R. Horn, N.J. Degenstein, , D. Dalle Nogare, S.A. Tupy, L.D. Schmidt, *Journal of Catalysis* 249 (2007) 380–393
- [24] K. Liu, G.A. Deluga, C. Moorefield, W. Wei, J. Haynes, and G. Gillette: DOE Quarterly Progress Report, FG36 (2006).
- [25] L. E. Basini, A. Guarinoni: *I&EC Research*, 52.48 (2013) 17023- 17037
- [26] S. Rabe, T. Truong and F. Vogel. *Applied Catalysis*, 292 (2005) 177-188
- [27] P.M. Tornianen, X. Chu, and L.D. Schmidt: *Journal of Catalysis*, 146.1 (1994) 1-10
- [28] Q.G. Yan, T.H.Wu, W.Z. Weng, H.Tooghiani, H.L.Wan, C.U. Pittman Jr: *J. Catal.* 226, 2004.247
- [29] Q.Wang, W.Z. Sun, G.Q. Jin, Y.Y. Wang: *Applied catalysis*, 79.4 (2008) 307-312.
- [30] K. Heintnes, S. Lindberg, O.A. Rokstad, A. Holmen: *Catal. Today* 24, (1995) 211.
- [31] Y.H.Zang, G.X. Xiong, S.S Shan, W.S. Yang: *Catal. Today* 63 (2000) 517.
- [32] A. Ballarini, F. Basile, P. Benito, I. Bersani, G. Fornasari, O.A.de Miguel Scelza: *Applied Catalysis*, 433 (2012), 1-11.
- [33] P. Benito, M. Monti, I. Bersani, F. Basile, G. Fornasari, E. Scavetta, D. Tonelli, A. Vaccari. *Catalysis Today*, 197 (2012) 162.



- 
- [34] G. Landi, P.S. Barbato, S. Cimino, L. Lisci, G. Russo: *Catalysis Today*, 155 (2010)27
- [35] C.P. Rodriguez, M. Schmal. *International journal of hydrogen energy*, (2011) 10709
- [36] J.R.Rostrup- Nielsen, and J.H. Bak- Hansen: *Journal of Catalysis*, 144.1 (1993) 38-39
- [37] A. Bitsch- Larsen, N.J. Degenstein and L.D. Shmidt: *Applied Catalysis*, 348.2 (2008) 165-172
- [38] D. Mitri, T.F. Neumann, K. Liu, G. Vesper: *Chem. Eng. Sci*, 59 (22/23) (2004)5527
- [39] S. Ding, Y. Yang, Y. Jin, and Y. Cheng: *Eng. Chem. Res*, 48.6 (2009)2870-2885
- [40] R.M. Heck , S. Gulati, R. J. Farrauto, *Chemical Engineering journal* 82 (2001) 149-156.
- [41] A. Cybulski, J.A. Moulijn *Structured Catalysts and Reactor*, Taylor & Francis, 2006.
- [42] J.L. Williams, *Catalyst Today*,69 (2001) 3-97
- [43] W.M. Carty, P.W. Lendnor, *Current Opinion in Solid State & Materials Science* 1 (1996), 88-95
- [44] V. Tomasic, F.Jovic, *Applied Catalysis A:General* 311 (2006) 112-121.
- [45] K. Pangarkar, T.J. Schildhauer, J.R. van Ommen, J. Nijenhuis, F. Kapteijin, J.A. Moulijn, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47 (2008) 3720-3751.
- [46] R. Smojver, U.S. Patent 5 690 900 (1997), Ammonia oxidation catalyst.
- [47] M. Ambrogio, G. Saracco, V. Specchia, *Chemical Engineering Science* 56 (2001) 1613-1621
- [48] P. Benito, M. Monti, W. De Nolf, G. Nuyts, G. Janssens, G. Fornasari, E. Scavetta, F. Basile, K. Jassens, F. Ospitali, D. Tonelli, A. Vaccari: *Catalysis Today*, 246 (2015) 154-164.
- [49] C.G Visconti, G. Groppi , E. Tronconi: *Chem Eng J* 2013, 223:224-230.
- [50] E. Bianchi , T. Heidig T, C.G Visconti , G. Groppi , H. Freund, E. Tronconi: Heat transfer properties of metal foam supports for structured catalysts: Wall heat transfer coefficient. *Catal Today* 2013, 216:121-134.

