

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

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

**Chemical Loop Reforming dell’etanolo: studio della
reattività di ferriti modificate**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Cristian Bazzo

RELATORE

Chiar.mo Prof. Fabrizio Cavani

CORRELATORE

Dott.ssa Olena Vozniuk

Sessione II

Anno Accademico 2015-2016

Produzione Idrogeno

Processo Chemical Loop

Reforming etanolo

Ferrosinelli

ABSTRACT

Modified ferrites with a generic formula of MFe_2O_4 (where $M=Co, Cu, Mn$ and their combination: $Cu/Co, Cu/Mn$ and Co/Mn) were studied as potentially attractive ionic oxygen and electron carrier materials for the production of “clean H_2 ” via the Chemical Loop Reforming (CLR) of bio-ethanol. The conventional CLR process consists of 2 steps: 1st - the reduction step with ethanol; 2nd - the re-oxidation step with water.

The synthesized materials were tested in a laboratory plant in terms of both redox properties and catalytic activity to generate hydrogen during the re-oxidation step with water steam over previously pre-reduced samples. The obtained results showed that $CuFe_2O_4, Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4, Cu_{0.5}Mn_{0.5}Fe_2O_4$ and $CoFe_2O_4$ within 20 min of ethanol reduction reached almost a complete reduction, and, as a consequence, the higher yields to H_2 produced during the re-oxidation step with steam. On the other hand, incorporation of Mn-cations greatly affects the redox properties of a resulted spinel ($MnFe_2O_4$ and $Co_{0.5}Mn_{0.5}Fe_2O_4$) leading to its lower reducibility, caused by the formation of a hardly reducible layer of Mn_xFe_yO oxide. Moreover, the presence of Mn-cations effectively reduces the amount of coke formed during the anaerobic reduction step with ethanol and hence avoids a fast deactivation of the material.

Modification of the conventional CLR process with an addition of the 3rd regeneration step (carried out with air) was done in order to increase the stability of the looping material and to overcome the deactivation problems, such as: a coke deposition/accumulation and an incomplete re-oxidation of M^0 during the 2nd step.

INTRODUZIONE

Sommario

1. INTRODUZIONE	9
1.1. L'ENERGIA RINNOVABILE	10
1.1.1. Problemi legati all'utilizzo delle fonti rinnovabili	12
1.1.2. Problemi specifici delle biomasse	13
1.2. L'IDROGENO COME NUOVO VETTORE ENERGETICO	14
1.2.1. Lo stato dell'arte	14
1.2.1.1. Stoccaggio dell'idrogeno	15
1.2.1.2. Fuel cell (celle a combustibile)	16
1.2.2. Usi industriali dell'idrogeno	23
1.2.3. Produzione dell'Idrogeno	23
1.3. PRODUZIONE DI IDROGENO A BASSO IMPATTO AMBIENTALE	28
1.3.1. Idrogeno da biomasse	28
1.3.1.1. Processi biologici	28
1.3.1.2. Processi termochimici	29
1.3.1.3. Reforming di materie prime di origine biologica	31
1.3.2. Water Splitting: l'Idrogeno dall'acqua	33
1.4. CICLI TERMOCHIMICI PER LA PRODUZIONE DI H ₂	35
1.4.1. Il processo Steam-Iron	37
1.4.1.1. Processo Steam-Iron con materiali modificati: le Ferriti	38
1.4.1.2. Cicli termochimici con agenti riducenti e Chemical Loop Reforming	42
2. SCOPO DELLA TESI	45
3. PARTE SPERIMENTALE	47
3.1. SINTESI DEI MATERIALI	47
3.2. TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE	49
3.2.1. XRD	50
3.2.2. Analisi in programmata di temperatura: TPR e TPO	52
3.2.3. Analisi BET	52
3.2.4. Analisi CHNS	54
3.3. TEST CATALITICI	55
3.3.1. L'impianto di laboratorio	55
3.3.2. Calcoli e parametri per i test catalitici	58
3.3.2.1. Step I: Fase di riduzione	58
3.3.2.2. Step II: Fase di ossidazione con acqua	61
3.3.2.3. Step III: Fase di ossidazione con aria	62
4. RISULTATI E DISCUSSIONE	63
4.1. CARATTERIZZAZIONE DELLE FERRITI	63
4.1.1. Caratterizzazione XRD	63
4.1.2. Caratterizzazione BET	65
4.1.3. Caratterizzazione TPR1-TPO-TPR2	66
4.1.4. Analisi spettroscopica EDX	73
4.2. TEST DI REATTIVITÀ	75

INTRODUZIONE

4.2.1.	<i>Step 1: riduzione con etanolo a 450°C per 20 minuti</i>	75
4.2.2.	<i>Step 2: riossidazione con acqua a 450°C per 20 minuti</i>	83
4.2.3.	<i>Step 3: riossidazione con aria a 450°C</i>	86
4.2.4.	<i>“CLR 2 steps” vs “CLR 3 steps”</i>	87
4.2.5.	<i>Confronto con Fe₃O₄</i>	95
5.	CONCLUSIONI	97
6.	BIBLIOGRAFIA	99

1. INTRODUZIONE

In questi ultimi anni le tematiche ambientali e in particolare i problemi legati al cambiamento climatico e all'inquinamento atmosferico stanno diventando via via sempre più importanti e oggetto di dibattiti a causa dei loro effetti sull'uomo e sull'ambiente. È scientificamente dimostrato che il motivo di questi problemi è da ricondurre alle attività antropiche rivolte a soddisfare la crescente richiesta energetica che il nostro stile di vita richiede. La principale causa dei cambiamenti climatici, in primis il riscaldamento globale, è la produzione di energia. Questo è dovuto all'enorme utilizzo di prodotti derivanti dai combustibili fossili, i quali implicano l'emissione di una quantità non più sostenibile di CO₂, gas considerato il maggior responsabile dell'effetto serra. Inoltre i combustibili derivanti da fonti fossili sono sfruttati utilizzando tecnologie a bassa efficienza termodinamica, come ad esempio i motori a combustione interna, che vengono impiegati nel settore degli autotrasporti.

Il continuo incremento della richiesta energetica globale porta a pensare a un approccio innovativo in grado di aumentare la produzione necessaria a soddisfare la domanda ma anche capace di ridurre le emissioni di CO₂. Sia il mondo scientifico che quello politico hanno proposto molte soluzioni, ma il principale ostacolo alla loro attuazione risiede essenzialmente nell'elevato costo di applicazione delle nuove tecnologie. Le diverse proposte possono essere divise in tre categorie principali:

- Riduzione dei consumi energetici, sia per quanto riguarda la produzione sia per l'utilizzo dell'energia (questo comporta ad esempio la riduzione delle perdite termiche dagli edifici attraverso l'uso di isolanti termici)
- Riduzione delle emissioni di gas serra, diminuendo l'uso di combustibili fossili
- Utilizzo di fonti energetiche rinnovabili e nuove tecnologiche dedicate

La prima delle tre soluzioni è già stata applicata in alcuni Stati e sta funzionando più o meno bene a seconda del contesto politico. Una delle Nazioni in cui queste misure di "pronto soccorso" danno i risultati sperati è la Germania, dove nell'ultimo decennio sono stati costruiti molti micro impianti di co-generazione ad elevata efficienza per la produzione contemporanea di energia meccanica (solitamente trasformata in energia elettrica) e di calore (utilizzabile per riscaldamento di edifici e/o per processi industriali), specialmente in zone rurali dove è più difficile la distribuzione dell'energia. Anche in

Italia, comunque, il miglioramento dell'isolamento termico delle abitazioni già esistenti ha consentito un notevole risparmio energetico.

Una possibile soluzione nel medio periodo, anche se non risolve il problema, è la realizzazione di nuovi impianti nucleari, la cui tecnologia è ben nota ma che in ogni modo necessitano di 20-30 anni di costruzione. Inoltre i grandi investimenti necessari e i problemi legati alla sicurezza (si veda ad esempio il disastro di Fukushima Dai-ichi nel 2011) hanno posto tutti i Paesi di fronte a una scelta complicata, ma la tendenza attuale va verso l'abbandono di questa tecnologia, almeno per quanto riguarda i Paesi della UE.

Quindi l'unica soluzione per risolvere il problema nel corto, medio e lungo periodo rimane l'utilizzo di fonti energetiche rinnovabili o comunque a basso impatto ambientale. La quantità di energia ottenibile è illimitata, come suggerisce il nome, e quindi il loro utilizzo permetterebbe di abbandonare completamente la produzione di energia da combustibili fossili, salvaguardando il Pianeta. Però occorre sviluppare nuove tecnologie in grado di sfruttare al meglio tali risorse e in particolare si stanno indagando nuovi "vettori energetici", ossia sostanze in grado di veicolare l'energia da una forma ad un'altra, più efficienti di quelli classici.

1.1. L'energia rinnovabile

Il termine "rinnovabile" indica quelle risorse che possiedono la caratteristica intrinseca di rigenerarsi a una velocità paragonabile a quella con cui vengono consumate, cioè che sono, almeno in teoria, "inesauribili".

Le energie rinnovabili possono essere suddivise in cinque categorie principali:

- Energia solare
- Energia eolica
- Energia idro-elettrica
- Energia da biomasse

Alcune volte il termine "energia rinnovabile" viene usato impropriamente invece di "energia a basso impatto ambientale". Infatti, ad esempio, l'energia solare non si può

definire “rinnovabile” nel vero senso del termine, ma sarebbe più corretto definirla “inesauribile” e senza rilevante impatto sull’ambiente. Lo stesso discorso vale anche per l’energia eolica e quella geotermica. Invece il termine “rinnovabile” è completamente corretto se ci si riferisce all’energia idro-elettrica e alle biomasse, in quanto sfruttano un ciclo naturale, quello dell’acqua e quello del carbonio rispettivamente.

Attualmente le tecnologie più sviluppate e su cui sono stati fatti importanti investimenti sono quelle riguardanti il settore eolico e solare. Per quanto riguarda il settore idro-elettrico si deve considerare il confronto dei bilanci energetico ed economico, poiché non sempre è così vantaggioso utilizzare questa fonte a fronte della costruzione di grosse infrastrutture.

Le biomasse, invece, comprendono una categoria molto ampia e variegata di risorse di origine sia animale che vegetale:

- Foreste a basso tempo di rotazione (salici, pioppi, eucalipti...)
- Rifiuti legnosi (residui di foreste, segatura, residui industriali della lavorazione del legno)
- Raccolti di prodotti ricchi in zuccheri (da barbabietola da zucchero, canna da zucchero)
- Raccolti di prodotti ricchi in amido (mais e frumento)
- Raccolti di prodotti erbosi e legno-cellulosici
- Raccolti di prodotti oleosi (semi di girasoli, colza, soia, arachidi)
- Scarti di agricoltura (paglia)
- Residui solidi urbani
- Residui di lavorazione industriali (industria alimentare)

Lo stato dell’arte riguardante l’utilizzo delle biomasse è molto frammentario e dipende soprattutto dal tipo di biomassa utilizzata e dalla tecnologia impiegata. Da qui nasce il forte interesse da parte dei ricercatori nella ricerca e studio di nuovi processi in grado di sfruttare le biomasse. La ricerca in questo campo si divide in due filoni:

- Biomasse come fonte di energia
- Biomasse come fonte di *building block*

Il primo campo di ricerca coinvolge varie discipline come l’ingegneria, la biologia e la chimica; il secondo, invece, è un campo prettamente chimico ed è stato l’obiettivo più

perseguito dalle industrie chimiche negli ultimi dieci anni, anche se a livello mondiale l'emissione di gas serra dovuta alla produzione di sostanze chimiche è minore rispetto a quella causata dalla generazione di energia.

1.1.1. Problemi legati all'utilizzo delle fonti rinnovabili

Nonostante l'utilizzo delle fonti rinnovabili sopra elencate sembri essere la soluzione più promettente per la tutela del pianeta, il loro impiego presenta delle problematiche dovute più alle loro caratteristiche intrinseche che alla tecnologia che le sfruttano:

- Bassa densità energetica generata
- Irregolarità delle fonti

La bassa densità energetica implica che la potenza generata non è sufficiente al funzionamento delle apparecchiature che la richiedono. Inoltre il secondo aspetto riguarda l'impossibilità di avere il vento o il sole disponibili in ogni momento della giornata o dell'anno e ciò causa problemi legati alla disponibilità energetica richiesta. Per questo la soluzione è l'accumulo di energia, per averne disponibilità in ogni momento. La ricerca in questo campo segue tre vie:

- 1) Accumulo elettrico
- 2) Accumulo chimico
- 3) Uso diretto di bio-carburanti

La prima soluzione viene attuata con l'utilizzo di giganteschi parchi batterie in cui è stoccata l'energia quando sono disponibili le fonti rinnovabili per poi utilizzarla quando serve. Però è necessario convertire tutti gli utilizzatori finali per un funzionamento ad energia elettrica. I problemi riguardano la dipendenza delle fonti minerali per la produzione di batterie dagli assetti politici di determinate zone (ad esempio il litio è quasi totalmente concentrato in Bolivia).

La seconda via prevede lo sviluppo di tecnologie ad alta efficienza in grado di sfruttare alcune molecole come vettori energetici. Il problema, in questo caso, riguarda l'utilizzo di molecole di facile produzione e che diano una abbondante quantità di energia (ad esempio lo sviluppo di automobili a *fuel cell* basate sull'utilizzo dell'idrogeno).

La terza proposta riguarda principalmente l'utilizzo diretto del biodiesel in Europa e del bio-etanolo prodotto da fermentazione della canna da zucchero in Brasile e negli Stati Uniti. La percentuale è abbastanza bassa poiché si possono usare in motori tradizionali senza effettuare modifiche, altrimenti si dovrebbe rivedere tutto il funzionamento del motore e i sistemi di abbattimento degli inquinanti. Inoltre il bio-etanolo ha comportato l'insorgere di problemi di carattere etico riguardo l'impiego di questa fonte energetica.

1.1.2. Problemi specifici delle biomasse

I problemi specifici legati all'utilizzo massiccio delle biomasse sono:

- Problemi etici
- Variabilità chimica

L'utilizzo di biomasse di prima generazione, quali piante amidacee, oleose e zuccherine, come fonti rinnovabili per produrre energia piuttosto che per fini alimentari pone dei seri problemi di natura etica (sono in competizione con la produzione di cibo), specialmente negli Stati in cui il tasso di malnutrizione è elevatissimo.

L'altro problema è legato alla quantità e alla composizione delle biomasse, le quali sono strettamente legate all'andamento stagionale e al mercato. Per questo motivo lo sviluppo di nuovi processi è complicato e costoso in quanto necessitano di una tecnologia molto versatile in grado di sfruttare materie prime con caratteristiche diverse.

Il vero vantaggio delle biomasse consiste nell'utilizzare scarti agricoli, industriali e civili a bassissimo prezzo e colture dedicate (vedi le biomasse di 2^a e 3^a generazione, rispettivamente derivanti da scarti agricoli, forestali, alimentari e dalla valorizzazione di terreni marginali o non agricoli, aree marine), soprattutto in quei Paesi dove il suolo è già ampiamente sfruttato. Inoltre la pirolisi e la gassificazione (vedi paragrafo 1.3.1.2), ad esempio, sono due tecnologie molto robuste in grado di superare il problema della elevata variabilità chimica nella maggioranza dei casi. Quindi i problemi più grossi ricadono sui processi biologici, come ad esempio la produzione di biogas da

rifiuti urbani, e sui processi di separazione dei vari composti a valle degli impianti di gassificazione e pirolisi.

1.2. L'Idrogeno come nuovo vettore energetico

Come già accennato nei paragrafi precedenti, la ricerca di un nuovo vettore energetico più efficiente per ridurre le emissioni di gas serra è ricaduta sull'idrogeno, principalmente per due motivi. Il primo è la grande disponibilità; infatti basta pensare alle enormi quantità che sono contenute nell'acqua presente sul nostro Pianeta, anche se la produzione di H_2 da H_2O resta ancora una delle più grosse sfide da affrontare. Il secondo motivo è legato ai dispositivi in grado di sfruttarlo come carburante, la cui tecnologia è già conosciuta e sviluppata: le *fuel cell*. Questi dispositivi sono i più efficienti in termini di utilizzo dell'idrogeno e nella produzione di energia, ma il loro costo è ancora elevato, per cui, attualmente, la generazione di H_2 è totalmente basata sull'utilizzo del metano di natura fossile come fonte, che comunque rappresenta un passo avanti in quanto si concentra la produzione di H_2 in grossi impianti, a maggior efficienza, riducendo la richiesta energetica e i costi di produzione e permettendo inoltre di sequestrare la CO_2 a valle dell'impianto, riducendo ulteriormente la sua emissione nell'ambiente. Quindi sono necessari enormi sforzi, soprattutto da parte delle grosse compagnie, per modificare l'approccio alla produzione di energia, al fine di giungere ad un'economia sempre più basata sull' H_2 . A tal proposito sono stati condotti molti studi economici, i quali sostengono che le tecnologie in grado di sfruttare quotidianamente l'idrogeno cominceranno ad affermarsi ragionevolmente dal 2020 e in un periodo di 20-30 anni si avrà la completa dismissione di quelle che vengono utilizzate oggi [1].

1.2.1. Lo stato dell'arte

Lo sviluppo di un sistema energetico basato sull'idrogeno è indissolubilmente legato ai requisiti tecnologici e al tempo necessario per costruire gli impianti richiesti e quindi sono coinvolti l'economia, i politici, gli ingegneri civili, meccanici ed elettrici, i chimici, i fisici e molti altri. Inoltre le decisioni da prendere riguardo alla distribuzione capillare

dell'idrogeno saranno il miglior compromesso tra problemi di natura ambientale, economica, politica e di sicurezza degli impianti. Per questo motivo la comunità scientifica deve risolvere il problema dello stoccaggio dell'idrogeno (ad esempio i serbatoi che possono trovarsi nelle automobili o nelle case) e i dispositivi che lo utilizzano (ad esempio le fuel cell o i motori a combustione).

1.2.1.1. Stoccaggio dell'idrogeno

I due problemi che ostacolano la commercializzazione dei veicoli e degli impianti a idrogeno sono il costo di produzione e lo stoccaggio. Il settore automobilistico offre opportunità di utilizzo e sviluppo ma anche richieste, a volte in contrasto tra loro come garantire una bassa pressione di esercizio e un'alta autonomia, vincoli di peso e dimensioni, un buon rapporto costi/sicurezza e performance simili a quelli attuali. Inoltre è necessario sviluppare una rete capillare di stazioni di rifornimento rapide ed economiche, il che non rappresenta un ostacolo in quanto l'H₂ stoccato in serbatoi fissi è molto più gestibile e risolve anche i problemi di spazio, poiché può essere installato nelle vicinanze dell'edificio e non necessariamente all'interno. Le grosse problematiche poste dal settore dell'automobile sono comunque la forza trainante per molte ricerche focalizzate sui problemi di stoccaggio ^{[2],[3]}.

Esistono due tipi di stoccaggio per il raggiungimento di questi obiettivi:

- **Stoccaggio chimico**, il quale utilizza idruri metallici, carboidrati, idrocarburi di sintesi, NH₃, complessi ammino-boranici, acido formico, imidazolo, liquidi ionici
- **Stoccaggio fisico**, per il quale vengono impiegati H₂ liquido, H₂ crio-compresso, nanotubi di carbonio, strutture metallorganiche, clatrati idrati, capillari e microsferi di vetro.

Nel 2010 Ahuwalia et al., dell'Argonne National Laboratory hanno presentato i risultati aggiornati ottenibili con i vari approcci ^[4]: per la prima volta il MOF-177 (Molecular Organic Framework) ha raggiunto gli obiettivi fissati per il 2010, mentre il CcH₂ (Cryo-compressed hydrogen) ha raggiunto gli obiettivi posti per il 2015, aprendo così nuove prospettive per lo sviluppo di veicoli ad idrogeno.

1.2.1.2. Fuel cell (celle a combustibile)

Le fuel cell sono dei dispositivi elettrochimici che permettono di trasformare l'energia chimica immagazzinata nei reagenti, in questo caso nell'idrogeno, in energia elettrica in grado di alimentare altre apparecchiature. Esse furono scoperte intorno alla metà del XIX secolo, ma lo sviluppo è ancora in corso. È diversa da una batteria sia per le reazioni coinvolte ma soprattutto per il fatto che è alimentata da un flusso continuo di reagenti e quindi non necessita di un ciclo di carica e scarica. Lo schema generale di una cella a combustibile è rappresentato in Figura 1:

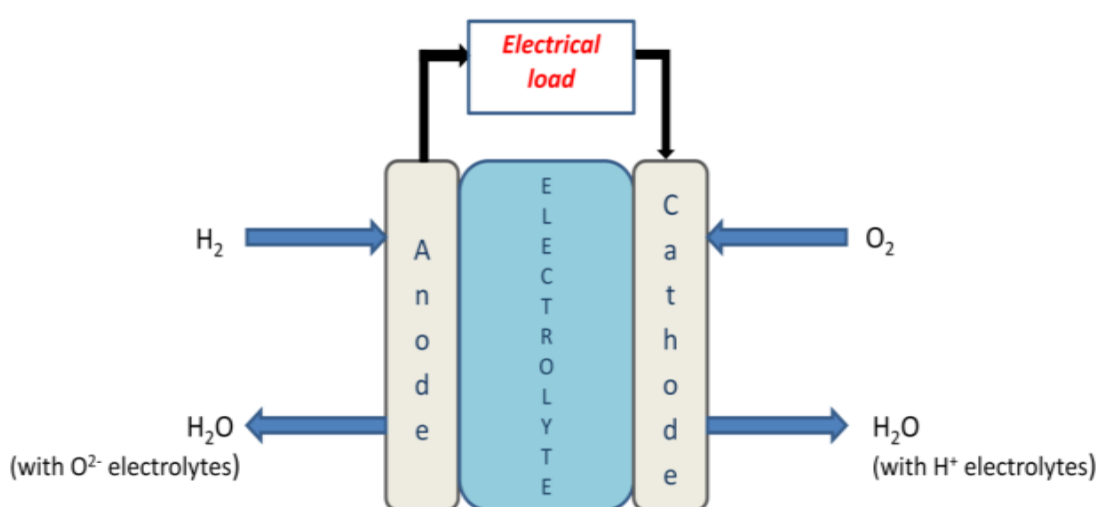
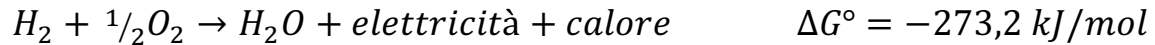


Figura 1: Schema generale di una fuel cell.

In una tipica fuel cell il combustibile viene inviato all'anodo (elettrodo negativo), mentre l'ossidante al catodo (elettrodo positivo). Le reazioni di ossidazione del combustibile e di riduzione del comburente avvengono all'interfaccia dei due elettrodi in modo tale da produrre un flusso di elettroni utilizzabile per fornire potenza elettrica a un altro dispositivo associato. Come in una batteria il comparto anodico e catodico sono separati da un materiale o sostanza che funge da elettrolita, per permettere, oltre allo spostamento delle cariche che si formano durante le reazioni (positive se transitano dall'anodo verso il catodo o negative se il transito avviene nel senso opposto) di mantenere l'elettro-neutralità del dispositivo, bilanciando le cariche che passano nel ponte esterno.

Un vantaggio delle pile a combustibile consiste nella varietà di combustibili (ad esempio gas naturale e metanolo) e di comburenti (ad esempio ossigeno o aria) che si possono usare. Attualmente si usa idrogeno come combustibile e ossigeno come comburente. Infatti l' H_2 mostra un'elevata reattività e può essere prodotto da fonti di origine fossile, ma anche rinnovabili, come ad esempio l'elettrolisi dell'acqua. La reazione che globalmente avviene nella cella è la seguente:



Il massimo potere calorifico di questa reazione è di 285,8 kJ/mol, quindi la reazione produce 48,6 kJ/mol, che dovrà essere rimosso affinché la fuel cell lavori in condizioni stazionarie. Questo surplus di energia può essere utilizzato per co-generare altra energia elettrica, ma in ogni caso una parte viene dispersa sotto forma di calore a causa dell'inefficienza delle membrane e delle resistenze interne.

Un altro vantaggio delle fuel cell consiste nell'avere un rendimento più alto rispetto alle macchine termiche tradizionali e nell'essere silenzioso, in quanto non ha parti in movimento, e rendono il massimo quando sono solo parzialmente caricate con il combustibile.

Le tipologie di fuel cell che vengono impiegate industrialmente sono elencate nella Figura 2 e si distinguono in base al tipo di membrana che utilizzano:

INTRODUZIONE

	PEFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Electrolyte	Hydrated Polymeric Ion Exchange Membranes	Mobilized or Immobilized Potassium Hydroxide in asbestos matrix	Immobilized Liquid Phosphoric Acid in SiC	Immobilized Liquid Molten Carbonate in LiAlO_2	Perovskites (Ceramics)
Electrodes	Carbon	Transition metals	Carbon	Nickel and Nickel Oxide	Perovskite and perovskite / metal cermet
Catalyst	Platinum	Platinum	Platinum	Electrode material	Electrode material
Interconnect	Carbon or metal	Metal	Graphite	Stainless steel or Nickel	Nickel, ceramic, or steel
Operating Temperature	40 – 80 °C	65°C – 220 °C	205 °C	650 °C	600-1000 °C
Charge Carrier	H^+	OH^-	H^+	CO_3^{2-}	O^{2-}
External Reformer for hydrocarbon fuels	Yes	Yes	Yes	No, for some fuels	No, for some fuels and cell designs
External shift conversion of CO to hydrogen	Yes, plus purification to remove trace CO	Yes, plus purification to remove CO and CO_2	Yes	No	No
Prime Cell Components	Carbon-based	Carbon-based	Graphite-based	Stainless-based	Ceramic
Product Water Management	Evaporative	Evaporative	Evaporative	Gaseous Product	Gaseous Product
Product Heat Management	Process Gas + Liquid Cooling Medium	Process Gas + Electrolyte Circulation	Process Gas + Liquid cooling medium or steam generation	Internal Reforming + Process Gas	Internal Reforming + Process Gas

Figura 2: Diverse tipologie di fuel cell ^[5].

- PEM-FC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell)

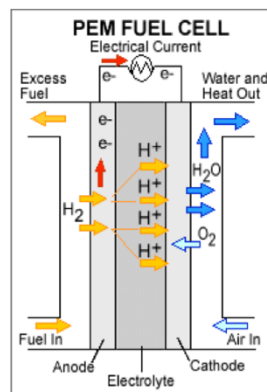


Figura 3: Schema di una pila a membrana a scambio protonico ^[6].

In questo tipo di fuel cell, che rientra nella classe delle FC (Fuel Cell) con elettrolita allo stato solido, la separazione dei comparti viene effettuata mediante una membrana a scambio ionico in cui i protoni sono trasportati dal gradiente di concentrazione che si sviluppa naturalmente. Gli ioni H^+ sono convogliati verso il comparto catodico nel quale sono presenti gli ioni O^{2-} , generati dalla riduzione dell' O_2 da parte degli elettroni che circolano nel circuito esterno, formando H_2O come prodotto. La membrana è solitamente costituita di Nafion (un polimero persolfonico prodotto dalla *DuPont*) che trattiene al suo interno delle nano-gocce di acqua, le quali permettono il passaggio dei protoni sottoforma di ioni H_3O^+ . Per questo motivo la cella opera a basse temperature, circa $80^\circ C$ e non può superare i $100^\circ C$, altrimenti si deve aumentare la pressione all'interno della cella affinché la membrana non perda la sua caratteristica di conduttore ionico. Gli elettrodi sono di materiale poroso sul quale è depositato un catalizzatore, in genere a base di Platino. La scelta è causata dalle basse temperature in gioco e comporta un aumento dei costi della cella e l'utilizzo di H_2 ad elevatissima purezza ($CO < 1\text{ppm}$) poiché l'elettrodo è molto sensibile al monossido di carbonio. La carcassa è semplicemente in metallo in quanto non sono presenti né sostanze particolarmente corrosive né temperature molto alte. Nelle PEM-FC non si fa co-generazione a causa delle basse temperature di funzionamento e l'efficienza generalmente non supera il 40%. Tuttavia l'ottimo rapporto potenza/peso e la minor velocità con cui arriva alle condizioni di utilizzo rendono le PEM-FC adatte per i veicoli come automobili e bus ^[6].

- PA-FC (Phosphoric Acid Fuel Cell)

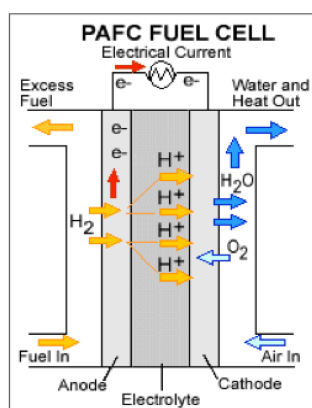


Figura 4: Schema di una pila ad acido fosforico ^[6].

Le pile ad acido fosforico sono considerate la “prima generazione” delle moderne fuel cell, dato che sono state le prime celle ad entrare in commercio. In questo tipo di cella la separazione dei due comparti è permessa da un setto poroso avente l’acido fosforico come liquido immobilizzato. Tale acido funge anche da elettrolita, trasportando i protoni. Il range di temperatura di utilizzo è $150\div 200^{\circ}\text{C}$, poiché con H_3PO_4 ($T_{\text{eb}}=337^{\circ}\text{C}$) non si hanno problemi di ebollizione come nelle PEM-FC e questo permette la co-generazione di calore ed elettricità, anche se di scarsa qualità e con un rendimento complessivo del 40-45%. Però l’acido solidifica a 42°C e quindi una volta spenta, la cella ha bisogno di un certo lasso di tempo per ritornare in funzione e inoltre ha bisogno di una fonte di riscaldamento esterna, a differenza delle PEM-FC, le quali possono riscaldarsi autonomamente con il calore generato. Anche le PA-FC utilizzano un catalizzatore depositato sugli elettrodi a base di Platino, che insieme alla scelta della grafite per la carcassa (a causa delle alte temperature di esercizio e alla presenza di alte concentrazioni di acido) fanno lievitare il costo di questi dispositivi, che vengono utilizzati solamente per la generazione di elettricità nei grandi impianti.

- MC-FC (Molten Carbonates Fuel Cell)

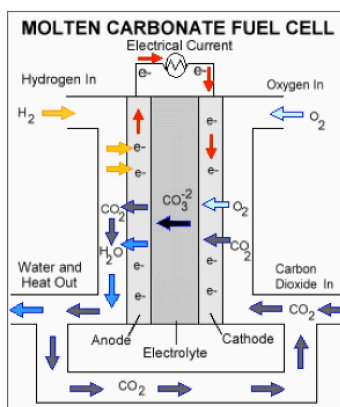


Figura 5: Schema di una pila a carbonato fuso^[6].

