

**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

**Applicazione dei PCM in un processo  
combinato di steam reforming e ossidazione  
parziale catalitica**

Tesi di laurea sperimentale

**CANDIDATO**

Irene Carla Mannino

**RELATORE**

**Chiar.mo Prof.** Francesco Basile

**CORRELATORE**

Dr. Alessandra Sanson

Dr. Angela Gondolini

Dr. Andrea Fasolini

## Indice

Abstract .....	5
1 Scopo della tesi.....	6
2 Introduzione .....	7
2.1 Metodi per l’immagazzinamento di energia termica ( <i>Thermal energy storage – TES</i> )..	8
2.1.1 Potenziali applicazioni per l’immagazzinamento di calore latente (LHS).....	9
2.2 Materiali a cambiamento di fase .....	11
2.2.1 Classificazione PCM .....	11
2.2.2 Proprietà termofisiche .....	14
2.2.3 Metodi di incapsulamento .....	17
2.2.4 Applicazioni .....	20
2.3 Bibliografia.....	26
3 PCM inorganici .....	32
3.1 Vantaggi PCM inorganici.....	32
3.2 Svantaggi PCM inorganici .....	32
3.2.1 Variazione volumetrica .....	32
3.2.2 Conducibilità termica. ....	33
3.2.2.1 PCM supportati da matrice porosa.....	34
3.2.2.2 Dispersione di particelle conduttive all’interno del PCM.....	35
3.2.3 Subcooling.....	35
3.2.4 Corrosività.....	36
3.3 Incapsulamento di materiali inorganici .....	36
3.3.1 Incapsulamento core – shell .....	37
3.3.1.1 Polimerizzazione in emulsione .....	37
3.3.1.2 Polimerizzazione in – situ.....	38
3.3.1.3 Polimerizzazione interfacciale .....	38
3.3.1.4 Processo sol – gel.....	38

3.3.1.5	Incapsulamento meccanico .....	39
3.3.1.6	Metodo combinato. ....	39
3.3.2	Forma stabilizzata di PCM .....	40
3.4	Bibliografia.....	42
4	Reazioni studiate .....	45
4.1	Steam Reforming.....	45
4.2	Ossidazione parziale catalitica .....	48
4.3	Catalizzatori .....	49
4.3.1	Rodio supportato da idrotalcite .....	50
4.3.1.1	Struttura idrotalcite .....	50
4.3.2	Cluster .....	52
4.4	Bibliografia.....	54
5	Parte Sperimentale.....	55
5.1	Preparazione campioni .....	55
5.1.1	Miscela eutettica.....	55
5.1.2	Forma stabilizzata di PCM (SS – PCM) .....	57
5.2	Sintesi dei catalizzatori.....	58
5.2.1	Rodio su supporto di idrotalcite .....	58
5.2.2	Cluster carbonilico di rodio.....	58
5.3	Pelletizzazione.....	58
5.4	Impianto .....	59
5.5	Elaborazione dati sperimentali .....	60
5.6	Condizioni operative .....	61
5.7	Caratterizzazione campioni .....	63
5.7.1	Analisi termiche .....	63
5.7.1.1	Analisi termogravimetrica (TGA).....	65
5.7.1.2	Calorimetria a scansione differenziale (DSC) .....	65

5.7.2	Microscopio riscaldante .....	66
5.7.3	Porosimetria .....	67
5.7.4	Riduzione a temperatura programmata (TPR). .....	68
6	Risultati e Discussione .....	69
6.1	Caratterizzazione PCM - sali singoli e miscele eutettiche .....	69
6.1.1	Miscele eutettiche inorganiche.....	73
6.1.2	Sali clorurati .....	79
6.1.3	Sali carbonati.....	81
6.2	SS – PCM.....	87
6.2.1	SS – PCM. Miscela inorganica $K_2SO_4$ – $MgSO_4$ e ossido di magnesio. ....	88
6.2.2	SS – PCM. Sodio carbonato e ossido di magnesio. ....	91
6.2.3	SS – PCM. Litio carbonato e ossido di magnesio. ....	95
6.3	Performance funzionale dei PCM .....	100
6.3.1	Profilo termico.....	100
6.4	Test catalitici .....	107
6.4.1	Test catalitici supporto MgO con Cluster .....	107
6.4.2	Profilo termico e test catalitici PCM su supporto di ex-idrocalcite .....	110
6.5	Disattivazione catalizzatore.....	118
6.6	Bibliografia.....	120
7	Conclusioni e attività future .....	123

## Abstract

In recent years the increase in energy demand due to the economy growth and consequent effect in the environment coupled with the increasing use of renewables, stimulates the development of new and improved technologies for a more efficient and rationale use of the energy resources. Thermal energy storage (TES) is a key issue in the modern energetic system and phase change materials (PCMs) represent one of the more studied option to be used for this purpose

In this work, the PCM has been investigated as possible temperature balancing system able to keep constant the temperature in a process that combine steam reforming and catalytic partial oxidation. PCMs of inorganic nature were chosen for their high melting temperature and high latent heat compatible with the high operating temperature of the process ( $>700^{\circ}\text{C}$ ). These materials however, despite their optimal thermal properties, are highly corrosive and exhibit low thermal conductivity. To overcome these problems, the PCM were embedded into a porous structure obtaining the, so called, shape-stabilized PCM (SS - PCM). This modified material showed improved thermal properties and stability and can be used in direct contact with the reaction flows inside the reactor, creating a newly designed thermal – management system. In order to use PCMs as thermal - management materials and as catalysts for the reactions of interest, they have been functionalized with a rhodium based active phase proving that it is possible to create SS – PCMs able to fulfill both purposes.

## 1 Scopo della tesi

L'aumento della richiesta energetica, dell'inquinamento ambientale e il sempre maggiore utilizzo di fonti rinnovabili intermittenti hanno indotto lo sviluppo di nuove tecnologie per un utilizzo più funzionale dell'energia. L'immagazzinamento di energia termica (*thermal energy storage – TES*) in generale, e i materiali a cambiamento di fase (*Phase Change Material - PCM*) in particolare sono stati uno degli argomenti di maggiore interesse negli ultimi 20 anni. Tali materiali giocano un ruolo fondamentale nella conservazione dell'energia permettendo di risparmiare combustibili fossili e rendere il sistema più efficiente riducendo lo spreco energetico. Nel lavoro di questa tesi, i materiali a cambiamento di fase verranno utilizzati per la prima volta in un processo combinato di steam reforming ed ossidazione parziale catalitica, dimostrando la loro efficienza nelle reazioni di reforming e la possibilità, in un futuro, di poterli integrare in un processo che utilizza l'energia solare, limitandone il problema della discontinuità.

In questo studio, lo scopo del PCM sarà quello di limitare i picchi endotermici ed esotermici causati dalle due reazioni che provocano stress al catalizzatore e al reattore. In questa applicazione i PCM serviranno quindi da termo – regolatori, assorbendo o rilasciando calore, in modo da mantenere stabile la temperatura operativa di reazione favorendo il risparmio energetico. Essendo le temperature operative superiori ai 700 °C verranno utilizzati PCM inorganici, poiché in grado di lavorare in queste condizioni con contenuti entalpici elevati rispetto agli altri materiali a cambiamento di fase. Pur mostrando delle ottime qualità, i materiali inorganici sono, però, caratterizzati dall'alta corrosione e bassa conducibilità termica. Per superare tali ostacoli, in questo lavoro di tesi è stata prodotta la forma stabilizzata del PCM (in cui il materiale è contenuto all'interno di una struttura porosa) che ne permette l'applicazione sfruttandone al meglio le proprietà termiche. In questa forma, il pericolo di perdite del materiale sono limitate, le proprietà termiche migliorate ed il sistema può essere inserito all'interno del reattore proponendo una nuova tecnologia di termo-regolazione che lavori a contatto diretto con i flussi di reazione. Al fine di voler utilizzare i PCMs come sistemi aventi il duplice compito di termoregolazione e catalisi di reazioni, è stata aggiunta una fase attiva ai compositi in forma stabilizzata. Sono quindi state testate le capacità di termoregolazione e catalitiche dei sistemi prodotti all'interno dell'ambiente di reazione.

## 2 Introduzione

Negli ultimi decenni, la costante crescita globale ha portato all'aumento della richiesta energetica, portando la ricerca ad esaminare nuove tecnologie per mitigare l'effetto negativo sull'ambiente causato da questa crescita. Le fonti energetiche convenzionali sono limitate e inquinanti e si basano per lo più sui combustibili fossili, mentre l'energia rinnovabile sta diventando sempre più attraente. Il solare, le biomasse, il geotermico, sono tutte fonti di energia *green* che si stanno sviluppando negli ultimi anni. Queste fonti non sono ancora sufficienti a colmare la domanda energetica ed il costo dell'energia pulita e rinnovabile non è competitivo. Si è evidenziata la necessità di utilizzare l'energia in modo più efficiente [1]. In particolare, si è concentrata l'attenzione sullo sviluppo di tecnologie in grado di “*conservare l'energia*”, fattore chiave per rendere l'energia rinnovabile competitiva. Per questo motivo l'accumulo di energia termica (*Thermal energy storage – TES*) gioca un ruolo significativo nello sviluppo di queste tecnologie poiché è in grado di trasferire energia ad un materiale durante il periodo di produzione energetica e di rilasciarla quando necessario [2]. Utilizzando la tecnologia TES è possibile soddisfare i picchi di richiesta energetica, aumentare il valore specifico dell'energia rinnovabile e ridurre il costo dell'energia dovuto all'utilizzo dell'impianto stesso [3][4]. Tra tutti i possibili modi di accumulo di energia termica è quello tramite l'utilizzo di calore latente, (*latent heat storage – LHS*) associato ad una transizione di fase, che ha attirato sempre più l'attenzione. I materiali usati nel LHS sono chiamati *materiali a cambiamento di fase (phase change materials – PCMs)*: sono in grado di accumulare grandi quantità di energia termica mentre subiscono un cambiamento di fase (solitamente passando dallo stato solido a liquido), ad una specifica e costante temperatura, e possiedono alti calori latenti[5]. L'utilizzo dei materiali a cambiamento di fase è aumentato nel corso degli anni trovando applicazioni nelle costruzioni, nella refrigerazione, nel condizionamento dell'aria, nel campo tessile, alimentare e in molti altri settori [6 - 7].

## 2.1 Metodi per l'immagazzinamento di energia termica (*Thermal energy storage – TES*)

L'immagazzinamento d'energia termica è, come suggerisce il nome, immagazzinare una certa quantità di energia all'interno di un materiale e successivamente utilizzarla quando necessario [8], in questo modo si aumenta l'efficienza energetica del sistema e si può compensare il divario tra la richiesta e l'offerta energetica [9]. Una panoramica dei metodi più utilizzati per l'accumulo di energia termica sono mostrati in Figura 2.1-1 [10].

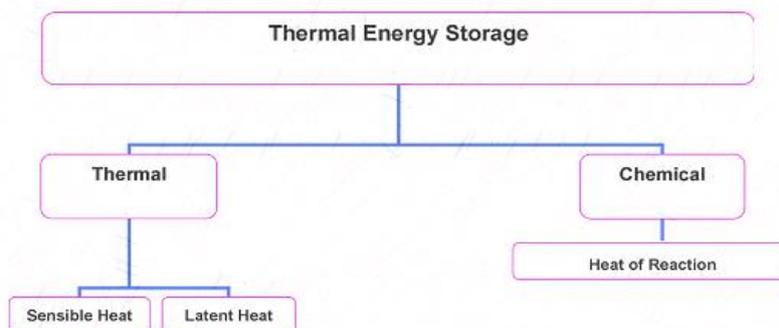


Figura 2.1-1 Differenti metodi per l'accumulo di energia termica

Nell'accumulo di calore sensibile (*sensible heat storage – SHS*) l'energia termica è immagazzinata tramite il riscaldamento di un solido o liquido senza arrivare ad un cambiamento di fase. L'energia termica accumulata dipenderà dalla variazione della temperatura, dal calore specifico del materiale e dalla quantità di esso. I materiali utilizzati hanno bassa densità energetica e richiedono grandi volumi per immagazzinare energia il che fa aumentare le dimensioni del sistema in cui vengono utilizzati. Per questo motivo sono favoriti nelle applicazioni in cui il calore scambiato è poco ed il volume richiesto è piccolo.

L'accumulo di energia termica tramite calore latente (*Latent heat storage – LHS*) prevede l'assorbimento o il rilascio di calore durante il cambiamento di fase del materiale. Questa forma di stoccaggio di energia è basata sull'entalpia del cambiamento di fase di un materiale a temperatura costante. I materiali possono andare incontro a trasformazione da solido a liquido, da liquido a gas o da solido a gas. Questa tecnica di immagazzinamento è preferita rispetto a quella con il calore sensibile perché possiede una capacità di stoccaggio di energia maggiore per unità di volume ad una temperatura quasi costante. Inoltre, l'accumulo di calore latente, riesce a coprire un range ampio di temperature ed è quindi impiegato in diverse applicazioni [11].

L'accumulo di energia tramite l'utilizzo di una reazione chimica utilizza l'energia associata alle molecole. L'energia è rilasciata quando legami si rompono o nuovi legami si creano. Quando una reazione ha luogo, si crea una differenza di entalpia tra i prodotti di reazioni ed i

reagenti. Questa differenza di entalpia è conosciuta come *calore di reazione*. Se una reazione è endotermica, assorbirà il calore; se una reazione è esotermica, rilascerà calore. Tutte le reazioni chimiche con un grande calore di reazione possono essere utilizzate per immagazzinare energia se i prodotti di reazione possono essere stoccati e se il calore può essere rilasciato durante la reazione inversa [12].

Questo lavoro di tesi si focalizza sull'utilizzo dell'immagazzinamento di energia latente in cui i materiali che cambiano fase verranno utilizzati all'interno di un processo chimico per il controllo termico. In particolare, verranno impiegati per smorzare i gradienti termici provocati da due reazioni di reforming di idrocarburi che portano stress catalitici causando la disattivazione del catalizzatore.