- 
- [51] Z. Shi, G. Song, A. Atrens, *Corrosion science* 48 (2006) 1939-1959
- [52] G. Wießmeier and D. Hönicke, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1996,35, 4412–4416.
- [53] D. Hönicke, *Appl. Catal.*, 1983, 5, 179–198
- [54] C. G. Visconti, E. Tronconi, L. Lietti, G. Groppi, P. Forzatti, C. Cristiani, R. Zennaro and S. Rossini, *Appl. Catal.*, A,2009, 370, 93–101.
- [55] O. Goerke, P. Pfeifer and K. Schubert, *Appl. Catal.*, A, 2004, 263, 11–18.
- [56] M. Valentini, G. Groppi, C. Cristiani, M. Levi, E. Tronconi and P. Forzatti, *Catal. Today*, 2001, 69, 307–314
- [57] E. Tronconi, G. Groppi, T. Boger and A. Heibel, *Chem. Eng. Sci.*, 2004, 59, 4941–4949.
- [58] S. Yasaki, Y. Yoshino, K. Ihara and K. Ohkubo, *US Pat.* 5,208,206, 1993.
- [59] M. A. Aegerter and M. Mennig, *Sol–gel Technologies for Glass Producers and Users*, Kluwer Academic Publishers, 2004, p. 493
- [60] A. Essakhi, A. Löfberg, S. Paul, B. Mutel, P. Supiot, V. Le Courtois, P. Rodriguez, V. Meille and E. Bordes-Richard, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2011, 140, 81–88
- [61] T. Vergunst, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *Applied catalysis A: General* 213 (2001) 179-187.
- [62] L. Villegas, F. Masset, N. Guilhaume, *Applied Catalysis* 320 (2007)43-55.
- [63] M. P. Vorob'eva, A. A. Greish, A. V. Ivanov and L. M. Kustov, *Appl. Catal.*, A, 2000, 199, 257–261.
- [64] H. R. Suter and R. J. Ruff, *US Pat.* 2,658,742, 1953
- [65] H. Kestenbaum, A. L. De Oliveira, W. Schmidt, F. Schüth, W. Ehrfeld, K. Gebauer, H. Löwe, T. Richter, D. Lebedz, I. Untiedt and H. Zücher, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2002, 41,710–719
- [66] M. Monti, P. Benito, G. Fornasari, F. Basile, M. Gazzano, E. Scavetta, D. Tonelli, A. Vaccari: *Electrochimica Acta*, 108 (2013) 596-604
- [67] G. Helen Annal Therese and P. Vishnu Kamath *Chem. Mater.* 2000, 12, 1195-1204
- [68] Matsumoto, Y. Morikawa, T. Adachi, H. Hombo, *J. Mater. Res. Bull.* 1992, 27, 1319.

- 
- [69] T.S.N Sankara Narayanan, S.K Seshadri, *Journal of Materials Science Letters* 19 (2000) 1715-1718
- [70] R.S.Jayashree, P.V. Kamath, *Journal of Applied Electrochemistry* 29 (1999) 449-454
- [71] M. Nobial, O.Devos: *J.Electroanalytical Chem*, 600.1 (2007) 87-94,
- [72] S.Ureta-Zanartu, C.Yanez: *Electrochim. Acta*, 42.11 (1997) 1725-1731
- [73] F. Basile, P. Benito, G. Fornasari, M. Monti, E. Scavetta, D. Tonelli, A. Vaccari. *Catalysis Today*, 157 (2010) 183-190.
- [74] F. Basile, P. Benito, G. Fornasari, M. Monti, E. Scavetta, D. Tonelli, A. Vaccari: scientific based for the preparation of eterogeneous catalysis, 175(2010) 51-58.
- [75] G. Meriggi, *Elettrosintesi di catalizzatori di Rh-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> su schiume FeCrAlloy per la produzione di syngas*, 2015, Università di Bologna
- [76] P. Benito, G. Nuyts, M. Monti, W. De Nolf, G. Fornasari, K. Janssens, E. Scavetta, A. Vaccari, *Appl Catalysis B: Enviromental* 179 (2015) 321-332.
- [77] G. Fiquet, P. Richet, G. Montagnac, *Phys. Chem. Miner.* 27 (1991) 103-111.
- [78]R. Chegroune, E. Salhi, A. Crisci, Y. Wouters, A. Galerie, *Oxid. Met.* 70 (2008) 331.
- [79] F. Basile, L. Basini, M. D'amore, G. Fornasari, A. Guarinoni, D. Matteuzzi, G. Del Piero, F. Trifirò, A. Vaccari. *J. Catal* 173 (1998) 247-256.
- [80] A. Beretta, G. Groppo, M. Lualdi, L. Tavazzi, P. Forzatti, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 48 (2009) 3825.
- [81] S. Ding, Y. Yang, Y. Jin, Y. Cheng, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 48 (2009) 2878.
- [82] A. Beretta, G.Groppo, M. Lualdi, L.Tavazzi, P. Forzatti, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 48 (2009) 3825.