Nelle celle a carbonati fusi sono gli anioni O^{2-} ad essere trasportati attraverso la membrana, ma la specie che attraversa il setto sono gli ioni carbonato (CO_3^{2-}), che si formano quando la CO_2 reagisce con l' O_2 che è ridotto dagli elettroni che arrivano dal circuito esterno. Gli ioni sono in grado di muoversi proprio per il fatto che il carbonato è fuso e quindi le cariche diventano mobili. Come per le PA-FC è necessaria una fonte di riscaldamento esterno; la differenza, però, è dovuta al fatto che si raggiungono

temperature molto più elevate, dell'ordine di 650°C, che rende la co-generazione molto vantaggiosa e il rendimento va dal 60% all'80%. La carcassa è in acciaio inox dato che non ci sono problemi di natura chimica o termica. Grazie alle alte temperature di utilizzo, come catalizzatore è sufficiente il Nichel, un metallo meno attivo del Pt e quindi meno costoso e con il vantaggio di poter usare H₂ contaminato da CO senza dover prima eseguire uno stadio di *reforming*. Tuttavia l'utilizzo delle alte temperature ha lo svantaggio di accelerare la rottura dei componenti della cella. Nella costruzione di queste celle, l'unica cosa di cui bisogna prestare particolare attenzione sono i coefficienti di dilatazione termica, che devono essere simili per il carbonato e per il supporto poroso, in modo da evitare rotture del setto in fase di accensione e spegnimento. Le fuel cell a carbonato fuso vengono utilizzate per la produzione industriale e militare di energia elettrica basata sul gas naturale e sul carbone.

- SO-FC (Solid Oxide Fuel Cell)

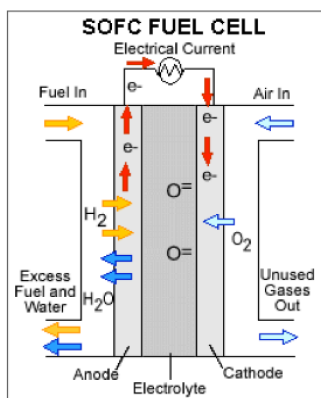


Figura 6: Schema di una pila a ossido solido^[6].

In questa tipologia di fuel cell, l'elettrolita è solido ed è costituito da un materiale ceramico, tipicamente un ossido di calcio o zirconio, che rende molto più maneggevole l'elettrolita ma che obbliga a costruire anche la cella in materiale ceramico isolante termico dato la temperatura di esercizio sui 1000°C. Ciò rende praticamente impossibile l'utilizzo delle SO-FC nel settore dei trasporti. A queste temperature il dispositivo può funzionare anche se è alimentato direttamente con un carburante idrocarburico perché avviene spontaneamente il *reforming* del reagente e quindi la produzione *in situ* di H₂. Tuttavia avviene anche la deposizione di *coke* nella cella di alimentazione e la sinterizzazione del Nichel usato come catalizzatore.

La SO-FC è la cella che resiste meglio allo Zolfo e al CO, che può essere usato come reagente, oltre al gas naturale, al bio-gas e al gas ottenuto da carbone. Anche in questo caso, le alte temperature permettono una co-generazione di calore ed elettricità di elevata qualità e con un rendimento del 60% circa. La ricerca in questo campo è concentrata nello sviluppo di SO-FC operanti a temperature minori, circa sui 700°C, per ridurre i problemi di durata dei materiali e così i costi e diminuire anche il tempo necessario per arrivare a regime.

Una ulteriore classificazione delle fuel cell è basata sul tipo di combustibile impiegato:

- DA-FC (Direct Alcohol Fuel Cell) e in particolare le pile a metanolo diretto, in quanto è l'alcool più utilizzato. Normalmente sono celle a membrana polimerica in cui l'alcool è inviato direttamente in fase liquida a bassa temperatura, mentre l'aria (il comburente) è preriscaldata prima di essere introdotta
- DC-FC (Direct Carbon Fuel Cell), in cui sono utilizzate materie prime ad alto contenuto di carbonio, come carbone e biomasse, by-passando lo step di gassificazione. Il vantaggio di queste pile è dovuto al fatto che la termodinamica della reazione permette una elevata conversione. Per questo motivo, se ci saranno ulteriori progressi tecnologici, questa alternativa inciderà profondamente sulla chimica da carbone.

Tra tutte le tipologie di celle a combustibile, quelle che hanno mostrato i risultati più promettenti e che quindi vengono usate maggiormente sono le SO-FC e le PEM-FC. Queste ultime, in particolare, necessitano di H₂ di elevata purezza, esente da CO, e per questo motivo si stanno cercando vie di sintesi alternative per l'H₂, come lo *splitting* dell'acqua attraverso cicli termochimici in grado di evitare la co-produzione di sottoprodotti carboniosi come CO e CO₂. Il vantaggio di una vasta gamma di fuel-cell consiste nel poter scegliere la tipologia più idonea per ogni tipo di applicazione, in modo da raggiungere gli obiettivi prefissati. Il problema, invece, deriva dal maggior costo rispetto a quello dei dispositivi convenzionali che generano energia, sebbene tale costo è destinato a scendere grazie alla produzione su larga scala. Inoltre si sta cercando di sviluppare membrane più resistenti, aumentandone fino a 2-3 volte la vita media e riducendone la degradazione, e ciò ridurrà i costi e allungherà gli intervalli di manutenzione a favore del consumatore finale.

1.2.2. Usi industriali dell'idrogeno

A livello industriale l' H_2 è utilizzato principalmente da tre processi:

- *Processo Haber-Bosch per la produzione di NH_3 (>50%)*

Questo processo è fondamentale in quanto l'ammoniaca è alla base dell'industria dei fertilizzanti.

- *Idro-trattamento del petrolio (>20÷30%)*

È un metodo sfruttato nell'industria petrolifera e dei carburanti e comprende l'idro-desolforazione e l'idro-cracking. La *desolforazione* permette di eliminare lo zolfo contenuto nei carburanti, evitando così l'immissione di SO_x nell'atmosfera una volta bruciati; l'*idro-cracking*, invece, serve per trasformare le frazioni pesanti del petrolio in quelle più leggere impiegate come carburanti.

- *Produzione di Metanolo (10÷20%)*

Il metanolo è una delle sostanze più importanti grazie alla sua elevata reattività e alle sue caratteristiche fisiche; viene utilizzato per la produzione di formaldeide, MTBE (metil t-butil etere), DME (dimetil etere) e acido acetico (processo Cativa e processo Monsanto). Inoltre si sta studiando un suo possibile utilizzo come combustibile per motori a combustione interna.

L'idrogeno viene usato anche come combustibile per razzi spaziali e per prototipi di automobili e nelle fuel cell. Infine viene usato nell'industria alimentare per la produzione di grassi idrogenati.

1.2.3. Produzione dell'Idrogeno

Attualmente la stragrande maggioranza dell'idrogeno prodotto viene utilizzato da processi chimici. Il suo utilizzo come vettore energetico è ancora in fase di studio e sono in funzione solo alcuni impianti dimostrativi.

Le fonti industriali principali ^[7] per la produzione di H₂ sono quattro, come mostrato in Figura 7:

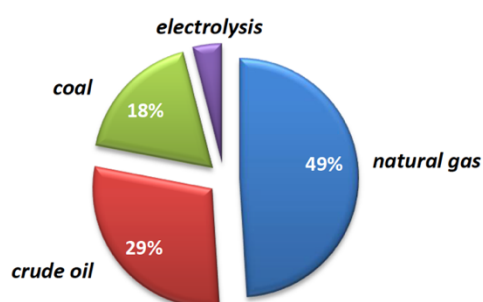


Figura 7: Fonti utilizzate per la produzione di H₂ nel 2006^[7].

Dal grafico si può vedere come l'elettrolisi, processo di produzione a basso impatto ambientale, occupi solo una piccolissima fetta e si possono intuire le difficoltà che si incontrano nel convertire la produzione verso le biomasse.

L'odierna tecnologia industriale per la produzione di idrogeno può essere riassunta dal seguente schema:

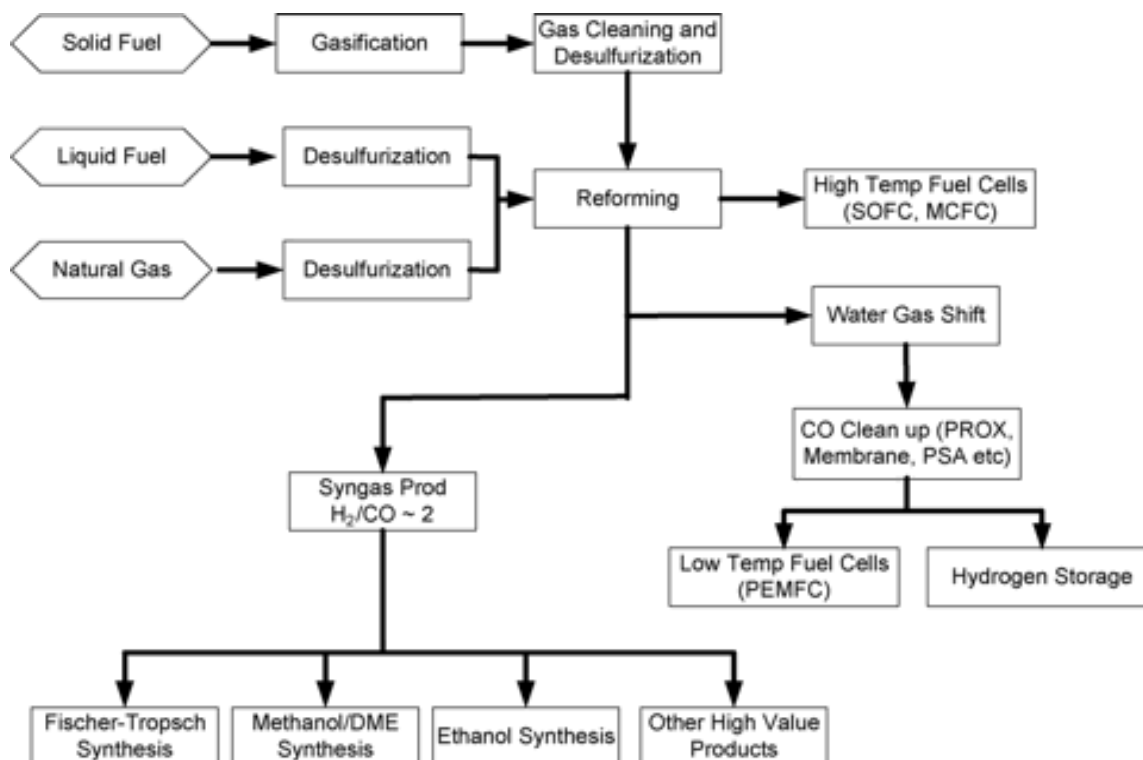


Figura 8: Tecnologie industriali per la produzione di H₂ da combustibili solidi, liquidi e gassosi

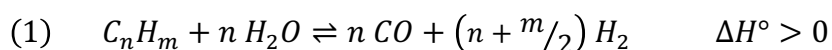
^[8]

I processi industriali per la produzione di Idrogeno sono i seguenti:

- **Steam Reforming del metano (SR) + Water Gas Shift Reaction (WGSR)**

Il 96% della produzione industriale di H_2 è effettuato attraverso il *reforming* di idrocarburi leggeri, soprattutto metano, seguito dalla reazione di WGS. Le reazioni che avvengono nel processo sono:

REFORMING DEGLI IDROCARBURI:



E in particolare, usando il metano:



WGSR:



Il reagente tipicamente utilizzato è il CH_4 , poiché ha il più alto rapporto H/C (H/C=4), che permette di ottenere una maggior quantità di H_2 rispetto agli altri idrocarburi. Il *reforming* è una reazione endotermica, in quanto è difficile rompere il legame singolo C-H (energia di legame = 439 kJ/mol), e quindi il processo viene condotto a una $T = 500\div 900^\circ C$, e immettendo vapor d'acqua a una pressione di 20÷30 bar per ragioni cinetiche, anche se la reazione è termodinamicamente favorita a basse pressioni. L'impianto di *Steam Reforming* è costituito da un reattore tubolare in acciaio al carbonio posto in una fornace in modo da raggiungere le alte temperature necessarie. Il catalizzatore è a base di Nichel supportato su materiali ceramici, poiché deve resistere alle alte temperature e avere un'elevata attività. A queste temperature il problema maggiore è la disproporzione del CO (reazione di Boudouard), che causa la formazione di fibre e filamenti carboniosi che intrappolano le particelle di Nichel^[9] e la deposizione di coke (che è il prodotto termodinamicamente favorito in queste condizioni) sulla superficie del catalizzatore con conseguente perdita di attività. Perciò si immette vapore d'acqua in eccesso rispetto alla quantità stechiometrica. La reazione produce non solo H_2 ma anche CO e la miscela di questi due gas viene chiamata "syn gas" poiché è utilizzato per sintetizzare diversi composti chimici come il CH_4 , il CH_3OH e altri alcoli superiori, e idrocarburi a lunga catena, semplicemente variando il catalizzatore utilizzato nel processo, come mostrato in Figura 9:

INTRODUZIONE

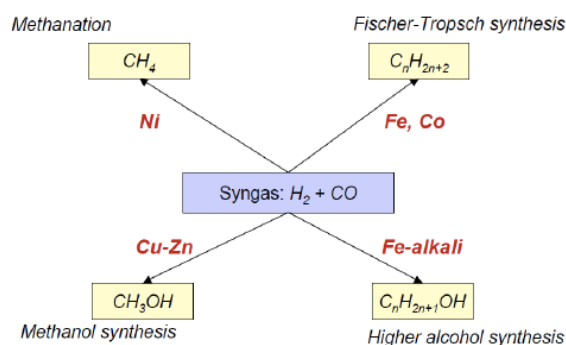


Figura 9: Utilizzi del syn gas.

Dato che il processo di SR è molto dispendioso in termini energetici, si può co-alimentare aria al reattore in modo da bruciare una parte del metano, riducendo così l'apporto di calore esterno. Tale strategia viene chiamata *Reforming Autotermico*.

A valle del reattore di *Steam Reforming* è presente quello per la WGSR. Il processo di WGS è condotto a temperature $T = 200\div 400^\circ C$ in reattori adiabatici e solitamente è diviso in due reattori diversi a temperatura decrescente, in modo da superare svantaggi cinetici e termodinamici e quindi per spostare l'equilibrio verso i prodotti di reazione, sfruttando il principio di Le Châtelier. Il primo reattore opera a temperature maggiori e impiega catalizzatori a base di ossidi misti di Fe/Cr/Mg (il processo viene definito HT-WGS, cioè Higher Temperature-WGS), mentre il secondo lavora a bassa temperatura (LT- WGS, cioè Lower Temperature-WGS) e utilizza ossidi di Cu/Zn. Questa suddivisione permette di mantenere una produttività elevata poiché sfrutta una maggior velocità di reazione nel primo reattore grazie all'elevata T , mentre nel secondo si opera in condizioni termodinamicamente più favorevoli sebbene la T sia minore.

Inoltre il vapor d'acqua in eccesso utilizzato nella prima unità (SR del metano) ritorna utile in questo secondo stadio (WGSR) in quanto, a causa della moderata esotermicità della reazione, la conversione della CO decresce all'aumentare della T e quindi per innalzare la conversione è necessaria una quantità in eccesso di acqua. Tuttavia, al procedere della reazione, il calore sviluppato dal processo fa aumentare la temperatura del sistema, limitando ugualmente la conversione. Queste strategie permettono di raggiungere concentrazioni di CO nella corrente uscente dall'impianto inferiori allo 0,1-0,2%. Tuttavia la purezza dell' H_2 non è sufficiente per essere utilizzato

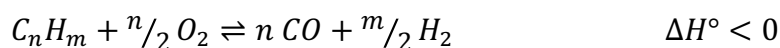
come combustibile nelle PEM-FC. Per tale scopo sono state sviluppate le seguenti tecniche:

- **Reattori a membrana**, in cui l'H₂ viene concentrato sfruttando la sua diversa permeabilità attraverso una membrana rispetto agli altri gas della corrente in uscita
- **PSA** (Pressure Swing Adsorption), in cui si separa l'H₂ grazie all'adsorbimento selettivo su di un solido ad elevate pressioni
- **Reazioni PrOx** (Preferential Oxidation) per ossidare preferenzialmente CO in CO₂ in presenza di ossigeno, senza ossidare l'H₂. In questo caso la quantità di CO residua può essere ridotta fino a pochi ppm.

Tutto ciò, in ogni caso, contribuisce ad aumentare il costo della produzione di H₂ esente da CO.

- **Ossidazione parziale termica o catalitica di combustibili derivanti dal petrolio**

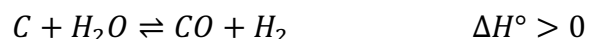
La reazione di ossidazione viene condotta con aria in difetto rispetto alla quantità stechiometrica che ci vorrebbe per far reagire tutto il combustibile:



Il processo può essere sia termico che catalitico utilizzando catalizzatori a base di Nichel. Il rapporto H/C nel combustibile è importante perché influenza la composizione del syn gas che si ottiene. Il principale vantaggio di questo processo consiste nell'utilizzo di materie prime a basso costo, ma ancora derivanti dal petrolio.

- **Gassificazione del coke**

Un'altra possibilità è sfruttare la reazione di gassificazione del coke:



Questa reazione è endotermica e quindi necessita di una fonte di calore esterna. Per abbassare la richiesta energetica si può co-alimentare dell'ossigeno puro per sfruttare l'esotermicità della combustione, come si fa per il *reforming autotermico*. Questo processo può essere condotto in reattori a letto fluido, fisso o trascinato a seconda delle temperature di esercizio e della fluidizzazione delle particelle di catalizzatore. Il

problema più grosso di questa via deriva dalle impurezze presenti nella materia prima, che portano alla formazione di sottoprodotti tossici come NO_x, SO_x e ceneri volatili, la cui quantità varia in base alla provenienza della materia prima. Pertanto sono indispensabili degli stadi di purificazione prima dell'utilizzo finale. Perciò questo processo diventa economicamente vantaggioso solo in Paesi in cui il prezzo del metano è molto alto o in cui il carbone è disponibile a prezzi bassissimi, come ad esempio in Cina.

1.3. Produzione di Idrogeno a basso impatto ambientale

La produzione di Idrogeno a partire da materie prime ed energia rinnovabile è un primo passo avanti nell'ottica di un'economia sostenibile basata sull'idrogeno. Di seguito sono riportate alcune tecnologie che seguono questo approccio ^{[10],[11],[12],[13],[14]}, ulteriori sono in fase di studio e non è detto che la strada migliore debba ancora essere scoperta.

1.3.1. Idrogeno da biomasse

Circa il 10% del consumo energetico mondiale deriva dall'*upgrading* delle biomasse ^{[15],[16]}. Esse sono considerate una fonte di energia rinnovabile poiché la CO₂ derivante dalla loro utilizzo non influenza il bilancio al carbonio del Pianeta, lasciandolo teoricamente inalterato. Ci sono due modi per ottenere H₂ da biomasse: tramite processi biologici o per via termochimica.

1.3.1.1. Processi biologici

Esistono 3 modi per produrre H₂ tramite processi biologici ^[17]:

- *La biofotolisi diretta* usa l'energia solare e il sistema fotosintetico delle alghe per convertire l'acqua in energia chimica:

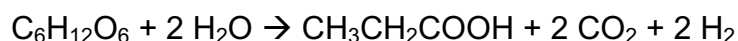


- La *fotofermmentazione* permette ad alcuni batteri di produrre H₂ in presenza di luce solare e materiale organico e in difetto di ossigeno:



Il problema principale consiste nella bassa efficienza fotochimica (3-10%)

- La *dark fermentation* trasforma la fonte di carbonio, generalmente glucosio, in acidi organici con lo sviluppo di H₂, in condizioni anaerobiche e senza l'utilizzo di luce solare:



Anche questo processo ha una bassa conversione del substrato e una bassa resa in H₂.

Attualmente il progetto *HYVOLUTION* finanziato dalla UE e iniziato nel 2006 ha l'obiettivo di combinare questi due ultimi tipi di processi biologici ^[18].

1.3.1.2. Processi termochimici

I processi termochimici consistono nella degradazione termica della biomassa per ricavare energia o nuovi prodotti chimici. Ha il vantaggio di poter utilizzare tutti i tipi di biomassa, evitando eventuali pretrattamenti. L'unico parametro importante è il contenuto di acqua, per cui si possono distinguere in biomasse secche e biomasse umide, che incide sul costo del trasporto delle biomasse e anche sull'energia necessaria per farla evaporare prima di poter utilizzare la materia prima.

Le diverse tecnologie termochimiche si possono vedere in Figura 10:

INTRODUZIONE

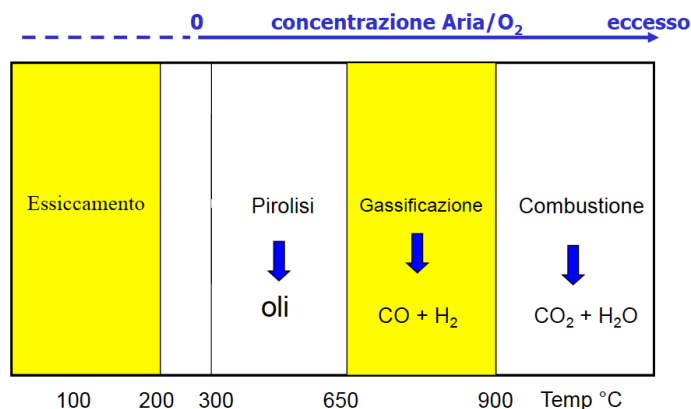


Figura 10: Tipologie di processi termochimici.

Attualmente, la tecnologia più sfruttata per il trattamento delle biomasse è la combustione, sebbene la sua efficienza non supera il 20-40%, in quanto è possibile trattare ogni tipologia di biomassa. Le tecnologie più promettenti sono, invece, la gassificazione e la pirolisi, soprattutto legato all'aumento del prezzo del petrolio, che renderà competitivo ricavare prodotti chimici dalle biomasse.

La **gassificazione** è condotta a temperature comprese tra i 650÷900°C utilizzando vari ossidanti, come ossigeno, aria, vapore, anidride carbonica o una miscela di questi. Si ottiene una miscela gassosa di H₂, CO, CH₄ e CO₂, la cui composizione cambia a seconda delle condizioni operative. Questo processo, però, si applica solo con le biomasse secche, mentre con quelle umide la gassificazione idrotermale è ancora in fase di ricerca e la sua commercializzazione è prevista solo nel medio-lungo periodo. È più efficiente nella produzione di H₂ rispetto alla pirolisi.

La **pirolisi** avviene in assenza di ossidante e si ottiene una miscela di prodotti gassosi (tra cui il *syn gas*), liquidi (bio-olio, da cui per estrazione si ottengono dei composti chimici di un certo valore oppure può essere trasformato in carburanti) e solidi (*char*), la cui composizione dipende dalla velocità di riscaldamento e dalla massima temperatura raggiunta, che in genere non supera i 650°C.

Oggetto di intensa ricerca è la *fast pyrolysis*, una variante della pirolisi convenzionale, in cui si abbassa il tempo di contatto ($\tau = 0,5\div 2$ s) e si aumenta la velocità di riscaldamento per ottenere una quantità maggiore di bio-olio, che essendo un liquido

può essere immagazzinato e trasportato più semplicemente e a costi inferiori rispetto alla biomassa solida.

1.3.1.3. Reforming di materie prime di origine biologica

Il metodo più importante per la sintesi dell'idrogeno per via termica è il *reforming* di materie prime di origine "bio". Questa via non può essere applicata direttamente alle biomasse a causa della loro elevata variabilità di composizione, ma solo su questi cinque tipi di bio-materiali:

- Bio-Gas
- Biodiesel
- Bio-Glicerolo
- Bio-Metanolo
- Bio-Etanolo

Il primo caso è solamente uno sviluppo del reforming del metano, con la differenza che ora gli eventuali sottoprodotti della fermentazione possono avvelenare il catalizzatore.

Nel secondo, gli sviluppi del biodiesel non sono particolarmente interessanti in quanto, almeno in Europa, è già utilizzato tal quale negli odierni motori a combustione interna.

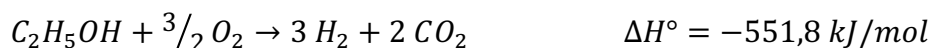
Il Glicerolo è il coprodotto della transesterificazione degli acidi grassi per la produzione di biodiesel, per cui negli ultimi anni il prezzo del glicerolo grezzo è diminuito drasticamente, anche a causa della saturazione del mercato di questa sostanza, la quale ha limitate applicazioni nella sintesi di prodotti chimici. Per questo motivo la ricerca scientifica si sta orientando nel trovare nuove vie per la sua trasformazione in *building blocks* o in H_2 . Comunque il suo utilizzo nella produzione di quest'ultima molecola rimane marginario, poiché è molto più vantaggioso trasformare il glicerolo in composti C3, come ad esempio acroleina, acido acrilico, acido glicerico e glicidolo, che possiedono un mercato più ampio.

Il Metanolo e l'Etanolo sono le materie prime "bio" più studiate per la produzione di H_2 e il suo stoccaggio, grazie all'elevato rapporto H/C, alla facilità di trasporto e alla loro produzione di massa ^{[19],[20]}.

Il Metanolo è usato nella sintesi del DME (dimetil etere) tramite distillazione catalitica, il quale può essere utilizzato nei motori a ciclo diesel o in miscela con GPL grazie al suo alto numero di cetano. Il Bio-Metanolo viene prodotto da *syn gas* ottenuto dalla gassificazione diretta della biomassa, anche se spesso si preferisce produrre direttamente H₂ dal *syn gas* tramite la WGSR (vedi equazione (2), paragrafo 1.2.3). In realtà risulta più conveniente stoccare il *syn gas* così prodotto sottoforma di Metanolo, poiché è possibile utilizzarlo come combustibile nelle fuel cell (vedi le DA-FC, paragrafo 1.2.1.2).

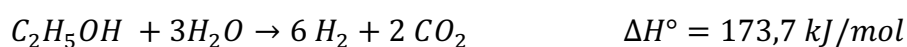
Per quanto riguarda l'Etanolo, il suo utilizzo per la produzione di combustibili presenta alcuni vantaggi: minore tossicità rispetto al metanolo, basso costo di produzione, purezza sufficientemente alta e composizione costante, elevato rapporto H/C (H/C=3), ma inferiore rispetto al metanolo, grande disponibilità e facilità di gestione. Dall'Etanolo si può ottenere H₂ attraverso le seguenti due vie:

- *Ossidazione parziale*



Il processo è veloce e autotermico e quindi non necessita di fonti esterne di calore. Tuttavia, se si utilizza bio-etanolo, i sottoprodotti della fermentazione possono dare problemi al processo. Perciò si dovrebbe purificare preliminarmente il bio-etanolo con conseguente aumento dei costi di produzione.

- *Steam Reforming* ^{[21],[22]}



La reazione è endotermica e avviene a temperature comprese tra 550÷800°C con l'ausilio di catalizzatori quali ossidi di metalli misti ^[23], metalli (Ni, Co, Ni/Cu) ^{[24],[25]} e metalli nobili (Pt, Pd, Rh) ^[26]. Il catalizzatore è necessario per garantire una selettività sufficiente, in quanto a queste temperature possono avvenire molte reazioni parassite come la disidratazione, la decomposizione, la deidrogenazione e il coking ^[27], come si può vedere in Figura 11:

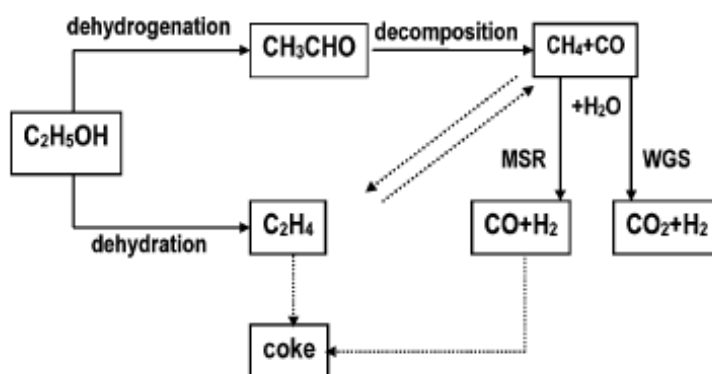
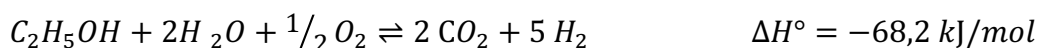


Figura 11: Schema di reazioni che possono avvenire nello Steam reforming dell'etanolo ^[28].

Inoltre è possibile combinare i due processi precedenti e risulta la reazione globale:



Essa diventa esotermica e viene condotta a temperature tra 450÷750°C con un catalizzatore a base di Rh, Ru, Pd e Pt supportati su CeO₂ o Al₂O₃.

Purtroppo non è stata ancora trovata una soluzione per l'industria, ma rimane comunque di elevato interesse per la ricerca, soprattutto variando l'approccio con il quale deve essere condotta (vedi paragrafo 1.4).

1.3.2. Water Splitting: l'Idrogeno dall'acqua

Sebbene l'Idrogeno sia l'elemento chimico più abbondante sulla crosta terrestre, non è significativamente presente come gas biatomico H₂. Esso è presente in grandi quantità negli idrocarburi derivanti da fonti fossili e nelle biomasse, ma la maggior parte è intrappolata nell'acqua. Infatti, una delle sfide scientifiche maggiori consiste nel sfruttare questa riserva con l'obiettivo di abbandonare le fonti di origine non rinnovabile. L'insieme di queste tecnologie sono indicate con il termine "Water Splitting", con cui si intende la scissione dell'acqua in H₂ e O₂, che ha bisogno di energia per avvenire:



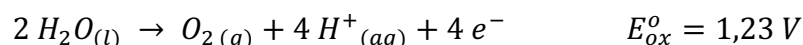
Esso comprende:

- Elettrolisi dell'acqua
- Processi fotochimici
- Processi termici
- Cicli termochimici

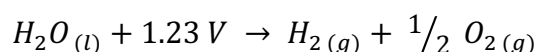
Elettrolisi dell'acqua

Il processo elettrolitico dell'acqua è stato uno delle prime tecnologie utilizzate per produrre H₂, scoperto nel 1800 da parte di Nicholson e Ritter. È una delle poche tecniche a basso impatto ambientale per la produzione industriale di H₂ ad elevata purezza. L'elettrolisi consiste nella dissociazione dell'acqua in Idrogeno e Ossigeno provocata dalla corrente elettrica. Le reazioni redox che avvengono agli elettrodi sono:

Anodo:



Catodo:



La reazione necessita di energia dall'esterno e 1,23 V è il voltaggio minimo per far avvenire la reazione, in quanto agli elettrodi è presente anche la sovratensione generata dalla formazione di H⁺ all'anodo e di OH⁻ al catodo.

Per migliorare la cinetica del processo, si possono depositare sugli elettrodi in Nichel del Platino al catodo e del Rame all'anodo, allo scopo di accelerare la combinazione dell'idrogeno e dell'ossigeno sulla superficie degli elettrodi, che è il rate determining step della reazione. Infine è possibile migliorare l'efficienza aumentando la temperatura e la pressione oppure utilizzando una cella con una geometria più adatta.

Data l'enorme quantità di energia richiesta, l'elettrolisi viene impiegata esclusivamente quando è necessario avere H₂ ad elevata purezza e ciò è vero anche sfruttando

l'energia eolica o solare, poiché l'elettricità consumata ha un valore comunque superiore a quello dell'idrogeno prodotto.