### 2.1.1 Potenziali applicazioni per l'immagazzinamento di calore latente (LHS)

L'immagazzinamento di energia tramite calore latente (LHS) è la tecnica di stoccaggio energetico più utilizzata in quanto permette di accumulare una quantità maggiore di energia rispetto al calore sensibile e di reazione, mantenendo la temperatura costante. I materiali utilizzati in questo caso sono conosciuti come *materiali a cambiamento di fase (phase change materials – PCMs)*. [11] I PCM, come detto precedentemente, possono andare incontro a transizioni di fase solido – solido, solido – liquido e liquido – gas. Le transizioni solido – solido sono caratterizzate da energie associate molto basse paragonate a quelle di cambiamento solido – liquido o liquido – vapore, quindi difficilmente sono utilizzate. Le transizioni liquido – gas pur avendo alte energie di transizione di fase, a causa della grande variazione di volume che si ha durante la trasformazione, non sono considerati pratici da applicare all'interno di un sistema. La transizione di fase più utilizzata è quella solido – liquido, nonostante abbia calori latenti minori comparati alla transizione liquido – gas, non presentano

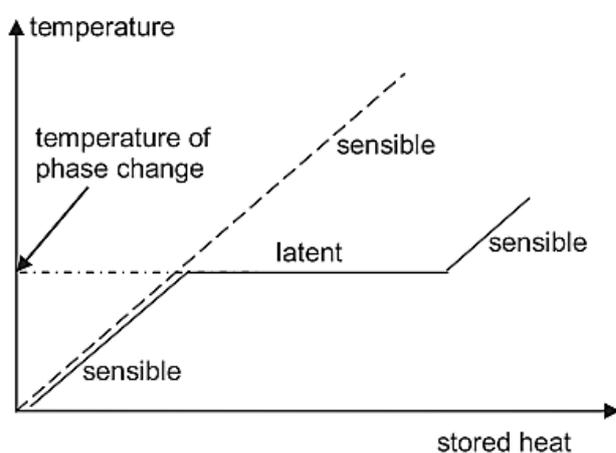


Figura 2.1-2 Profilo di temperatura rispetto al calore fornito durante la transizione solido – liquido.

seri problemi riguardo l'espansione volumetrica [13][14]. Una volta che il materiale è fuso, mentre il calore è trasferito al materiale di stoccaggio, la temperatura rimane costante alla *temperatura di fusione ( $T_m$ )*, definita anche come temperatura di cambiamento di fase. Per arrivare alla transizione di fase è necessario scaldare il materiale, il che comporta lo

stoccaggio energetico non esclusivamente tramite calore latente ma anche per mezzo calore sensibile. Una volta completata la fusione del materiale, altro calore sensibile può essere accumulato se si continua a scaldare il liquido. Il grafico in Figura 2.1-2 mostra il meccanismo di immagazzinamento che unisce il calore sensibile e latente. Essendo che la transizione solido – liquido caratterizzata da cambiamenti di volume limitati, il calore stoccato corrisponde alla differenza di entalpica ( $\Delta H_m$ ) tra la fase liquida e solida. Come è possibile vedere dalla Figura 2.1-2 il calore può essere assorbito o estratto dal materiale a cambiamento di fase senza che ci sia un'importante variazione di temperatura. Le applicazioni che vedono l'utilizzo dei materiali a cambiamento di fase sono molto variegata ma possono essere raccolte in due macro – applicazioni: controllo della temperatura e immagazzinamento di energia per utilizzi futuri.

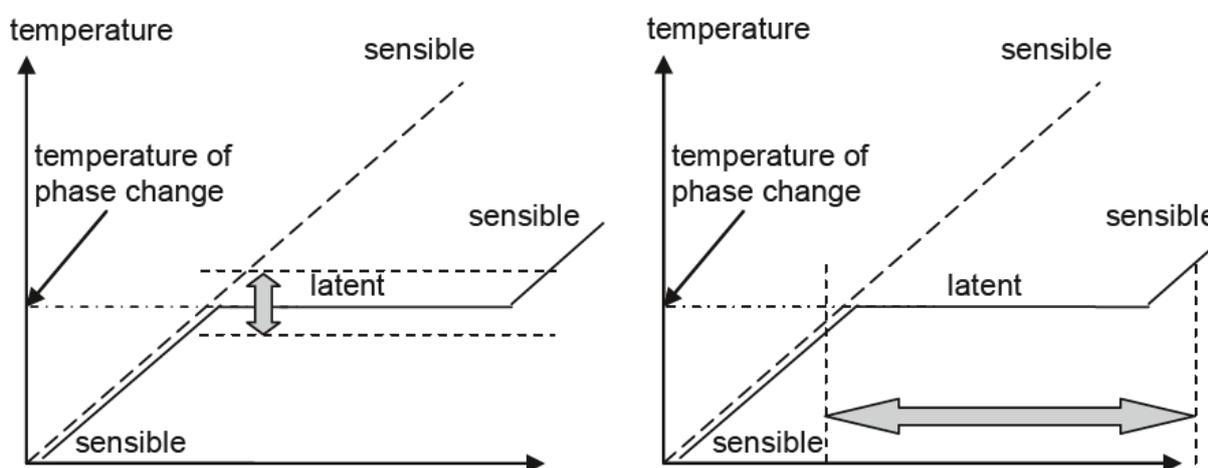


Figura 2.1-3 potenziali campi di applicazione: controllo di temperatura (a sinistra); immagazzinamento di energia a temperatura costante (a destra).

I grafici in Figura 2.1-3 mostrano il comportamento dei due materiali per le diverse applicazioni: a sinistra è rappresentato il controllo termico, in cui il PCM riesce a stabilizzare la temperatura di un sistema alla temperatura a cui ha il cambiamento di fase; lo stoccaggio energetico, a destra, mostra che la quantità di energia immagazzinata dipende dal contenuto entalpico associato alla transizione di fase. Numerose sono le applicazioni in cui i materiali a cambiamento di fase trovano impiego: dall'utilizzo negli impianti solari [14][15] in cui l'energia solare viene immagazzinata nel PCM per poter essere utilizzata in seguito, alle applicazioni domestiche [17] - [19] in cui il PCM è inserito nelle pareti per stabilizzare la temperatura all'interno dell'abitazione, prevenendo il surriscaldamento durante il giorno e mantenendo una temperatura confortevole, di notte; alla gestione della temperatura all'interno di dispositivi elettronici [19] - [20] che vanno incontro a picchi termici ciclici; e più recentemente, all'utilizzo nel campo tessile, in particolare negli indumenti militari [22].

Ovviamente le applicazioni dei PCM si espandono anche in campo industriale, in cui, oltre che nel solare, sono utilizzati anche per recuperare il calore disperso [22] - [23] e per il controllo termico all'interno degli impianti [25].

## 2.2 Materiali a cambiamento di fase

In questo capitolo verranno esposti le caratteristiche fondamentali dei materiali a cambiamento di fase e la loro classificazione. In particolare, si parlerà di materiali che vanno incontro a passaggio da solido a liquido, esponendo i problemi relativi a questa transizione proponendo soluzioni per le difficoltà riscontrate nelle applicazioni ed i metodi di contenimento dei PCM.

### 2.2.1 Classificazione PCM

Poiché le caratteristiche fondamentali dei PCM sono l'entalpia e la temperatura di fusione, la suddivisione dei materiali per l'accumulo di energia possono essere suddivisi in funzione alla loro natura molecolare.

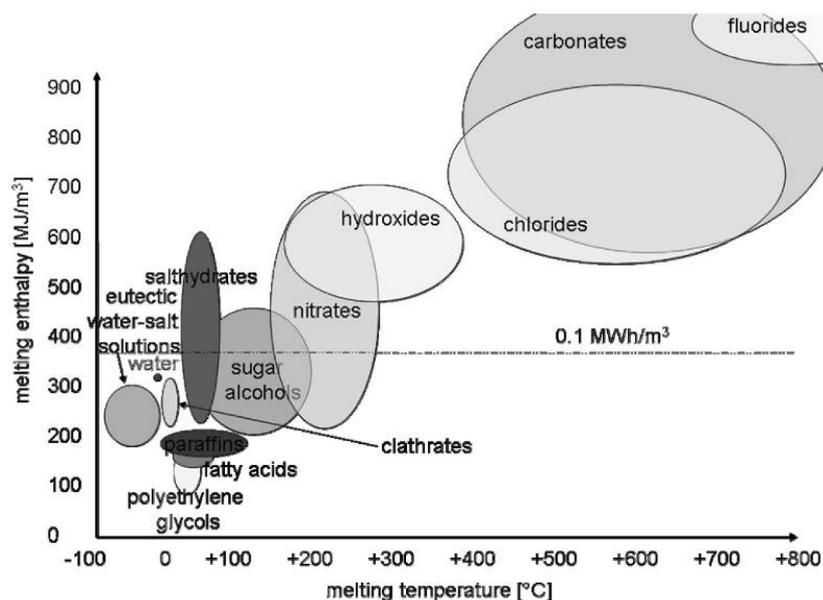


Figura 2.2-1 Classi di possibili materiali a cambiamento di fase e le loro temperature ed entalpie caratteristiche (figura da: ZAE Bayern)

La Figura 2.2-1 mostra una panoramica delle classi di materiali che possono essere usati come materiali a cambiamento di fase, ed osservandola attentamente, è possibile notare la suddivisione delle temperature tra PCM organici e inorganici. I materiali a cambiamento di fase organici sono caratterizzati da temperature e entalpia di fusione minori rispetto agli inorganici, che invece ricoprono gran parte del grafico, posizionandosi tra i materiali per l'accumulo energetico ad alta temperatura.

I materiali a cambiamento di fase organici sono tra i più utilizzati. Infatti, sono largamente disponibili, poco costosi e facili da lavorare. Le temperature associate al cambiamento di fase devono essere considerate come intervalli, in quanto nei materiali organici non ha a che fare un cambiamento netto ad una determinata temperatura, ma il processo di fusione è più lento. Il range di temperatura è comunemente conosciuto come “*mushy zone*”, zona in cui il materiali prima va incontro a rammollimento solo successivamente fonde [26]. Tra i materiali organici per l’immagazzinamento energetico, trovano maggior applicazione le paraffine e gli acidi grassi. Le paraffine sono i materiali a cambiamento di fase più studiati, e sono caratterizzati da molte caratteristiche desiderabili, come alto calore di fusione, poco subcooling, chimicamente inerti e stabili [27]. Le paraffine sono lunghe catene saturate di carbonio e idrogeno, possono essere lineari, cicliche o ramificate. Il range di temperature in cui le paraffine sono operative varia da pochi gradi fino a 100°C, in funzione alla composizione molecolare e dalla lunghezza della catena scelta. Grazie al loro intervallo di temperatura sono ottime per l’utilizzo nella gestione termica dei dispositivi elettronici, che raggiungono picchi termici di 85°C. L’entalpia caratteristica delle paraffine raggiunge 200J/g rendendole degli ottimi materiali per immagazzinare energia in una piccola massa. Nonostante le loro proprietà attraenti, possiedono una bassa conducibilità termica e una grande variazione di volume durante la transizione di fase. La conducibilità termica è una problematica che influenza l’applicazione delle paraffine come materiali di stoccaggio energetico, il flusso di calore incontra alta resistenza e non riesce ad entrare all’interno del materiale e ad iniziare la fusione. Al fine di migliorare la conduzione termica le paraffine vengono arricchite e supportate da matrici metalliche [27]–[29]. Il miglioramento ottenuto nella conducibilità termica non è, spesso, paragonabile al prezzo del prodotto finale, che spesso risulta troppo costoso. La variazione di volume a cui vanno incontro può trovare soluzione in un incapsulamento o contenimento della paraffina in un materiale polimerico flessibile, che potrebbe accompagnare l’aumento volumetrico. Le paraffine non sono corrosive nei confronti della maggior parte dei materiali in quanto non sono sostanze reattive, ma per similarità chimica con il materiale plastico possono condizionare la forza elastica dei polimeri, in particolare delle poliolefine [30].

Oltre alle paraffine, i materiali a cambiamento di fase organici includono anche non – paraffine come gli acidi grassi, esteri, alcoli e glicoli. Gli acidi grassi sono acidi carbossilici con una lunga catena di idrocarburi, derivano generalmente da gliceridi e fosfolipidi e la catena idrocarbureica contiene dagli 8 ai 24 atomi di carbonio e possono essere saturi o insaturi

[11]. Gli acidi grassi sono caratterizzati da temperature di fusione inferiori rispetto alle paraffine, il che li rende adatti come PCM da utilizzo domestico, in particolare sono integrati nei materiali per la gestione termica negli edifici [31]. È stata riscontrata corrosività nell'applicazione degli acidi grassi [32], infiammabili e caratterizzati da un odore sgradevole che limita la loro applicazione negli edifici. I maggiori problemi derivano dall'infiammabilità e dal costo, infatti, gli acidi grassi sono due o tre volte più cari delle paraffine.

I materiali inorganici coprono un ampio raggio di temperature, soprattutto per temperature superiori ai 300°C, i sali inorganici sono di grande interesse. Mentre i materiali organici sono non corrosivi e compatibili con questi tutti i materiali grazie alla loro natura non reattiva, soffrono di bassa conducibilità termica e di grandi cambiamenti volumetrici. I materiali inorganici invece hanno una conducibilità termica maggiore rispetto agli organici, anche se in alcune applicazioni necessitano comunque di un miglioramento; per gli inorganici anche la variazione volumetrica è meno estesa rispetto agli organici, riducendo il problema del contenimento del PCM. Dal grafico in Figura 2.2-1 si può osservare la vasta area che ricoprono i cloruri e fluoruri, con valori di entalpia molto alti, rispetto ai materiali organici. Proprio per l'alto contenuto di calore di fusione dei cloruri e fluoruri, ed il loro basso costo, sono stati svolti numerosi studi per approfondire le proprietà dei materiali e la composizione di eventuali eutettici dei sali, anche se si incontrano problemi di compatibilità con i materiali [1,33 - 35]. Oltre ai sali puri, fanno parte dei materiali inorganici anche i sali idrati, che sono combinazioni di sali inorganici con le molecole d'acqua in specifico rapporto. I sali idrato sono disponibili però per un limitato range di temperatura, inferiore rispetto ad i sali puri, e spesso si sovrappongono alle temperature operative delle paraffine, che vengono però favorite grazie alla non corrosività. Il problema maggiore dei sali idrati è il fenomeno chiamato "*fusione incongruente*", il quale riduce la reversibilità del processo di fusione – solidificazione [11]. Con l'aumentare dei cicli a cui è sottoposto il materiale a cambiamento di fase, la massa del sale idrato diminuisce fino ad arrivare a completa degradazione. La fusione incongruente può essere evitata utilizzando degli agenti gelificante che legano tengono insieme il PCM, oppure si può mantenere il sale sotto agitazione o incapsularlo. Gli svantaggi dei sali e sali idrati limitano comunque l'utilizzo dei PCM inorganici. Il più significativo è l'instabilità dei sali idrati, la corrosività generale degli inorganici che tendono ad attaccare quasi tutti i materiali e rendono difficile l'incapsulamento ed il contenimento, ed infine il subcooling. Il subcooling è la necessità da parte di un materiale di raggiungere una temperatura inferiore alla temperatura di solidificazione per dare inizio alla nucleazione.

Poiché è una problematica che caratterizza molti PCM inorganici, sono stati studiati metodi per diminuire il grado di subcooling, in particolare Lane[36] propone diverse soluzioni per agevolare l'inizio della nucleazione, proponendo una nucleazione secondaria eterogenea. Sono utilizzati spesso degli agenti nucleanti, che possiedono struttura cristallina simile al PCM inorganico, ma temperatura di fusione maggiore, in modo da favorirne la solidificazione[37 - 38]. Nella Tabella **Error! Use the Home tab to apply Titolo 2 to the text that you want to appear here.-1** sono raccolte tutte le proprietà ed i vantaggi attribuibili ai PCM organici o inorganici.

*Tabella Error! Use the Home tab to apply Titolo 2 to the text that you want to appear here.-1 Vantaggi e svantaggi dei materiali per lo stoccaggio energetico organici e inorganici*

<i>Organici</i>	<i>Inorganici</i>
<i>Vantaggi</i>	<i>Vantaggi</i>
Non – corrosivi	Più alta entalpia di cambiamento di fase
Basso o assente subcooling	
Stabilità termica e chimica	
<i>Svantaggi</i>	<i>Svantaggi</i>
Basso contenuto entalpico	Subcooling
Bassa conducibilità termica	Corrosione
Infiammabili	Separazione di fase

Come si può vedere, i materiali per lo stoccaggio energetico presentano più svantaggi, rispetto agli organici, ciò nonostante l'ampio range di temperature in cui possono lavorare, superiori anche ai 900°C li rendono unici. A questo si associa anche il contenuto entalpico più alto rispetto ai materiali organici, che comunque rimangono i favoriti alle basse temperature.

### 2.2.2 Proprietà termofisiche

Le prime proprietà dei materiali a cambiamento sono state menzionate senza essere completamente palesate, ovvero l'entalpia e la temperatura di transizione di fase. Queste due sono difatti le caratteristiche fondamentali che sono prese in considerazione nella scelta di un PCM. Quando si seleziona il PCM da utilizzare in una determinata applicazione, la prima condizione su cui bisogna porre attenzione è la temperatura operativa. Il PCM dovrà avere la temperatura di transizione di fase nell'intervallo di temperatura in cui l'applicazione ha luogo. Il contenuto entalpico è direttamente proporzionale alla quantità di energia che il materiale riesce a stoccare, bisogna perciò tener conto anche dell'energia che si vuole immagazzinare e scegliere il miglior candidato tra tutti i materiali che cambiano fase alle temperature

desiderate. Queste due condizioni sono le più ovvie per la scelta di un materiale. Per le diverse applicazioni è però possibile che vengano richieste altre proprietà che possono essere suddivise in fisiche, tecniche ed economiche [12].

Tra le proprietà fisiche, oltre alla temperatura di fusione all'interno del range di temperature operative ed il contenuto entalpico adeguato alla quantità di energia che il materiale dovrà immagazzinare, trovano rilevanza:

- La *stabilità ciclica*. Ad esempio, nel settore industriale, negli impianti solari, la stabilità a numerosi cicli lavorativi è fondamentale per il PCM, che non deve diminuire le sue prestazioni nel tempo. Nel settore tessile, dove il PCM, è spesso utilizzato come strato protettivo dal calore esterno (indumenti ignifughi) non ha bisogno di stabilità a lungo tempo, ed il ciclo lavorativo è solo uno. La stabilità ciclica è uno dei problemi che affligge gli inorganici, in particolare i sali idrati, che, come detto precedentemente vanno incontro a degradazione durante i cicli di fusione – solidificazione.
- Basso grado di *subcooling*, in modo che la transizione di fase solido – liquido e liquido – solido si mantenga all'interno dell'intervallo di temperatura stabilito. Il subcooling è la differenza di temperatura tra quella di fusione e quella che deve raggiungere il materiale per iniziare la solidificazione. Se il subcooling è elevato l'accumulo di energia termica non avviene alla temperatura richiesta e parte del calore è disperso.
- Buona conducibilità termica, in modo da avere una risposta veloce del materiale. La conducibilità termica può essere migliorata inserendo all'interno dei materiali additivi metallici o incapsularli in matrici conduttive. Il grado di conducibilità termica richiesta dipende anche dal tipo di applicazione e dal tipo di set – up in cui è inserito il materiale.

Le proprietà termiche sono importanti per il contenimento del PCM. In particolare, si tiene conto:

- *Variazione volumetrica*. Più è grande la variazione volumetrica durante la transizione di fase, più difficoltoso sarà realizzare un contenimento idoneo, che riesca a seguire l'aumento del volume.
- *Compatibilità chimica* del PCM con i materiali contenitivi e del sistema in cui è utilizzato. Il contenimento dei materiali a cambiamento di fase, soprattutto dei sali

inorganici risulta problematico proprio per la corrosione caratteristica dei sali fusi. Inoltre, in caso di perdite del PCM, il sistema in cui opera deve rimanere integro e non essere compromesso.

Le condizioni economiche sono riconducibili al basso costo, buona riciclabilità e basso impatto ambientale.

Le proprietà termiche dei materiali a cambiamento di fase sono difficili da trovare in letteratura, e la maggior parte degli studi si focalizzano sulle sostanze organiche che avendo temperature di transizione di fase minori sono più facili da caratterizzare. Solo negli ultimi anni, in cui l'interesse per l'immagazzinamento ad alta temperatura è cresciuto, sono stati effettuate caratterizzazione di materiali inorganici, ma comunque rimangono poche pubblicazioni [35]. L'investigazione di queste proprietà è un processo difficile che spesso non può essere effettuato con tipici strumenti da laboratorio, il lavoro di Cabeza et al. [39] effettuato nel 2015 parla infatti di tecniche innovative per riuscire a misurare le caratteristiche dei materiali per lo stoccaggio energetico. Tra le tecniche più convenzionali per determinare la variazione di calore in ogni tipo di processo c'è sicuramente la *calorimetria*. L'analisi calorimetria a scansione differenziale (DSC) è il metodo più utilizzato per individuare il contenuto entalpico di un materiale. La DSC è una tecnica di analisi termica in cui viene valutata la differenza del calore richiesto dal campione e dal riferimento per aumentare la temperatura. Questo tipo di analisi purtroppo non è tra le più indicate per la misurazione del contenuto entalpico di un PCM in quanto il quantitativo di campione richiesto per l'analisi è molto piccolo (pochi milligrammi) e potrebbe essere non identificativo del materiale, soprattutto quando si parla di PCM compositi o di miscele di materiali. Ciò nonostante, essendo uno strumento facilmente disponibile in commercio, viene comunque utilizzato per determinare la capacità termica di un materiale. Un metodo creato appositamente per valutare alcune proprietà dei PCMs è il *T-history method* sviluppato da Zhang e Jiang [40]. Questa nuova tecnica può essere utilizzata per individuare la conducibilità termica, il punto di fusione, il calore di fusione ed altre proprietà. Il vantaggio di questo metodo deriva proprio dalla mancanza della DSC, il campione trattato è più rappresentativo rispetto all'analisi calorimetria. Inoltre, attraverso il metodo T-history è possibile valutare più proprietà insieme ed osservare il cambiamento di fase del materiale.

Non sono disponibili strumentazioni adatte allo studio delle caratteristiche dei materiali a cambiamento di fase, e la maggioranza degli studi sulle caratterizzazioni utilizzano l'analisi

calorimetrica a scansione differenziale. Gli studi trovati hanno tutti risultati diversi in quanto il peso del campione analizzato varia di caso in caso, e l'entalpia ne è dipendente; variano anche la velocità di riscaldamento e raffreddamento, il flusso di gas utilizzato durante le analisi e l'omogeneità del campione studiato. In questo modo la comparazione dei valori ottenuti non è realizzabile. Le proprietà dei materiali devono essere studiate in bulk, ovvero analizzare la quantità che verrà poi utilizzata nella futura applicazione.

### 2.2.3 Metodi di incapsulamento

Una delle più grandi sfide nella progettazione di un sistema che utilizza un materiale per lo stoccaggio energetico riguarda il contenimento di questo ultimo. I materiali a cambiamento di fase, come detto nella sezione precedente, passando da solido a liquido ha una variazione più o meno grande di volume. La differenza volumetrica incide molto nella ideazione di un contenimento adatto ai PCMs, perché deve contenere oltre che al materiale anche uno spazio vuoto che permetta al PCM di ampliarsi. La presenza di uno spazio contenete aria porta però alla diminuzione delle prestazioni termiche in quanto il la conducibilità termica dell'aria è di gran lunga inferiore di qualsiasi PCM. La resistenza termica che caratterizza l'aria potrebbe far deviare il flusso di calore e non farlo passare attraverso il materiale, creando delle vie preferenziali che non permettano la fusione del PCM. I tipi e le tecniche di contenimento dei PCM sono numerose, ma possono essere raccolte in tre grandi categorie: macro – incapsulamento, micro – incapsulamento e forma stabilizzata del PCM. L'obiettivo comunque di tutte le metodologie di incapsulamento è quello di contenere il liquido del PCM per non contaminare il sistema di applicazione.

#### Macro – incapsulamento

Il macro – incapsulamento prevede il contenimento del materiale per l'immagazzinamento energetico all'interno di contenitori quadrati, rettangolari, cilindrici o sferici, metallici o polimerici. I contenitori metallici sono quelli più utilizzati, poiché caratterizzati da una maggiore conducibilità termica che potrebbe essere necessaria, soprattutto per i PCMs organici. I contenitori vengono riempiti con il materiale liquido per occupare tutto lo spazio e poi lasciati solidificare, in



Figura 2.2-2 Macro - incapsulamento in buste polimeriche prodotte da Dorken

modo da valutare lo spazio vuoto che è necessario lasciare. Solo dopo il contenitore verrà sigillato. Il problema in questo caso si pone con tutti i materiali a cambiamento di fase che hanno una temperatura di fusione alta, che sono quindi difficile da trattare allo stato liquido. La temperatura di fusione è importante anche nel momento della sigillatura del contenitore, in quando la saldatura deve resistere alla fusione del materiale e ai vari cicli di fusione e solidificazione del materiale. Il problema di una saldatura non efficiente è la perdita di materiale liquido all'interno del sistema di applicazione. Questo potrebbe accadere anche nelle giunzioni laterali di un contenitore cubico o rettangolare. Per diminuire il rischio di perdite, si sono sviluppati contenitori cilindrici o sferici, che avendo meno saldature smorzano le possibili perdite. Il problema dei materiali metallici è che spesso vanno incontro a corrosione, soprattutto con i PCMs inorganici. Tra tutti i metalli, l'acciaio inossidabile è quello che ha dato i migliori responsi nei test di corrosione. Subari e altri [41] hanno studiato la corrosione causata da alcuni sali inorganici, tra i quali NaCl, KNO<sub>3</sub>, LiNO<sub>3</sub> e NaNO<sub>3</sub> sull'acciaio inox ottenendo una bassa velocità di corrosione, ciò permette di utilizzare l'acciaio inox come possibile metallo contenitivo. Lo stesso risultato è ottenuto Solè [42], che studia altri sali inorganici trovando l'acciaio inox come metallo più compatibile. Una alternativa al contenimento metallico è quello polimerico, che possiede meno forza strutturale, ma grazie alla capacità di deformazione caratteristica dei polimeri potrebbe riuscire ad accompagnare meglio la variazione volumetrica del PCM. Nel lavoro di Zukowski e Mirosław [43] vengono trattati materiali per l'immagazzinamento termico contenuti in "bustine" di polietilene. Il contenimento polimerico è più indirizzato verso PCM organici, che hanno temperature di lavoro più basse in cui il polimero non va incontro a degradazione. Il macro – incapsulamento ha molte problematiche correlate al tipo di PCM utilizzato, ma rimane comunque uno dei metodi più utilizzati per il contenimento dei PCM in quanto è il più efficace e più semplice da eseguire.

### Micro – incapsulamento

Rispetto al macro – incapsulamento, nel micro – incapsulamento la quantità di materiale trattata è molto piccola, riuscendo a creare delle micro sfere, con all'interno il PCM (core) ed esternamente un involucro contenitivo (shell). La caratteristica fondamentale di questo metodo, che è anche il vantaggio maggiore, è l'ampia area superficiale di scambio che si crea.

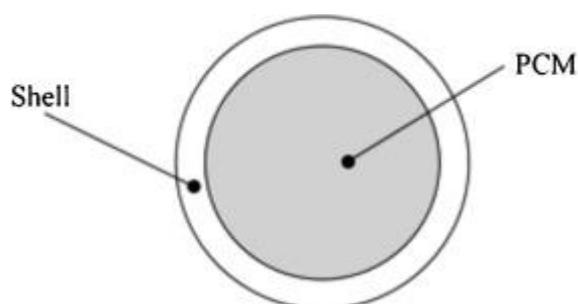


Figura 2.2-3 PCM micro - incapsulato

Grazie al piccolo volume delle sfere, l'area superficiale su cui il calore può essere scambiato è notevolmente aumentato rispetto al macro – incapsulamento. In questo modo il calore viene distribuito meglio e si hanno meno problemi di gradienti termici fra esterno ed interno. Ci sono diversi modi per micro – incapsulare un materiale a cambiamento di fase, che si suddividono in fisici e chimici. Nei metodi fisici si trovano il *air – suspension coating*, lo *spray drying* e l'utilizzo di ugelli vibranti [44]. I metodi chimici sono tutti rivolti alla polimerizzazione, far avvenire una reazione che crea una rapida crescita di un sottile film polimerico sulla superficie liquida del PCM. Tra le varie tecniche ci sono l'emulsione (Figura 2.2-4), sospensione e polimerizzazione interfacciale, tutte tecniche frequentemente utilizzate

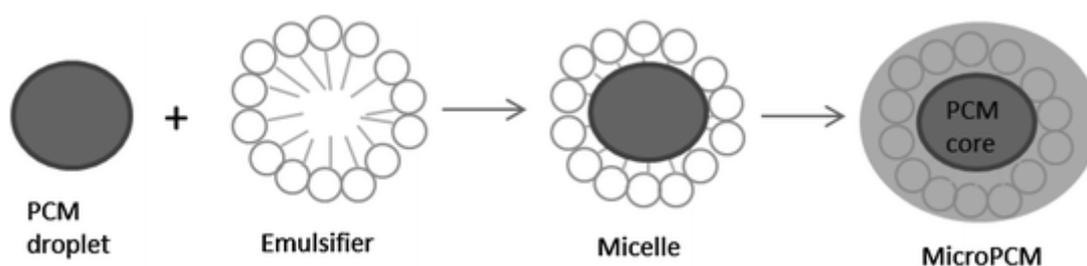


Figura 2.2-4 Meccanismo della creazione di MicroPCM tramite polimerizzazione in emulsione

nel campo alimentare e del farmaceutico.