Processo fotochimico

Nei processi fotochimici si utilizza un catalizzatore in grado di assorbire raggi UV di una certa lunghezza d'onda per colmare il *gap* energetico richiesto per far avvenire la reazione. Tipicamente si utilizzano materiali semiconduttori a base di TiO_2 che assorbe i fotoni provenienti dalla radiazione solare producendo una separazione di carica (elettroni e buche positive) con energia sufficiente a catalizzare la reazione ^{[29],[30]}, come mostrato in Figura 12:

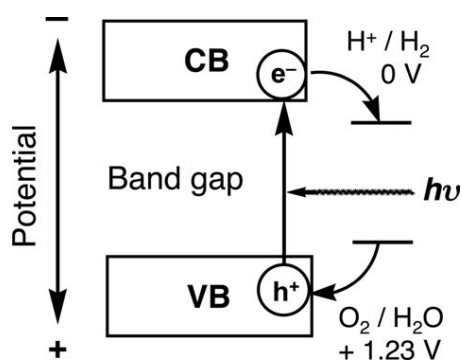


Figura 12: Tipico schema di un processo fotochimico ^[30].

Processo termico

Lo *Splitting termico* è termodinamicamente possibile solo a temperature superiori a 2500°C e ciò lo rende impraticabile per l'industria. Esistono comunque dei prototipi che impiegano l'energia nucleare (reattori di VI generazione) o solare.

1.4. Cicli termochimici per la produzione di H_2

La tecnologia alternativa più promettente per produrre H_2 sono i cicli termochimici, che rientrano nella categoria del *water splitting*. Questa via sfrutta la capacità di alcuni materiali di reagire con l'acqua liberando H_2 . I cicli termochimici furono studiati per la prima volta durante la crisi petrolifera degli anni '70 per la necessità di trovare una

fonte alternativa al petrolio. Durante gli anni '80 e '90 ha perso interesse a causa dei prezzi bassi del greggio. Oggi si è ripreso a studiare questa tecnologia perché il prezzo del petrolio è aumentato e per adempiere agli obiettivi posti dal Protocollo di Kyoto del 1997. I cicli termochimici hanno il vantaggio di poter separare l'H₂O in H₂ e O₂ a temperature sensibilmente inferiori a quelle necessarie per lo splitting termico e permettono una separazione intrinseca dei gas prodotti, evitando la formazione di miscele esplosive. Generalmente un ciclo termochimico può essere rappresentato con il seguente schema di reazioni:



in cui A rappresenta una singola specie chimica o una miscela di composti.

Sono stati proposti molti cicli ^[31], ma solo alcuni sono risultati interessanti da un punto di vista industriale e che sono riassunti nella Tabella 1:

Nome Ciclo	N° Step	T max (°C)	Efficienza(%)
<i>Zolfo:</i>			
<i>Zolfo Ibrido</i> (Westinghouse, ISPR Mark 11)	2	900 (1150 senza cat.)	43
<i>Ciclo S-I</i> (General Atomics, ISPR Mark 16)	3	900 (1150 senza cat.)	38
<i>Ibrido Cloro-Rame</i>	4	530	49
<i>Zn/ZnO</i>	2	1800	45
<i>Ossido di Ferro</i>	2	2200	42
<i>Ossido di Cerio</i>	2	2000	68
<i>Ferriti</i>	2	1100-1800	43

Tabella 1: Cicli termochimici più importanti da un punto di vista industriale.

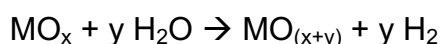
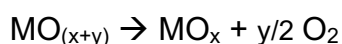
Esistono 5 criteri per stabilire se un ciclo è attuabile industrialmente:

- L'energia libera di Gibbs relativa alle singole reazioni deve essere circa zero, senza considerare la temperatura
- il numero di step deve essere il più basso possibile
- gli step devono avere una velocità di reazione elevata e comparabile tra loro
- il numero di sottoprodotti delle reazioni deve essere limitato, così da minimizzare i costi e l'energia necessaria alla loro separazione
- i prodotti intermedi devono essere facili da gestire.

Nonostante i vantaggi offerti dai cicli termochimici, nessun impianto industriale è stato realizzato e i valori di efficienza riportati fanno riferimento esclusivamente a test condotti su scala di laboratorio.

1.4.1. Il processo *Steam-Iron*

Il ciclo termochimico più promettente sembra essere quello che impiega metalli o loro ossidi, che si basa sul seguente schema di reazioni:



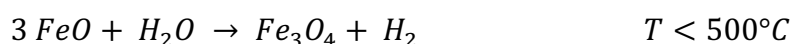
Questa tipologia di cicli possiede un'elevata efficienza, bassi costi (che dipendono dal metallo/ossido metallico utilizzato), pochi problemi tecnologici in quanto la reazione avviene in due soli step e in un sistema solido-gas e quindi si può condurre in un comune reattore a letto fisso. Tuttavia occorre un'elevata temperatura di riduzione del materiale (1° step) e la produttività del processo è limitata e questi rappresentano gli ostacoli da superare.

I materiali più investigati sono quelli a base di ossidi di Ferro grazie alla loro elevata disponibilità, bassa tossicità e costo limitato. Il ciclo termochimico basato su di essi si chiama processo *Steam-Iron* ^[32] e vengono fatti reagire ferro metallico e vapore d'acqua. Questo processo venne sviluppato durante la 2^a guerra mondiale per la produzione di idrogeno impiegato come combustibile per gli aerostati ^{[33],[34],[35],[36]}.

Il primo ciclo completo basato su questi materiali fu studiato per la prima volta da Nakamura alla fine degli anni '70 [37], il quale utilizzò come ossido di ferro la magnetite (Fe_3O_4). Essa veniva ridotta a wüstite (FeO) nel primo step del processo e poi riossidata con vapore d'acqua nel secondo, in base alle seguenti reazioni:



$$\Delta H^\circ = + 320 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H^\circ = - 34 \text{ kJ/mol}$$

Attualmente gli studi sono focalizzati sulla diminuzione della temperatura richiesta per lo step di riduzione termica o sull'utilizzo dell'energia solare come fonte di calore.

La potenzialità di questo materiale consiste nel poter sostituire gli atomi di ferro nella magnetite con altri ioni metallici della stessa valenza come Mn, Ni, Co e Cu, formando degli ossidi "misti" del tipo $M_{1-x}^1 M_x^2 Fe_2 O_4$, chiamati generalmente *ferriti*. Queste ferriti possiedono diverse proprietà redox rispetto alla magnetite e questo ne modifica, per esempio, la temperatura di riduzione.

1.4.1.1. Processo Steam-Iron con materiali modificati: le Ferriti

STRUTTURA DEGLI SPINELLI

La magnetite è un minerale ferromagnetico con formula bruta Fe_3O_4 , appartenente al gruppo degli *spinelli*, la cui formula generale è AB_2X_4 , dove **A** rappresenta un catione bivalente come Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd o Sn e **B** rappresenta un catione trivalente come Al, Ga, In, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co o Ni e **X** è un anione, tipicamente O – osso-spinelli, S – tio-spinelli o Se – seleno-spinelli. Essi possono avere più strutture: quella "normale" è costituita da una cella elementare cubica compatta formata dai 32 anioni ossigeno e 24 cationi, dei quali 8 ioni bivalenti in coordinazione tetraedrica con l'ossigeno (AO_4) e 16 ioni trivalenti in coordinazione ottaedrica (BO_6), $A_8^{2+} B_{16}^{3+} O_{32}^{2-}$. Dato che le cavità tetraedriche sono più piccole di quelle ottaedriche, i cationi A dovrebbero essere più piccoli di quelli B; nella struttura "inversa", detta anche struttura

degli *anti-spinelli*, a cui appartiene la magnetite, i 16 cationi Fe^{3+} occupano lo stesso numero di siti ottaedrici e tetraedrici, mentre gli 8 cationi Fe^{2+} si trovano tutti in coordinazione ottaedrica (vedi Figura 13).

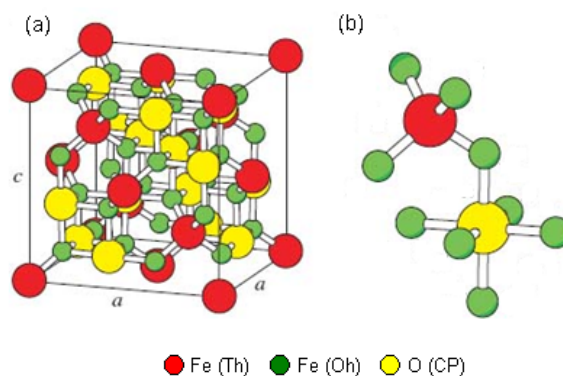


Figura 13: (a) Struttura della magnetite, spinello cubico a facce centrate. (b) ingrandimento di un tetraedro adiacente ad un ottaedro che condividono un atomo di ossigeno^[38].

Inoltre, si possono avere anche gradi intermedi di inversione, indicato dal valore di δ , che rappresenta la frazione di cationi B presenti in siti tetraedrici. Così per $\delta=0$ si ha la struttura a spinello normale.

Le *ferriti* sono ossidi a base di ferro in cui gli ioni Fe^{2+} sono sostituiti da altri cationi bivalenti, che vanno a collocarsi all'interno delle cavità ottaedriche e tetraedriche in base al raggio ionico dello specifico ione, alla dimensione degli interstizi, alla temperatura e alla preferenza orbitalica per la specifica coordinazione.

SINTESI

Gli studi sui metodi di sintesi degli spinelli hanno condotto allo sviluppo di differenti tecniche di sintesi, le quali hanno in comune il fatto che tutti i reagenti sono miscelati a un livello atomico o molecolare^[39]. I metodi più comuni sono co-precipitazione^[40], il metodo sol-gel^[41], il metodo in microemulsione^[42], idrotermale^[43], spray pyrolysis^[44], micelle inverse^[45] e il metodo dei precursori^[46]. Tutte queste tecniche hanno lo svantaggio di avere basse velocità di produzione. Successivamente, con lo sviluppo della nanotecnologia, sono stati sfruttati altri metodi quali la sintesi con microonde^[47], la sintesi per combustione^[48], con il plasma^[49], il ball milling^[50], la Chemical Vapor Condensation^[51], laser pyrolysis^[52], il metodo sonochimico^[53] e la sintesi microbica

[54]. Un confronto di alcune caratteristiche dei principali metodi di sintesi si possono vedere in Figura 14:

Process	Conventional	Sol-gel	Coprecipitation	Hydrothermal
Cost	Low-moderate	High	Moderate	Moderate
State of development	Commercial	R&D	Commercial/demonstration	Demonstration
Composition control	Poor	Excellent	Good	Good/excellent
Morphology control	Poor	Moderate	Moderate	Good
Powder reactivity	Poor	Good	Good	Good
Purity/%	< 99.5	> 99.9	> 99.5	> 99.5
Calcination step	Yes	Yes	Yes	No
Milling step	Yes	Yes	Yes	No

Figura 14: Confronto di alcune caratteristiche dei più importanti metodi di sintesi.

UTILIZZI E PROPRIETÀ

Gli ossidi con una struttura a spinello vengono utilizzati in ottica, elettronica, meccanica e in altri campi tecnologici, grazie alle loro proprietà magnetiche. Inoltre sono noti per essere catalizzatori di alcune reazioni quali la deidrogenazione ossidativa degli idrocarburi [55], la decomposizione di alcoli [56], l'ossidazione selettiva del CO [57], la decomposizione del perossido di idrogeno [58], l'ossidazione totale del propano [59], lo Steam Reforming del metanolo [60] e la riduzione selettiva degli NO_x [61].

In letteratura sono proposti molti ossidi misti allo scopo di ridurre la temperatura di riduzione della magnetite; il problema però compare nel secondo step di riossidazione con acqua, la quale avviene solo a temperature maggiori rispetto alla magnetite, come si può vedere in Figura 15, che mostra come le energie libere di Gibbs delle due reazioni del ciclo termodinamico variano a seconda dei cationi metallici presenti nella struttura:

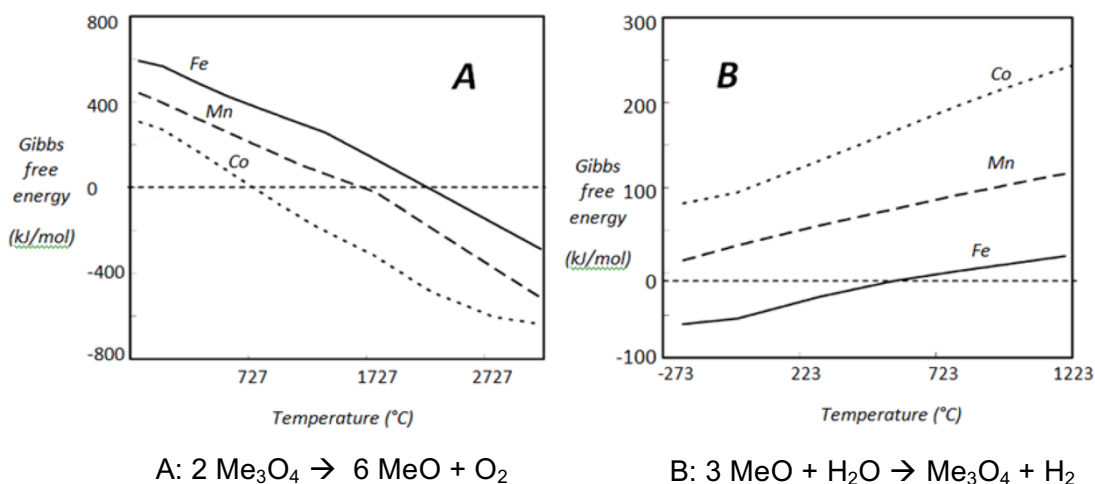


Figura 15: Energie libere di Gibbs per le reazioni di ossidazione e riduzione degli spinelli in funzione della temperatura.

Da questa figura si può osservare che lo spinello Co_3O_4 presenta la temperatura di riduzione più bassa (figura A), ma anche la temperatura di riossidazione con acqua più alta, e questo comportamento è opposto a quello della magnetite, dove a un'elevata temperatura di riduzione corrisponde una buona ossidabilità.

Uno studio pubblicato da Otsuka et al. ^[62], utilizzando una molecola di prova per simulare il combustibile, ha rivelato che esistono alcuni elementi che prevengono la disattivazione come Al, Sc, Ti, V, Cr, Y, Zr, Mo e Ce, altri elementi che hanno un effetto neutro/negativo sulla stabilità come Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Nb, W e Re e infine elementi che causano un aumento della velocità di ossidazione come il Mg, Ca, Ru, Rh, Pd, Ag, Ir e Pt.

Inoltre Fresno et al. ^[63] hanno sviluppato delle ferriti miste a base di Ni, Zn e Cu, mentre Kodama et al. ^[64] hanno studiato la reattività delle ferriti contenenti Co e Mn supportate. Tutte queste ferriti modificate presentano caratteristiche promettenti per essere utilizzate in questo processo.

1.4.1.2. Cicli termochimici con agenti riducenti e Chemical Loop Reforming

Allo scopo di ridurre ulteriormente la temperatura di riduzione dei materiali utilizzati nel ciclo, sono stati proposti alcuni agenti riducenti a base carboniosa da utilizzare nel primo step. Il processo risultante può assumere varie denominazioni come *Reforming Termochimico*, *Reforming a due stadi*, o a volte *Reforming Ciclico (Chemical Loop Reforming, CLR)*. La parte comune di questi processi è il sistema di scambio dell'ossigeno tra l'acqua e il riducente che, in questo caso, è mediato da un solido. Pertanto il solido non funge solamente da catalizzatore, ma entra direttamente nella reazione e funziona da vettore di ossigeno. In Figura 16 si può vedere uno schema generale del ciclo:

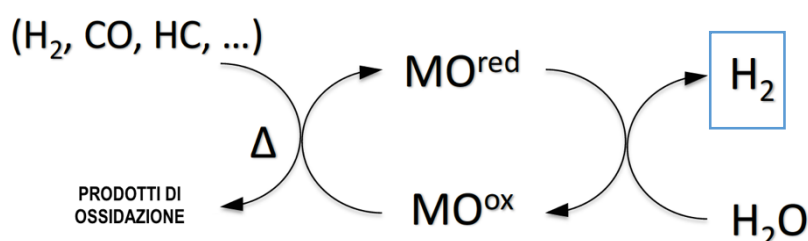


Figura 16: Schema di un ciclo termochimico utilizzando un agente riducente ausiliario.

Tipicamente questo approccio prevedeva l'utilizzo di ossigeno nel secondo step per ottenere la riossidazione del materiale senza formare H_2 (*Chemical Looping Combustion, CLC*) e i catalizzatori più studiati erano ossidi di metalli di transizione come Ni, Fe, Cu e Mn. Un esempio di CLC, ma questa volta finalizzato alla produzione di H_2 , è stato brevettato dall'ENI ^[65].

Nel CLR invece, la caratteristica principale necessaria è la capacità del materiale di riossidarsi con acqua e ciò è in contrasto con l'abbassamento della temperatura di riduzione. Per raggiungere un compromesso è stata ampliata la ricerca ad altri elementi, ma il Fe rimane ancora il materiale più studiato per questi cicli grazie al suo basso costo che compensa la perdita di attività, alla disponibilità e alla presenza di altre applicazioni industriali che lo utilizzano e quindi del conseguente know-how.

È possibile, in alternativa alla autoriduzione termica, utilizzare un agente riducente, come il *syn gas* ^[66], il metano ^[67], l'olio di pirolisi ^{[68],[69],[70]} e il gas ottenuto dalla gassificazione di biomasse ^{[71],[72],[73]}; in questo caso durante lo stadio di riduzione invece di O₂ si ottiene un prodotto di ossidazione, per esempio CO₂. È interessante notare che utilizzando come agente riducente una corrente di H₂ l'intero ciclo può essere visto come una specie di purificazione dell'idrogeno stesso. L'alternativa più interessante è, però, quella che prevede l'utilizzo di bio-alcoli ottenuti da processi fermentativi sulle biomasse come riducenti. Ad esempio, il bio-etanolo è ottenuto dalla parte lignocellulosica di alcuni vegetali, grazie all'azione di particolari enzimi. Le tecnologie per produrre bio-etanolo e bio-metanolo sono già accessibili, ma il loro sviluppo sta crescendo molto velocemente. Per questo motivo la loro disponibilità aumenterà sempre più nei prossimi anni, rendendo il CLR un processo sempre più attrattivo.

L'etanolo, a differenza del metanolo, ha i seguenti vantaggi:

- bassa tossicità
- basso costo di produzione
- relativa stabilità a temperatura ambiente
- grande disponibilità
- diversità di fonti (da biomasse lignocellulosiche e da alghe)

Per questi motivi, in questa tesi si è scelto di utilizzare l'etanolo come agente riducente per la reazione di Chemical Loop Reforming. Quindi il processo assume il seguente schema di reazioni:

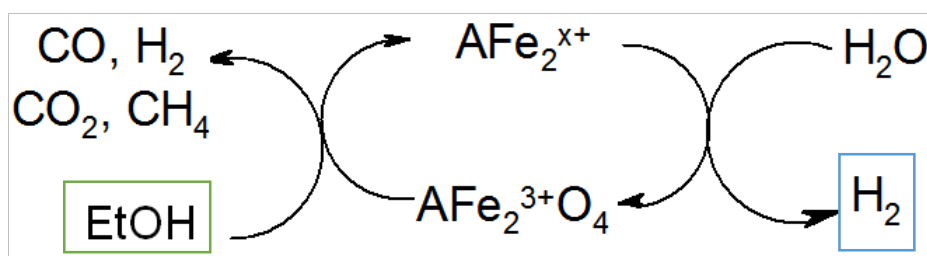


Figura 17: Schema del Chemical Loop Reforming utilizzando l'etanolo come agente riducente.

Molti gruppi di ricerca hanno già studiato alcuni ossidi misti con struttura a spinello (*ferrospinelli* modificati) allo scopo di impedire la disattivazione ^[74], di diminuire la

INTRODUZIONE

temperatura operativa ^[75] e di aumentare la stabilità strutturale e la riducibilità ^{[76],[77]}, la velocità della riossidazione e l'efficienza globale del processo ^{[78],[79]}.

2. SCOPO DELLA TESI

Negli studi precedenti ^{[80],[81],[82],[83],[84],[85]}, sono stati trattati ferrosinelli binari stechiometrici MFe_2O_4 ($M = Fe, Co, Ni$ o Cu) come *oxygen carriers*, che hanno mostrato promettenti caratteristiche per la produzione di idrogeno. Inizialmente si è utilizzato il metanolo come agente riducente. Dopo 1 ciclo completo, il sintering ha modificato fortemente la morfologia del catalizzatore $CoFe_2O_4$ (calcinato a $450^\circ C$ e $750^\circ C$) e causato la perdita delle sue proprietà di Steam Reforming del metanolo ^[80]. Inoltre la completa riossidazione di $CoFe_2O_4$ allo stato di ossidazione originario non è stato possibile utilizzando solo l'acqua come ossidante; così si è introdotto un terzo step di parziale riossidazione del materiale con aria per completare il ciclo ^[81]. Successivamente si sono studiati anche i fenomeni di sintering della magnetite ^[82] e il meccanismo della reazione ^[83] insieme ai fenomeni di disattivazione ^[84] della reazione di decomposizione anaerobica/ossidazione del metanolo e dell'etanolo su ferrosinelli misti ^[85].

Obiettivo di questa tesi è lo studio della reattività dei ferrosinelli $CoFe_2O_4$, $CuFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$, $Cu_{0,5}Co_{0,5}Fe_2O_4$, $Cu_{0,5}Mn_{0,5}Fe_2O_4$, $Co_{0,5}Mn_{0,5}Fe_2O_4$ nel *Chemical Loop Reforming*, utilizzando l'etanolo come riducente. Il processo è rappresentato in Figura 18:

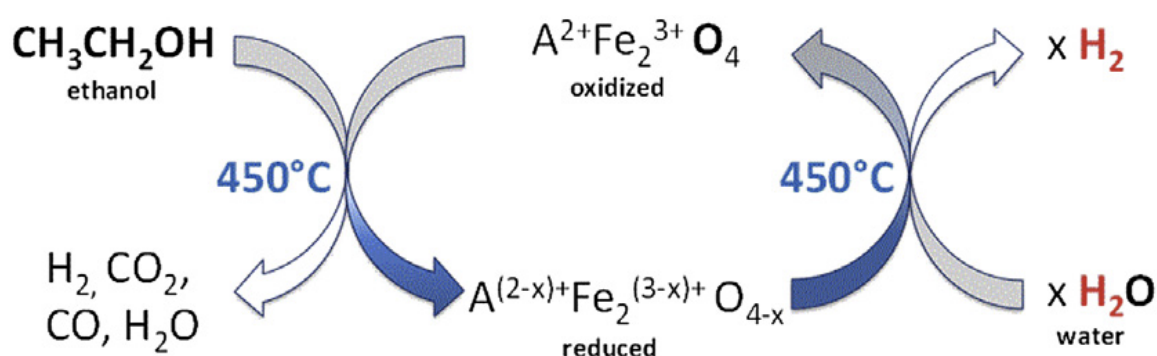


Figura 18: Schema della reazione di *Chemical Loop Reforming dell'etanolo* ^[84]. A rappresenta i cationi bivalenti di Cu, Co, Mn, Fe e delle loro combinazioni $Cu/Co, Cu/Mn$ e Co/Mn .

Inoltre di tutti questi catalizzatori sono state studiate le caratteristiche chimico-fisiche

sia prima che dopo la reazione, condotta nell'impianto di laboratorio. Per convenzione, il primo step del ciclo in cui si fanno reagire l'etanolo e l'ossido metallico si chiama "stadio di riduzione", con riferimento alla trasformazione che avviene nel solido. Quindi, a maggior ragione il solido è da considerarsi un reagente e non solamente un catalizzatore ("looping material"). Durante questo stadio in condizioni anaerobiche è inevitabile la formazione di specie carboniose, che provocano la deposizione del *coke* sulla superficie del catalizzatore, disattivandolo.

In più, è stato aggiunto anche un terzo stadio di riossidazione con aria per gassificare completamente il *coke* che non è stato rimosso durante lo stadio di riossidazione con acqua, e per riportare quindi il materiale allo stato di ossidazione originario.

Si vogliono verificare, poi, possibili effetti sinergici tra i metalli nei ferrosinelli e in particolare nel catalizzatore $\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, in quanto forma ossidi a spinello termodinamicamente stabili che permettono di riottenere la fase di spinello iniziale per riossidazione, aumentando la stabilità del materiale durante i vari cicli, e in $\text{Cu}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Infine abbiamo confrontato il comportamento dei catalizzatori sopra citati con quello del materiale da cui derivano e con cui sono state effettuate le prime prove nel processo CLR (la magnetite), effettuate da Trevisanut^[84], allo scopo di verificare se l'introduzione dei cationi dei metalli Cu, Co e Mn nella struttura della magnetite ha effettivamente portato ad un miglioramento della reattività.

3. PARTE SPERIMENTALE

3.1. Sintesi dei materiali

Le *ferriti* con struttura a spinello che sono state sintetizzate sono CoFe_2O_4 , CuFe_2O_4 , MnFe_2O_4 , $\text{Cu}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Cu}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, in cui cationi metallici vanno a sostituire, in modo parziale, gli atomi di ferro nella struttura. Tutte queste ferriti miste sono state sintetizzate per co-precipitazione usando i reagenti presenti in Tabella 2 e con la procedura descritta di seguito ^[86].

REAGENTI UTILIZZATI

Composto	Produttore	Purezza
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	98%
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	98%
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	99%
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	98%
NaOH	Sigma-Aldrich	> 99%

Tabella 2: Reagenti utilizzati nella sintesi delle ferriti miste.

- NaOH

Può causare ustioni chimiche e danni permanenti in caso di contatto; può causare cecità in caso di contatto con gli occhi; è necessario utilizzare guanti, protezioni per gli occhi e indumenti protettivi. La solubilizzazione in acqua è fortemente esotermica, pertanto può causare l'ignizione di sostanze infiammabili; evitare l'utilizzo di contenitori metallici.

- Cobalto nitrato esaidrato

È un forte ossidante, a contatto con altri materiali può causare incendi. È nocivo per ingestione, per inalazione e causa irritazioni a pelle, occhi e vie respiratorie. L'esposizione cronica può causare problemi a tiroide, polmoni, cuore e reni.

- Ferro(III) nitrato nonaidrato

Causa deboli irritazioni se inalato, ingerito o se entra a contatto con la pelle, l'esposizione cronica può causare danni al fegato.

- Manganese nitrato tetraidrato

Causa irritazione per contatto oculare. Può provocare disturbi come metaemoglobinemia con cefalea, difficoltà respiratorie, spasmi, cianosi, ipotensione, aritmie.

- Ossidi di ferro

Gli ossidi sintetizzati sono generalmente non tossici. È necessario comunque utilizzare una maschera contro le polveri, soprattutto se si impiegano in forma polverulenta.

- Etanolo

Sia il liquido sia i vapori sono facilmente infiammabili, pertanto bisogna lavorare lontano da fonti di calore, scintille, fiamme libere e superfici riscaldate (ULF = 19%vol e LFL = 3,3%vol, Flash-point = 14,0°C in vaso chiuso, temperatura di autoaccensione = 363,0°C). Tossicità acuta, LD50 Orale-ratto = 7060 mg/kg, CL50 inalazione-ratto 10h = 20000ppm, può causare leggera irritazione agli occhi e alle vie respiratorie.

PROCEDIMENTO

Una soluzione acquosa contenente 100 mL di $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 1M e 50 mL di $\text{M}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 0,5M (o 50 mL di una miscela $\text{M}^1(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 0,25M e $\text{M}^2(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 0,25 M, con $\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Mn}$) è posta in un imbuto separatore da 250 mL e viene aggiunta goccia a goccia in un pallone a 3 colli contenente 500 mL di una soluzione acquosa di NaOH 2M, sotto agitazione (circa 500 rpm/min), mantenuta ad una temperatura costante di 45°C.

La velocità di sgocciolamento, circa una goccia al secondo, è stata mantenuta costante per tutto il periodo di reazione, mentre il pH è stato mantenuto ad un valore superiore a 13 aggiungendo NaOH 3M. Il precipitato di colore bruno così formato è stato lasciato "digerire" per due ore sotto agitazione e alla stessa temperatura ed è stato filtrato sottovuoto mediante filtro Büchner. Quindi è stato lavato con circa 1,5L di acqua distillata a temperatura ambiente per eliminare gli ioni sodio e nitrato. Durante il

lavaggio il pH è stato controllato con una cartina al tornasole. Poi viene sottoposto a trattamento termico.

TRATTAMENTO TERMICO

Per facilitare la riduzione della ferrite è necessaria un'elevata area superficiale, come mostrato nei risultati ottenuti da Cocchi et al. ^[81]; nel suo lavoro è mostrato come aumentando la temperatura del trattamento termico, l'area superficiale diminuisce di molto. Inoltre, la temperatura di calcinazione non può essere inferiore alla temperatura di reazione, altrimenti il catalizzatore potrebbe subire delle trasformazioni fisiche che varierebbero imprevedibilmente la sua reattività. Dato che la temperatura di reazione più idonea per ridurre velocemente le ferriti è 450°C, questa è stata scelta come temperatura di calcinazione.

Il precipitato che è stato ottenuto dalla filtrazione della miscela di reazione è stato essiccato in aria a 120°C per 12 ore. Dopo essiccamento i solidi ottenuti sono stati macinati in un mortaio di agata. La polvere che è stata ricavata è stata successivamente calcinata a 450°C in aria per 8 ore utilizzando una rampa di temperatura di 10°C/min. Si ottiene un solido nero cristallino. I campioni così ottenuti sono stati granulati, in modo da ottenere una forma più idonea per le prove di reattività; a questo scopo, la polvere è stata macinata in un mortaio di agata, è stata posta in una pressa per campioni IR fino a ottenere una pastiglia compatta, dopo circa 10 minuti e sottoposta a una pressione di 10 MPa ed è stata setacciata sovrapponendo due setacci le cui maglie sono state scelte in base ai granuli voluti. I granuli richiesti sono quelli raccolti tra i due setacci. In questo caso, sono stati prodotte particelle aventi granulometria compresa tra i 30 e i 60 mesh (rispettivamente 0,6 e 0,25mm).

3.2. Tecniche di caratterizzazione

Le ferriti sono state caratterizzate mediante le seguenti tecniche:

- Diffrazione di Raggi X (XRD)
- Riduzione e Ossidazione in Programmata di Temperatura (TPR e TPO)
- Misura dell'area superficiale (BET)
- Analisi CHNS

3.2.1. XRD

La diffrazione di raggi X è una tecnica spettroscopica che permette lo studio cristallografico dei solidi e di determinarne la natura della fase cristallina. Essi consistono in una disposizione ordinata in tre dimensioni di atomi, ioni o molecole con uno spazio interatomico di circa 100pm. Per avere diffrazione è necessario che la lunghezza d'onda (λ) della luce incidente sia dello stesso ordine di grandezza delle dimensioni del reticolo. Per questo motivo si utilizzano i raggi X ($10^{-5} \div 100 \text{ \AA}$). Nel 1913 per la prima volta Bragg notò che la diffrazione dei raggi X avveniva solo per riflessione di certi atomi del cristallo e per una specifica orientazione del cristallo rispetto alla sorgente e al detector. Quindi, nella diffrazione di raggi X si ha riflessione solo in condizioni di interferenza costruttiva, come mostrato in Figura 19:

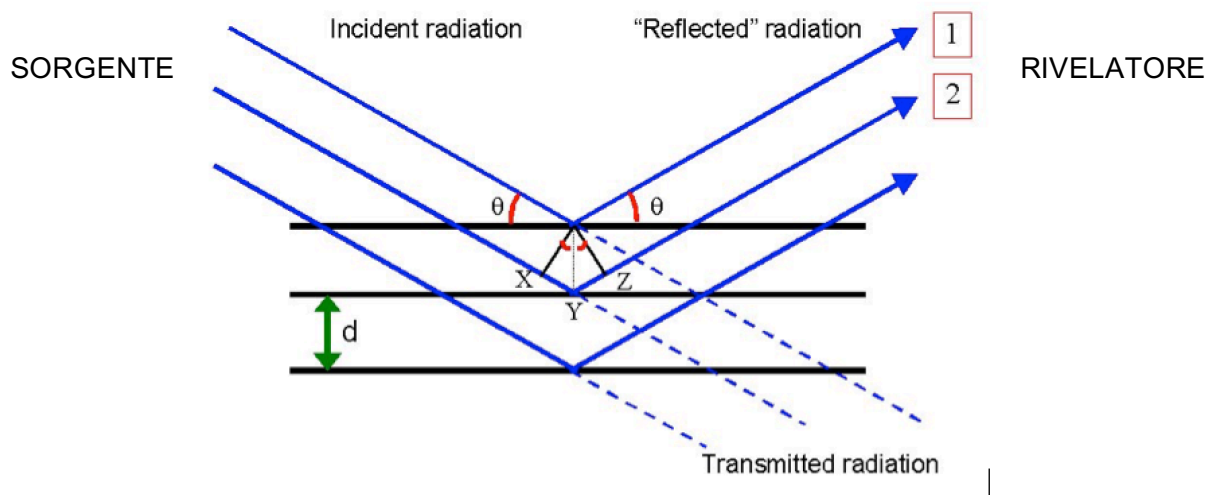


Figura 19: Schema di riflessione di una radiazione incidente su un solido cristallino.