Anche nel caso del micro – incapsulamento la problematica maggiore è collegata alle temperature di transizione dei PCM che si vogliono micro incapsulare. Non esistono studi di micro – incapsulamento eseguito su PCM inorganici ad alta temperatura (500°C – 800°C), in quanto risulta difficile trovare un materiale da depositare che possa resistere alle alte temperature, e le catene polimeriche sopra i 300°C vanno incontro a degradazione. La maggior parte dei ricercatori è interessato al micro - incapsulamento di materiali organici da poter utilizzare nel campo edile [45]–[48]. Inoltre, sono pochi gli approfondimenti sulla resistenza meccanica di queste micro capsule, non è possibile conoscere quindi la stabilità di questo contenimento a lungo termine.

#### Forma stabilizzata del PCM

La forma stabilizzata è un metodo innovativo di incapsulamento del materiale a cambiamento di fase che permette di contenere il PCM senza che sia visibile il cambiamento di fase da solido a liquido. Questo tipo di incapsulamento potrebbe infatti prevenire la perdita di materiale nel sistema di applicazione. La forma



Figura 2.2-5 forma stabilizzata di PCM in matrice di grafite espansa

stabilizzata è realizzata utilizzando una matrice porosa, che può essere metallica, polimerica o ceramica che funziona da supporto del PCM con cui è miscelato. Quando il materiale va incontro a fusione, il liquido verrà trattenuto dal supporto poroso tramite capillarità e verrà quindi stabilizzato. Questo tipo di incapsulamento è il più funzionale, in quanto non necessita di ulteriori contenimenti del materiale, non si hanno perdite e riduce notevolmente i costi. Utilizzando una matrice metallica è possibile aumentare la conduttività termica, caratteristica limitante dei PCMs; e la presenza di un supporto solido permette anche di diminuire il grado di subcooling. Un materiale per poter funzionare da matrice deve avere temperatura di fusione superiore alla temperatura del PCM utilizzato. Affinché la stabilizzazione sia funzionale è consigliabile che il materiale che funge da matrice sia di struttura simile al PCM usato. Sari [49] ha studiato l'incapsulamento di paraffine in HDPE, riscontrando che non sono presenti perdite di materiali liquido. Per aumentare la conducibilità termica del materiale ha aggiunto il 3% di grafite espansa (EG) ottenendo un aumento delle prestazioni di circa il 20%. La grafite espansa è molto interessante, proprio per le sue proprietà conduttive, ed è stata utilizzata come supporto per la forma stabilizzata del PCM. Xiao ed al. [50] ha incapsulato il sodio nitrato e il potassio nitrato con diverse percentuali di grafite espansa, trovando che la conducibilità è notevolmente influenzata dalla presenza della EG. I supporti ceramici sono le matrici porose più utilizzate, perché in generale hanno conducibilità maggiore rispetto ai materiali a cambiamento di fase e difficilmente interagiscono con il PCM liquido rimanendo inerti. Tra i vari studi, Jianfeng e al. [51] hanno caratterizzato il composito  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{SiC}$  trovando che le proprietà termiche sono migliorate rispetto al sale singolo (sodio solfato) e che non c'è interazione tra il sale fuso e il carburo di silicio.

#### 2.2.4 Applicazioni

I materiali a cambiamento di fase hanno ampio potenziale e possono essere utilizzati in tutte le applicazioni che richiedono raffreddamento o riscaldamenti controllati, passando dalle industrie, includendo costruzioni, refrigerazioni commerciali, il campo tessile, dei trasporti di prodotti sensibili alla temperatura, numerosi sistemi a base di energia solare, l'elettronica e i materiali biomedici [52]

La lista esta di PCMs disponibili commercialmente e di prodotti contenenti PCM sono state pubblicate da Zalba e al. [53], Farid e al. [54], Mondal [55], Cabeza e al. [56] nei loro articoli. Nelle sezioni seguenti sono esposti solo alcuni delle possibili applicazioni e gli studi più recenti, nel campo del solare, edile, tessile ed industriale.

### Immagazzinamento energetico negli edifici

Da sempre l'uomo ha cercato soluzioni per creare abitazioni confortevoli cercando dei materiali che fossero in grado di non far surriscaldare l'ambiente interno durante il giorno, e non faccia abbassare troppo le temperature durante la notte. I materiali a cambiamento di fase sono la risposta a questa richiesta. L'interesse di utilizzare i PCM nel campo edile è cresciuto nel corso degli anni, in particolare per la loro capacità di gestione termica. I materiali a cambiamento di fase sono in grado di assorbire grandi quantità di energia tramite il calore latente della transizione di fase, il che permette di immagazzinare più energia in poco volume. In base alla temperatura di fusione del materiale utilizzato nell'abitazione, si può mantenere l'ambiente interno alla temperatura voluta. Infatti, il materiale a cambiamento di fase

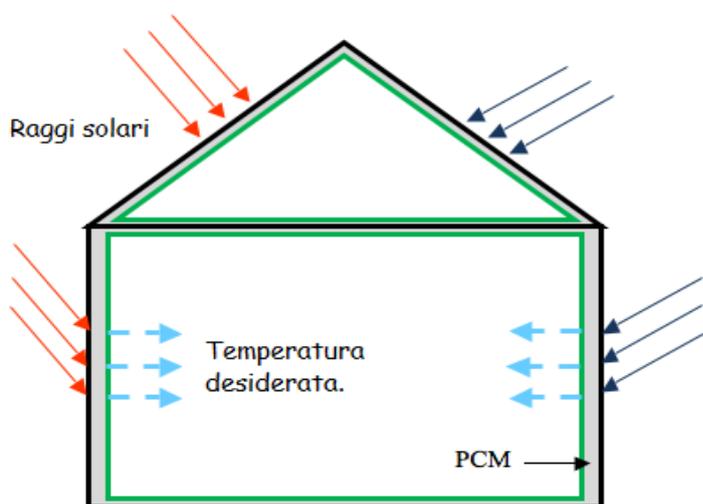


Figura 2.2-6 Schematizzazione dei PCM negli edifici

assorbirà il calore proveniente dai raggi solari, facendo aumentare la temperatura interna solo fino alla sua temperatura di fusione. Durante la transizione di fase, il calore verrà assorbito dal calore latente del PCM e non farà aumentare la temperatura interna. Durante la notte, invece, il materiale a cambiamento di fase raffreddandosi rilascerà calore

all'interno dell'abitazione, mantenendo la temperatura stabile alla sua temperatura di transizione. Per poter utilizzare al meglio i PCM nel campo edile è necessario un contenimento o incapsulamento efficiente. L'approccio più interessante per gestire i picchi termici all'interno delle abitazioni è quello di utilizzare dei pannelli di rivestimento che contengano il PCM. I pannelli sono economici e largamente utilizzati in molte applicazioni, rendendoli perfetti per l'incapsulamento di PCM [57]. Neepers [58] ha condotto uno studio su un PCM impregnato all'interno di pannelli per la gestione termica negli edifici. Lo scopo dello studio è delineare una guida utile per selezionare un PCM ottimale da utilizzare nell'edilizia.

### Energia solare

Tra le varie applicazioni i materiali a cambiamento di fase risultano molto indicati per lo stoccaggio dell'energia solare. Grazie all'immagazzinamento tramite calore latente dei

materiali a cambiamento di fase si è in grado di stoccare l'energia solare in modo che sia utilizzabile in un secondo momento. Essendo l'energia solare molto attraente come fonte rinnovabile, le ricerche dei PCM nel campo del solare è molto ampio e varia dallo studio degli aspetti fondamentali del trasporto del calore fino a agli studi in cui i PCM sono testa all'interno di impianti funzionanti. I sali fusi sono comunemente utilizzati in queste applicazioni grazie alle loro caratteristiche termiche. Questi materiali hanno temperatura di fusione che varia da 300°C a 1000°C. Una parabola di concentrazione delle radiazioni solari arriva fino a 300 – 400°C quindi i sali fusi sono ottimali per questi range di temperatura. Essendo i sali fusi caratterizzati da una bassa conducibilità termica è necessario cercare delle soluzioni per ottenere la performance migliore e riuscire ad immagazzinare quanta più energia solare possibile. Per migliorare le prestazioni del materiale a cambiamento di fase negli impianti solari, Farid [54] ha proposto nel suo studio di utilizzare diversi PCM con diverse temperature di fusione. Il flusso di calore, durante la fase di “carica” del PCM, deve penetrare il materiale a temperatura maggiore, per assicurare che la maggior parte del PCM sia sciolta. L'aria fredda, durante il rilascio di energia, è mandata in controcorrente rispetto al flusso caldo. Uno schema rappresentativo dell'impianto con due PCM è mostrato in Figura 2.2-7.

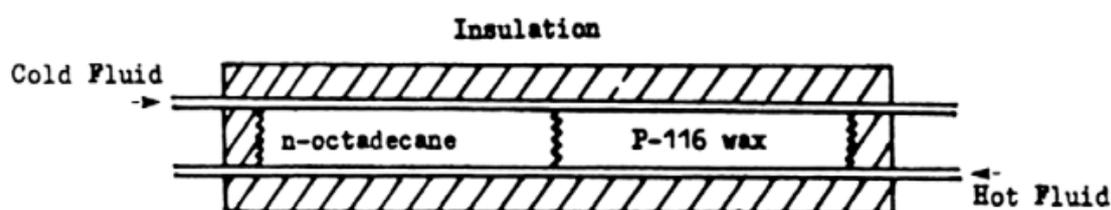


Figura 2.2-7 schema semplificato di un impianto che utilizza due tipi diversi di PCM

Il contenimento del materiale e la necessità di aumentare il trasporto di calore sono gli svantaggi più grandi dei sali fusi e ne limitano l'utilizzo, in quanto la necessità di un'ampia area superficiale di scambio termico provoca un aumento dei costi di impianto. Due soluzioni sono state proposte per mettere a contatto il PCM con il flusso di calore: trasformazione solido – solido, in cui un materiale immagazzina calore cambiando la geometria strutturale. Alcuni materiali come il polietilene ad alta densità (HDPE) possiede un calore latente associato alla transizione solido - solido vicino a quello di fusione, mantenendo però la sua forma solida [59], [60]. L'alternativa è mettere a contatto diretto i sali idrati e un fluido immiscibile caldo. Il primo ad introdurre questo metodo è stato Etherington [54] che ha usato il fosfato disodico dodecaidrato come PCM e un olio minerale con fluido per lo scambio di

calore. In questo modo, si ha un grande trasferimento di calore. Diversi sono stati gli studi su questo metodo ma sono tutti distribuiti soprattutto tra gli anni '70 e '90.

### Campo tessile

Un'applicazione nuova, e molto interessante, vede l'utilizzo dei PCMs all'interno di abiti per aumentarne il comfort in situazioni di estremo caldo o estremo freddo [26]. Questa applicazione ha molti punti in comune con l'utilizzo dei PCM in campo edile, in cui si vuole comunque mantenere delle condizioni confortevoli. Infatti, piuttosto che essere inseriti all'interno di pannelli o di cemento, sono aggiunti alle fibre tessili. Una delle funzioni fondamentali degli indumenti è quello di mantenere stabile la temperatura corporea, anche se all'esterno ci sono condizioni climatiche di estremo caldo o freddo. Le proprietà termiche degli abiti sono la conducibilità termica, l'isolamento termico e il trasporto di calore tra il corpo e l'ambiente. La conducibilità termica non deve essere alta, soprattutto in ambienti freddi, in modo che la temperatura all'interno del vestiario sia confortevole. Isolamento termico è ottenuto utilizzando materiali in grado di isolare in modo passivo o attivo [61]. L'isolamento passivo è quello attuato da tutte le fibre tessili consuete, come lana, cotone, lino, poliesteri, poliammidi e fibre acriliche. Queste fibre sono in grado di mantenere l'isolamento termico, in modo più o meno evidente, grazie alle zone di aria presenti all'interno del tessuto. L'aria ha la più bassa conducibilità termica e permette quindi l'isolamento termico. Quando un tessuto, o indumento, è incorporato con un materiale termicamente attivo come il PCM, che permettono di limitare gli effetti della temperatura, allora si è in grado di migliorare il preesistente isolamento passivo. Nel 1993 Pause [62], fu la prima a proporre un tipo di tessuto dinamico, che fosse in grado di rispondere attivamente ai cambiamenti climatici, aprendo la strada ai PCMs nel campo tessile. Nel caso di clima caldi, questi indumenti arricchiti con PCM, sono in grado di assorbire la quantità di caldo eccessiva. Il materiale a cambiamento di fase assorbe il calore in eccesso, sciogliendosi, ma non cambiando la temperatura tra l'indumento e il corpo. Nel caso di clima freddo, il PCM assorbe il calore del corpo e sciogliendosi, isola il corpo creando un microclima confortevole. I materiali a cambiamento di fase più adatti all'applicazione tessile, sono sicuramente gli organici, non corrosivi, inerti, con calori latenti elevanti e temperature operative più basse. Il range di temperature in cui si lavora è tra i 12 °C e i 35°C, per questo i PCMs più utilizzati sono le paraffine, in particolare n-octadecani e n-esadecani. Shin e al [63] hanno creato microcapsule di n-octadecano e n-eicosano applicati a tessuti di cotone, ottenendo una fibra tessile attiva alle variazioni climatiche, in grado di assorbire circa 15 J/g di calore. Chung [64] ha condotto uno studio

sulle proprietà termiche di un materiale tessile attivo termicamente, repellente all'acqua e resistente alla diminuzione delle temperature. Il materiale viene confrontato con altri indumenti idrofobici non contenenti il PCM. Anche in questo studio si tratta di paraffine, n-octadecano, e la capacità di limitare il raffreddamento è mantenuta anche dopo 30 lavaggi. Purtroppo, il guadagno in termoregolazione porta però ad una diminuzione delle capacità idrofobe. Il ramo tessile che utilizza i PCMs è in crescita, e deve affrontare problemi di durabilità degli indumenti ed anche l'aumento dei costi a causa delle tecniche all'avanguardia con cui vengono trattati gli abiti.

#### Materiali a cambiamento di fase nell'industria

Il risparmio energetico è uno dei metodi più efficienti per prevenire l'inquinamento globale. Attualmente, la grande quantità di calore che viene emessa dalle industrie potrebbe essere utilizzata, non solo a livello cittadino, ma anche per le industrie stesse se si recuperasse. I materiali a cambiamento di fase che sfruttano il calore latente sono fondamentali in questo caso, e sono stati utilizzati per diverse applicazioni nel recupero di calore a medie ed alte temperature. In queste applicazioni il calore che andrebbe perso è recuperato tramite fusione del PCM, con temperatura simile alla temperatura del calore perso. Successivamente, fondendo il PCM ad una determinata temperatura è possibile recuperare l'energia termica immagazzinata. Nel lavoro di Maruoka e al. [23] il calore che è stato recuperato è successivamente utilizzato per la produzione di idrogeno tramite reforming del metano. In questo studio, il PCM è inorganico – metallico, ed è rame micro-incapsulato in un film di nichel. Queste palline di rame, una volta assorbito il calore, lo rilasciano alla temperatura di circa 1000°C, temperatura alla quale solidifica il rame. A questa temperatura, molte reazioni endotermiche possono avvenire, tra cui il reforming, utilizzando il calore rilasciato. Yagi e Akiyama [65] hanno effettuato uno studio sul trasferimento di calore per lo sviluppo di processi di stoccaggio energetico che utilizzano calore latente per il recupero di calore dissipato a circa 300°C, quindi a temperature intermedie. In questo caso, oltre che a PCMs metallici sono considerati anche miscele eutettiche inorganiche di  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  e  $\text{NaCl}$ . Vengono analizzate le proprietà termiche dei PCM, la capacità di stoccaggio energetico, la stabilità chimica e le prestazioni nel trasferimento di calore. Tra le possibili applicazioni nel campo industriale si trovano i processi combinati in cui è utilizzata l'energia solare per sostenere il reforming di idrocarburi [66 - 67]. In particolare, è trattata il reforming del metano in quanto è il processo ideale: avviene infatti a temperature elevate paragonabili alle temperature raggiunte durante la concentrazione dell'energia solare. Gokon et al [67],

propongono un nuovo set – up in cui dei reattori tubolari sono costituiti da una “doppia parete”. I reattori sono disposti in modo tale da formare una zona anulare centrale in cui si fanno convergere le radiazioni solari. Vengono definiti reattore a doppia parete in quanto sono costituiti da una zona interna in cui è posto il catalizzatore e avviene la reazione, separata da una parete che crea una zona esterna che copre la parte catalitica riempita con il PCM.

La Figura 2.2-8 mostra la disposizione del sistema. Con questa disposizione nella parte catalitica la reazione di reforming avviene sfruttando la radiazione termica, quando possibile; mentre, nel momento in cui l’energia solare viene meno, il PCM fornisce l’energia termica che ha accumulato precedentemente.

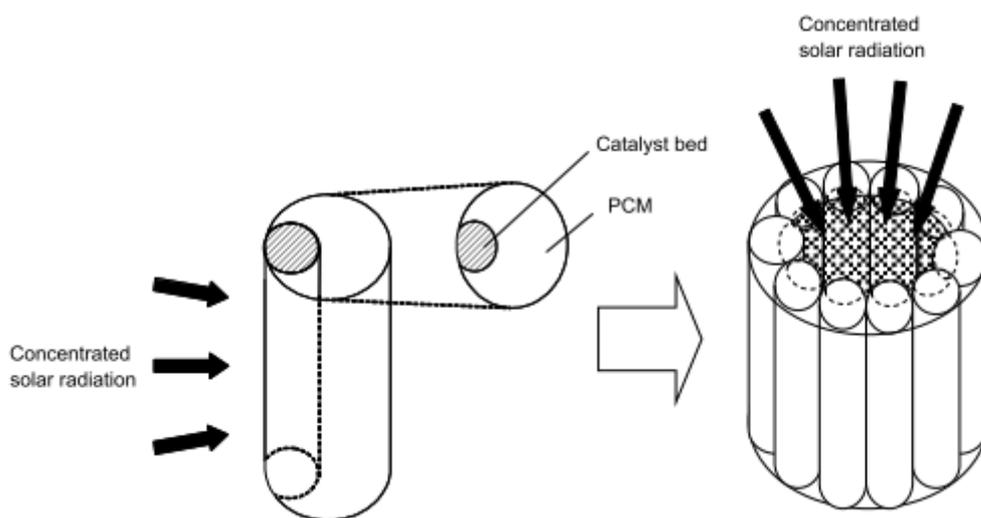


Figura 2.2-8 Schema dell'impianto di reforming con reattori tubolari a doppia parete.

### 2.3 Bibliografia

- [1] M. M. Kenisarin and K. M. Kenisarina, “High-temperature phase change materials for thermal energy storage,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 4, pp. 1999–2040, 2010.
- [2] H. Zhang, J. Baeyens, G. Cáceres, J. Degreève, and Y. Lv, “Thermal energy storage: Recent developments and practical aspects,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 53, pp. 1–40, Mar. 2016.
- [3] S. Liu and H. Yang, “Porous ceramic stabilized phase change materials for thermal energy storage,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 53, pp. 48033–48042, 2016.
- [4] A. Miliozzi *et al.*, “Individuazione e caratterizzazione di miscele di materiali a cambiamento di fase e nanoparticelle da impiegare come sistemi alternativi di accumulo termico,” 2013.
- [5] A. Jamekhorshid, S. M. Sadrameli, and M. Farid, “A review of microencapsulation methods of phase change materials (PCMs) as a thermal energy storage (TES) medium,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 31, pp. 531–542, 2014.
- [6] M. K. Rathod and J. Banerjee, “Thermal stability of phase change materials used in latent heat energy storage systems: A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 18, pp. 246–258, Feb. 2013.
- [7] R. K. Sharma, P. Ganesan, V. V. Tyagi, H. S. C. Metselaar, and S. C. Sandaran, “Developments in organic solid–liquid phase change materials and their applications in thermal energy storage,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 95, pp. 193–228, May 2015.
- [8] D. Fernandes, F. Pitié, G. Cáceres, and J. Baeyens, “Thermal energy storage: ‘How previous findings determine current research priorities,’” *Energy*, vol. 39, no. 1, pp. 246–257, Mar. 2012.
- [9] M. Medrano, A. Gil, I. Martorell, X. Potau, and L. F. Cabeza, “State of the art on high-temperature thermal energy storage for power generation. Part 2—Case studies,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 14, no. 1, pp. 56–72, Jan. 2010.
- [10] A. Sharma, V. V. Tyagi, C. R. Chen, and D. Buddhi, “Review on thermal energy storage with phase change materials and applications,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 13, no. 2, pp. 318–345, 2009.

- [11] S. S. Chandel and T. Agarwal, "Review of current state of research on energy storage, toxicity, health hazards and commercialization of phase changing materials," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 67, pp. 581–596, 2017.
- [12] Harald Mehling; Luisa F. Cabeza, *Heat and cold storage with PCM*, vol. 11, no. 3. 2000.
- [13] B. Cárdenas and N. León, "High temperature latent heat thermal energy storage : Phase change materials , design considerations and performance enhancement techniques," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 27, pp. 724–737, 2013.
- [14] S. M. Hasnain, "Review on Sustainable Thermal Energy Storage Technologies , Part I : Heat Storage Materials and Techniques," *Energy Convers. Mgmt*, vol. 39, no. 11, pp. 1127–1138, 1998.
- [15] P. H. Theunissen and J. M. Buchlin, "Numerical optimization of a solar air heating system based on encapsulated P.C.M. storage," *Sol. Energy*, 1983.
- [16] M. J. Santamouris and C. C. Lefas, "On the coupling of PCM stores to active solar systems," *Int. J. Energy Res.*, 1988.
- [17] T. C. Ling and C. S. Poon, "Use of phase change materials for thermal energy storage in concrete: An overview," *Construction and Building Materials*. 2013.
- [18] V. V. Tyagi and D. Buddhi, "PCM thermal storage in buildings: A state of art," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2007.
- [19] D. W. Hawes, D. Feldman, and D. Banu, "Latent heat storage in building materials," *Energy Build.*, 1993.
- [20] D. Yoo and Y. K. Joshi, "Energy Efficient Thermal Management of Electronic Components Using Solid – Liquid," *Heatsinks*, 2004.
- [21] Z. Ling *et al.*, "Review on thermal management systems using phase change materials for electronic components, Li-ion batteries and photovoltaic modules," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2014.
- [22] N. Sarier and E. Onder, "Organic phase change materials and their textile applications: An overview," *Thermochimica Acta*. 2012.
- [23] N. Maruoka, K. Sato, J. Yagi, and T. Akiyama, "Development of PCM for Recovering

- High Temperature Waste Heat and Utilization for Producing Hydrogen by Reforming Reaction of Methane.,” *ISIJ Int.*, 2002.
- [24] N. Maruoka and T. Akiyama, “Exergy recovery from steelmaking off-gas by latent heat storage for methanol production,” *Energy*, 2006.
- [25] R. C. Pattison and M. Baldea, “Latent storage-enhanced distributed temperature control in hydrogen microreactors,” *Proc. Am. Control Conf.*, 2013.
- [26] A. S. Fleischer, “Thermal energy storage using phase change materials: Fundamentals and applications,” *SpringerBriefs Appl. Sci. Technol.*, 2015.
- [27] S. M. Hasnain, “Review on sustainable thermal energy storage technologies, part II: Cool thermal storage,” *Energy Conversion and Management*. 1998.
- [28] X. Fang *et al.*, “Increased thermal conductivity of eicosane-based composite phase change materials in the presence of graphene nanoplatelets,” *Energy and Fuels*, 2013.
- [29] A. G. Hassabo and A. L. Mohamed, “Enhancement the thermo-regulating property of cellulosic fabric using encapsulated paraffins in modified pectin,” *Carbohydr. Polym.*, 2017.
- [30] M. Akgün, O. Aydın, and K. Kaygusuz, “Experimental study on melting/solidification characteristics of a paraffin as PCM,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 48, no. 2, pp. 669–678, Feb. 2007.
- [31] D. Feldman, M. M. Shapiro, D. Banu, and C. J. Fuks, “Fatty acids and their mixtures as phase-change materials for thermal energy storage,” *Sol. Energy Mater.*, 1989.
- [32] A. Sharma, V. V. Tyagi, C. R. Chen, and D. Buddhi, “Review on thermal energy storage with phase change materials and applications,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 13, no. 2, pp. 318–345, Feb. 2009.
- [33] T. V. Lekomtseva, B. V. Anipchenko, and I. K. Garkushin, “The LiCl-Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> system,” *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2002.
- [34] T. V. Lekomtseva, B. V. Anipchenko, and I. K. Garkushin, “The LiCl-Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-LiVO<sub>3</sub> system,” *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2002.
- [35] M. Liu, W. Saman, and F. Bruno, “Review on storage materials and thermal performance enhancement techniques for high temperature phase change thermal

- storage systems,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 4, pp. 2118–2132, 2012.
- [36] G. A. Lane, “Phase change materials for energy storage nucleation to prevent supercooling,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 27, no. 2, pp. 135–160, 1992.
- [37] M. Telkes, “Nucleation of Supersaturated Inorganic Salt Solutions,” *Ind. Eng. Chem.*, 1952.
- [38] H. W. Ryu, S. W. Woo, B. C. Shin, and S. D. Kim, “Prevention of supercooling and stabilization of inorganic salt hydrates as latent heat storage materials,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 27, no. 2, pp. 161–172, 1992.
- [39] L. F. Cabeza *et al.*, “Unconventional experimental technologies available for phase change materials (PCM) characterization. Part 1. Thermophysical properties,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 43, pp. 1399–1414, 2015.
- [40] J. Y. and J. Y. Zhang Yinping, “A simple method , the T -history method , of determining the heat of fusion , specific heat and thermal conductivity of phase-change materials,” *Meas. Sci. Technol.*, vol. 10, 1999.
- [41] F. Subari, H. F. Maksom, and A. Zawawi, “Corrosion Behavior of Eutectic Molten Salt solution on Stainless Steel 316L,” *Procedia - Soc. Behav. Sci.*, vol. 195, pp. 2699–2708, 2015.
- [42] A. Solé, L. Miró, C. Barreneche, I. Martorell, and L. F. Cabeza, “Corrosion of metals and salt hydrates used for thermochemical energy storage,” *Renew. Energy*, vol. 75, pp. 519–523, 2015.
- [43] M. Zukowski, “Experimental study of short term thermal energy storage unit based on enclosed phase change material in polyethylene film bag,” *Energy Convers. Manag.*, 2007.
- [44] V. V Tyagi, S. C. Kaushik, S. K. Tyagi, and T. Akiyama, “Development of phase change materials based microencapsulated technology for buildings : A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, no. 2, pp. 1373–1391, 2011.
- [45] G. Alva, Y. Lin, L. Liu, and G. Fang, “Synthesis, characterization and applications of microencapsulated phase change materials in thermal energy storage: A review,” *Energy and Buildings*. 2017.

- [46] B. Boh, Boštjan Šumiga, and B. Šumiga, "Microencapsulation technology and its applications in building construction materials," *RMZ - Mater. Geoenvironment*, 2008.
- [47] B. Boh and B. Šumiga, "Microencapsulation technology and its applications in building construction materials Tehnologija mikrokapsuliranja in njena uporaba v gradbenih materialih," *RMZ – Mater. Geoenvironment*, 2008.
- [48] A. Jayalath, P. Mendis, R. Gammampila, and L. Aye, "Applications of Phase Change Materials in Concrete for Sustainable Built Environment : A Review," *Int. Conf. Struct. Eng. Constr. Manag.*, 2011.
- [49] S. Raoux, D. Ielmini, M. Wuttig, and I. Karpov, *Phase change materials Science and Application*, vol. 37, no. February. 2012.
- [50] Y. E. Milián, A. Gutiérrez, M. Grágeda, and S. Ushak, "A review on encapsulation techniques for inorganic phase change materials and the influence on their thermophysical properties," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 73, no. June 2016, pp. 983–999, 2017.
- [51] J. Wu *et al.*, "Molten salts/ceramic-foam matrix composites by melt infiltration method as energy storage material," *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.*, vol. 24, no. 4, pp. 651–653, 2009.
- [52] L. Ventolà, T. Calvet, M. Á. Cuevas-Diarte, V. Métivaud, D. Mondieig, and H. Oonk, "From concept to application. A new phase change material for thermal protection at - 11 °C," *Mater. Res. Innov.*, vol. 6, no. 5–6, pp. 284–290, 2002.
- [53] B. Zalba, J. M. Marín, L. F. Cabeza, and H. Mehling, "Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 23, no. 3, pp. 251–283, Feb. 2003.
- [54] M. M. Farid, A. M. Khudhair, S. A. K. Razack, and S. Al-Hallaj, "A review on phase change energy storage: Materials and applications," *Energy Convers. Manag.*, vol. 45, no. 9–10, pp. 1597–1615, 2004.
- [55] S. Mondal, "Phase change materials for smart textiles - An overview," *Appl. Therm. Eng.*, 2008.
- [56] L. F. Cabeza, A. Castell, C. Barreneche, A. De Gracia, and A. I. Fernández, "Materials used as PCM in thermal energy storage in buildings: A review," *Renewable and*

*Sustainable Energy Reviews*. 2011.