Da qui si ricava la legge di Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\vartheta$$

In cui:

- n = numero intero di lunghezze d'onda
- λ = lunghezza d'onda (Raggi X)
- d = distanza tra i piani del cristallo
- ϑ = angolo in cui si osserva la riflessione del piano

Dai pattern di diffrazione è possibile identificare la fase del cristallo e quindi il composto grazie all'utilizzo di un software prodotto dalla PANalytical Company che sfrutta la libreria "ICSD Database FIZ Karlsruhe".

I diffrattogrammi sono stati ottenuti utilizzando un diffrattometro Philips X'Pert goniometro verticale PW 1050/81, con catena di conteggio PW 1710. Per le analisi svolte è stato analizzato un intervallo di 2θ da $5-80^\circ$, con una velocità di scansione di $0,05^\circ/s$ e un $t_{\text{per step}} = 1s$. Le analisi sono effettuate su polveri, utilizzando la radiazione $\text{Cu K}\alpha$ monocromatizzata mediante un filtro di Nichel ($\lambda = 0.15418\text{nm}$; 40kV , 25mA).

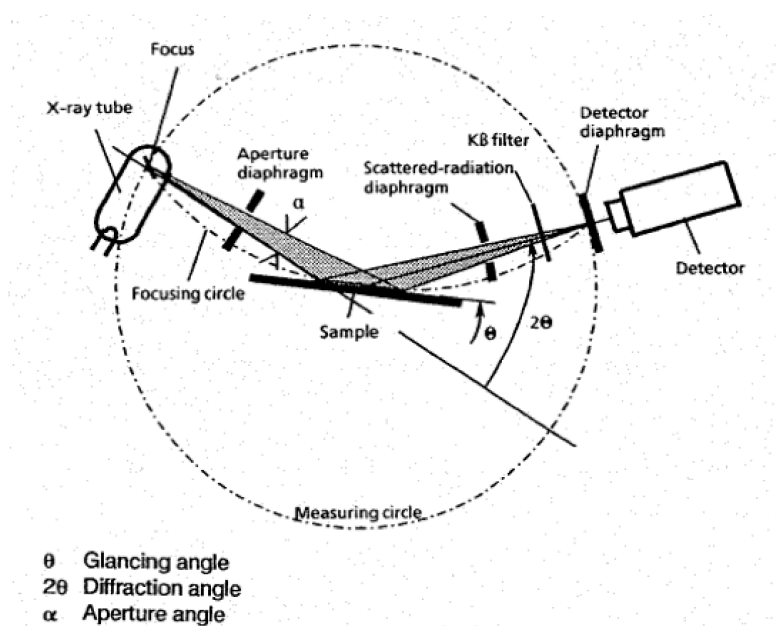


Figura 20: Schema di un diffrattometro a raggi X.

Dai pattern di diffrazione è possibile risalire alla dimensione dei cristalliti tramite l'equazione di Scherrer:

$$T = \frac{K\lambda}{B \cdot \cos\theta}$$

dove K = fattore di forma, T = spessore dei cristalliti, λ = lunghezza d'onda dei raggi X, θ = angolo di Bragg, B = larghezza a metà altezza.

3.2.2. Analisi in programmata di temperatura: TPR e TPO

Le analisi in temperatura sono utilizzate per lo studio delle proprietà redox dei materiali. Lo strumento utilizzato è un Micromeritics AutoChem II. 2920 V 4.05 Chemisorption Analyzer.

L'analisi TPR consiste in una riduzione chimica per opera di un gas riducente seguendo una rampa di temperatura. In questo caso si è utilizzato una corrente di H₂ al 5% in Ar e il programma di temperatura è il seguente:

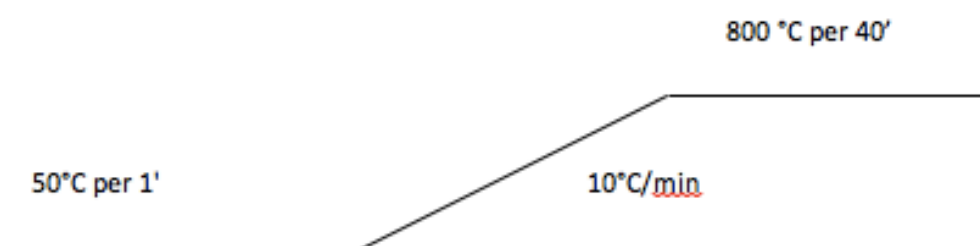


Figura 21: Programma di temperatura per l'analisi TPR.

Nel mio caso, il campione è stato pretrattato a 450°C per 45 minuti in flusso di He (30mL/min) prima di effettuare la riduzione. Un detector TCD confronta il flusso in entrata e quello in uscita dopo essere passato sul materiale posto all'interno del forno e quando misura un consumo di H₂ a causa della riduzione, si visualizza un segnale sul grafico, che dimostra la presenza di specie riducibili nel materiale.

Di seguito all'analisi TPR, solitamente si esegue un'analisi TPO per riportare il campione nel suo stato di ossidazione originale. In questo caso il gas utilizzato è O₂ al 5% in He e la rampa di temperatura è la stessa dell'analisi TPR. Inoltre è stata effettuata un'altra analisi TPR per valutare il comportamento ciclico del materiale.

3.2.3. Analisi BET

L'analisi BET serve per determinare l'area superficiale di un campione misurando il volume di gas inerte necessario per l'adsorbimento di un monostato. Lo strumento utilizzato è un Sorpty 1750 Carlo Erba, che si basa sul modello di adsorbimento B.E.T.

(Brunauer Emmet Teller) a singolo punto. Questo metodo si basa sulle seguenti ipotesi:

- L'adsorbimento può essere multistrato
- L'adsorbimento di una molecola avviene solo su un determinato sito e le interazioni laterali delle specie adsorbite sono ignorate
- Il calore di adsorbimento del primo strato è costante ed è maggiore rispetto a quello degli strati successivi
- I calori di adsorbimento per gli strati successivi al primo sono simili al calore di condensazione del gas adsorbito

In realtà, lo strumento si basa su una semplificazione del modello, quella detta "a singolo punto", in cui il volume di gas viene ricavato da una singola misura della corrispondente pressione di adsorbimento, secondo la seguente formula:

$$V_{ads} = V_m \cdot \frac{c \cdot \frac{P}{P_s}}{\left(1 - \frac{P}{P_s}\right) \cdot \left(1 + (c - 1) \cdot \frac{P}{P_s}\right)}$$

che in forma linearizzata diventa:

$$\frac{P}{V(P_s - P)} = \frac{c - 1}{V_m \cdot c} \cdot \frac{P}{P_s} + \frac{1}{V_m \cdot c}$$

dove P è la pressione, P_s è la tensione di vapore del gas che è adsorbito, V è il volume di gas adsorbito, V_m è il volume di gas corrispondente ad un adsorbimento monostrato e c è una costante che tiene conto della forza d'interazione tra la superficie del solido e il gas utilizzato nella misura (nel nostro caso N_2).

Inoltre, lo strumento utilizzato effettua due ulteriori semplificazioni del modello: considera il valore c sufficientemente grande da poter porre l'intercetta della retta sull'origine degli assi cartesiani, cioè pone:

$$\frac{1}{V_m \cdot c} \approx 0$$

e considera l'inverso del monostrato come coefficiente angolare della retta:

$$\frac{c - 1}{c} \approx 1$$

Attraverso queste due semplificazioni, l'equazione della retta utilizzata dallo strumento diventa:

$$\frac{P}{V(P_s - P)} = \frac{1}{V_m} \cdot \frac{P}{P_s}$$

Una volta misurata la pressione di adsorbimento, lo strumento stima il numero di molecole di gas adsorbite sul solido e, basandosi sull'area della molecola di gas adsorbita (dimensione dell'impronta della molecola di gas sul solido, che per N₂ vale 0,162nm²), riesce a calcolare l'area superficiale specifica del campione in m²/g di solido.

La procedura per l'analisi BET è la seguente: si mettono circa 0,5 g di campione solido nell'apposita provetta dello strumento e si riscalda fino a 150°C sotto vuoto (fino a 2 mbar) per desorbire tutte le impurezze e le molecole di acqua presenti sulla superficie del solido. Poi il campione viene termostato in un bagno di azoto liquido (a T = 77K) e vengono mandati dei pulsanti di azoto finché la pressione di quest'ultimo non rimane costante. Dal volume di azoto adsorbito lo strumento ricava direttamente il valore dell'area superficiale in m². A causa delle semplificazioni ammesse, l'accuratezza dello strumento è del 7% su un valore di 3m², con una riproducibilità del 3-5% in funzione delle caratteristiche del campione. Per questo motivo, le aree superficiali con un valore inferiore non possono essere considerate attendibili. Dai dati BET si può ricavare la dimensione delle particelle tramite l'equazione:

$$d_{BET} = \frac{6}{\rho \cdot SSA}$$

in cui ρ è la densità della ferrite (circa 5,5 g/cm³), SSA è l'area superficiale specifica in m²/g e 6 è il valore del fattore di forma per una particella sferica.

3.2.4. Analisi CHNS

L'analisi CHNS permette di risalire al contenuto degli elementi C, H, N e S presenti nel campione. Essa viene utilizzata, nello specifico, per determinare la quantità di coke presente sul catalizzatore e quindi verificare che lo step di ossidazione con aria sia avvenuto con successo.

3.3. Test catalitici

3.3.1. L'impianto di laboratorio

Le prove catalitiche sono state effettuate in un impianto di laboratorio (*bench-scale*) come mostrato in Figura 22:

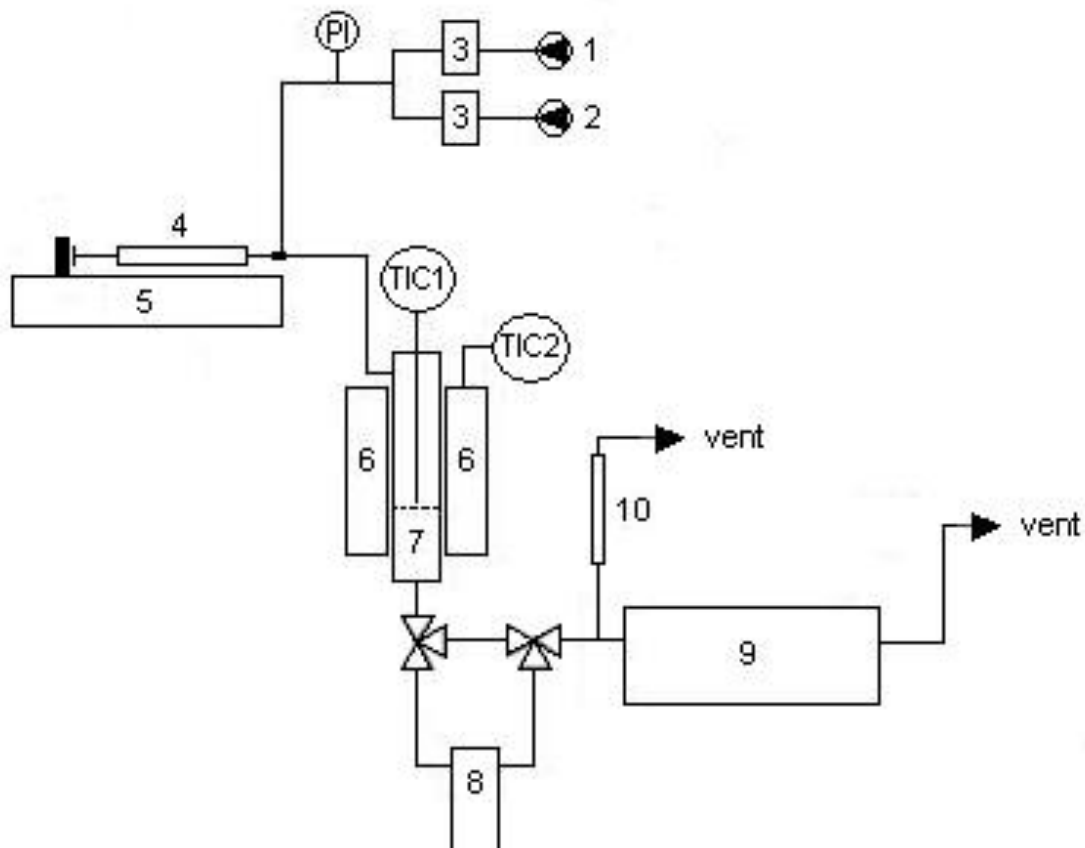


Figura 22: Schema dell'impianto di laboratorio.

- | | |
|--|-------------------------------|
| 1) Alimentazione carrier-gas (N ₂) | 6) Forno elettrico |
| 2) Alimentazione aria | 7) Reattore PFR in vetro |
| 3) Mass-flow | 8) Gorgogliatore con Drierite |
| 4) Siringa Hamilton 5 mL | 9) MicroGC |
| 5) Pompa volumetrica | 10) Flussimetro a bolla |

Il reattore è in vetro, mentre tutte le tubature a monte e a valle di questo sono in acciaio AISI 316L con un diametro esterno di 1/8". L'impianto può essere suddiviso in 3 parti: zona di alimentazione, zona di reazione e zona di analisi.

Zona I – Alimentazione

I reagenti utilizzati, etanolo ($T_{eb} = 78^{\circ}\text{C}$) e acqua ($T_{eb} = 100^{\circ}\text{C}$), vengono inviati al reattore in fase gas da un flusso di gas inerte, N_2 , e regolato da un mass-flow Brook 5850E; il flusso di N_2 è stato impostato a 30 mL/min e viene verificato mediante l'utilizzo di un flussimetro a bolla posto a valle del reattore. L'etanolo e l'acqua vengono alimentati tramite una siringa Hamilton da 5 mL, collegata ad una pompa volumetrica, posta circa a 15 cm a monte del reattore e collegate ad esso tramite una tubazione in acciaio terminante con un setto di gomma, nel quale viene inserita la siringa. A partire dal setto di gomma, la tubazione è avvolta da una fascia riscaldante impostata a una temperatura di 130°C e controllata da un controllore di temperatura collegato ad una termocoppia posta tra la fascia e la tubazione. In questo modo viene garantita la vaporizzazione dei reagenti.

Zona II – Reazione

La zona di reazione è costituita dal reattore in vetro posto all'interno di un forno elettrico. Il letto catalitico è spesso pochi mm ed è posto su un supporto a metà del reattore, dove è presente una zona allargata, collocata esattamente nel tratto isoterma del forno. La temperatura del forno viene misurata da una termocoppia assiale, posta dentro il reattore, collegata al controllore di temperatura del forno.

Il catalizzatore viene caricato sottoforma di granuli di 30-60 mesh, in modo da evitare problemi di attrito e di contropressione e per evitare problemi di diffusione molecolare dei reagenti/prodotti all'interfaccia gas-solido; per ogni test viene caricato circa 400 mg di solido.

Zona III – Analisi

Anche la zona di analisi, che si trova a valle del reattore, è costituita da una tubatura in acciaio coperta da una fascia riscaldante impostata a 130°C e controllata mediante un controllore di temperatura e la termocoppia collegata, posta tra la tubatura e la fascia. Alla fine della linea è presente il microGC Agilent 3000, un sistema

automatizzato che preleva in linea una quantità definita e costante di miscela di reazione per caricare un loop e, sempre autonomamente, inietta la miscela in tre colonne differenti in parallelo dotate ognuna di un TCD, le cui caratteristiche vengono elencate di seguito:

- **Colonna A**

- Tipo PlotQ
- Carrier gas: He
- Temperatura di esercizio: 90°C
- Separa CH₄, CO₂, etilene, etano, H₂O, propilene, propano

- **Colonna B**

- Tipo OV1
- Carrier gas: He
- Temperatura di esercizio: 80°C
- Separa CO₂, etanolo e prodotti ossigenati C1, C2, C3 e anche pentanone e toluene

- **Colonna C**

- Tipo Molecular sieve 5 Å
- Carrier gas: Ar
- Temperatura di esercizio: 100°C
- Separa H₂, O₂, N₂, CH₄, CO

La colonna C ha anche una pre-colonna di tipo PlotU che serve a bloccare composti come CO₂ e H₂O che la danneggerebbero e che ad ogni analisi viene spurgata invertendo il flusso del carrier (dopo un tempo ben preciso detto “backflush time”) impedendo così l’intasamento.

Durante lo step di ossidazione con acqua è necessario inviare il flusso di gas in un gorgogliatore posto tra il reattore e il microGC poiché, a basse conversioni e quindi a riossidazione quasi completa, si hanno problemi di condensazione nel GC in quanto si alimenta H₂O in elevate percentuali (29,3%_{vol}). Il gorgogliatore è riempito con Drierite (solfato di calcio anidro con indicatore al Cobalto) e la percentuale di acqua in uscita,

che così non viene determinata dal microGC, viene stimata per differenza dal bilancio sull'H.

3.3.2. Calcoli e parametri per i test catalitici

3.3.2.1. Step I: Fase di riduzione

Il primo step del *chemical loop* può essere considerato una ossidazione anaerobica dell'etanolo da parte della ferrite. In questo caso l'alimentazione è composta da una corrente 15,6%_{vol} di etanolo in azoto per mantenere costante il tempo di contatto τ , calcolato nel seguente modo:

$$\tau = \frac{V_{cat} (mL)}{\dot{V}_{tot} (mL/s)} = 0,27s$$

Tale tempo di contatto è lo stesso utilizzato nel lavoro di Cocchi et al. ^[81] lavorando con metanolo come agente riducente, e ciò permette di confrontare il comportamento del materiale variando il riducente.

Per quanto riguarda l'interpretazione dei dati, il microGC fornisce le concentrazioni in percentuali volumetriche (%_{vol}) di tutti i composti gassosi in uscita dal reattore. Per questo motivo, i dati ottenuti vengono elaborati con le seguenti formule:

- Rese dei prodotti

$$Y_{P,A} = \frac{\dot{n}_{P,out}}{\dot{n}_{A,in}} = \frac{\%_{vol}^{P,out} \cdot \dot{V}_{tot}^{out}}{\%_{vol}^{A,in} \cdot \dot{V}_{tot}^{in}} = \frac{\%_{vol}^{P,out}}{\%_{vol}^{A,in}} \cdot F_{vol} \quad (1)$$

- Conversione del reagente chiave (etanolo)

$$X_A = \frac{\dot{n}^{A,in} - \dot{n}^{A,out}}{\dot{n}^{A,in}} = 1 - \frac{\%_{vol}^{A,out}}{\%_{vol}^{A,in} \cdot F_{vol}}$$

N.B. Queste equazioni valgono solamente per la generica reazione $A \rightarrow P$, per cui è necessario considerare anche i coefficienti stechiometrici.

Conviene definire il parametro chiamato *fattore di volume* (F_{vol}), che rappresenta la variazione, in questo caso aumento, di volume dovuto alla reazione. Questo valore è

ottenuto sperimentalmente utilizzando N_2 come standard interno e utilizzando l'equazione:

$$F_{vol} = \frac{V_{tot}^{out}}{V_{tot}}$$

Per ogni prodotto di reazione è stata calcolata la resa molare "istantanea", cioè relativa alle prestazioni del catalizzatore nel preciso istante in cui è stato fatto il campionamento. I composti gassosi determinati sono i seguenti:

- | | |
|-----------------|-----------------|
| - CO_2 | - Acido acetico |
| - Etilene | - Etilacetato |
| - Etano | - Crotonaldeide |
| - H_2O | - Pentanone |
| - Propilene | - Toluene |
| - Propano | - H_2 |
| - Acetaldeide | - O_2 |
| - Etanolo | - N_2 |
| - Acetone | - CH_4 |
| - Etere etilico | |

Inoltre, è stata determinata la conversione "istantanea" di etanolo.

La somma delle rese in ogni prodotto, ciascuna normalizzata rispetto al numero di atomi di C, non coincide con la conversione dell'etanolo a causa dell'accumulo di coke, altro prodotto della reazione, sulla superficie del catalizzatore e che quindi non è presente nella corrente gassosa uscente dal reattore. Così, per differenza tra conversione e somma delle rese, si riesce a calcolare la resa "istantanea" in coke. Tuttavia, questa è una approssimazione in quanto si attribuisce tutto il C mancante al coke che si è formato, trascurando la formazione di altri sottoprodotti. Un discorso analogo si può fare con il bilancio sull'atomo di ossigeno; in questo caso il confronto tra l'O che entra nel reattore (nell'etanolo) e quello che esce (nei prodotti contenenti C ed O, ma anche nell' H_2O) è limitato dal fatto che una certa quantità di O viene ceduta dalla ferrite e quindi contribuisce alla formazione dei prodotti di reazione. Da queste premesse, l'unico elemento sul quale è possibile fare un bilancio è l'idrogeno, in quanto

non dà luogo a fenomeni di accumulo (accumulo negativo, come nel caso del coke, o accumulo positivo, come per l'O): tutti gli atomi di H che entrano nel reattore devono ritrovarsi nella corrente in uscita o nell'etanolo non convertito o nei prodotti della reazione contenenti H. Quindi si assume che la quantità di H presente nel coke sia trascurabile.

In definitiva, il metodo di calcolo messo a punto realizza un bilancio sull'atomo di H, confrontando la conversione dell'etanolo con la somma delle rese nei prodotti contenenti H. Nel momento in cui il bilancio all'H "chiude", allora è possibile realizzare un bilancio sul C e sull'O, assumendo che non vi siano prodotti non identificati che contengono carbonio o ossigeno (e che ovviamente contengono anche H). In questo modo, la mancanza al bilancio sul C può essere attribuita completamente al coke, e l'eccesso di O calcolato dal bilancio all'O può essere attribuito esclusivamente agli atomi di O ceduti dal solido; in pratica, questo permette di calcolare il grado di riduzione del catalizzatore (per ogni ione O^{2-} ceduto, il solido riceve 2 elettroni dall'etanolo).

Data la notevole quantità di dati, a causa della rapidità di analisi del microGC e della necessità di calcoli iterativi per la normalizzazione dei bilanci è stata utilizzata una Macro di Excel per trattare i dati più rapidamente. Inoltre, il programma traccia anche i grafici dei parametri più importanti, descritti di seguito, in modo da visualizzare un andamento istantaneo della reazione:

- Conversione e resa dei prodotti della reazione in funzione del tempo di reazione
- Resa dei prodotti intermedi (come acetaldeide, acetone, composti C2, C3 e C4) nel tempo
- Bilancio all'O e quindi grado di riduzione del materiale nel tempo, secondo la formula:

$$\%_{riduzione}(t) = \frac{\int_0^t (\text{bilancio ossigeno} - 100) \cdot \dot{n}_{EtOH}^{in}}{n_0^{solido}}$$

Come già detto, il bilancio sull'ossigeno è maggiore del 100% a causa dell'O derivante dalla ferrite. Quando il bilancio all'O si stabilizza al 100% significa che la riduzione è completa.

- Bilancio sull'H e F_{vol} nel tempo. Ciò consente di monitorare la corretta alimentazione all'impianto
- Rese integrali dei prodotti, cioè calcolate attraverso l'integrazione dei valori ottenuti sull'intero intervallo di tempo dell'esperimento, e conversione dell'etanolo

3.3.2.2. Step II: Fase di ossidazione con acqua

In questo step viene inviata dell'acqua sul catalizzatore appena ridotto a una percentuale in azoto di 29,3%, identica a quella del lavoro precedente ^[81], per poter confrontare i dati. L'acqua non convertita viene intrappolata dalla drierite per evitare problemi alla strumentazione. Quindi è necessario ricavare l'effettiva composizione della corrente uscente, prima che l'acqua venga rimossa, tramite le seguenti formule:

$$\begin{aligned} \bullet \quad \%^{vol,i} &= \%_{GC}^{vol,i} \cdot \frac{\%_{in}^{vol,N_2}}{\%_{GC}^{vol,N_2}} && (\text{con } i = CO_2, CO, CH_4) \\ \bullet \quad \%_{out}^{vol,H_2O} &= \%_{in}^{vol,H_2O} - \%_{out}^{vol,H_2} \end{aligned}$$

In questo caso è stato trascurato l'aumento di volume durante la reazione.

Da qui, poi, vengono calcolate le rese dei prodotti e la conversione dell'acqua e vengono costruiti i seguenti grafici:

- Composizione della corrente uscente ($\%_{vol}$) formata principalmente da H_2 , CO_2 e H_2O nel tempo
- Resa in H_2 , CO_2 e nei prodotti secondari CO e CH_4 nel tempo

Le rese dei prodotti sono state calcolate utilizzando la formula (1) presente nel paragrafo precedente 3.3.2.1.

I valori integrati di produzione di H_2 e CO_2 sono stati ottenuti integrando tutti i valori della rispettiva resa istantanea moltiplicata per le moli di acqua entranti.

3.3.2.3. Step III: Fase di ossidazione con aria

In questo step viene inviato un flusso di aria di 30 mL/min sul catalizzatore parzialmente riossidato in modo da riportarlo allo stato di ossidazione originario. Il flusso ossidante viene mantenuto finché le concentrazioni di O₂ e N₂ si stabilizzano a quelle naturalmente presenti nell'atmosfera (circa 21% per O₂ e 78% per N₂).

4. RISULTATI E DISCUSSIONE

4.1. Caratterizzazione delle ferriti

4.1.1. Caratterizzazione XRD

Prima di testare i catalizzatori nel processo di Chemical Loop Reforming, è stata effettuata un'analisi XRD (vedi paragrafo 3.2.1) allo scopo di studiare la loro struttura, confermare la buona riuscita della sintesi (cioè confermare di aver ottenuto la fase a spinello) e di poterla confrontare con quella relativa agli stessi campioni dopo la reazione.

In Figura 23 sono riportati i diffrattogrammi dei catalizzatori “freschi” prima della reazione e si può concludere che le ferriti sintetizzate mostrano tutte la caratteristica fase a spinello della magnetite (Fe_3O_4), come riportato nei lavori precedenti ^{[81],[82]}.

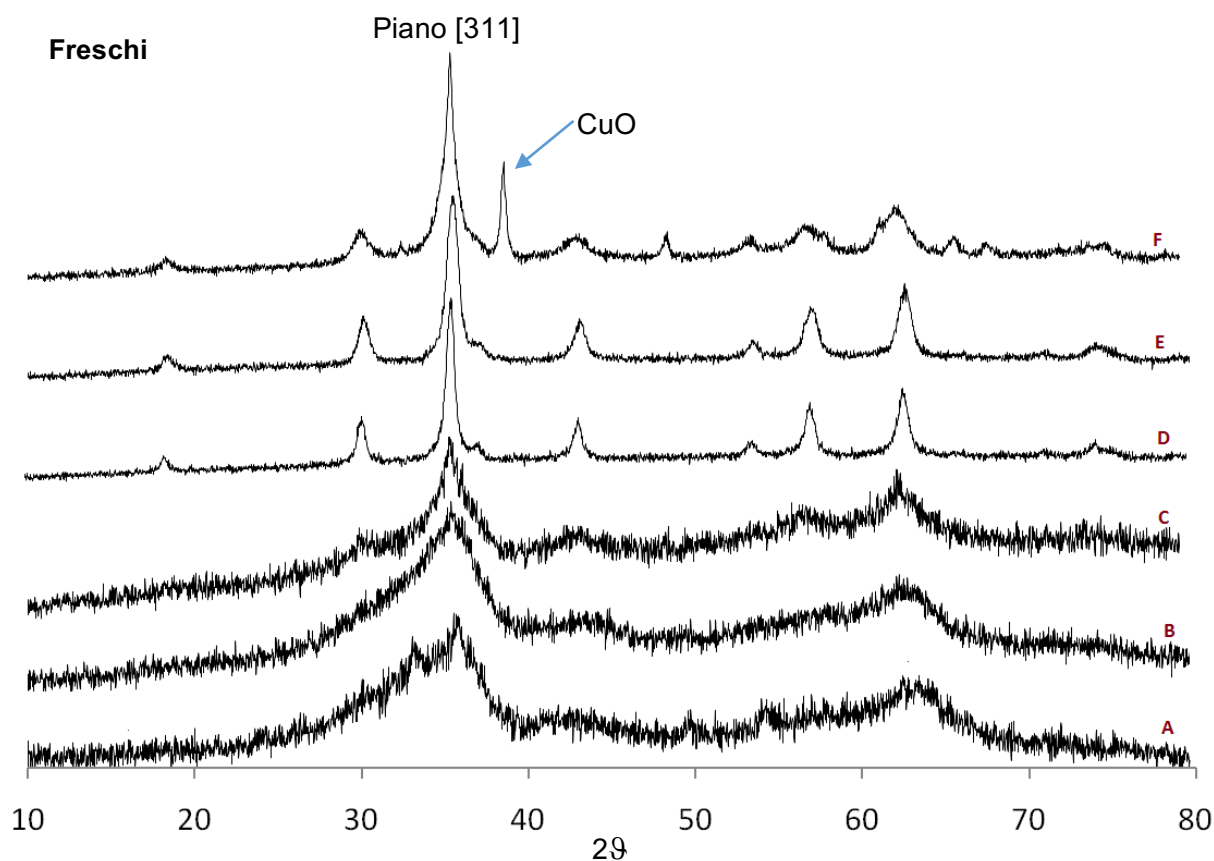


Figura 23: Diffrattogrammi relativi alle ferriti modificate calcinate a 450°C per 8h (campioni “freschi”): (A) MnFe_2O_4 , (B) $\text{Cu}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, (C) $\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, (D) CoFe_2O_4 , (E) $\text{Cu}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, (F) CuFe_2O_4 .

Il riflesso più intenso nei diffrattogrammi, a $2\theta=35^\circ$, è dovuto al riflesso del piano [311] della ferrite.

Inoltre, sempre dalla Figura 23 si può notare che i riflessi dei campioni contenenti Mn (campioni A, B e C) sono più allargati; questo fatto è attribuibile alla minor dimensione dei cristalliti (vedi Tabella 4) e/o al fatto che le ferriti contenenti Mn non presentano una fase perfettamente cristallina, ma sono in forma parzialmente amorfa.