- [57] M. M. Farid, A. M. Khudhair, S. A. K. Razack, and S. Al-Hallaj, "A review on phase change energy storage: materials and applications," *Energy Convers. Manag.*, vol. 45, no. 9–10, pp. 1597–1615, Jun. 2004.
- [58] D. A. Neeper, "Thermal dynamics of wallboard with latent heat storage," *Sol. Energy*, 2000.
- [59] M. Kamimoto, Y. Abe, K. Kanari, Y. Takahashi, T. Tani, and T. Ozawa, "Latent Thermal Storage Unit Using Form-Stable High Density Polyethylene; Part II: Numerical Analysis of Heat Transfer," *J. Sol. Energy Eng.*, 1986.
- [60] Y. Abe, Y. Takahashi, R. Sakamoto, K. Kanari, and M. Kamimoto, "Charge and discharge characteristics of a direct contact latent thermal energy storage unit using form-stable high-density polyethylene," *J. Sol. Energy Eng. Asme*, 2009.
- [61] N. Sarier and E. Onder, "Organic phase change materials and their textile applications: An overview," *Thermochim. Acta*, vol. 540, pp. 7–60, 2012.
- [62] B. Pause, "Development of Heat and Cold Insulating Membrane Structures with Phase Change Material," *J. Ind. Text.*, 1995.
- [63] Y. Shin, K. Son, and D. I. Yoo, "Development of natural dyed textiles with thermo-regulating properties," *Thermochim. Acta*, 2010.
- [64] H. Chung and G. Cho, "Thermal Properties and Physiological Responses of Vapor-Permeable Water-Repellent Fabrics Treated with Microcapsule-Containing PCMs," *Text. Res. J.*, 2004.
- [65] J. Yagi and T. Akiyama, "Storage of thermal energy for effective use of waste heat from industries," *J. Mater. Process. Tech.*, vol. 48, no. 1–4, pp. 793–804, 1995.
- [66] N. Gokon, S. Nakamura, K. Matsubara, and T. Kodama, "Carbonate molten-salt absorber/reformer: heating and steam reforming performance of reactor tubes," *Energy Procedia*, vol. 49, no. 1, pp. 1940–1949, 2013.
- [67] N. Gokon, S. ichi Inuta, S. Yamashita, T. Hatamachi, and T. Kodama, "Double-walled reformer tubes using high-temperature thermal storage of molten-salt/MgO composite for solar cavity-type reformer," *Int. J. Hydrogen Energy*, 2009.

### 3 PCM inorganici

#### 3.1 Vantaggi PCM inorganici

Il lavoro di questa tesi si concentra sull'applicazione dei materiali a cambiamento di fase in un processo di steam reforming e ossidazione parziale catalitica. Queste due reazioni, hanno temperature operative elevate, e l'intervallo di temperature di lavoro va da 750°C a 850°C. I materiali a cambiamento di fase che posseggono temperature di fusione all'interno di questo range sono inorganici ed occupano un ampio intervallo di temperature dai 250°C ai 1680°C e contenuti entalpici da 68 J/g a 1041J/g. L'utilizzo di questi materiali comporta numerosi vantaggi: l'alto calore latente associato alle transizioni di fase, conducibilità termica alta in confronto ai PCMs organici, bassa tossicità ed infiammabilità e costo moderato [1]. Nonostante i materiali inorganici mostrino caratteristiche vantaggiose e promettenti, questi materiali causano ancora dei problemi che ne limitano l'applicabilità. Nei capitoli successivi verranno trattati in modo più dettagliato gli ostacoli che possono presentarsi durante l'applicazione del PCM e l'incapsulamento di questi, il quale gioca un ruolo fondamentale nella stabilizzazione e nel miglioramento delle prestazioni termiche.

#### 3.2 Svantaggi PCM inorganici

##### 3.2.1 Variazione volumetrica

Uno dei problemi che più frenano lo sviluppo dei materiali inorganici è la variazione volumetrica causata dalla trasformazione di fase [2]. Le informazioni su questo fenomeno sono carenti e non mettono in evidenza l'influenza della variazione di densità che si verifica durante la transizione di fase. Si è a conoscenza del lavoro effettuato da Heidenreich e Parekh [3] i quali hanno condotto uno studio sulla variazione di volume per sali e miscele con alta temperatura di fusione. In Tabella 3.2-1 sono raccolte variazioni volumetriche di alcuni sali testati dai ricercatori, che mostrano variazioni superiori al 10%. Nella scelta del PCM per le applicazioni è fondamentale conoscere l'espansione volumetrica, in particolare se si utilizzano macro – incapsulamenti, in cui è necessario lasciare lo spazio per permettere al materiale di dilatarsi.

Tabella 3.2-1 Variazione di volume di alcuni sali alla temperatura di fusione [3].

<i>Composizione sale (%wt)</i>	<i>Temperatura di fusione (°C)</i>	<i>ΔV (%)</i>
<i>KNO<sub>3</sub></i>	337	3.3
<i>KNO<sub>3</sub> - NaNO<sub>3</sub> (54 – 46)</i>	222	4.6
<i>LiF</i>	850	45
<i>LiF – KF (33 – 67)</i>	492	4.3
<i>LiNO<sub>3</sub></i>	254	21.5
<i>LiOH</i>	470	2.6
<i>NaNO<sub>3</sub></i>	306	10.7

### 3.2.2 Conducibilità termica.

L'altro ostacolo che i materiali a cambiamento di fase devono superare è la bassa conducibilità termica che, seppur in minor misura rispetto a quelli organici, limita l'applicazione dei PCM inorganici. Per migliorare la conducibilità termica i PCM sono modificati attraverso una matrice porosa ceramica o metallica, oppure si aggiungono componenti metallici conduttivi. I materiali a cambiamento di fase puri, senza nessuna aggiunta o supporto, tendono ad avere velocità di fusione maggiore nella zona più vicina alla fonte di calore, in quanto il trasporto è dominato dalla convezione.

Tabella 3.2-2 Conducibilità termica di alcuni possibili matrici per il miglioramento della conducibilità termica.

<i>Materiale</i>	<i>Conducibilità termica (W/mK)</i>
<i>Ossido di magnesio – MgO</i>	37.7
<i>Ossido di zirconio – ZrO</i>	2.9
<i>Ossido di alluminio – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	35 – 39
<i>Carburo di silicio (SiC)</i>	71 – 490
<i>Ossido di silicio (SiO<sub>2</sub>)</i>	1.4
<i>Nitruro di alluminio (AlN)</i>	50
<i>Acciaio</i>	14 – 65
<i>Alluminio</i>	240
<i>Grafite</i>	4.9
<i>Grafite espansa</i>	160

### *3.2.2.1 PCM supportati da matrice porosa*

Il materiale di supporto utilizzato per il miglioramento della conducibilità termica può essere metallico o ceramico. L'utilizzo di una matrice porosa è in grado di uniformare la velocità di fusione del materiale e quindi migliorarne il trasporto di calore. Dallo studio di Cardenas e Leòn [4] è emerso che il miglioramento della conducibilità di un materiale non dipende solo dalla quantità di matrice utilizzata, ma anche dal tipo di porosità. Inizialmente si teorizzava che una matrice porosa avente il diametro dei pori piccolo, permettesse un trasporto di calore migliore e quindi un miglioramento della conducibilità. Quello che invece si è riscontrato è che l'effetto di miglioramento diminuisce al diminuire della dimensione dei pori. Ciò è dovuto alla limitazione del movimento del PCM liquido che impedisce la naturale convezione del calore. È possibile suddividere i supporti in ceramici e metallici. I compositi di PCM/ceramico non sono rari e permettono al PCM, una volta liquido, di rimanere all'interno della struttura porosa tramite capillarità. In questo modo è possibile mettere a contatto diretto i PCM con i flussi di calore. Gli studi che utilizzano i compositi ceramici utilizzano maggiormente l'ossido di magnesio [5]–[7], per la sua resistenza alla corrosività e la sua alta conducibilità, tra le più alte per i materiali ceramici. Krishnan [8] propone invece l'impregnazione del PCM su un supporto di schiuma metallica. Molte sono le schiume metalliche studiate come supporto di PCM, da quelle di alluminio a quelle di rame e nichel [9]. Tra i materiali proposti come supporti troviamo anche la grafite espansa (EG). Compositi di grafite espansa e PCM possono essere ottenuti per infiltrazione o impregnazione, oppure miscelando grafite e PCM precedentemente, per poi pressarli a temperatura ambiente [10]. Lo studio di Do Couto Aktay [11] espone l'effettivo miglioramento ottenuto dall'applicazione della grafite espansa come supporto, valutando che la grande conducibilità della grafite aumenta di molto le prestazioni del trasporto di calore del PCM senza modificarne le prestazioni come materiale per l'accumulo energetico. Gli studi in cui è utilizzata la grafite espansa sono numerosi [12]–[15] e l'unico limite all'applicazione di questi compositi è il costo del prodotto finale. In particolare, se il composito dovesse essere utilizzato in campo industriale dove sono necessari grandi quantitativi di PCM, il costo complessivo sarebbe troppo elevato rispetto al guadagno ottenuto dal miglioramento della conducibilità.

### 3.2.2.2 Dispersione di particelle conduttive all'interno del PCM

Come precedentemente riportato, la dimensione dei pori della matrice di supporto è un punto chiave per aumentare la conducibilità termica del sistema. Se i pori sono troppo piccoli, la conducibilità termica del supporto rimane elevata, ma il materiale a cambiamento di fase, una volta liquido, è limitato nei movimenti facendo diminuire l'effetto della matrice. Aumentando la dimensione dei pori, l'effetto di capillarità, su cui si basa la tecnica, viene meno, provocando perdite del campione dal sistema poroso. Per questo motivo, spesso si preferisce aggiungere al materiale per lo stoccaggio energetico delle particelle conduttive come riportato da Metawee e Assassa [17] utilizzando micro – particelle di alluminio.

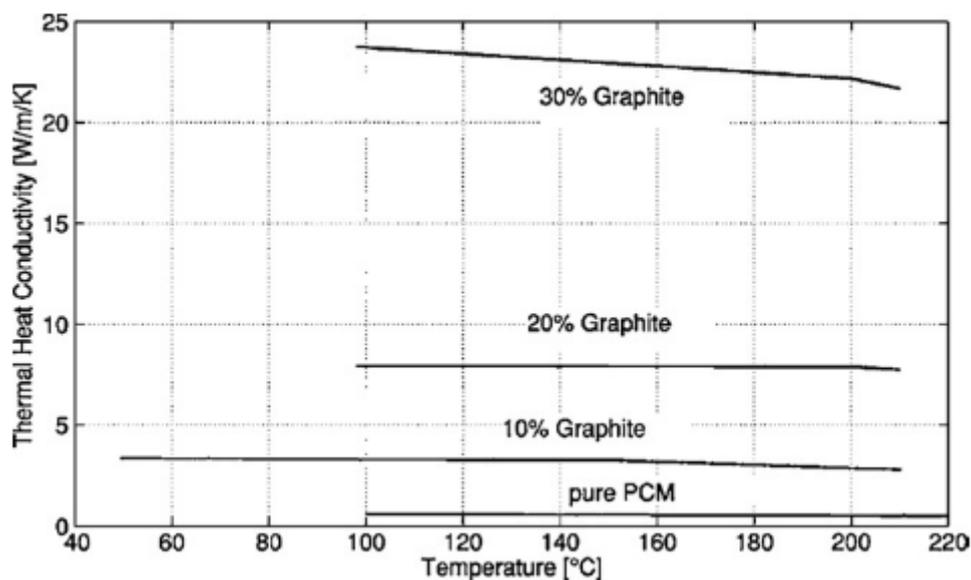


Figura 3.2-1 Effetto sulla conducibilità termica della frazione in massa di grafite espansa aggiunta al PCM [16].

### 3.2.3 Subcooling

Uno degli svantaggi che colpisce maggiormente i sali inorganici è il *subcooling* o sottoraffreddamento. Il subcooling è un fenomeno che si verifica quando un materiale liquido per solidificare deve raggiungere una temperatura inferiore alla temperatura di fusione. Il problema che ne consegue influenza l'applicazione del materiale come immagazzinatore di energia termica. Durante la fusione, il materiale riesce a immagazzinare senza problemi il calore latente; quando deve però rilasciare l'energia accumulata, dissiperà energia sotto forma di calore sensibile e non latente, perché il momento della solidificazione avviene a temperature inferiori rispetto alla fusione. Se la cristallizzazione non avviene il materiale rilascia solo calore sensibile [18]. Il metodo più comune per risolvere il problema del sotto

raffreddamento è di aggiungere degli additivi, ovvero dei nucleanti, al PCM in modo da catalizzare la nucleazione. La nucleazione promossa da agenti esterni è di tipo *secondario*, ed il materiale aggiunto deve avere arrangiamento atomico e struttura spaziale simile al materiale da nucleare. L'assoluta uguaglianza non è necessaria al fine della nucleazione, è sufficiente parziale isomorfia. Ovviamente il materiale scelto deve avere temperatura di fusione superiore a quella del PCM, ma solitamente a strutture simili corrispondono temperature di fusione simili [19]. La difficoltà di trovare un agente nucleante adatto può essere superata se si raffredda parte del PCM localmente in modo da avere sempre una parte del materiale solido per facilitarne la cristallizzazione. Questa tecnica viene chiamata *cold finger* e utilizza un dispositivo impostato ad una temperatura inferiore della temperatura di fusione al fine di promuovere la formazione dei cristalli [20].

#### 3.2.4 Corrosività

In generale i materiali a cambiamento di fase inorganici hanno la necessità di essere “confinati”, in quanto sono caratterizzati da alta corrosività nei confronti dei metalli [21]–[26]. A causa della corrosione i componenti del sistema subiscono danni e la progettazione del contenimento dei PCM diventa di fondamentale importanza. Tra le conseguenze della corrosività, si trovano: l'assottigliamento del metallo che provoca una diminuzione della forza meccanica del materiale che potrebbe portare a cedimenti strutturali dell'impianto; la riduzione delle proprietà della superficie di scambio metallico e la perdita di materiale che potrebbe contaminare i fluidi di processo [22]. Vasu e al. [22] raccoglie diversi studi effettuati sulla corrosione di diversi sali inorganici su metalli concludendo che l'acciaio inox è compatibile con la maggior parte dei sali testati e che le leghe di alluminio contenenti tracce di carbonio mostrano segni di corrosione, quindi devono essere evitate.

### 3.3 Incapsulamento di materiali inorganici

Tutte le difficoltà presentate nella sezione precedente, che caratterizzano i materiali inorganici possono essere superate, o almeno ridimensionate, incapsulando in modo efficiente il PCM. Recentemente, l'incapsulamento è stato ben sviluppato negli ultimi anni, in quanto permette di utilizzare al meglio i PCM, aumentando l'area superficiale di scambio termico e riducendo la reattività con i materiali che li circondano. L'incapsulamento è in grado di ridurre il subcooling e controllare la variazione volumetrica durante la transizione di fase. Nonostante i vantaggi dell'incapsulamento siano notevoli, gli studi sulle tecniche per effettuarlo con materiali inorganici, sono poche e si concentrano negli ultimi 5 anni. Le metodologie per

incapsulare i PCM inorganici possono essere suddivise in due categorie: *incapsulamento core – shell (CS – PCM)* e *stabilizzazione del PCM (SS – PCM)* [27].

### 3.3.1 Incapsulamento core – shell

L'incapsulamento core – shell è già stato presentato, proponendolo per i materiali organici. Effettivamente, guardando la Tabella 3.3-1, si constata che solo alcune delle tecniche core – shell sono realizzabili per l'incapsulamento di materiali inorganici, in quanto le altre non sono utilizzabili a causa della solubilità del PCM e della stabilità del sistema che bisogna instaurare per creare l'incapsulamento.

Tabella 3.3-1 Metodi di incapsulamento core – shell [27].

Metodo			Organici	Inorganici
<b>Chimico</b>		Sospensione polimerica	Si	No
		Dispersione	Si	No
		Emulsione	Si	Si
		Polimerizzazione In – situ	Si	Si
		Polimerizzazione interfacciale	Si	Si
		Elettroplating	Si	Si
<b>Fisico</b>	Chimico – fisico	Processo Sol – gel	Si	Si
	Fisico – meccanico	Sparry – drying	Si	No
		Incapsulamento elettrostatico	Si	No
<b>Meccanico</b>			Si	Si
<b>Metodi combinati</b>	Meccanico + elettroplating		No	Si

L'incapsulamento core – shell per i materiali a cambiamento inorganici è suddivisibile in quattro categorie: *chimico*, il quale include polimerizzazione in – situ, emulsione, elettroplating e polimerizzazione interfacciale; *fisico* il cui unica tecnica applicabile è la tecnica sol – gel; *meccanico*; e una combinazione dei metodi precedenti, come meccanico + elettroplating. In seguito, sono trattate sinteticamente le varie tecniche.

#### 3.3.1.1 Polimerizzazione in emulsione

Tra le tecniche chimiche c'è polimerizzazione in emulsione. Questa, per i materiali inorganici può essere suddivisa in ulteriori due sottoclassi, l'*emulsione diretta* ovvero formare un sistema di oli in acqua (O/W), oppure l'*emulsione inversa* in cui si utilizza un sistema di acqua in olio (W/O). Per entrambe le vie è necessario utilizzare un emulsionante, per stabilizzare l'emulsione e non farla precipitare. I PCMs devono essere sciolti in un mezzo a

cui è poi aggiunto un polimero o monomero che permette di creare il guscio, ovvero lo shell. Se come emulsionante sono utilizzate delle nanoparticelle queste possono aumentare la resistenza alla coalescenza stabilizzando maggiormente il solido all'interno del sistema in modo da creare particelle più grandi [28]. A causa della poca solubilità dei PCM inorganici in solventi organici l'emulsione inversa è la più utilizzata [29].

#### *3.3.1.2 Polimerizzazione in – situ.*

Questo metodo è simile alla polimerizzazione diretta. La formazione delle micelle avviene in un sistema olio in acqua. È necessario innanzitutto l'emulsione dei PCM in acqua, e successivamente una soluzione contenente un pre – polimero è aggiunta all'emulsione, sotto agitazione. In questo modo il PCM viene incapsulato e successivamente lavato e seccato. L'utilizzo di questa applicazione diventa difficoltosa nel momento in cui vengono utilizzati dei sali inorganici che sono solubili in acqua, mentre i reagenti usati per sintesi polimerica solitamente non sono molto solubili in acqua [27].

#### *3.3.1.3 Polimerizzazione interfacciale*

Per la polimerizzazione interfacciale è necessario creare una miscela tra due fasi diverse, in ognuna sono presenti il monomero scelto, il PCM, emulsionante e lo stabilizzatore. La polimerizzazione utilizzata per i materiali inorganici è quella tramite evaporazione solvente – precipitazione. Il substrato attivo, il PCM, è disperso in un solvente organico. Questa miscela è aggiunta ad una fase continua polimerica miscelata in un solvente organico *non – solvente*. Il rivestimento polimerico, cioè la creazione del guscio, intorno al PCM avviene nel momento in cui si aggiunge la miscela dispersa alla miscela continua polimerica, accompagnata dall'evaporazione del solvente. Il recupero delle particelle avviene per lavaggio, filtrazione e essiccazione [30].

#### *3.3.1.4 Processo sol – gel*

Il processo sol – gel è l'unico metodo chimico – fisico di incapsulamento core – shell. Questo processo è caratterizzato dall'ottenimento di una “rete” di ossidi in una soluzione. La miscela definita “sol” è la soluzione contenente i precursori della rete, che quando si forma, crea una soluzione “gel”. La parte liquida contenuta nelle maglie della rete è il materiale inorganico. L'incapsulamento con ossidi metallici o SiO<sub>2</sub> permette di utilizzare i PCM incapsulati ad alta temperatura (300°C – 500°C).

### 3.3.1.5 Incapsulamento meccanico

L'incapsulamento meccanico permette di creare macro – capsule con differenti materiali e forme. Zheng [31] ha studiato diverse varianti dell'incapsulamento, modificando le geometrie, lo spessore, i materiali e le forme. Nel suo studio è stata scelta la forma cilindrica ed è utilizzato l'acciaio inossidabile, che risulta essere il metallo più resistente alla corrosione dei sali inorganici. L'incapsulamento meccanico, effettuato con materiali metallici, deve tener conto della variazione volumetrica nel momento in cui si progetta l'incapsulamento. Per questo, i contenitori cilindrici di Zheng, Figura 3.3-1, non sono riempiti totalmente con materiale a cambiamento di fase, ma hanno uno spazio vuoto nella parte superiore. Nell'immagine, il PCM è rappresentato dalle zone chiare, mentre le zone scure sono gli spazi vuoti, e il contorno metallico è in grigio scuro.

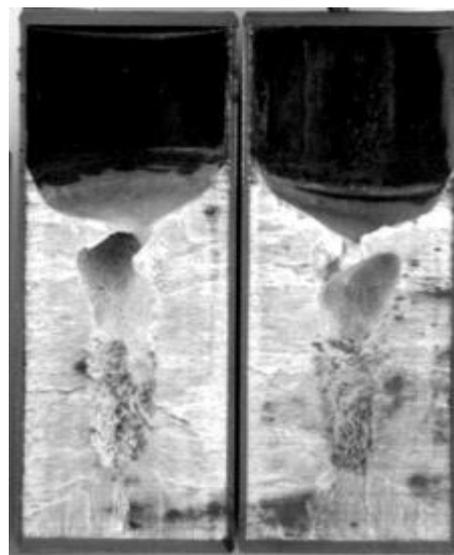


Figura 3.3-1 Foto della sezione trasversale di PCM incapsulato tramite metodo meccanico[31].

### 3.3.1.6 Metodo combinato.

Tra le tecniche core – shell per l'incapsulamento, Alam e al. [32] hanno proposto un processo combinato, unendo l'incapsulamento polimerico e quello metallico tramite elettroplating (Figura 3.3-2). Il sale inorganico viene pressato in forma sferica e poi ricoperto con uno strato polimerico. Le capsule con lo strato polimerico vengono scaldate e poi raffreddate, in modo da fare sciogliere il PCM e creare gli spazi vuoti necessari per l'espansione durante la transizione. È selezionato un rivestimento che permetta all'aria di uscire, durante l'espansione, ma che contenga il sale sciolto, in modo da non mandare sotto pressione la

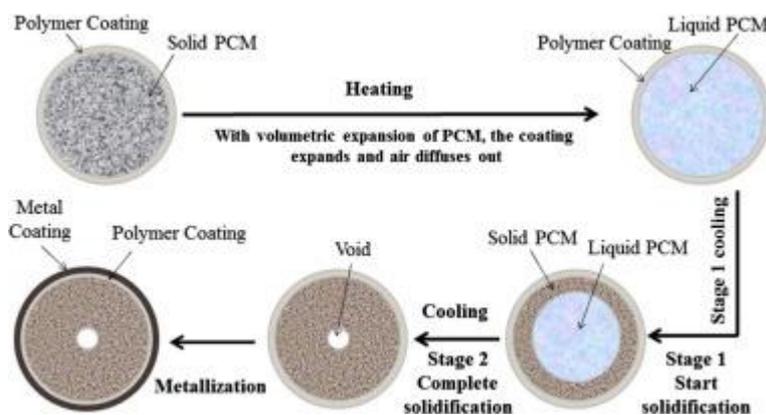


Figura 3.3-2 Schema del processo combinato per l'incapsulamento di PCM inorganici [32].

sfera. Essendo che il materiale si raffredda da fuori verso dentro, si creerà uno strato solido esterno che non permetterà all'aria di rientrare. Il rivestimento polimerico è in grado di espandersi, accompagnando la transizione di fase del sale, e raffreddandosi prima non lascia permeare l'aria durante la solidificazione del PCM. Dopo che si è sistemato lo strato polimerico, si deposita del catalizzatore di palladio in modo da permettere successivamente la deposizione del metallo voluto. Essendo il palladio conduttivo è possibile depositare elettroliticamente metalli, come Zinco o Nichel, o leghe metalliche.

### 3.3.2 Forma stabilizzata di PCM

Fino ad ora sono state esposte metodologie core – shell le quali prevedono maggiormente l'utilizzo di materiali polimerici ad esclusione della tecnica sol-gel e meccanica. Effettivamente utilizzando i polimeri è possibile lavorare a temperature medio alte, in funzione del polimero scelto, raggiungendo le temperature di 300°C – 400°C. Nel lavoro di questa tesi l'incapsulamento polimerico è stato escluso proprio per le temperature operative del processo, che superano quelle di utilizzo dei polimeri. La forma stabilizzata del PCM è l'opzione migliore per l'incapsulamento di materiali a cambiamento di fase inorganici per applicazioni ad alta temperatura. Stabilizzando il materiale a cambiamento di fase si riducono, infatti, notevolmente i problemi legati al subcooling e alla corrosività, in quanto il supporto stesso spinge il sale a solidificarsi e, il sale, rimanendo all'interno del supporto non entra in contatto con i materiali del sistema in cui sono utilizzati, evitando i problemi di compatibilità e corrosività. Stabilizzando il PCM, si crea un composito che non risente della variazione volumetrica e, utilizzando materiali con alta conducibilità termica, come alcuni ceramici (come MgO) e metalli, è possibile formare sistemi con conducibilità termica maggiore rispetto al sale singolo. *Melt infiltration, cold compression e vacuum impregnation* sono le tecniche più utilizzate per stabilizzare i PCMs.

La tecnica *melt infiltration* prevede la creazione del supporto nel quale viene successivamente inserito il PCM. Il sale è disposto sopra il supporto e scaldato fino alla temperatura di fusione, così che possa “infiltrarsi” nei pori/canali del supporto. Per effettuare la *vacuum impregnation* il sale inorganico è disperso in una soluzione, che contiene un emulsionante, in modo da creare un'emulsione. L'emulsione è disposta sul supporto, in modo che venga adsorbita dalla struttura porosa. Il supporto con la soluzione è posto in un forno a vuoto a temperatura ambiente in cui il solvente evapora dopo l'impregnazione. Il metodo di *cold compression* è utilizzato nel lavoro di questa tesi. Il supporto ceramico e il sale inorganico sono miscelati omogeneamente e successivamente pressati a temperatura ambiente per formare dei pellet. I

pellet sono poi sinterizzati a temperatura superiore alla temperatura di fusione del sale. In questo modo la struttura porosa si forma seguendo i percorsi del sale fuso. Questa tecnica è la più utilizzata in quanto permette di creare facilmente compositi contenenti quantità più elevate di PCM omogeneamente disperse nella matrice porosa.

### 3.4 Bibliografia

- [1] B. Zalba, M. M. José, L. F. Cabeza, and Harald Mehling, *Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications*, vol. 26, no. 1. 2003.
- [2] B. Wu, H. Ma, Z. Pan, J. Wang, W. Qu, and B. Wang, “Drying and quality characteristics and models of carrot slices under catalytic infrared heating,” *Int. Agric. Eng. J.*, vol. 23, no. 2, pp. 70–79, 2014.
- [3] G. R. Heidenreich and M. B. Parekh, “Thermal energy storage for organic Rankine cycle solar dynamic space power systems,” in *IECEC’86; Proceedings of the Twenty-first Intersociety Energy Conversion Engineering Conference*, 1986.
- [4] B. Castañeda and N. Leon, “Latent heat based high temperature solar thermal energy storage for power generation,” no. January 2013, pp. 1–12, 2013.
- [5] N. Gokon, S. ichi Inuta, S. Yamashita, T. Hatamachi, and T. Kodama, “Double-walled reformer tubes using high-temperature thermal storage of molten-salt/MgO composite for solar cavity-type reformer,” *Int. J. Hydrogen Energy*, 2009.
- [6] F. Ye, Z. Ge, Y. Ding, and J. Yang, “Multi-walled carbon nanotubes added to Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/MgO composites for thermal energy storage,” *Particuology*, vol. 15, pp. 56–60, 2014.
- [7] N. Gokon, S. Nakamura, K. Matsubara, and T. Kodama, “Carbonate molten-salt absorber/reformer: heating and steam reforming performance of reactor tubes,” *Energy Procedia*, vol. 49, no. 1, pp. 1940–1949, 2013.
- [8] S. Krishnan, J. Y. Murthy, and S. V. Garimella, “A Two-Temperature Model for Solid-Liquid Phase Change in Metal Foams,” *J. Heat Transfer*, 2005.
- [9] A. S. Fleischer, “Thermal energy storage using phase change materials: Fundamentals and applications,” *SpringerBriefs Appl. Sci. Technol.*, 2015.
- [10] T. Nomura, N. Okinaka, and T. Akiyama, “Technology of Latent Heat Storage for High Temperature Application: A Review,” *ISIJ Int.*, 2010.
- [11] K. S. Do Couto Aktay, R. Tamme, and H. Müller-Steinhagen, “Thermal conductivity of high-temperature multicomponent materials with phase change,” *Int. J. Thermophys.*, 2008.