Infine nel diffrattogramma A relativo alla specie CuFe_2O_4 è presente anche il picco a $2\theta=38,8^\circ$ che corrisponde all'ossido di rame CuO , che segrega durante la sintesi, dovuto probabilmente alla differenza di raggio ionico tra Fe^{2+} e Cu^{2+} e all'effetto Jahn-Teller. L'analisi Rietveld rivela che CuO è presente al 21%_w nel campione fresco e deve essere tenuto conto nei successivi calcoli.

Le ferriti sono state analizzate tramite XRD anche dopo 1 ciclo completo di reazione con aria ("CLR 3 steps", vedi paragrafo 4.2) e i relativi diffrattogrammi si possono vedere nella seguente Figura 24:

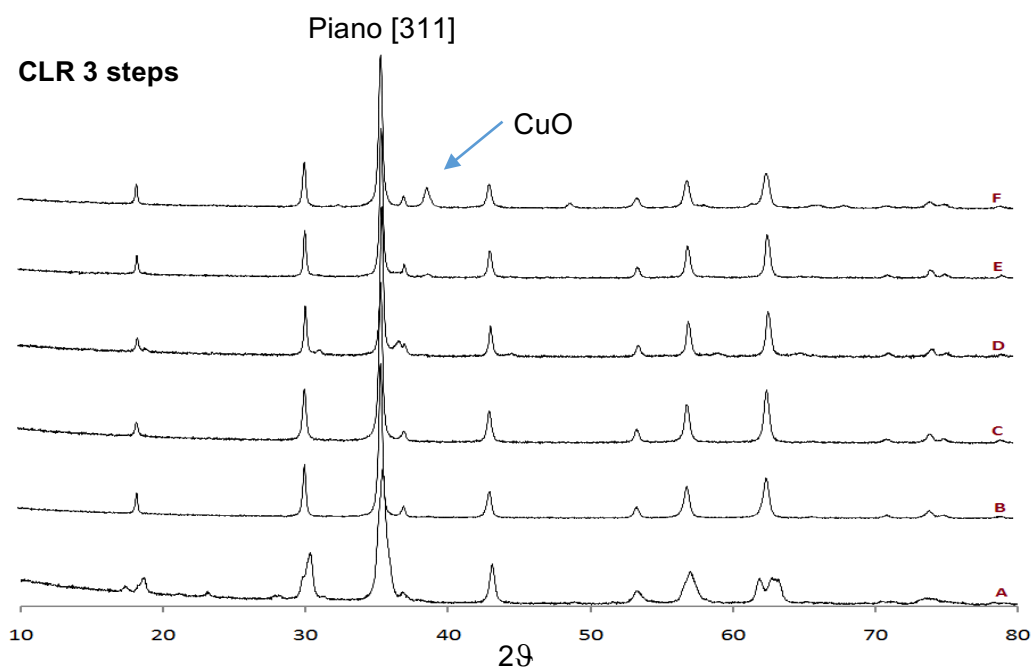


Figura 24: Diffrattogrammi relativi alle ferriti modificate dopo la reazione 1 ciclo con aria: (A) MnFe_2O_4 , (B) $\text{Cu}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, (C) $\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, (D) CoFe_2O_4 , (E) $\text{Cu}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, (F) CuFe_2O_4 .

Si può notare che tutte le ferriti dopo la reazione presentano ancora la fase a spinello. Questo risultato pone una prima conferma all'utilità del terzo step con aria, sebbene per il campione CuFe_2O_4 si nota ancora la presenza della fase CuO .

I riflessi che si osservano sono più definiti a causa della sinterizzazione, che produce cristalliti di dimensione maggiore (vedi Tabella 3).

4.1.2. Caratterizzazione BET

Sulle ferriti è stata effettuata un'analisi BET a singolo punto per determinare l'area superficiale specifica (SSA) prima della reazione di Chemical Loop, dopo 1 ciclo "CLR 2 steps" e dopo 1 ciclo completo "CLR 3 steps" con aria:

	SSA fresco (m^2/g)	SSA dopo CLR 2 steps (m^2/g)	SSA dopo CLR 3 steps (m^2/g)
(A) $MnFe_2O_4$	165	49	26
(B) $Cu_{0,5}Mn_{0,5}Fe_2O_4$	112	28	14
(C) $Co_{0,5}Mn_{0,5}Fe_2O_4$	141	34	30
(D) $CoFe_2O_4$	62	42	29
(E) $Cu_{0,5}Co_{0,5}Fe_2O_4$	67	26	17
(F) $CuFe_2O_4$	60	28	12

Tabella 3: Area superficiale specifica (SSA) dei catalizzatori freschi, dopo 1 ciclo di reazione "CLR 2 steps" e dopo 1 ciclo completo con aria "CLR 3 steps".

Dalla Tabella 3 si può notare che i catalizzatori freschi che possiedono l'area superficiale specifica più elevata sono quelli contenenti Mn^{2+} , a conferma della loro minore cristallinità, e in particolare il $MnFe_2O_4$, che mantiene il primato anche dopo 1 ciclo di reazione. Tuttavia all'area superficiale specifica maggiore del $MnFe_2O_4$, dovuta alle minori dimensioni delle particelle (vedi Tabella 4), non corrisponde un'elevata reattività e produzione di H_2 , a causa delle caratteristiche redox del Mn. Per ogni

catalizzatore il valore di SSA decresce significativamente dopo il 1° ciclo, a causa del sintering. Ma nei cicli seguenti l'effetto è poco rilevante. Dopo "CLR 2 steps", il valore di SSA è un po' più alta (rispetto al valore dopo il ciclo completo) a causa del coke accumulato.

In Tabella 4 sono state calcolate le dimensioni dei cristalliti basate sull'equazione di Scherrer (vedi paragrafo 3.2.1) e sui dati dell'analisi BET (approssimando le particelle a sfere, vedi paragrafo 3.2.3), e si può notare come i due risultati non differiscono significativamente:

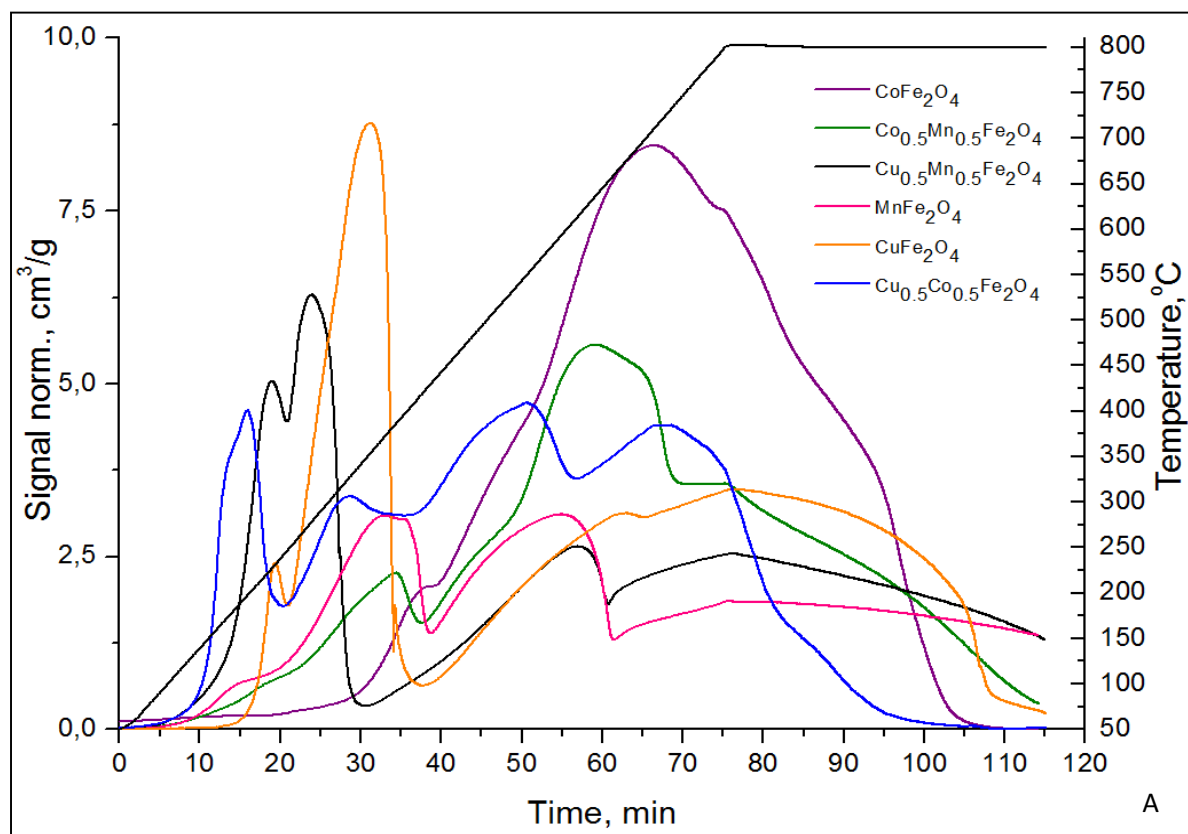
	Crystallite size (Scherrer eq.), nm	Particle size (d_{BET}), nm
(A) MnFe_2O_4	49	26
(B) $\text{Cu}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	28	14
(C) $\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	34	30
(D) CoFe_2O_4	42	29
(E) $\text{Cu}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	26	17
(F) CuFe_2O_4	28	12

Tabella 4: Dimensione dei cristalliti basate sull'equazione di Scherrer e sui dati BET dei catalizzatori freschi, calcinati a 450°C per 8h.

4.1.3. Caratterizzazione TPR1-TPO-TPR2

Su ogni campione fresco è stata eseguita un'analisi di riduzione in programmata di temperatura (TPR, vedi paragrafo 3.2.2), seguita da una ossidazione (TPO) e seguita a sua volta da un'altra riduzione, per studiare il ruolo dei differenti metalli sulla riducibilità delle ferriti modificate (TPR1), in quanto la sostituzione degli ioni ferro con

altri cationi bivalenti influenza la mobilità dell'ossigeno nel solido e pertanto è modificata la riducibilità del materiale ^[87], e per indagare il comportamento del catalizzatore se sottoposto ad un ciclo di reazione (rapporto TPR1/TPR2), ossia la sua stabilità durante i cicli. La posizione della temperatura massima di riduzione può variare da campione a campione in relazione alle dimensioni delle particelle e della rampa di temperatura utilizzata. I grafici seguenti mostrano i profili di riduzione dei materiali testati e le corrispondenti temperature. In questo modo, attraverso il confronto con i dati di letteratura, è stato possibile discriminare le riduzioni che avvengono nel materiale ^{[88],[89]}.



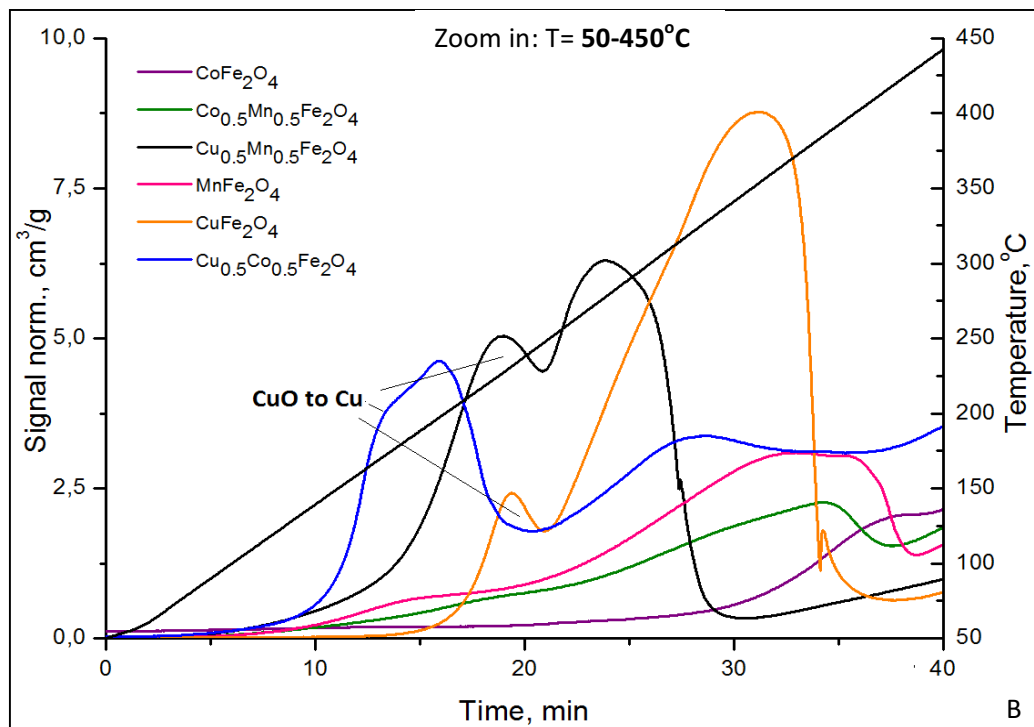
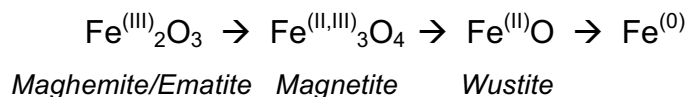
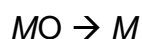
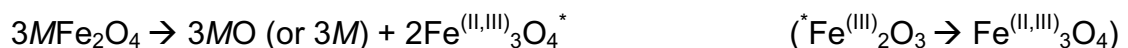


Figura 25: Profili TPR dei catalizzatori freschi CoFe_2O_4 , $\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Cu}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, MnFe_2O_4 , CuFe_2O_4 , $\text{Cu}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ fino a 800°C (A) e relativo ingrandimento nel range $50\text{-}450^\circ\text{C}$ (B).

Dai profili dei vari catalizzatori si possono individuare due step del processo di riduzione: la riduzione dell'ossido di rame a rame metallico e il processo di riduzione di altri ossidi metallici incorporati nella struttura ai corrispondenti metalli. La riduzione dell'ossido di ferro (III) avviene come segue ^{[90],[91],[92],[93]}:



e dipende fortemente dalla presenza di altri ossidi metallici nella ferrite M-modificata ^{[85],[87],[89]}. La riduzione dei ferrosfinelli, invece, può essere rappresentata dal seguente schema:



Comunque, è difficile distinguere ogni passaggio di riduzione in quanto alcuni step si sovrappongono. Guardando i profili TPR dei tre campioni contenenti gli ioni Cu^{2+}

(CuFe_2O_4 , $\text{Cu}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e $\text{Cu}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) il primo picco compare a $T=180\div 300^\circ\text{C}$ in tutti e tre i casi e corrisponde alla riduzione $\text{Cu}^{2+}\rightarrow\text{Cu}^0$, e passa attraverso la formazione della specie $\text{Cu}^{+[89]}$. Sperimentalmente si può vedere che la presenza di questo ione abbassa la temperatura di riduzione delle ferriti (CuFe_2O_4 , $\text{Cu}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e $\text{Cu}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$). Nel caso di CoFe_2O_4 , il primo picco è ulteriormente spostato a 430°C probabilmente e seguito dalla riduzione $3\text{CoFe}_2\text{O}_4 + \text{H}_2 \rightarrow 3\text{CoO} + 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Si può dedurre che Co^{2+} agisce come uno stabilizzante per il Fe^{3+} . I picchi successivi che si osservano aumentando la temperatura sono dovuti alle riduzioni $\text{CoO}\rightarrow\text{Co}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4\rightarrow\text{FeO}\rightarrow\text{Fe}$. Nelle ferriti contenenti Mn (MnFe_2O_4 e $\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) il primo picco a 380°C viene dalla riduzione di $3\text{MnFe}_2\text{O}_4 + \text{H}_2 \rightarrow 3\text{MnO} + 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ e di $3\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4 + \text{H}_2 \rightarrow 1,5\text{MnO} + 1,5\text{CoO} + 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$, rispettivamente. La riduzione che avviene a temperature maggiori passa attraverso gli stessi passaggi descritti in precedenza con l'unica differenza derivata dalla presenza di Mn. Si deduce che è difficile per il MnO essere ridotto a Mn^0 metallico, a causa del suo potenziale di riduzione molto negativo ($\varepsilon = -1,18 \text{ eV}$) e così questo step può avvenire solo a temperature molto alte (vedi Tabella 5).

REACTION	$\Delta H^0_{\text{reaction}}$ (kJ/mol)	$\Delta G^0_{\text{reaction}}$ (kJ/mol)
$\text{CuO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$	- 84,53	- 99,05
$\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 \rightleftharpoons 3\text{CoO} + \text{H}_2\text{O}$	- 45,63	- 76,26
$\text{CoO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Co} + \text{H}_2\text{O}$	- 3,89	- 14,26
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}$	+ 98,72	56,55
$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	- 2,086	-14,84
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons 3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$	+151,1	101,04
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 \rightleftharpoons 3\text{FeO} + \text{H}_2\text{O}$	+ 60,69	32,69
$\text{FeO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$	+ 30,134	22,79
$\text{MnO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Mn} + \text{H}_2\text{O}$	+ 143,39	134,33

Tabella 5: Valori di ΔH^0 e ΔG^0 della reazione di riduzione delle varie ferriti.

Differenti modifiche nella composizione di Fe_3O_4 a MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Ca} \dots$) sono state fatte da molti gruppi di ricerca allo scopo di cambiare le sue proprietà redox e il cosiddetto “promoting effect” del Cu^{2+} [87],[88],[94],[95] è sempre stato osservato. Tuttavia il ruolo effettivo degli ioni Cu^{2+} e il meccanismo di riduzione non sono ancora stati spiegati con chiarezza. Così la prima idea è stata di focalizzare la nostra attenzione sullo studio approfondito dei profili TPR con una ulteriore elaborazione dei dati per un possibile chiarimento del meccanismo di riduzione delle specie MFe_2O_4 .

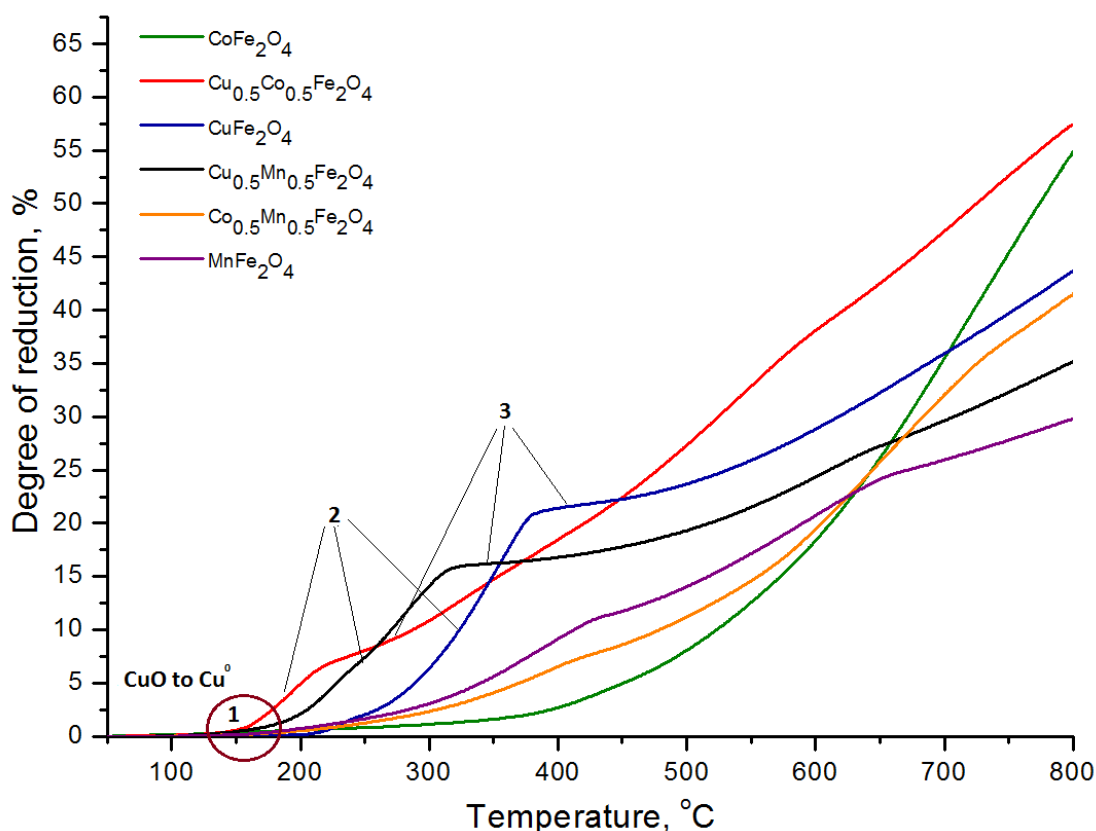


Figura 26: Grado di riduzione delle ferriti CoFe_2O_4 , $\text{Cu}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, CuFe_2O_4 , $\text{Cu}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, MnFe_2O_4 al variare della temperatura.

Convenzionalmente, la forma di una isoterma α (grado di riduzione) vs tempo può rivelare informazioni sul meccanismo delle reazioni a stato solido [96] e secondo A. Jones, la riduzione di CuO produce un’isoterma di riduzione sigmoideale caratteristica di un modello di riduzione “nucleazione e autocatalitico”, dove la riduzione consiste in tre stadi distinti: 1) induzione; 2) autocatalisi e 3) velocità di reazione decrescente [97]. Però, alcuni ossidi possono essere ridotti attraverso una nucleazione spontanea su una superficie, che solitamente è caratterizzata da una continua velocità di reazione

decescente. Se la nucleazione è molto veloce, l'effettiva formazione di nuclei separati e indipendenti non può essere distinta portando a un ricoprimento totale della particella di solido con un sottile strato del metallo prodotto, e ciò è tipico del sistema redox $Mn_xO_y \rightarrow Mn$ [97]. Così, abbiamo deciso che il modello di riduzione delle ferriti MFe_2O_4 può essere descritto sulla base di questi due meccanismi.

La Figura 26 mostra le curve di riduzione α -T dei campioni MFe_2O_4 . Aumentando la temperatura di riduzione aumenta marcatamente la velocità di riduzione di tutti gli ossidi indipendentemente dalla natura del metallo M incorporato e questo è giustificato dalla relazione esponenziale tra k e T (equazione di Arrhenius). Tuttavia, guardando le curve di riduzione delle ferriti contenenti rame si può osservare un comportamento peculiare che non può essere spiegato solamente da un aumento della temperatura. Tutti i tre campioni ($CuFe_2O_4$, $Cu_{0,5}Mn_{0,5}Fe_2O_4$ e $Cu_{0,5}Co_{0,5}Fe_2O_4$) mostrano la curva di riduzione sigmoideale con una forte accelerazione della velocità di riduzione a $T=160$ - $200^\circ C$, a cui è associato un meccanismo di nucleazione autocatalizzata (autocatalisi). Apparentemente, i nuclei così creati catalizzano la formazione di altri nuclei, a causa dell'effetto catalitico del Cu metallico nella dissociazione di H_2 . In accordo con quanto detto, l'effetto del Cu^0 può essere descritto come segue: il Cu^0 formato nei primi stadi della riduzione ($Cu^{2+} \rightarrow Cu^0$) catalizza ulteriormente la riduzione di un nuovo spinello formato ricco in Fe (con formula generale $M_{(1-x)}Fe_{(2+x)}O_4$). La riduzione avviene sulla base del meccanismo di spillover dell'idrogeno, dove Cu^0 gioca il ruolo di un catalizzatore necessario per dissociare H_2 in 2 atomi di H. Successivamente, gli atomi di H migrano da una zona ricca di H (Cu^0) ad una superficie povera di H (lo spinello), come si può vedere nella parte A della Figura 27. D'altra parte, non si possono ignorare gli aspetti termodinamici delle reazioni e dal punto di vista entalpico (vedi Tabella 5) la riduzione $CuO \rightarrow Cu^0$ è esotermica con un rilascio di energia di circa 85 kJ/mol_{CuO} . Usando l'equazione $Q=m \cdot C_p \cdot \Delta T$ è possibile calcolare un valore approssimato dell'innalzamento di temperatura ($\Delta T = 778^\circ C$ se il 100% degli ioni Cu^{2+} viene ridotto). Inoltre ci possono essere fenomeni di autoriscaldamento se si utilizza una grande quantità di campione, però considerando che gli esperimenti sono stati fatti su piccola scala (pesando circa 100 mg di campione), l'effetto di autoriscaldamento in questo caso può essere trascurato. In più, durante la reazione di CLR è presente un flusso entrante contenente un gas inerte, nello specifico elio a 30 mL/min, che contribuisce ancora di più ad asportare il calore generato durante la reazione.

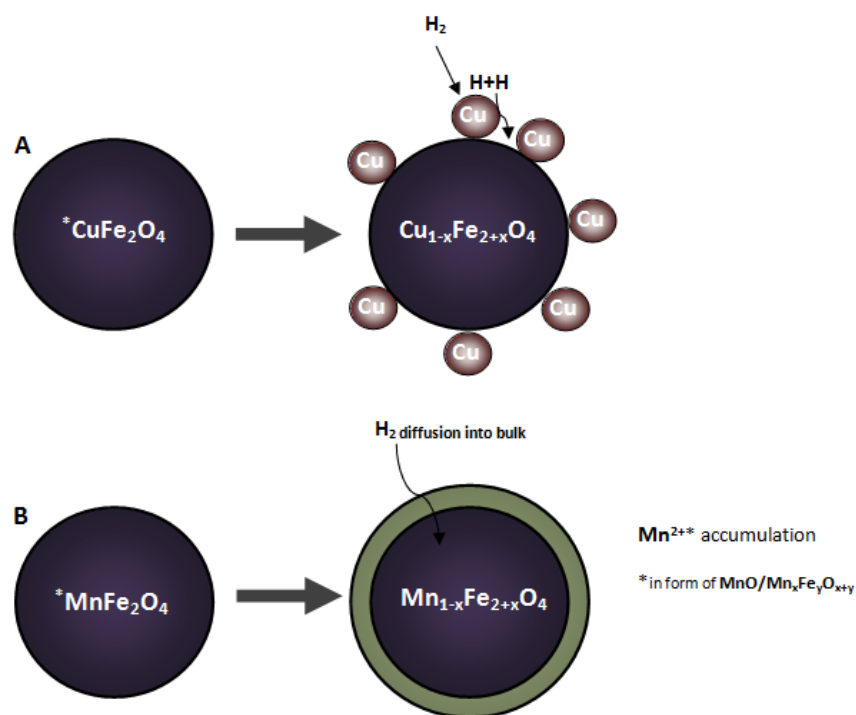


Figura 27: Schematica rappresentazione della dissociazione dell' H_2 su: (A) $CuFe_2O_4$ in base al modello di "nucleazione/autocatalisi" e (B) $MnFe_2O_4$ sulla base del modello "egg-shell".

Ritornando alle curve α -T della Figura 26, la riduzione degli ossidi $MnFe_2O_4$ e $Co_{0,5}Mn_{0,5}Fe_2O_4$ produce curve meno marcate e senza la forte accelerazione della velocità di reazione che ci porta all'idea di un modello differente per spiegare tale comportamento, detto modello "egg-shell" (vedi parte B di Figura 27), in cui la riduzione della ferrite porta al ricoprimento totale delle particelle di ossido con un sottile strato di prodotto formato. Quindi, la riduzione di $MnFe_2O_4$ e $Co_{0,5}Mn_{0,5}Fe_2O_4$ può essere meglio descritta da una riduzione spontanea sull'intera superficie che avviene immediatamente al contatto con l'idrogeno e porta all'espulsione dei cationi Mn^{2+} fuori dalla struttura a spinello con la formazione di una nuova fase: un nuovo spinello ricco in Fe ($Mn_{(1-x)}Fe_{(2+x)}O_4$) e uno strato di MnO, in quanto per $MnO \rightarrow Mn^0$ $\varepsilon = -1,18$ eV^[85], come un "egg-shell" (o nella forma di una soluzione solida di ossidi termodinamicamente stabile Mn_xFe_yO , supportato da uno studio XRD ex-situ). Questo spiega la forma meno marcata delle curve di riduzione, in quanto lo strato compatto che si forma inizialmente di MnO/Mn_xFe_yO può agire come uno "shell catalyst", provocando un aumento della resistenza alla diffusione dell' H_2 nel *bulk*, portando a una disattivazione e a una diminuzione della velocità di riduzione del *core* (il nuovo spinello $Mn_{(1-x)}Fe_{(2+x)}O_4$).

SAMPLE	Integrated values for H ₂ /O ₂ , (cm ³ /g)		
	TPR1	TPO	TPR2
CoFe ₂ O ₄	357	24	63
Cu _{0.5} Co _{0.5} Fe ₂ O ₄	267	66	130
Co _{0.5} Mn _{0.5} Fe ₂ O ₄	258	93	176
Cu _{0.5} Mn _{0.5} Fe ₂ O ₄	229	86	167
CuFe ₂ O ₄	274	77	155
MnFe ₂ O ₄	192	64	111

Tabella 6: Valori integrati del consumo di H₂/O₂ durante l'analisi TPR/TPO a 800°C.

Considerando anche i valori presenti nella Tabella 6, in cui vengono presentati i valori integrati dell'H₂ consumato durante l'analisi TPR1 e TPR2 e dell'O₂ consumato durante il TPO, si possono trarre le seguenti conclusioni: i ferrosipinelli (Cu/Mn)Fe₂O₄ possono essere ridotti (TPR1), riossidati (TPO) e poi ridotti nuovamente (TPR2) senza significativa perdita di attività. I campioni contenenti Cu hanno gradi di riduzione maggiori in confronto al MnFe₂O₄. Il motivo principale di un tale comportamento può essere l'accumulo di una fase di MnO (o della soluzione solida Mn_xFe_yO) nel catalizzatore, che possiede un'elevata stabilità termodinamica e di conseguenza una scarsa attitudine a ridursi a metallo.

4.1.4. Analisi spettroscopica EDX

La spettroscopia EDX (Energy-Dispersive X-ray spectroscopy) è una tecnica di caratterizzazione utilizzata per l'analisi elementare e la caratterizzazione chimica dei campioni che si basa sull'interazione tra i raggi X provenienti dalla sorgente e il

campione. I raggi X strappano un elettrone interno al nucleo e quella lacuna viene riempita da un altro elettrone proveniente da livelli energetici superiori e questa differenza energetica viene rilasciata sottoforma di raggi X, i quali sono caratteristici dell'elemento. Questa spettroscopia di emissione ha una accuratezza globale analitica del $\pm 2\%$. Nella Tabella 7 è mostrato il rapporto Fe/M (con M = Cu, Co, Mn) teorico e misurato per i vari campioni:

SAMPLE	Theoretical ratio, Fe/M	Measured ratio, Fe/M
CuFe₂O₄	Fe/Cu = 2/1	Fe/Co = 2,16/1
Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe₂O₄	Fe/Co = 4/1 Fe/Cu = 4/1	Fe/Co = 3,85/1 Fe/Cu = 4,21/1
CoFe₂O₄	Fe/Co = 2/1	Fe/Co = 1,99/1
Co_{0.5}Mn_{0.5}Fe₂O₄	Fe/Co = 4/1 Fe/Mn = 4/1	Fe/Co = 4,39/1 Fe/Mn = 4,02/1
Cu_{0.5}Mn_{0.5}Fe₂O₄	Fe/Cu = 4/1 Fe/Mn = 4/1	Fe/Cu = 5,25/1 Fe/Mn = 4,04/1
MnFe₂O₄	Fe/Mn = 2/1	Fe/Mn = 1,89/1

Tabella 7: Risultati dell'analisi EDX.

Teoricamente la spettroscopia EDX è una tecnica di analisi superficiale, ma dato che i campioni hanno particelle di dimensioni nanometriche (vedi Tabella 4), questa tecnica si può, in questo caso, considerare come un metodo per le analisi del bulk.

Dalla Tabella 7 si nota che in tutti i casi il rapporto reale Fe/M è leggermente differente da quello che ci si aspetta. Questa differenza può derivare prima di tutto da errori di pesata o a sversamenti delle soluzioni del precursore metallico oppure ad una leggera idratazione dei campioni in polvere. In più, secondo l'analisi EDX, si nota la presenza di Na $<1\%_w$, residuo derivante dalla procedura di sintesi.

4.2. Test di reattività

Per studiare il comportamento delle ferriti miste sono state condotte delle prove di reattività sull'impianto in scala di laboratorio. Le condizioni di reazione sono state scelte sulla base del lavoro precedente del Dott. Trevisanut, basato sullo studio della reattività della magnetite e delle ferriti CoFe_2O_4 e NiFe_2O_4 ^{[62],[67]}. Conducendo la fase di riduzione con etanolo per 20 minuti, il catalizzatore viene costantemente ridotto fino al raggiungimento del suo "stato stazionario", in cui le composizioni rimangono stabili. In questo modo, è stato possibile evitare l'ulteriore formazione di coke, che avviene in particolar modo quando il catalizzatore è fortemente ridotto.

Il processo CLR consiste in due stadi:

- Step 1: stadio di riduzione con etanolo a 450°C per 20 minuti
- Step 2: stadio di riossidazione con acqua a 450°C per 20 minuti

Tale sequenza di stadi viene definita "CLR 2 steps".

In questo lavoro di tesi si è deciso di introdurre un terzo step di riossidazione con aria e tale variante prende il nome di "CLR 3 steps", che quindi consiste in:

- Step 1: stadio di riduzione con etanolo a 450°C per 20 minuti
- Step 2: stadio di riossidazione con acqua a 450°C per 20 minuti
- Step 3: stadio di riossidazione con aria a 450°C

4.2.1. Step 1: riduzione con etanolo a 450°C per 20 minuti

Nei grafici presenti in Figura 28 sono mostrate la conversione dell'etanolo e le rese dei principali prodotti di reazione (aventi rese superiori al 5%) nel tempo durante il primo step del reforming ciclico, in cui il catalizzatore viene ridotto dall'etanolo (15,6%_{vol} in N_2) ad una temperatura di 450°C per 20 minuti:

RISULTATI E DISCUSSIONE

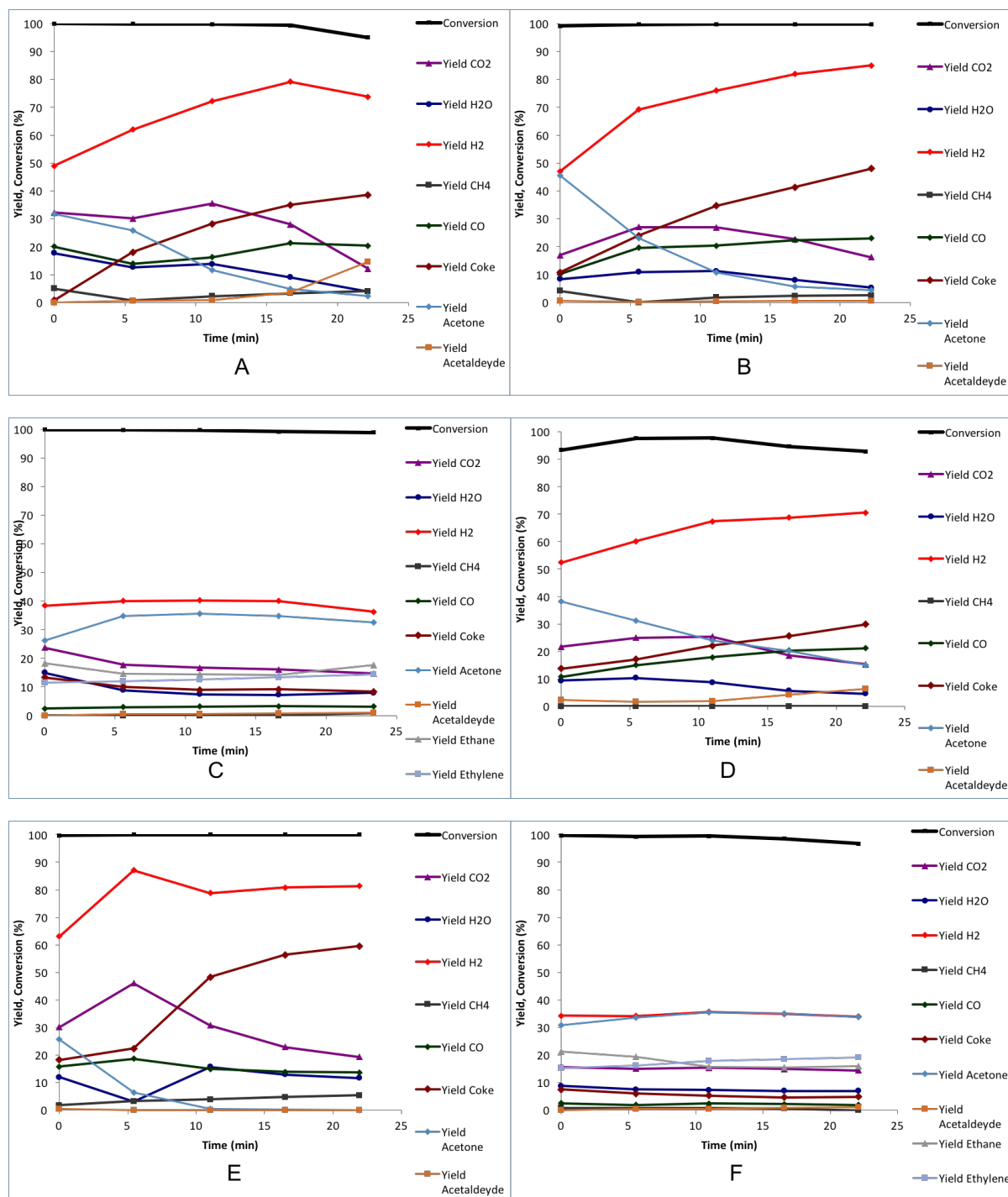
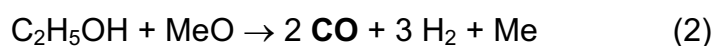


Figura 28: Conversione dell'etanolo e rese dei prodotti principali durante il primo step del ciclo (riduzione) a 450°C per 20 minuti per i catalizzatori: (A) $Cu_{0,5}Co_{0,5}Fe_2O_4$, (B) $Cu_{0,5}Mn_{0,5}Fe_2O_4$, (C) $Co_{0,5}Mn_{0,5}Fe_2O_4$, (D) $CuFe_2O_4$, (E) $CoFe_2O_4$, (F) $MnFe_2O_4$.

La conversione dell'etanolo è pressoché costante durante tutto il tempo di reazione ed è pari al 100% già dal primo minuto di reazione. Il prodotto maggioritario è l' H_2 con una resa istantanea iniziale del 50% e raggiunge valori superiori all'80%, mano a mano

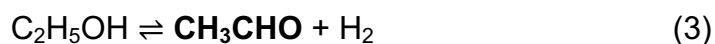
che lo spinello viene ridotto, nei catalizzatori più attivi, che risultano essere il $\text{Cu}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Cu}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, CuFe_2O_4 e CoFe_2O_4 .

Altri prodotti che si formano in maniera significativa sono CO_2 e CO , che derivano dalla parziale ossidazione dell'etanolo:

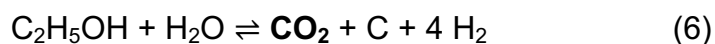
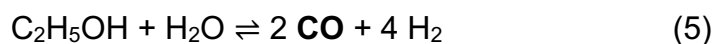


(con MeO = ferrite M-modificata e Me = corrispondente ferrite ridotta)

L'acetaldeide si forma per deidrogenazione o per deidrogenazione ossidativa dell'etanolo, secondo le seguenti reazioni:

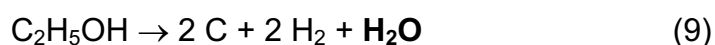


Considerata la presenza di una quantità significativa di H_2O che si forma durante questo step, è possibile che avvenga anche la reazione di *reforming* dell'etanolo:



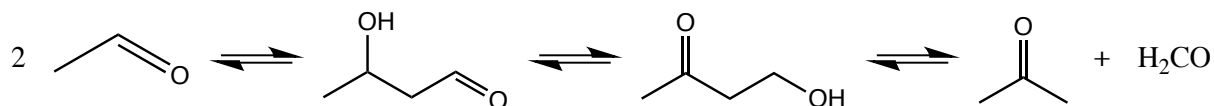
Queste due reazioni, al contrario delle prime due, non contribuiscono alla riduzione del solido.

La formazione di acqua con rese massime del 8÷20% circa, invece, proviene dal contributo delle seguenti reazioni:



Dai grafici si può notare anche la formazione di un'elevata quantità iniziale di acetone (30÷50%), che decresce nel tempo in tutti i catalizzatori eccetto $\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e

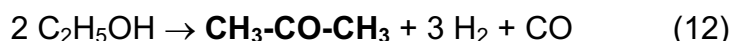
MnFe₂O₄, in cui la quantità di acetone rimane pressoché costante a valori superiori al 30% per tutto il tempo di reazione. La sua formazione si pensa sia dovuta alle reazioni in serie che avvengono sull'acetaldeide, nell'ordine condensazione aldolica, disproporzione intramolecolare e retro-condensazione aldolica:



Queste reazioni sono tutte reversibili, per cui l'equilibrio potrebbe spostarsi verso la formazione di acetone in seguito alla decomposizione della formaldeide, secondo il principio di Le Châtelier:



Quindi, la reazione globale di produzione di acetone da acetaldeide è la seguente:



Per calcolare la resa in acetone, se consideriamo la reazione solo sulla base del bilanciamento degli atomi possiamo scrivere:

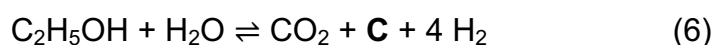
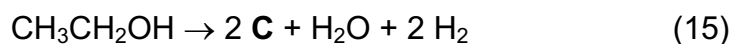
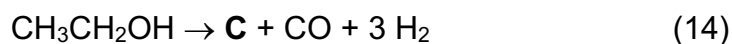


Pertanto, ai soli fini del bilancio atomico sugli atomi di C, si può esprimere la resa in acetone moltiplicando la concentrazione iniziale effettiva dell'etanolo per 3/2, in quanto:

$$Y_{\text{acetone}}\% = \frac{\text{moli reali}}{\text{moli teoriche}} \cdot 100 = \frac{\%_{\text{acetone}}^{\text{GC}}}{\%_{\text{etanolo}}^{\text{in}} \cdot (2/3)} \cdot 100$$

La via di formazione dell'acetone dall'etanolo appena descritta e su cui abbiamo basato i calcoli non è l'unica; in letteratura ^[98] è presente una via alternativa che presenta come intermedio una specie acetato adsorbita sul catalizzatore. Quest'ultima via è giustificata dall'osservazione mediante DRIFT di tale specie acetato sulla superficie del catalizzatore, in studi precedenti ^[85].

Un altro prodotto che si forma in grandi quantità è il *coke*. Esso si forma, con rese che vanno dal 30 al 60%, dalle reazioni di deidrogenazione e dalla deossigenazione totale dell'etanolo, oltre che dalla reazione (6):



L'elevata resa in H_2 è quindi dovuta anche alla formazione del coke, il quale può derivare anche dalla reazione di disproporzione di CO (**reazione di Boudouard**):



In presenza di siti acidi, la formazione del coke è riconducibile alle reazioni di oligomerizzazione, ciclizzazione e deidrogenazione delle olefine. Dato che l'etilene è, in effetti, uno dei prodotti (minoritario, rese < 5%) della reazione, è possibile che sia uno dei precursori del coke, secondo la reazione:



Nel nostro caso, però, è difficile identificare siti acidi in quanto il solido cambia struttura e proprietà durante la riduzione.

Ritornando alla Figura 28, si può osservare che la resa in H_2 dei catalizzatori $\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e MnFe_2O_4 rimane più bassa rispetto agli altri ferrosinelli e praticamente inferiore al 40%, nonostante presentino l'ASS maggiore. Ciò è dovuto al comportamento peculiare del Mn; infatti, durante la riduzione di questi due spinelli si accumula una fase di Mn^{2+} termodinamicamente stabile, che rallenta la riduzione del bulk, costituito ora da $\text{Mn}_{(1-x)}\text{Fe}_{(2+x)}\text{O}_4$ (vedi Figura 29).

RISULTATI E DISCUSSIONE

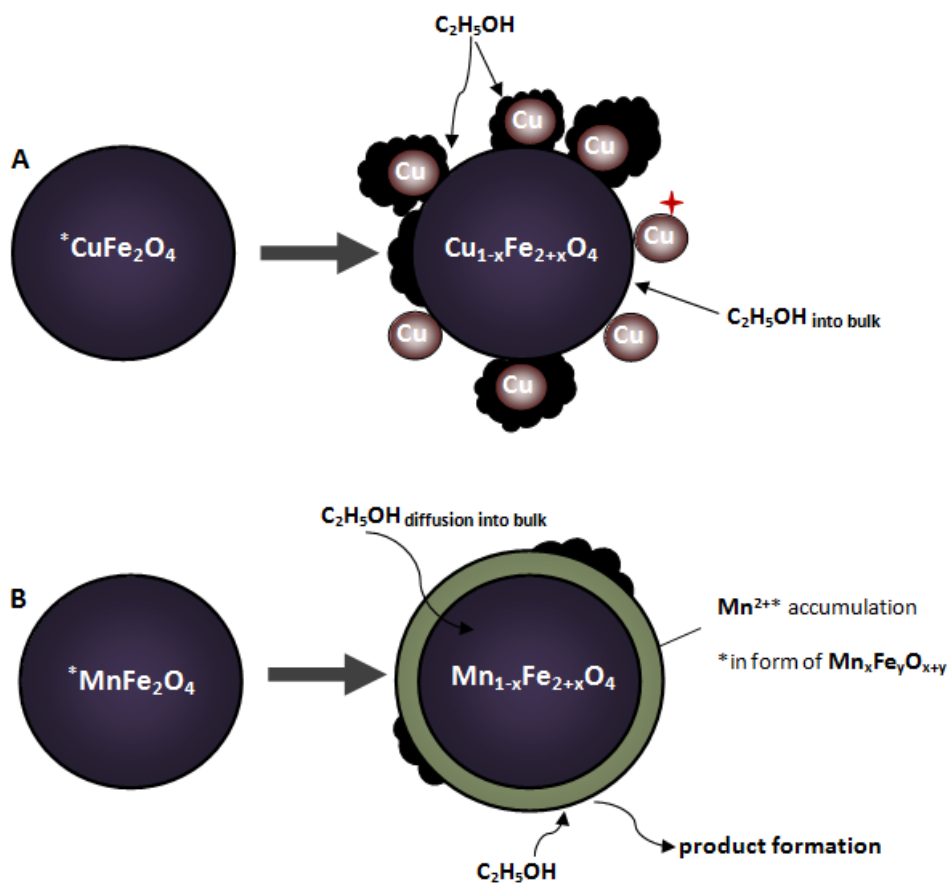
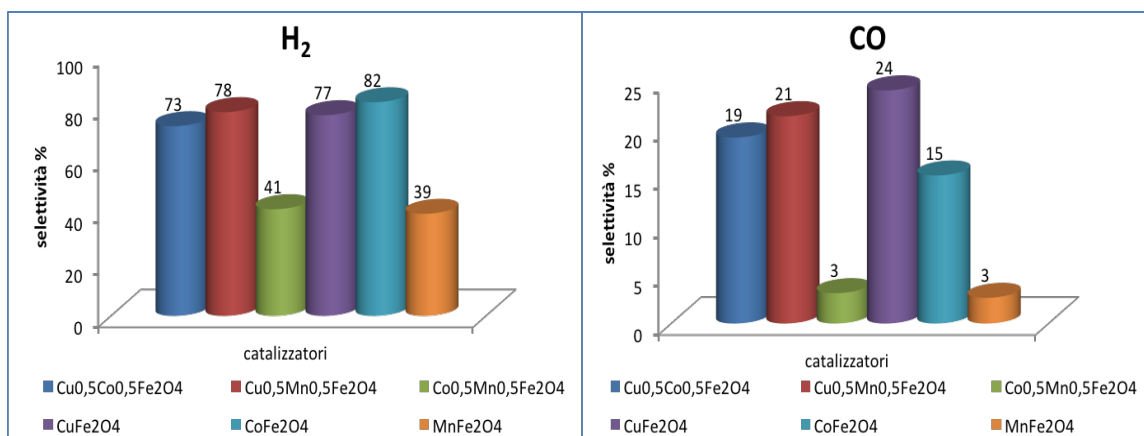


Figura 29: Schematica rappresentazione della riduzione dell'etanolo su: (A) CuFe_2O_4 in base al modello di "nucleazione/autocatalisi" e (B) MnFe_2O_4 sulla base del modello "egg-shell".

Di seguito sono riportate le selettività nei prodotti principali che si sono formati durante questo step di riduzione:



RISULTATI E DISCUSSIONE

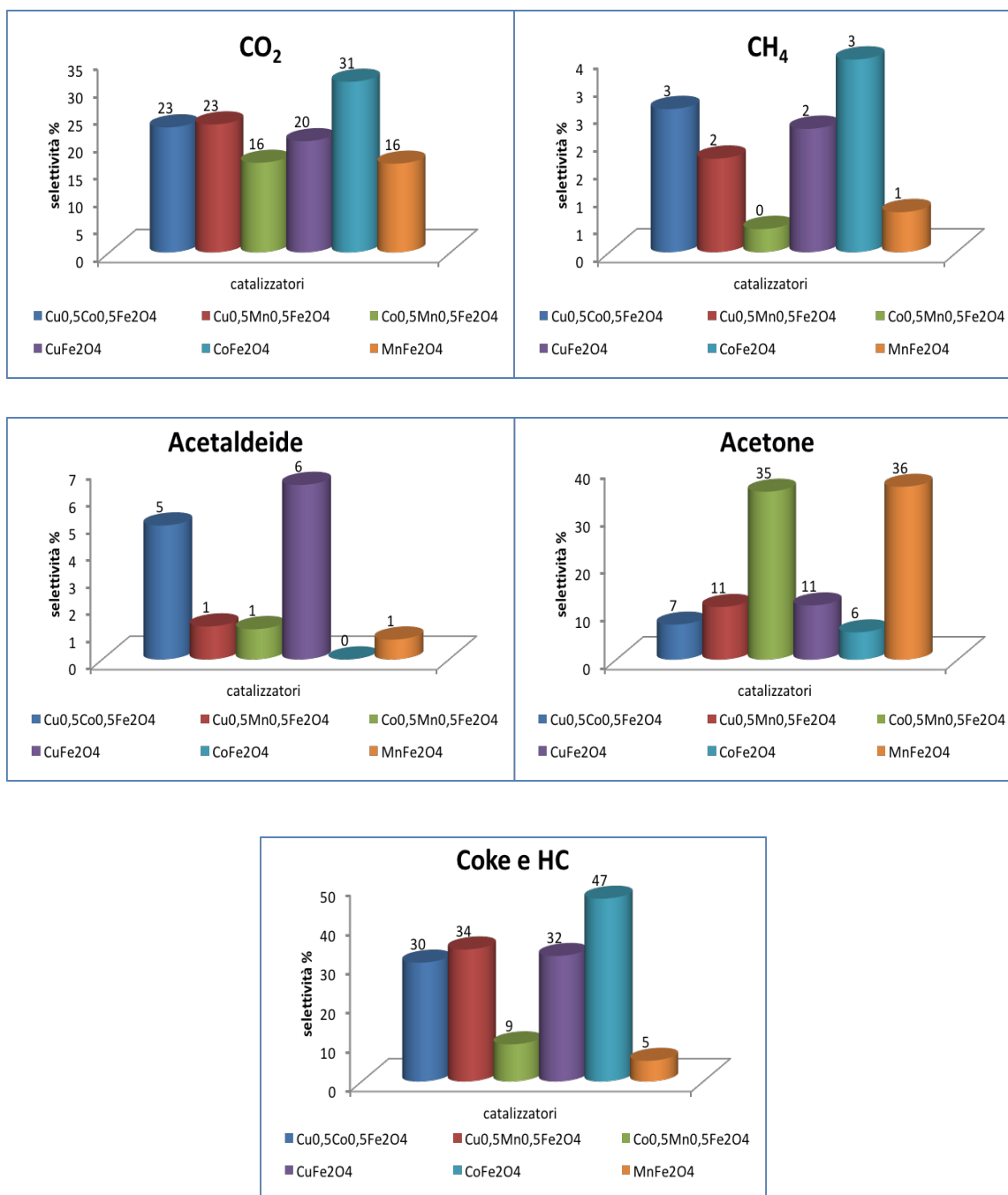


Figura 30: Selettività integrate nei principali prodotti dello step di riduzione a 450°C per 20 minuti.

In questo grafico si nota che la selettività integrata nell'H₂ è molto alta per tutti i catalizzatori (circa 80%), eccetto per Co_{0,5}Mn_{0,5}Fe₂O₄ e MnFe₂O₄, le quali mostrano una selettività in H₂ più bassa (circa 40%). Ciò è correlato al minor grado di riduzione di questi ultimi due spinelli (vedi Figura 31) e al fatto che l'H₂ deriva principalmente dalle reazioni (1) e (2). Co_{0,5}Mn_{0,5}Fe₂O₄ e MnFe₂O₄ presentano inoltre le minori selettività in CO e CO₂ (rispettivamente 3% e 16%) e nel coke (inferiore al 10%), ma anche le maggiori selettività in acetone (circa 35%). È da ricordare quanto detto al

paragrafo 3.3.2.1, cioè si attribuisce tutto il C mancante al coke che si è formato, trascurando la formazione di altri sottoprodotti carboniosi pesanti (idrocarburi - HC). In $\text{Cu}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e CuFe_2O_4 si nota una maggiore selettività in acetaldeide, prodotta da reazioni di idrogenazione in siti basici, generati dall'introduzione del Cu^{2+} nella struttura. Infine, la ferrite CoFe_2O_4 mostra la maggiore selettività in H_2O , prodotta da reazioni di deidrogenazione ossidativa in siti acidi, creati dall'introduzione del Co^{2+} nello spinello ^[99].

In futuro, data la grande quantità di H_2 prodotto in questo step, si può pensare di sfruttare questo H_2 "sporco" per dare energia all'impianto e soprattutto per dare calore durante il secondo step, facendo così aumentare l'efficienza globale del processo di Chemical Loop, come è già stato fatto da ENI ^[65].

Nella Figura 31 è mostrato il grado di riduzione nel tempo dei catalizzatori studiati durante i 20 minuti di riduzione, calcolato sulla base del bilancio all'ossigeno (vedi paragrafo 3.3.2.1). Si può notare che la percentuale di riduzione aumenta nel tempo in seguito alla riduzione con l'etanolo per tutti i catalizzatori. Tuttavia, questa percentuale si ferma al di sotto del 20% per gli spinelli $\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e MnFe_2O_4 , a causa dello strato di Mn^{2+} che va a ricoprire la superficie della ferrite, disattivandola.

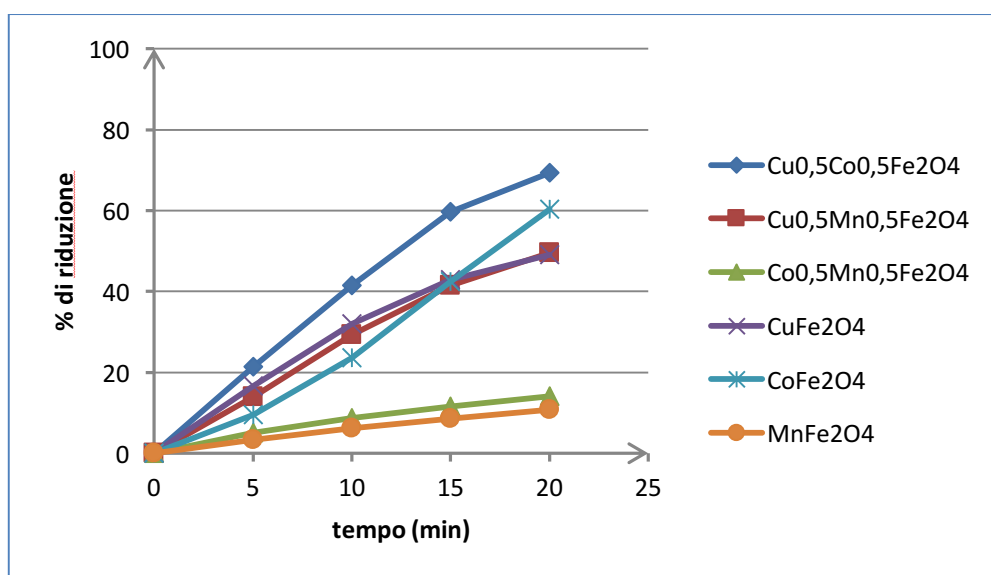


Figura 31: Percentuale di riduzione nel tempo dei vari catalizzatori durante lo step di riduzione.

Nonostante l'area superficiale specifica delle ferriti fresche $\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e MnFe_2O_4 sia la più alta, questi stessi campioni presentano un grado di riduzione

inferiore al 20%, molto più basso degli altri catalizzatori, a causa delle proprietà redox del Mn.

Si può osservare un effetto sinergico di Cu e Co, che fanno aumentare il grado di riduzione della ferrite $\text{Cu}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (69%) rispetto alla percentuale di riduzione raggiunta da CuFe_2O_4 (49%) e CoFe_2O_4 (60%). Tuttavia si è notato che tale effetto sinergico si perde dopo il primo ciclo di reazione.

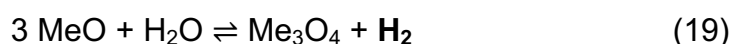
Questi dati ci confermano ulteriormente che le differenze nella riducibilità del materiale modificato sono strettamente legate alla natura del catione metallico e alla sua reattività intrinseca.

4.2.2. Step 2: riossidazione con acqua a 450°C per 20 minuti

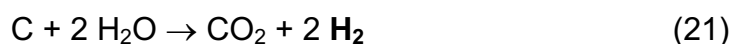
Il secondo stadio del reforming ciclico, nonché il cuore del processo, è la riossidazione del materiale con vapore d'acqua (29,3%_{vol} in N_2) a 450°C per 20 minuti. Nella Figura 32 sono tracciati i grafici relativi alle rese dei principali prodotti in funzione del tempo di reazione. Le rese sono state calcolate rispetto alla percentuale molare di acqua in ingresso. Per CO e CO_2 il calcolo è stato eseguito rispetto al numero di atomi di ossigeno entranti con la corrente di vapore.

La produzione di H_2 in questo step è dovuta ai seguenti due contributi:

- Riossidazione dell'ossido metallico precedentemente ridotto (indicato con Me):



- Gassificazione del coke che si è depositato sul materiale durante il primo stadio del Chemical Loop:



RISULTATI E DISCUSSIONE

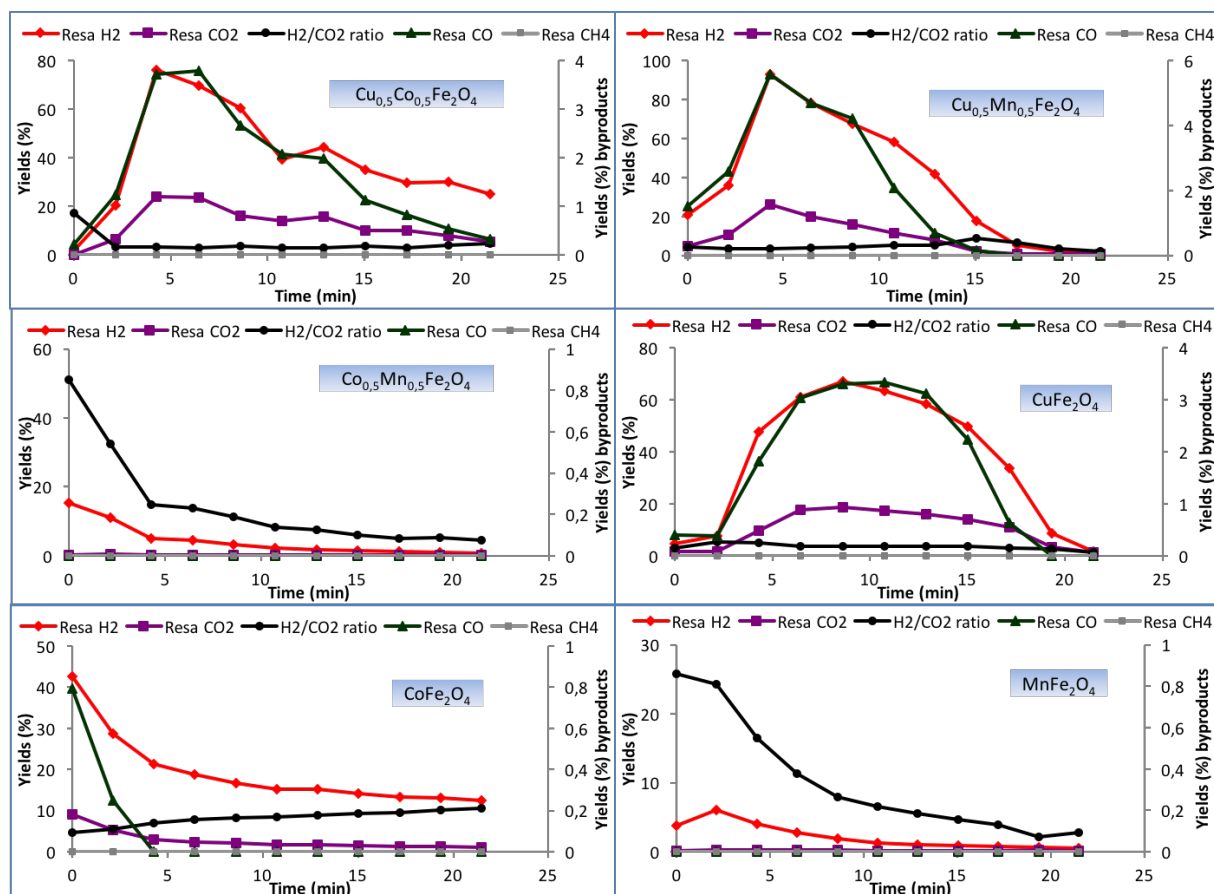


Figura 32: Rese dei principali prodotti della riossidazione del materiale con vapore d'acqua a 450°C per 20 minuti.

Anche in questo caso la resa integrata in H_2 è molto inferiore nei catalizzatori $\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e MnFe_2O_4 rispetto agli altri per lo stesso motivo spiegato nello step 1. Si è inoltre visto che $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e $\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ si comportano come CuFe_2O_4 , mentre il $\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ha un comportamento più simile a MnFe_2O_4 ; infatti, con $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e $\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ prevale il ruolo attivante del Cu^{2+} , mentre con $\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ la difficoltà del Mn^{2+} a ridursi a Mn^0 ne condiziona la reattività.

RISULTATI E DISCUSSIONE

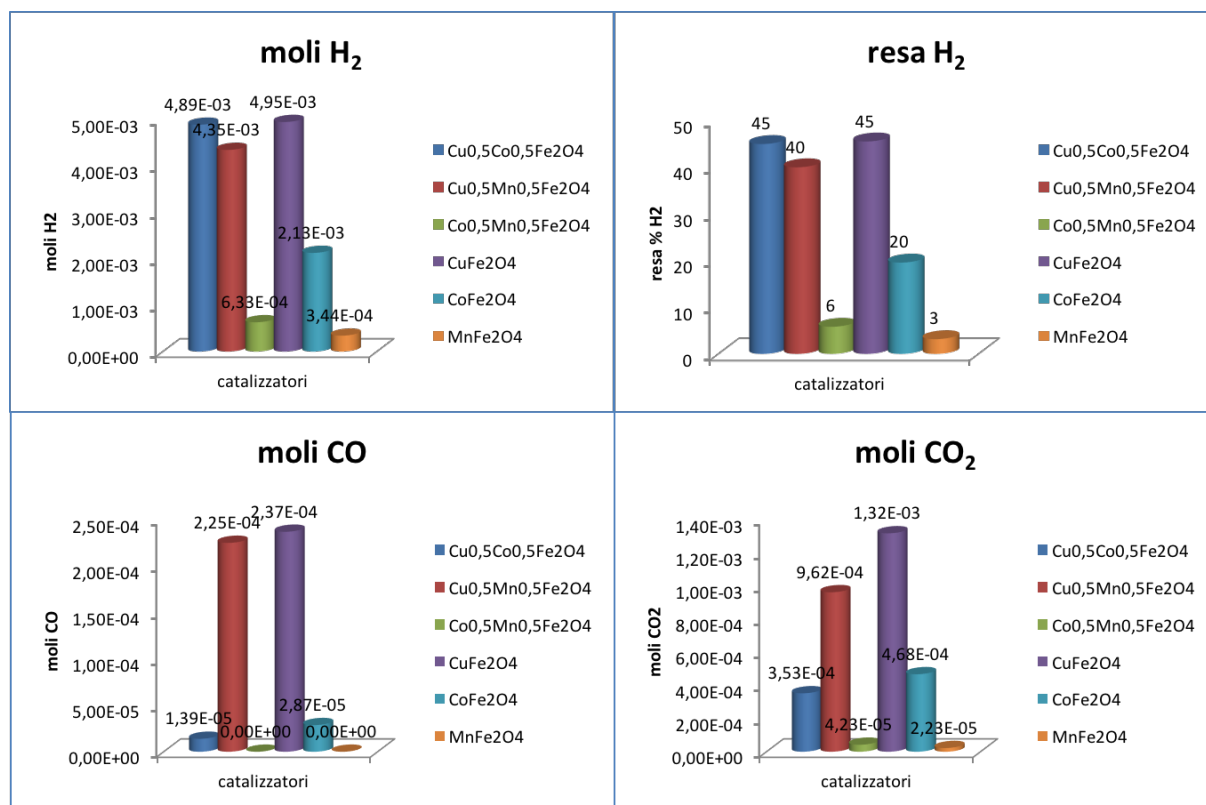


Figura 33: Quantità dei principali prodotti di reazione (H₂, CO e CO₂) e resa di H₂ durante lo stadio di riossidazione con acqua a 450°C per 20 minuti.

La Figura 33 rappresenta graficamente i risultati dello step principale del Chemical Loop Reforming dell'etanolo allo scopo di produrre H₂ "pulito". Anche in questo caso, come nel primo step, si può notare che la maggior produzione di H₂ in termini molari si ha con le ferriti Cu_{0,5}Co_{0,5}Fe₂O₄, Cu_{0,5}Mn_{0,5}Fe₂O₄ e CuFe₂O₄. Ciò concorda con il maggior grado di riduzione ottenuto nel primo step (vedi Figura 31). Tuttavia queste stesse ferriti presentano anche la maggior produzione molare di CO_x, generati dalla gassificazione del coke che si è formato durante lo step di riduzione con etanolo (vedi Figura 30). Il coke rappresenta, quindi, il problema più rilevante del processo, in quanto produce CO_x nel secondo step, che obbligano a una successiva separazione dell'H₂ prodotto, con conseguente aumento dei costi. Alla luce di ciò, si devono tenere in considerazione anche le ferriti Co_{0,5}Mn_{0,5}Fe₂O₄ e MnFe₂O₄, le quali, sebbene producono una minor quantità di H₂, in quanto si sono ridotte di meno nello step precedente, lo ottengono più "pulito". Tale risultato si può vedere nella Tabella 8, in cui viene riportato il rapporto molare H₂/(CO+CO₂) per i vari catalizzatori. Bisogna puntualizzare che la quantità di H₂ prodotta non deriva esclusivamente dalla reazione di gassificazione del coke (reazioni (20) e (21)), ma anche dalla riduzione del materiale

(reazioni (18) e (19)) e tale risultato è confermato dal fatto che il rapporto delle moli di H_2 rispetto a quelle di CO e CO_2 risulta essere molto maggiore di 2 (valore massimo se la formazione di H_2 fosse da imputare contemporaneamente e solamente alle reazioni di gassificazione (20) e (21)).

Spinello	$H_2/(CO+CO_2)$
$MnFe_2O_4$	15,4
$Co_{0,5}Mn_{0,5}Fe_2O_4$	15,0
$Cu_{0,5}Co_{0,5}Fe_2O_4$	5,1
$CoFe_2O_4$	4,3
$Cu_{0,5}Mn_{0,5}Fe_2O_4$	3,7
$CuFe_2O_4$	3,3

Tabella 8: Rapporto molare $H_2/(CO+CO_2)$ per i vari catalizzatori, ottenuto durante lo stadio di riossidazione con acqua.

4.2.3. Step 3: riossidazione con aria a 450°C

Dato che con il secondo step di riossidazione con acqua non ha portato alla gassificazione di tutto il coke presente, peggiorando la stabilità e le performances dei catalizzatori, si è deciso di introdurre un terzo step di riossidazione con aria a 450°C per rimuovere completamente il coke. A dimostrazione di ciò, è stata eseguita l'analisi elementare CHNS sui campioni dopo 20 minuti di riduzione con etanolo e dopo essere stati rigenerati con l'aria, i cui risultati sono mostrati in Tabella 9: la percentuale di coke residuo dopo il terzo step di riossidazione con aria è pressoché nulla.

Name of the sample	C, w%	
	after 20 min EtOH	after 1 cycle + air
$Cu_{0,5}Mn_{0,5}Fe_2O_4$	6,1	0,00
$Cu_{0,5}Co_{0,5}Fe_2O_4$	16,3	0,02
$Co_{0,5}Mn_{0,5}Fe_2O_4$	1,5	0,00
$CuFe_2O_4$	6,8	0,02
$CoFe_2O_4$	11,6	0,14
$MnFe_2O_4$	1,7	0,12

Tabella 9: Risultati dell'analisi elementare CHNS, focalizzata sulla percentuale di carbonio, sui campioni dopo 20 minuti di riduzione con etanolo e dopo 1 ciclo con aria ("CLR 3 steps").

4.2.4. "CLR 2 steps" vs "CLR 3 steps"

Allo scopo di testare la stabilità dei catalizzatori durante i cicli, si è deciso di eseguire 2 cicli completi di reazione secondo il processo "CLR 3 steps" e "CLR 2 steps", terminando con lo stadio di riduzione con etanolo, cioè con il primo step del terzo ciclo per entrambe le modalità di reazione. I risultati ottenuti e il loro confronto sono mostrati nelle figure seguenti.

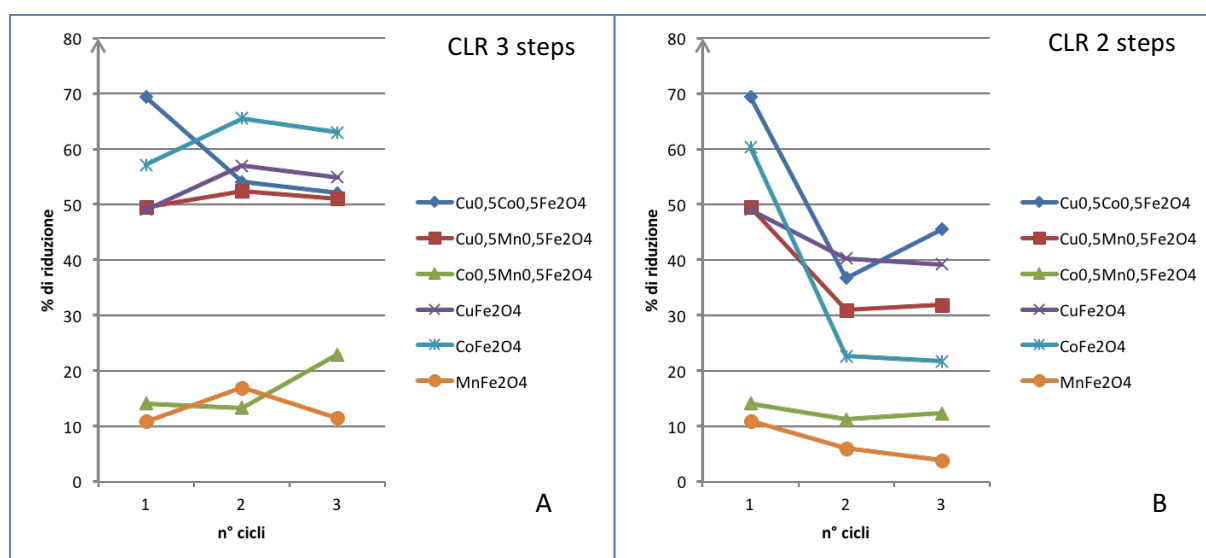


Figura 34: Grado di riduzione finale delle ferriti dopo lo stadio di riduzione con etanolo a 450°C per 20 minuti del terzo ciclo, per "CLR 3 steps" (A) e "CLR 2 steps" (B).

Dal grafico A di Figura 34, relativo al processo “CLR 3 steps”, si vede che viene mantenuta la differenza di comportamento degli spinelli $\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e MnFe_2O_4 rispetto agli altri ossidi, ma anche che la percentuale di riduzione rimane pressoché costante nei vari cicli per tutti i catalizzatori.

Dal confronto dei grafici A e B, relativi rispettivamente ai processi “CLR 3 steps” e “CLR 2 steps”, si nota che l’acqua non riesce a riossidare totalmente le ferriti contenenti Cu^0 e Co^0 , dimostrato anche dall’analisi XRD (vedi Figura 40 e Figura 42), con la conseguenza che la resa in H_2 diminuisce con il numero di cicli (vedi Figura 37). Quindi la disattivazione durante i cicli senza lo step con aria deriva dalla sinterizzazione delle particelle, dalla segregazione e dalla gassificazione incompleta del coke.

Questo confronto rappresenta un’altra conferma dell’importanza dello step di rigenerazione degli spinelli, la cui struttura cristallina viene “rigenerata”, come già mostrato in Figura 24.

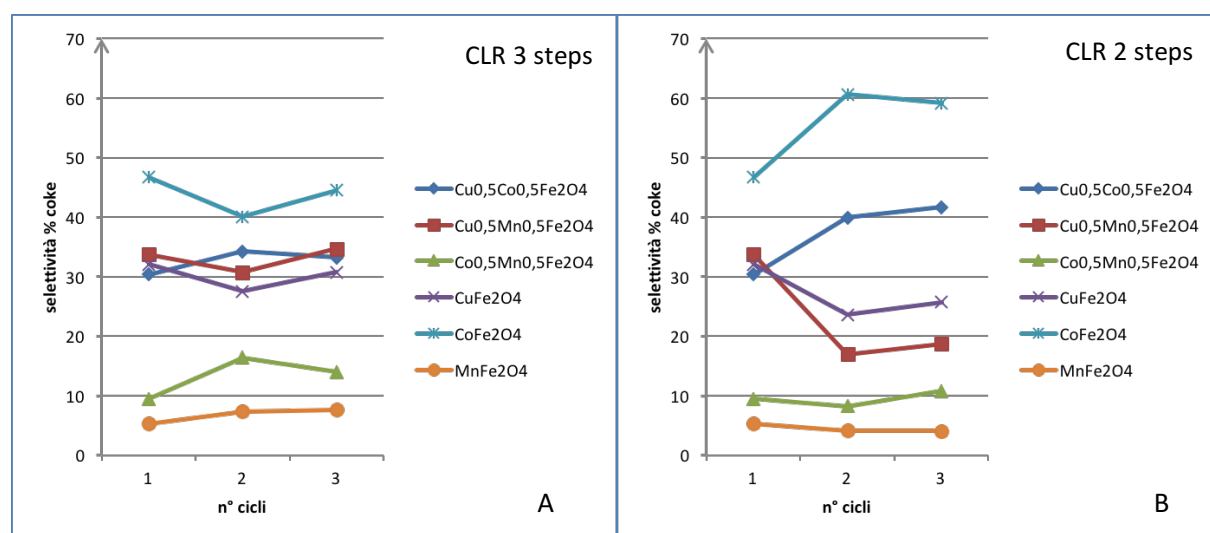


Figura 35: selettività nel coke dopo lo stadio di riduzione con etanolo a 450°C per 20 minuti di ciascun ciclo, per i processi “CLR 3 steps” (A) e “CLR 2 steps” (B).

Anche per quanto riguarda la selettività nel coke durante il primo step di ogni ciclo, presente in Figura 35, essa rimane costante nei vari cicli nel caso CLR 3 steps. Senza la rigenerazione con aria (“CLR 2 steps”), si nota che nella maggior parte delle ferriti studiate la selettività nel coke aumenta, peggiorando il comportamento di quelle ferriti nello step successivo.

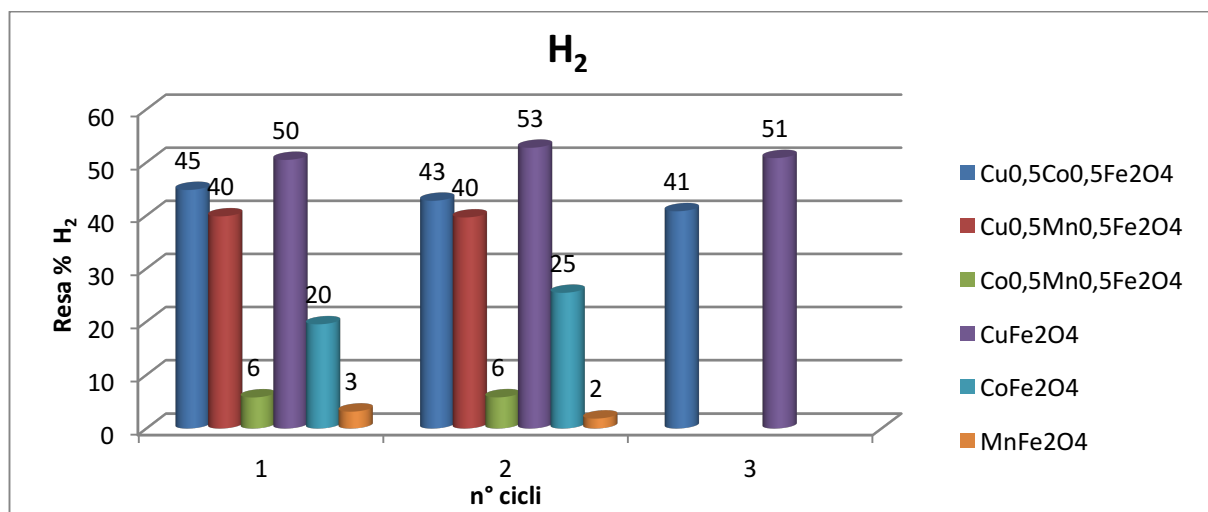


Figura 36: Resa percentuale di H₂ dopo lo stadio di riossidazione con acqua a 450°C per 20 minuti di ciascun ciclo per il processo "CLR 3 steps".

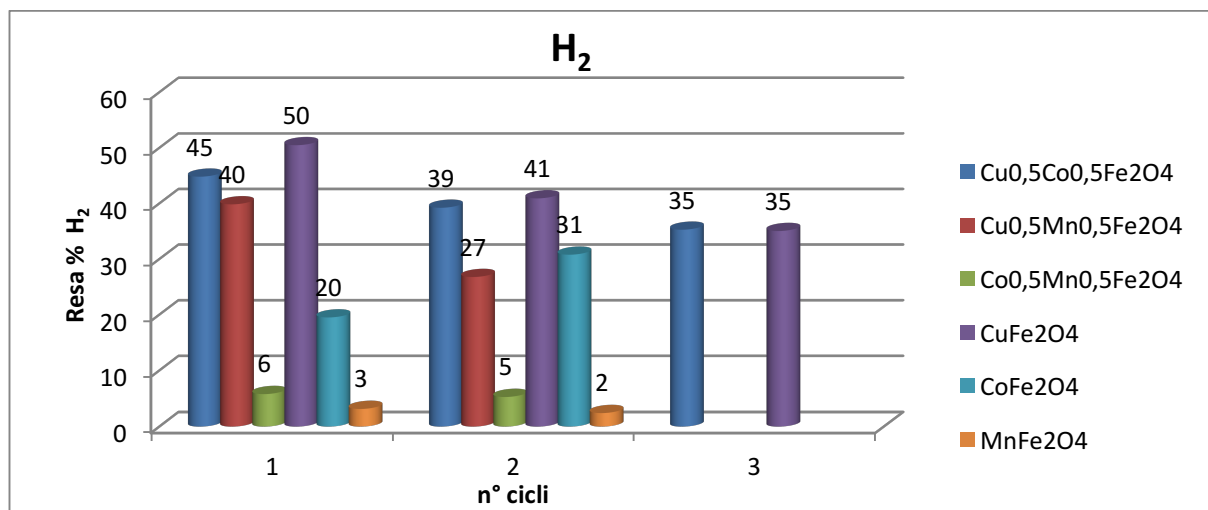


Figura 37: Resa percentuale di H₂ dopo lo stadio di riossidazione con acqua a 450°C per 20 minuti di ciascun ciclo per il processo "CLR 2 steps".

La resa integrata di H₂ dopo lo step di riossidazione con vapore acqueo, rappresentata in Figura 36, rimane praticamente costante nei due cicli del processo "CLR 3 steps" e con la stessa diversità di performance di Co_{0,5}Mn_{0,5}Fe₂O₄ e MnFe₂O₄ dagli altri spinelli. Confrontando tale risultato con la resa integrata di H₂ nel processo "CLR 2 steps", mostrato in Figura 37, si nota che la rigenerazione con aria stabilizza il comportamento delle ferriti durante i cicli.

In seguito ai risultati ottenuti, e in particolare alla maggiore attività rivelata dai catalizzatori Cu_{0,5}Co_{0,5}Fe₂O₄ e CuFe₂O₄, si è voluto studiare completamente anche il

terzo ciclo per queste due ferriti, nei processi “CLR 3 steps” e “CLR 2 steps”. I dati calcolati sono sempre mostrati nelle Figure 36 e 37. Nel processo “CLR 2 steps” si può notare che la produzione di H_2 peggiora nel terzo ciclo per entrambi i catalizzatori, come previsto. Per quanto riguarda il processo “CLR 3 steps”, il comportamento è migliore nel caso di $CuFe_2O_4$, mentre peggiora, anche se leggermente, quello dell'ossido $Cu_{0,5}Co_{0,5}Fe_2O_4$.

Confrontando il comportamento durante i tre cicli nei processi “CLR 2 steps” e “CLR 3 steps” delle ferriti $Cu_{0,5}Co_{0,5}Fe_2O_4$ e $CuFe_2O_4$ (vedi rispettivamente Figura 38 e Figura 39) si deduce che l'introduzione del terzo step con aria dopo ogni ciclo effettivamente migliora la resa in H_2 nei cicli successivi al primo per entrambi i catalizzatori testati: nel caso di $Cu_{0,5}Co_{0,5}Fe_2O_4$ la resa in H_2 passa dai valori 47%, 41% e 36% rispettivamente per il primo, secondo e terzo ciclo del processo “CLR 2 steps”, ai valori 47%, 45% e 44% rispettivamente, per il processo “CLR 3 steps”, mentre per il $CuFe_2O_4$ otteniamo 52%, 43% e 36% nel processo “CLR 2 steps” e 52%, 54% e 53% rispettivamente, nel processo “CLR 3 steps”. In più, nel caso “CLR 3 steps” si abbassa la resa in CO_2 per $Cu_{0,5}Co_{0,5}Fe_2O_4$ (valori 7%, 5% e 4% rispettivamente per i tre cicli), a differenza di quello che accade per $CuFe_2O_4$, in cui le rese rimangono costanti. Quindi il rapporto $H_2/(CO+CO_2)$ nel processo “CLR 3 steps” migliora dopo ogni ciclo. Ciò implica che le reazioni (18) e (19) forniscono un contributo sempre maggiore alla produzione totale di H_2 rispetto alle reazioni (20) e (21) di gassificazione del coke passando ai cicli successivi. Per quanto riguarda la ferrite $CuFe_2O_4$ nel particolare, si nota che il rapporto $H_2/(CO+CO_2)$ nel caso “CLR 3 steps” migliora solo leggermente con il numero di cicli, ma nettamente rispetto alle prove senza rigenerazione.

RISULTATI E DISCUSSIONE

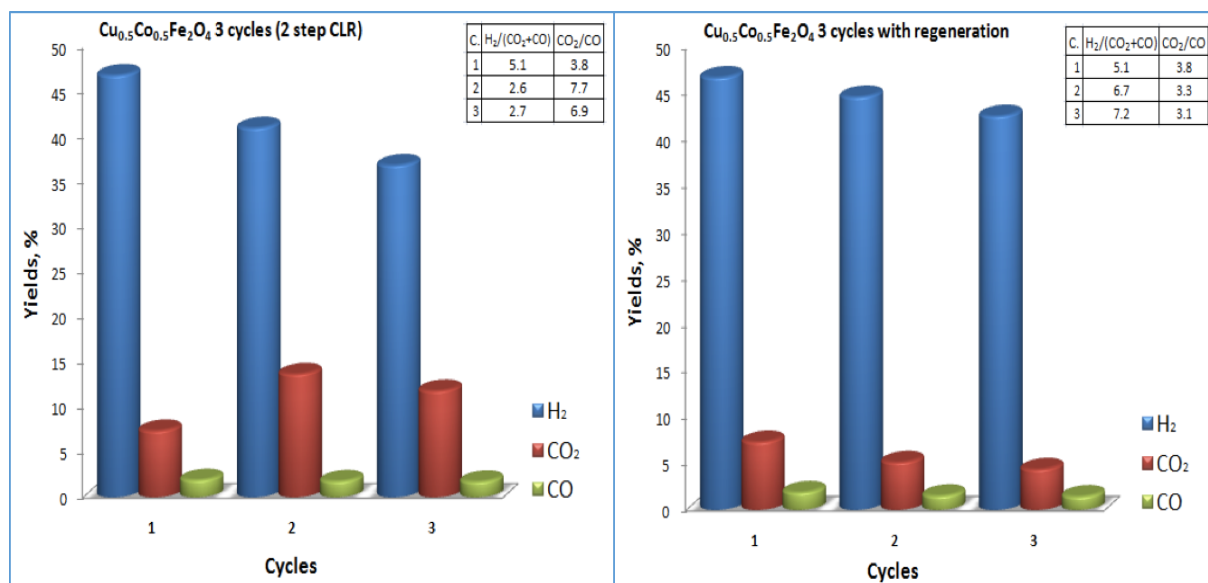


Figura 38: Prestazioni di Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe₂O₄ durante i tre cicli nel processo “CLR 2 steps” (A) e “CLR 3 steps” (B).

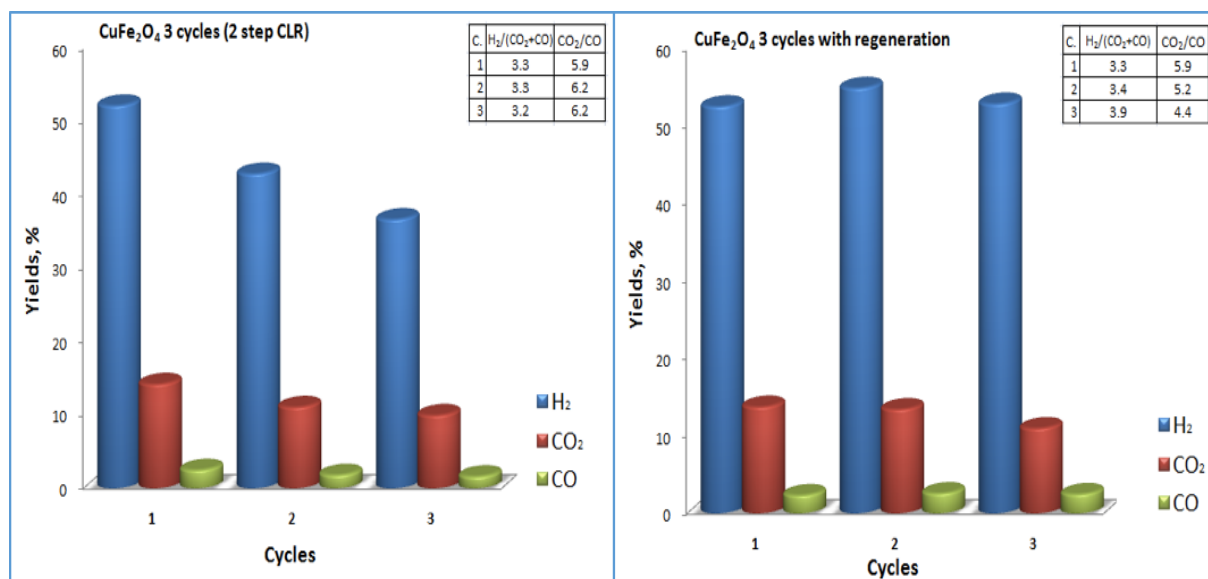


Figura 39: Prestazioni di CuFe₂O₄ durante i tre cicli senza rigenerazione con aria (A) e con rigenerazione (B).

Per capire meglio le principali differenze tra i processi “CLR 2 steps” e “CLR 3 steps”, sono state condotte delle analisi XRD ex-situ su entrambi i catalizzatori. I 3 cicli completi di “CLR 2 steps” a 450°C (vedi Figura 40 e Figura 42) hanno portato alla formazione delle seguenti fasi: spinello rigenerato, lega CoFe, Cu⁰ metallico e α-Fe⁰ per Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe₂O₄ e lo spinello rigenerato e Cu⁰ metallico per CuFe₂O₄. Richiamando

i risultati dell'analisi XRD dopo 1 ciclo completo con aria precedentemente discussi (vedi Figura 24), le fasi presenti erano: spinello rigenerato, lega CoFe, Cu^0 metallico e $\alpha\text{-Fe}^0$ per $\text{Cu}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e spinello rigenerato e Cu^0 metallico avente intensità dei picchi molto inferiore per CuFe_2O_4 . Così, la disattivazione dei catalizzatori insieme alla diminuzione della resa in H_2 possono essere attribuiti prima di tutto all'incompleta riossidazione del componente metallico (M^0) che tende ad accumularsi sempre più dopo ogni ciclo, riducendo sempre più la disponibilità della specie $\text{MFe}_2\text{O}_4/\text{MO}$ a ridursi.

Guardando agli stessi 3 cicli completi nel processo "CLR 3 steps" a 450°C (vedi Figura 41 e Figura 43) le fasi rivelate sono le seguenti: spinello rigenerato per $\text{Cu}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e spinello rigenerato e CuO per CuFe_2O_4 , che sembrano essere le stesse fasi presenti nel materiale fresco e ciò spiega la migliore stabilità dei materiali aggiungendo il terzo step con aria.

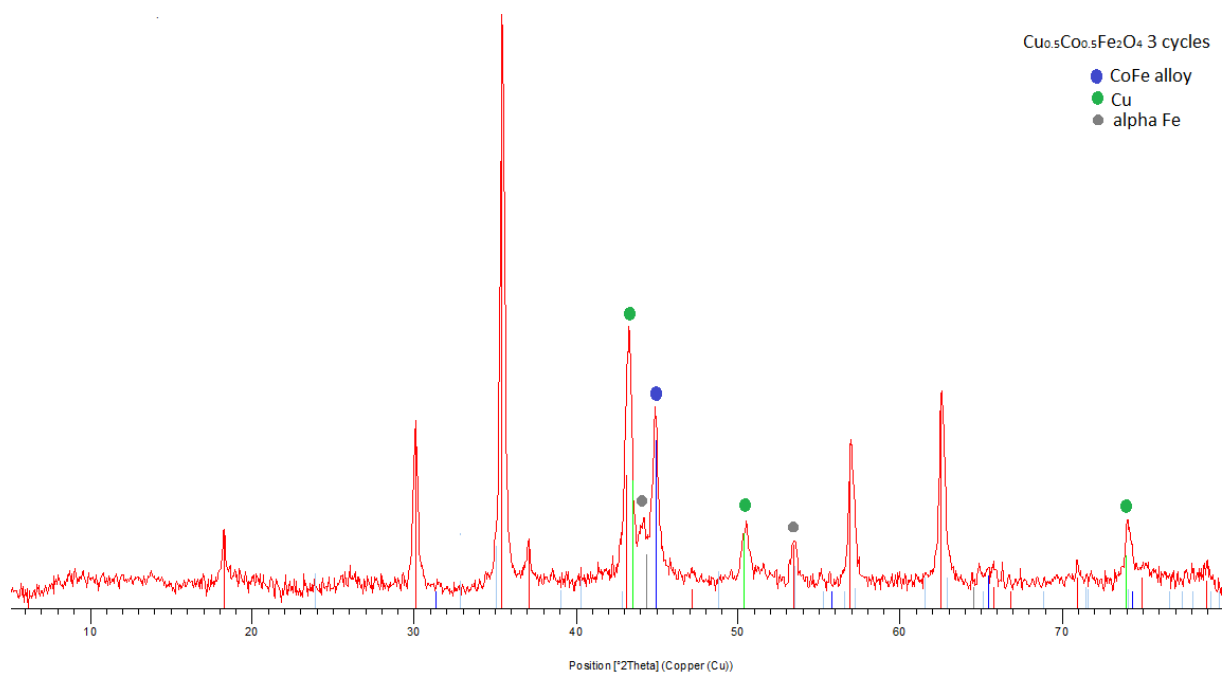


Figura 40: Pattern XRD della ferrite $\text{Cu}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ dopo 3 cicli completi durante il processo "CLR 2 steps"

RISULTATI E DISCUSSIONE

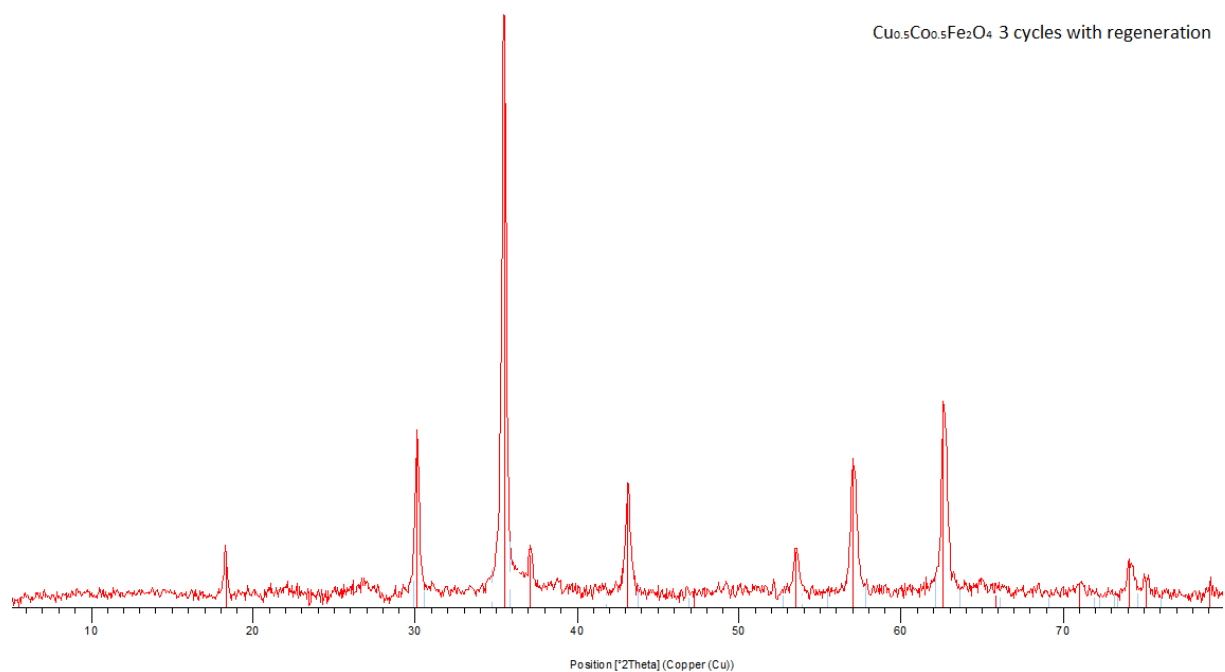


Figura 41: Pattern XRD della ferrite $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ dopo 3 cicli completi durante il processo "CLR 3 steps"

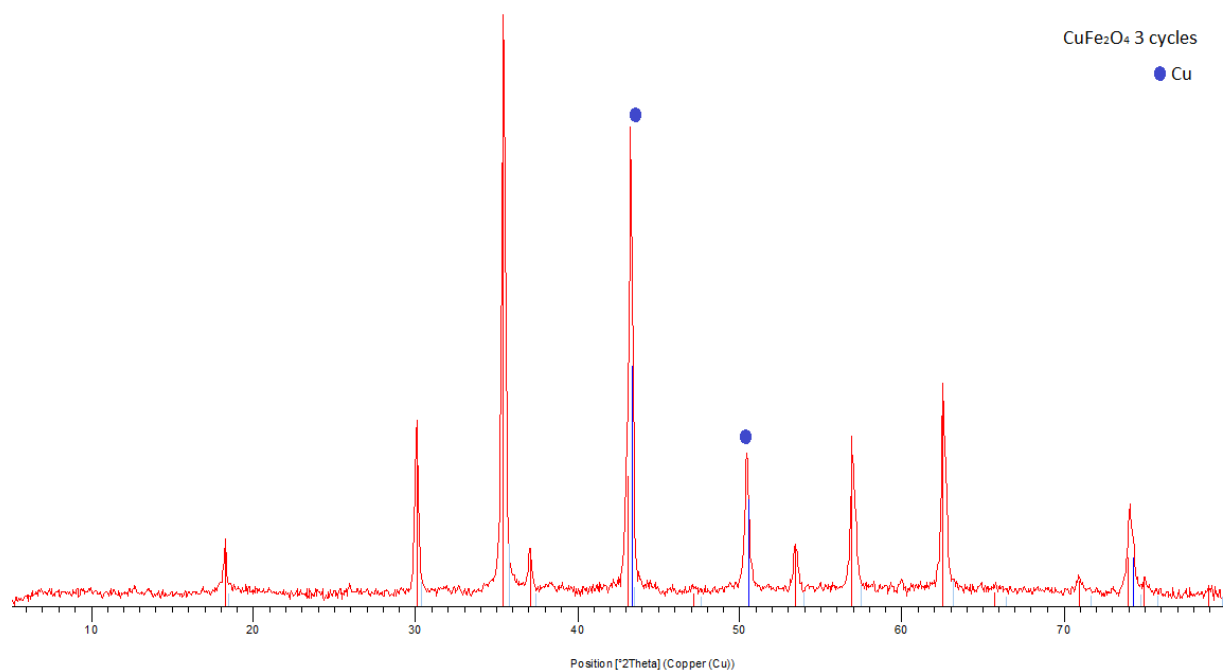


Figura 42: Pattern XRD della ferrite CuFe_2O_4 dopo 3 cicli completi durante il processo "CLR 2 steps"

RISULTATI E DISCUSSIONE

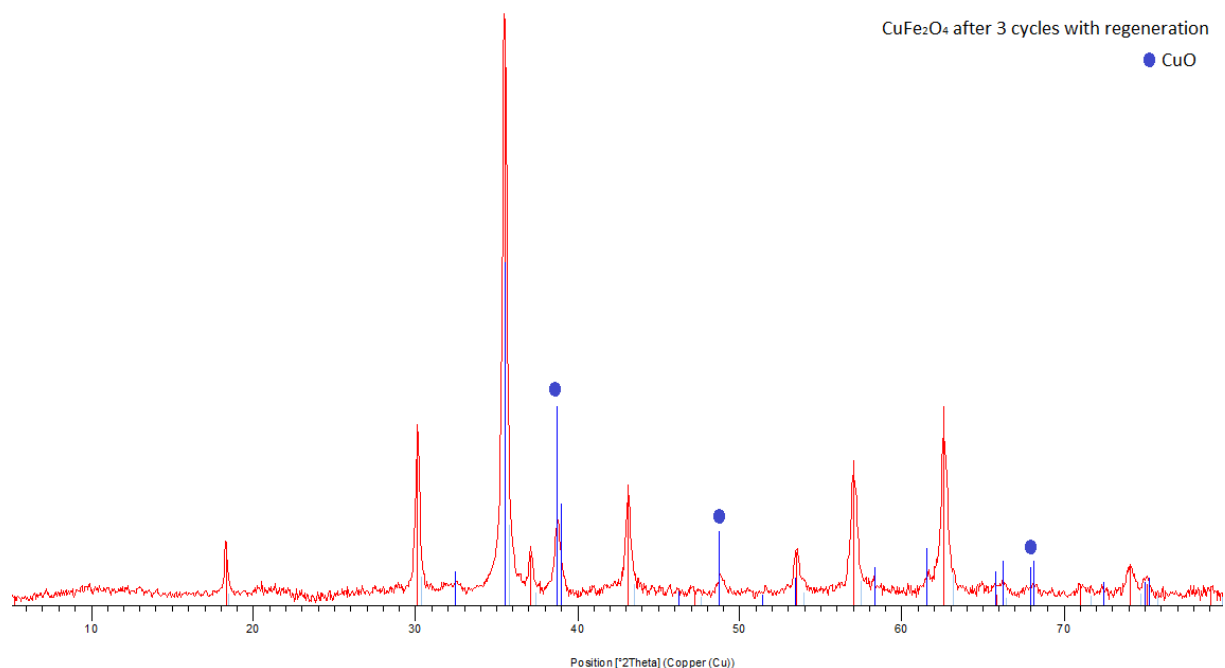


Figura 43: Pattern XRD della ferrite CuFe₂O₄ dopo 3 cicli completi durante il processo “CLR 3 steps”

È stata analizzato in dettaglio anche il comportamento durante i 3 cicli del processo “CLR 3 steps” per il catalizzatore Co_{0,5}Mn_{0,5}Fe₂O₄, mostrato in Figura 44, in quanto si è rivelato essere uno spinello che produce idrogeno “pulito”. Si nota che l’H₂ prodotto nello step di riossidazione con acqua aumenta da un valore del 6% per i primi due cicli a un valore del 7% nel terzo ciclo, stabilizzando così le prestazioni nel tempo. Inoltre il rapporto H₂/(CO+CO₂) è molto alto per il primo ciclo (rapporto = 15,0) e poi cala nei successivi (rispettivamente 10,8 e 8,8 per il secondo e terzo ciclo), anche se rimangono valori elevati, e di conseguenza le reazioni (18) e (19) sono quelle che contribuiscono enormemente alla produzione di H₂. Ciò è dovuto alle proprietà redox del Mn e alla rigenerazione dello spinello, come già detto in precedenza.

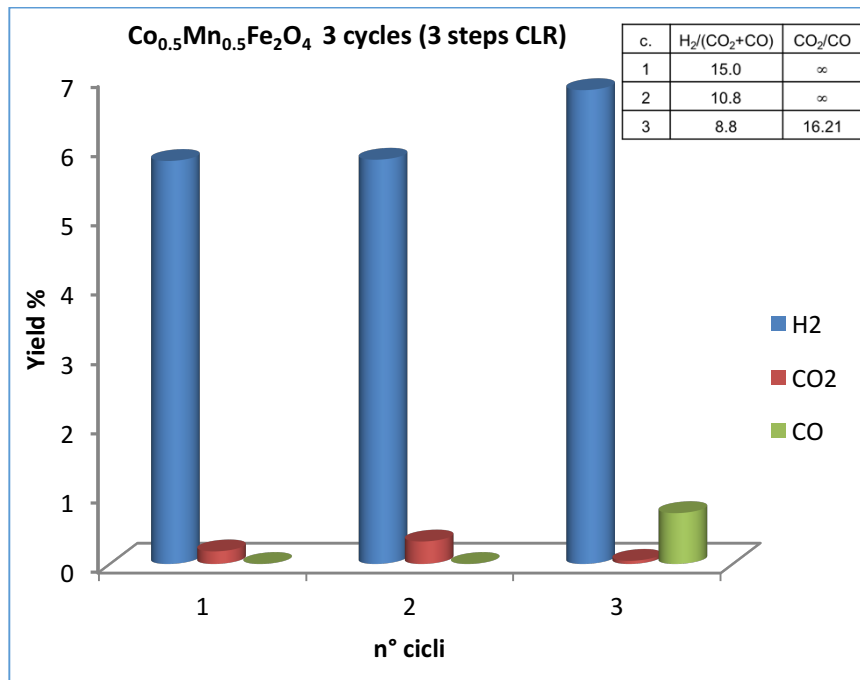


Figura 44: Prestazioni di Co_{0,5}Mn_{0,5}Fe₂O₄ durante i tre cicli nel processo “CLR 3 steps”.

4.2.5. Confronto con Fe₃O₄

A questo punto è stato fatto un confronto tra il comportamento delle ferriti Cu_{0,5}Co_{0,5}Fe₂O₄ e CuFe₂O₄ (Figura 38 e Figura 39) e la magnetite pura, presa come riferimento (vedi **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**), nel processo “CLR 2 steps”. Dai risultati è chiaro che tutte e tre le ferriti mostrano una diminuzione della quantità di H₂ prodotto in ogni ciclo, anche se la magnetite mostra il trend più marcato: 33%, 27% e 15% rispettivamente per i tre cicli. In più, il rapporto H₂/(CO+CO₂) indica che la selettività in H₂ continua a diminuire mentre la quantità di CO_x aumenta e ciò implica il maggior contributo delle reazioni di gassificazione del coke alla quantità totale di idrogeno prodotto. Così, i risultati ottenuti confermano che le cause della disattivazione sono:

- 1) Profonda modificazione del materiale iniziale attraverso fenomeni di sintering e segregazione
- 2) Continua deposizione di coke (*coking*) sulla superficie del catalizzatore dopo ogni ciclo a causa dell'impossibilità di raggiungere la sua totale rimozione nel processo CLR convenzionale (CLR 2 steps), dimostrato con analisi CHNS

- 3) Incompleta riossidazione del componente metallico ($M^0 = Cu^0, Fe^0$ e lega CoFe) usando solamente H_2O come ossidante (supportato dai risultati delle analisi XRD)

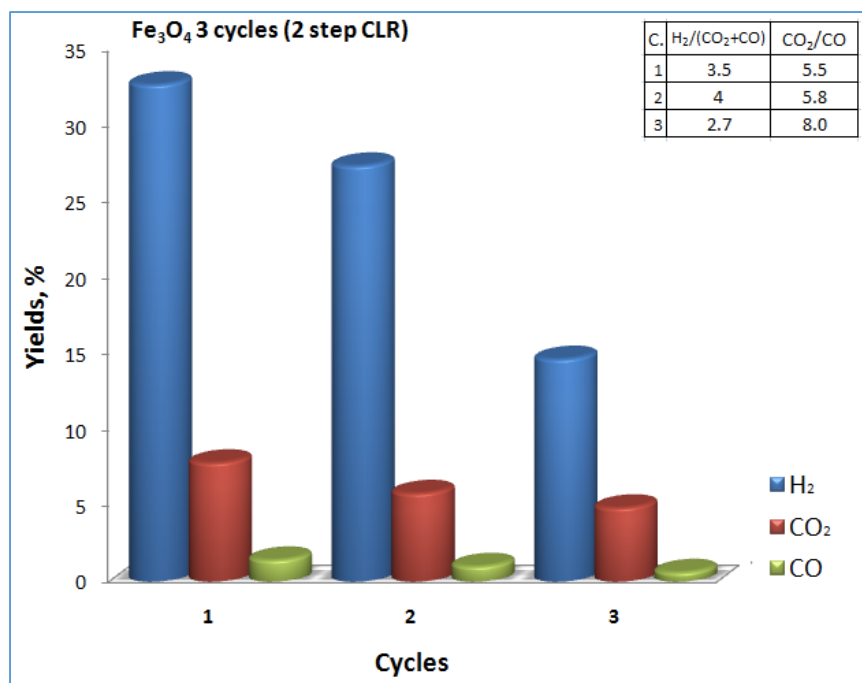


Figura 45: Prestazioni della magnetite Fe_3O_4 durante tre cicli senza rigenerazione con aria.

Tali risultati ci portano a concludere che l'introduzione del terzo step di riossidazione con aria ha permesso di stabilizzare il comportamento delle ferriti durante i cicli, che infatti mostrano minime variazioni di prestazioni tra un ciclo e quello successivo. Inoltre l'introduzione di cationi Cu^{2+} e Co^{2+} nella struttura della magnetite ha effettivamente migliorato la resa in H_2 già nel primo ciclo (45% per $Cu_{0,5}Co_{0,5}Fe_2O_4$ e 51% per $CuFe_2O_4$ rispetto al 33% della magnetite).

5. CONCLUSIONI

In questo lavoro di tesi è stata studiata la reattività delle ferriti CoFe_2O_4 , CuFe_2O_4 , MnFe_2O_4 , $\text{Cu}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Cu}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nel *Chemical Loop Reforming*, utilizzando etanolo come riducente, con l'obiettivo di produrre H_2 "pulito", libero da sottoprodotti carboniosi. Questo studio ha dimostrato che incorporando cationi metallici di elementi quali Cu, Co e Mn nella struttura della magnetite (Fe_3O_4) si hanno differenti proprietà redox del materiale a seconda della natura del catione, e che queste differenze incidono sulla reattività, che risulta migliorata rispetto a quella della magnetite pura per i catalizzatori CuFe_2O_4 , $\text{Cu}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Cu}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e CoFe_2O_4 .

Da questo lavoro si è potuto constatare che le ferriti che nel secondo step erano più attive nella produzione di H_2 , quali CuFe_2O_4 , $\text{Cu}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Cu}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e CoFe_2O_4 , in realtà sono anche quelle che producono più CO_x , derivanti dalla gassificazione del coke depositatosi durante il primo step del processo. D'altro canto $\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e MnFe_2O_4 producono un idrogeno più pulito, evidente dal più alto rapporto $\text{H}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ conseguito durante il secondo step, ma con rese decisamente troppo basse, in quanto nel primo step si sono ridotte pochissimo a causa delle proprietà redox del Mn (infatti si forma un strato difficilmente riducibile e termodinamicamente stabile di $\text{Mn}_x\text{Fe}_y\text{O}$). Si è inoltre visto che $\text{Cu}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e $\text{Cu}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ si comportano come CuFe_2O_4 , mentre il $\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ha un comportamento più simile a MnFe_2O_4 ; infatti, con $\text{Cu}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e $\text{Cu}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ prevale il ruolo attivante del Cu^{2+} , mentre con $\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ la difficoltà del Mn^{2+} a ridursi a Mn^0 ne condiziona la reattività.

Dato che il problema più rilevante del processo ciclico risulta essere la formazione del coke durante il primo step, si è deciso di introdurre un terzo step di riossidazione con aria allo scopo di rimuovere tutto il coke depositato e per riossidare la parte di M^0 che non si è riossidata durante lo stadio con acqua. Si è notato un netto miglioramento delle prestazioni per tutti i catalizzatori rispetto ai cicli senza la rigenerazione con aria e un mantenimento delle prestazioni delle ferriti modificate nel corso dei vari cicli.

La prospettiva futura per migliorare questo processo e per renderlo più attrattivo da un punto di vista industriale, consiste nel sfruttare l' H_2 prodotto durante il primo step per

CONCLUSIONI

aumentare l'efficienza globale del processo e nel ridurre ulteriormente la formazione di specie carboniose durante il primo ciclo, modificando la composizione del campione per modularne le proprietà redox, così da avere un alto grado di riduzione (e quindi un'alta resa in idrogeno nel secondo step) e una bassa deposizione di coke.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] US DOE, *Hydrogen Posture Plan*, **2006**.
- [2] J. Yang, A. Sudik, C. Wolverton, D. J. Siegel, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 656–675.
- [3] US DOE, *Target for Onboard Hydrogen Storage Systems for Light-Duty Vehicles*, **2009**.
- [4] R. K. Ahluwalia, T. Q. Hua, J. K. Peng, R. Kumar, *Hydrogen Program Review*, **2010**.
- [5] Inch EG&G Technical Services, *Fuel Cell Handbook*, **2004**.
- [6] [Http://energy.gov/eere/fuelcells/types-fuel-cells](http://energy.gov/eere/fuelcells/types-fuel-cells), **2016**.
- [7] R. Kothari, D. Buddhi, R. L. Sawhney, *Renew. Sus. Energy Rev.* **2008**, 12, 553–563.
- [8] J. D. Holladay, J. Hu, D. L. King, Y. Wang, *Catal. Today* **2009**, 139, 244–260.
- [9] J. R. Rostrup-Nielsen, *Catal. Today* **1993**, 18, 125–145.
- [10] B. K. Boggs, R. L. King, G. G. Botte, *Chem. Commun.* **2009**, 2009, 4859–4861.
- [11] T. Lazarides, M. Delor, I. V Sazanovich, T. M. McCormick, I. Georgakaki, G. Charalambidis, J. a Weinstein, A. G. Coutsolelos, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 521–3.
- [12] L. Chen, C. K. S. Choong, Z. Zhong, L. Huang, T. P. Ang, L. Hong, J. Lin, *J. Catal.* **2010**, 276, 197–200.
- [13] F. Fresno, T. Yoshida, N. Gokon, R. Fernández-Saavedra, T. Kodama, *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, 35, 8503–8510.
- [14] P. Charvin, S. Abanades, G. Flamant, F. Lemort, *Energy* **2007**, 32, 1124–1133.
- [15] S. Ahmed, A. Jaber, M. Konukiewitz, R. Dixon, M. Eckhart, D. Hales, G. Thompson, *Renew. Energy* **2011**, 5, 116.
- [16] S. Zinoviev, F. Müller-Langer, P. Das, N. Bertero, P. Fornasiero, M. Kaltschmitt, G. Centi, S. Miertus, *ChemSusChem* **2010**, 3, 1106–1133.
- [17] R. M. Navarro, M. C. Sanchez-Sanchez, M. C. Alvarez-Galvan, F. del Valle, J.

BIBLIOGRAFIA

- L. G. Fierro, *Energy Environ. Sci.* **2009**, 2, 35–54.
- [18] Hyvolution, *Non-Thermal Production of Pure Hydrogen from Biomass*, **2011**.
- [19] G. A. Olah, A. Goepfert, G. K. S. Prakash, *Angew. Chem.* **2005**, 44, 2636–2639.
- [20] H. Knoef, *Handbook of Biomass Gasification*, **2005**.
- [21] M. Ni, D. Y. C. Leung, M. K. H. Leung, *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, 32, 3238–3247.
- [22] M. G. Rosmaninho, F. C. C. Moura, L. R. Souza, R. K. Nogueira, G. M. Gomes, J. S. Nascimento, M. C. Pereira, J. D. Fabris, J. D. Ardisson, M. S. Nazzarro, et al., *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, 115–116, 45–52.
- [23] J. Llorca, P. R. D. La Piscina, J. Sales, N. Homs, *Chem. Commun.* **2001**, 641–642.
- [24] A. N. Fatsikostas, D. I. Kondarides, X. E. Verykios, *Chem. Commun.* **2001**, 1, 851–852.
- [25] J. Llorca, *J. Catal.* **2002**, 209, 306–317.
- [26] J. P. Breen, R. Burch, H. M. Coleman, *Appl. Catal. B Environ.* **2002**, 39, 65–74.
- [27] F. Frusteri, S. Freni, L. Spadaro, V. Chiodo, G. Bonura, S. Donato, S. Cavallaro, *Catal. Commun.* **2004**, 5, 611–615.
- [28] R. M. Navarro, M. A. Pena, J. L. G. Fierro, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 3952–3991.
- [29] K. Maeda, K. Domen, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, 1, 2655–2661.
- [30] A. Kudo, Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 253–278.
- [31] S. Abanades, P. Charvin, G. Flamant, P. Neveu, *Energy* **2006**, 31, 2469–2486.
- [32] E. Hormilleja, P. Durán, J. Plou, J. Herguido, J. A. Peña, *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, 39, 5267–5273.
- [33] S. Hurst, *Oil & Soap* **1939**, 29–35.
- [34] H. Dicke, *US1129559*, **1915**.
- [35] H. D. Johnston ; R. C. Fury, *US3684447*, **1972**.
- [36] J. Huebler, J. L. Johnson, *US3442619*, **1969**.

BIBLIOGRAFIA

- [37] T. Nakamura, *Sol. Energy* **1977**, *19*, 467–475.
- [38] C. Morris, S. Bradley, H. Bullen, “Introduction to X-ray Diffraction (XRD), Basic Theory: Instrument Design,” can be found under http://www.asdlib.org/onlineArticles/ecourseware/Bullen_XRD/XRDModule_Theory_Instrument_Design_3.htm, **2016**.
- [39] A. Tavakoli, M. Sohrabi, A. Kargari, *Chem. Pap.* **2007**, *61*, 151–170.
- [40] I. H. Gul, W. Ahmed, A. Maqsood, *J. Magn. Magn. Mater.* **2008**, *320*, 270–275.
- [41] S. Zahi, M. Hashim, A. R. Daud, *J. Magn. Magn. Mater.* **2007**, *308*, 177–182.
- [42] A. Košak, D. Makovec, A. Žnidaršič, M. Drofenik, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2004**, *24*, 959–962.
- [43] X. Jiao, *Mater. Res. Bull.* **2002**, *37*, 1583–1588.
- [44] A. Takayama, M. Okuya, S. Kaneko, *Solid State Ionics* **2004**, *172*, 257–260.
- [45] S. Thakur, S. C. Katyal, M. Singh, *J. Magn. Magn. Mater.* **2009**, *321*, 1–7.
- [46] P. P. Sarangi, S. R. Vadera, M. K. Patra, N. N. Ghosh, *Powder Technol.* **2010**, *203*, 348–353.
- [47] B. Xue, R. Liu, Z. D. Xu, Y. F. Zheng, *Nanostructures Chem. Lett.* **2008**, *37*, 1058–1059.
- [48] S. Balaji, R. K. Selvan, L. J. Berchmans, S. Angappan, K. Subramanian, C. O. Augustin, *Mater. Sci. Eng. B* **2005**, *119*, 119–124.
- [49] N. Velinov et al, *Solid State Sci.* **2012**, *14*, 1092–1099.
- [50] E. Manova, B. Kunev, D. Paneva, I. Mitov, L. Petrov, C. Estournès, C. D’Orléan, J.-L. Rehspringer, M. Kurmoo, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5689–5696.
- [51] S. J. Oh, C. J. Choi, S. J. Kwon, S. H. Jin, B. K. Kim, J. S. Park, *J. Magn. Magn. Mater.* **2004**, *280*, 147–157.
- [52] F. Dumitrache, I. Morjan, R. Alexandrescu, V. Ciupina, G. Prodan, I. Voicu, C. Fleaca, L. Albu, M. Savoiu, I. Sandu, et al., *Appl. Surf. Sci.* **2005**, *247*, 25–31.
- [53] C. K. Kim, J. H. Lee, S. Kato, R. Murakami, M. Yoshimura, *Mater. Res. Bull.* **2001**, *36*, 2241–2250.
- [54] Y. Roh, R. J. Lauf, A. D. McMillan, C. Zhang, C. J. Rawn, J. Bai, T. J. Phelps,

BIBLIOGRAFIA

- Solid State Commun.* **2001**, *118*, 529–534.
- [55] T. Mathew, S. Malwadkar, N. Sharanappa, C. P. Sebastian, C. V. V Satyanarayana, V. V. Ā. Bokade, *Catal. Lett.* **2003**, *91*.
- [56] E. Manova, T. Tsoncheva, C. Estournès, D. Paneva, K. Tenchev, I. Mitov, L. Petrov, *Appl. Catal. A Gen.* **2006**, *300*, 170–180.
- [57] K. S. Abdel Halim, M. H. Khedr, M. I. Nasr, A. M. El-Mansy, *Mater. Res. Bull.* **2007**, *42*, 731–741.
- [58] A. I. Onuchukwu, *Mater. Chem. Phys.* **1994**, *37*, 129–131.
- [59] A. Urdă, A. Herraiz, Á. Rédey, I. C. Marcu, *Catal. Commun.* **2009**, *10*, 1651–1655.
- [60] H. Xi, X. Hou, Y. Liu, S. Qing, Z. Gao, *Angew. Chem.* **2014**, *53*, 11886–11889.
- [61] W. Sun, K. Qiao, J. Liu, L. Cao, X. Gong, J. Yang, *ACS Comb. Sci.* **2016**, *18*, 195–202.
- [62] S. Takenaka, T. Kaburagi, C. Yamada, K. Nomura, K. Otsuka, *J. Catal.* **2004**, *228*, 66–74.
- [63] F. Fresno, R. Fernández-Saavedra, M. Belén Gómez-Mancebo, A. Vidal, M. Sánchez, M. Isabel Rucandio, A. J. Quejido, M. Romero, *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 2918–2924.
- [64] T. Kodama, Y. Kondoh, R. Yamamoto, H. Andou, N. Satou, *Sol. Energy* **2005**, *78*, 623–631.
- [65] D. Sanfilippo, *US20050232859A1*, **2005**.
- [66] F. Li, H. R. Kim, D. Sridhar, L. Zeng, J. Chen, L. Fan, F. Wang, *Energy & Fuels* **2009**, *23*, 4182–4189.
- [67] D. Sanfilippo, U. Cornaro, *EP1445018A1*, **2004**.
- [68] M. F. Bleeker, H. J. Veringa, S. R. A. Kersten, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 53–64.
- [69] M. F. Bleeker, S. R. A. Kersten, H. J. Veringa, *Catal. Today* **2007**, *127*, 278–290.
- [70] M. Bleeker, S. Gorter, S. Kersten, L. Van Der Ham, H. Van Den Berg, H.

- Veringa, *Clean Technol. Environ. Policy* **2010**, *12*, 125–135.
- [71] C. C. Cormos, *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 2278–2289.
- [72] R. Sime, J. Kuehni, L. D'Souza, E. Elizondo, S. Biollaz, *Int. J. Hydrogen Energy* **2003**, *28*, 491–498.
- [73] K. Matsuoka, T. Shimbori, K. Kuramoto, H. Hatano, Y. Suzuki, *Energy & Fuels* **2006**, *20*, 2727–2731.
- [74] K. S. Cha, H. S. Kim, B. K. Yoo, Y. S. Lee, K. S. Kang, C. S. Park, Y. H. Kim, *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 1801–1808.
- [75] K. S. Kang, C. H. Kim, W. C. Cho, K. K. Bae, S. W. Woo, C. S. Park, *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 4560–4568.
- [76] D. Yamaguchi, L. Tang, L. Wong, N. Burke, D. Trimm, K. Nguyen, K. Chiang, *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 6646–6656.
- [77] S. Takenaka, N. Hanaizumi, V. T. D. Son, K. Otsuka, *J. Catal.* **2004**, *228*, 405–416.
- [78] K. S. Kang, C. H. Kim, K. K. Bae, W. C. Cho, W. J. Kim, Y. H. Kim, S. H. Kim, C. S. Park, *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 568–576.
- [79] T. Kodama, T. Shimizu, T. Satoh, K.-I. Shimizu, *Sol. Energy* **2003**, *28*, 1055–1068.
- [80] V. Crocellà, F. Cavani, G. Cerrato, S. Cocchi, M. Comito, G. Magnacca, C. Morterra, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 14998–15009.
- [81] S. Cocchi, M. Mari, F. Cavani, J. M. M. Millet, *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, *152–153*, 250–261.
- [82] C. Trevisanut, F. Bosselet, F. Cavani, J. M. M. Millet, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 1280–1289.
- [83] J. V. Ochoa, C. Trevisanut, J. M. M. Millet, G. Busca, F. Cavani, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 23908–23918.
- [84] C. Trevisanut, M. Mari, J. M. M. Millet, F. Cavani, *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 5264–5271.
- [85] O. Vozniuk, S. Agnoli, L. Artiglia, A. Vassoi, N. Tanchoux, F. Di Renzo, G.

BIBLIOGRAFIA

- Granozzi, F. Cavani, *Green Chem.* **2016**, *18*, 1038–1050.
- [86] N. Ballarini, F. Cavani, S. Passeri, L. Pesaresi, A. F. Lee, K. Wilson, *Appl. Catal. A Gen.* **2009**, *366*, 184–192.
- [87] G. K. Reddy, P. Boolchand, P. G. Smirniotis, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 11019–11031.
- [88] A. Khan, P. Chen, P. Boolchand, P. G. Smirniotis, *J. Catal.* **2008**, *253*, 91–104.
- [89] A. Khan, P. G. Smirniotis, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2008**, *280*, 43–51.
- [90] A. Pineau, N. Kanari, I. Gaballah, *Thermochim. Acta* **2006**, *447*, 89–100.
- [91] A. Pineau, N. Kanari, I. Gaballah, *Thermochim. Acta* **2007**, *456*, 75–88.
- [92] W. K. Jozwiak, E. Kaczmarek, T. P. Maniecki, W. Ignaczak, W. Maniukiewicz, *Appl. Catal. A Gen.* **2007**, *326*, 17–27.
- [93] B. Hou, H. Zhang, H. Li, Q. Zhu, *Chin. J. Chem. Eng.* **2012**, *20*, 10–17.
- [94] C. U. Aniz, *Open J. Phys. Chem.* **2011**, *1*, 124–130.
- [95] K. Kandel, U. Chaudhary, N. C. Nelson, I. I. Slowing, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 6719–6723.
- [96] M. J. Tiernan, P. a Barnes, G. M. B. Parkes, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 220–228.
- [97] J. Alan, D. M. Brian, *Temperature-Programmed Reduction for Solid Materials Characterization*, **1986**.
- [98] C. P. Rodrigues, P. C. Zonetti, C. G. Silva, A. B. Gaspar, L. G. Appel, *Appl. Catal. A Gen.* **2013**, *458*, 111–118.
- [99] T. Mathew, B. B. Tope, N. R. Shiju, S. G. Hegde, B. S. Rao, C. S. Gopinath, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 4260–4267.