- [12] X. Xiao, P. Zhang, and M. Li, "Thermal characterization of nitrates and nitrates/expanded graphite mixture phase change materials for solar energy storage," *Energy Convers. Manag.*, vol. 73, pp. 86–94, Sep. 2013.
- [13] Y. Wu and T. Wang, "Hydrated salts/expanded graphite composite with high thermal conductivity as a shape-stabilized phase change material for thermal energy storage," *Energy Convers. Manag.*, vol. 101, pp. 164–171, 2015.
- [14] M. Lachheb, A. Adili, F. Albouchi, F. Mzali, and S. Ben Nasrallah, "Thermal properties improvement of Lithium nitrate/Graphite composite phase change materials," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 102, pp. 922–931, Jun. 2016.
- [15] Z. Acem, J. Lopez, and E. Palomo Del Barrio, "KNO<sub>3</sub>/NaNO<sub>3</sub> – Graphite materials for thermal energy storage at high temperature: Part I. – Elaboration methods and thermal properties," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 30, no. 13, pp. 1580–1585, Sep. 2010.
- [16] M. Liu, W. Saman, and F. Bruno, "Review on storage materials and thermal performance enhancement techniques for high temperature phase change thermal storage systems," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 4, pp. 2118–2132, 2012.
- [17] E. B. S. Mettawee and G. M. R. Assassa, "Thermal conductivity enhancement in a latent heat storage system," *Sol. Energy*, 2007.
- [18] Harald Mehling; Luisa F. Cabeza, *Heat and cold storage with PCM*, vol. 11, no. 3. 2000.
- [19] G. A. Lane, "Phase change materials for energy storage nucleation to prevent supercooling," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 27, no. 2, pp. 135–160, 1992.
- [20] M. Telkes, "Nucleation of Supersaturated Inorganic Salt Solutions," *Ind. Eng. Chem.*, 1952.
- [21] P. Moreno *et al.*, "Corrosion of metal and metal alloy containers in contact with phase change materials (PCM) for potential heating and cooling applications," *Appl. Energy*, vol. 125, pp. 238–245, 2014.
- [22] A. Vasu *et al.*, "Corrosion effect of phase change materials in solar thermal energy storage application," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 76, no. January, pp. 19–33, 2017.

- [23] F. Subari, H. F. Maksom, and A. Zawawi, "Corrosion Behavior of Eutectic Molten Salt solution on Stainless Steel 316L," *Procedia - Soc. Behav. Sci.*, vol. 195, pp. 2699–2708, 2015.
- [24] A. Solé, L. Miró, C. Barreneche, I. Martorell, and L. F. Cabeza, "Corrosion test of salt hydrates and vessel metals for thermochemical energy storage," *Energy Procedia*, vol. 48, pp. 431–435, 2014.
- [25] G. Ferrer, A. Solé, C. Barreneche, I. Martorell, and L. F. Cabeza, "Corrosion of metal containers for use in PCM energy storage," *Renew. Energy*, vol. 76, pp. 465–469, 2015.
- [26] A. Solé, L. Miró, C. Barreneche, I. Martorell, and L. F. Cabeza, "Corrosion of metals and salt hydrates used for thermochemical energy storage," *Renew. Energy*, vol. 75, pp. 519–523, 2015.
- [27] Y. E. Milián, A. Gutiérrez, M. Grágeda, and S. Ushak, "A review on encapsulation techniques for inorganic phase change materials and the influence on their thermophysical properties," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 73, no. February, pp. 983–999, 2017.
- [28] Y. Chevalier and M. A. Bolzinger, "Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 2013.
- [29] M. T. Lombardo and L. D. Pozzo, "Clusters and inverse emulsions from nanoparticle surfactants in organic solvents," *Langmuir*, 2015.
- [30] S. Freitas, H. P. Merkle, and B. Gander, "Microencapsulation by solvent extraction/evaporation: Reviewing the state of the art of microsphere preparation process technology," *Journal of Controlled Release*. 2005.
- [31] Y. Zheng *et al.*, "Encapsulated phase change materials for energy storage – Characterization by calorimetry," *Sol. Energy*, vol. 87, pp. 117–126, Jan. 2013.
- [32] T. E. Alam, J. S. Dhau, D. Y. Goswami, and E. Stefanakos, "Macroencapsulation and characterization of phase change materials for latent heat thermal energy storage systems," *Appl. Energy*, vol. 154, pp. 92–101, 2015.

## 4 Reazioni studiate

Il lavoro di questa tesi studia un nuovo sistema di applicazione dei materiali a cambiamento di fase in cui sono sfruttate le reazioni di steam reforming e ossidazione parziale catalitica. Sono utilizzate queste due reazioni per le loro caratteristiche energetiche in quanto, essendo una endotermica e una esotermica, l'energia termica sviluppata o richiesta verrà assorbita o fornita dal PCM, creando un processo combinato. Queste due reazioni fanno parte del *reforming di idrocarburi*, la tecnica più utilizzata per la produzione di idrogeno e syngas. Il gas di sintesi o Syngas, è una miscela di idrogeno e monossido di carbonio, che può essere ottenuta da gas naturale, petrolio, biomasse e da scarti organici, rendendo le fonti da cui ottenere il Syngas accessibili ovunque in natura. L'interesse nei confronti del gas di sintesi è aumentato nel corso degli anni in quanto permette di produrre combustibili e prodotti chimici green, ed è il combustibile che potrebbe produrre energia elettrica libera da inquinanti[1]. Per definizione, il reforming di idrocarburi è il processo per il quale un idrocarburo è convertito in idrogeno tramite reazione di reforming. In funzione del tipo di reagente utilizzato, oltre all'idrocarburo, si può avere il processo di *steam reforming* endotermico, in cui viene utilizzato vapore acqueo (*steam*); oppure l'*ossidazione parziale* esotermica, in cui viene utilizzato l'ossigeno.

### 4.1 Steam Reforming

La reazione di steam reforming è una reazione che avviene tra idrocarburi leggeri e vapore acqueo, per formare la miscela di syngas. Tra gli idrocarburi utilizzati, i più importanti sono etano, propano, butano ed in particolare il metano. Il gas naturale è la fonte di syngas maggioritaria ed il suo utilizzo per questo scopo è aumentato nel corso degli anni. Il metano è il costituente fondamentale del gas naturale, quindi viene effettuato lo steam reforming del metano (1), processo più utilizzato per la produzione di idrogeno. La seconda fonte di metano proviene dalle frazioni del petrolio e in minima parte dal carbone.



Le fasi attive utilizzate si suddividono in due classi: metalli non – nobili, come il Nichel; e metalli nobili che fanno parte del VIII gruppo che formano catalizzatori a base di platino o rodio. Solitamente però non è la cinetica o l'attività del catalizzatore il fattore limitante, quindi si preferisce utilizzare un catalizzatore a base di Nichel [2]. I catalizzatori a base di Nichel tendono però a promuovere la formazione di carbone che ne causa la disattivazione. Per rendere la formazione di coke sfavorita termodinamicamente, il processo di steam reforming utilizza un eccesso di vapore, portando quello che è definito il rapporto

*steam/carbon* (vapore/carbonio) a 2.5, piuttosto che l'1 richiesto dalla stechiometria. La formazione di coke è minore nel caso in cui il catalizzatore sia a base di metalli nobili del VIII gruppo. Essendo il gas naturale la prima fonte del reforming del metano, è necessario purificare il gas prima della reazione. Il gas naturale infatti contiene composti organici solforati che potrebbero portare alla disattivazione del catalizzatore. Lo steam reforming del metano effettuato a alta temperatura, 750°C – 850°C, porta alla produzione di syngas, con alto contenuto di idrogeno, che viene successivamente separato tramite processo PSA (*pressure swing adsorption*), ottenendo un gas di H<sub>2</sub> di alta qualità. Un diagramma del processo di steam reforming è rappresentato in Figura 4.1-1, dove compaiono i processi di desolfurazione, di recupero del calore e di separazione dell'idrogeno. Il gas di sintesi in uscita dal reformer è raffreddato velocemente e mandato al processo di Water – Gas – Shift (2) (*shift conversion*) in cui viene aumentato il contenuto in H<sub>2</sub> secondo la reazione:

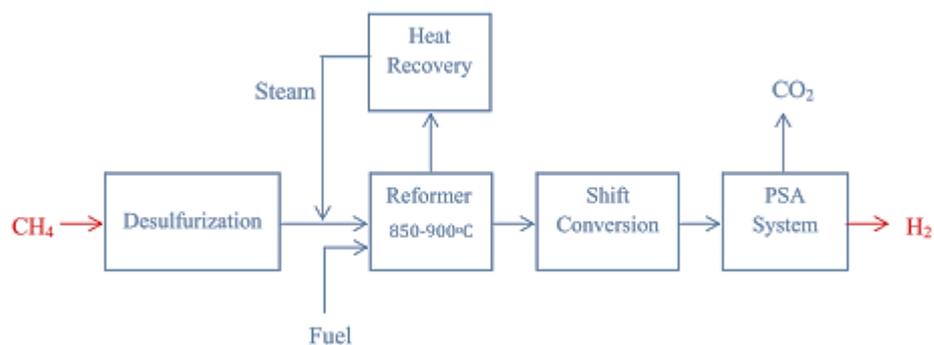


Figura 4.1-1 schema delle unità di processo incluse nello steam reforming.

La reazione di steam reforming è fortemente endotermica, quindi favorita ad alta temperatura quindi necessita di una fonte esterna di calore. I reattori in cui avviene lo steam reforming sono tubolari verticali, inseriti all'interno di fornaci che fanno fronte alla necessità di calore della reazione, bruciando una frazione del metano. Poiché è caratterizzata da un aumento del numero di moli è favorita a basse pressioni. Il rapporto tra H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> è di 3, il che è ottimo per la produzione di idrogeno. Per ottenere la massima conversione possibile e la maggiore produzione di idrogeno è necessario lavorare a temperature relativamente alte.

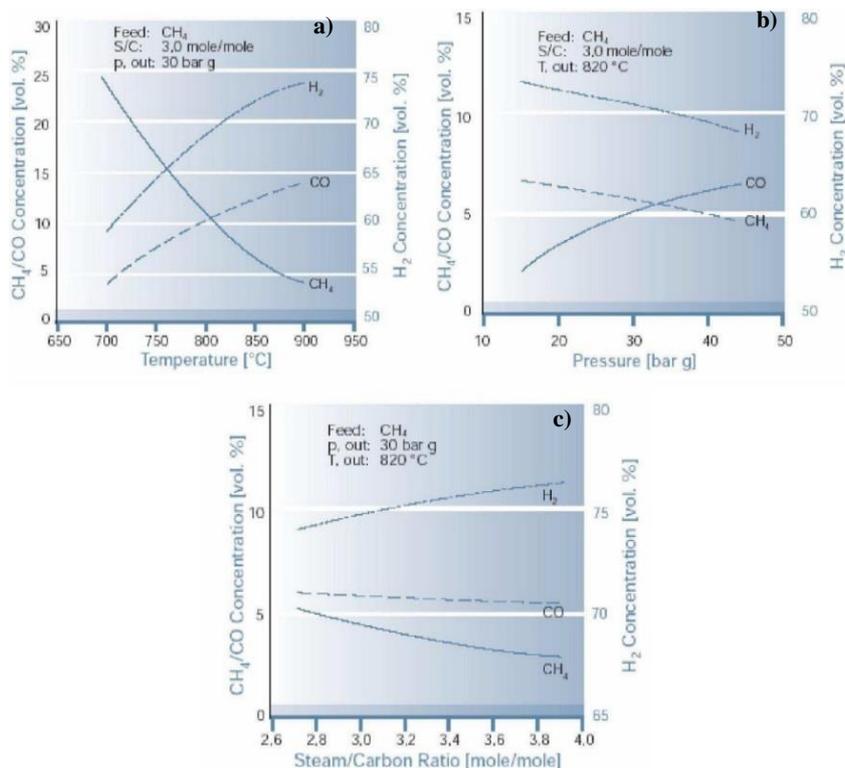


Figura 4.1-3 Influenza sul rapporto di  $\text{CH}_4/\text{CO}$  uscenti dallo steam reforming:

a) temperatura b) pressione c) rapporto vapore/metano

Nella Figura 4.1-3 sono riportati i rapporti di  $\text{CH}_4/\text{CO}$  uscenti in funzione della variazione dei parametri che maggiormente influiscono nello steam reforming: temperatura, pressione e rapporto vapore/metano. Guardando la curva della temperatura in funzione del rapporto metano/monossido di carbonio, si nota la necessità di lavorare ad alta temperatura, ma senza superare i  $900^\circ\text{C}$ . Oltre questa temperatura l'equilibrio termodinamico non migliora. Le curve che rappresentano l'influenza della quantità di vapore acqueo immesso sono difficili da

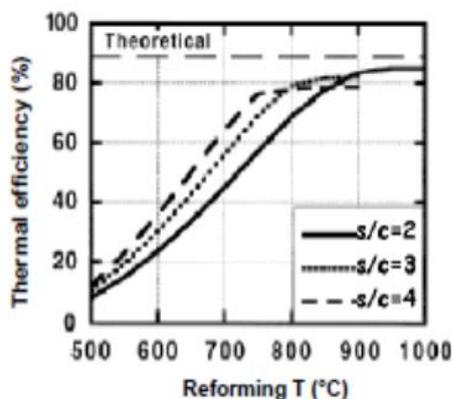


Figura 4.1-2 Conversione del metano, considerata come efficienza termica, in funzione della temperatura a diversi valori di S/C.

interpretare in quanto sull'efficienza del rapporto S/C influisce notevolmente la temperatura. Guardando il grafico in Figura 4.1-2, in cui sono rappresentate tre curve con diverso rapporto S/C, si osserva come aumentando la frazione di vapore immessa, sia possibile raggiungere a temperature più basse l'equilibrio. Ovviamente il limite di eccesso di vapore è raggiunto nel momento in cui il guadagno nella conversione del metano è superato dalla spesa energetica necessaria per produrre il vapore.

## 4.2 Ossidazione parziale catalitica

Un processo alternativo per la produzione di gas di sintesi è l'ossidazione parziale catalitica (CPO), reazione esotermica, il cui interesse è aumentato negli ultimi decenni.



Il processo di ossidazione parziale catalitica converte, ossigeno ed idrocarburi, in questo caso metano proviene da gas naturale, in syngas. La reazione è caratterizzata da reazioni parassite di combustione che formano prodotti come la  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  e aumentano la temperatura del catalizzatore a causa della loro esotermicità. Secondo la stechiometria della reazione il rapporto tra ossigeno e metano necessario è 0.5, ma è valido solo se sono assenti le reazioni di combustione. Dato che parte dell'ossigeno è sempre consumato dalle reazioni parassite (4) (5), si può lavorare in eccesso di ossigeno portando il rapporto  $\text{O}_2/\text{CH}_4$  a 0.7 [3].



Guardando i calori di reazione associate alle reazioni di combustione parassite si nota la maggiore esotermicità rispetto alla CPO (3). Dall'equilibrio termodinamico rappresentato nel grafico in Figura 4.2-1, rappresenta la distribuzione dei prodotti della CPO in funzione della temperatura, si osserva che la resa in idrogeno e monossido di carbonio è massima ad  $850^\circ\text{C}$  [4]. Tuttavia, a causa della grande esotermicità delle reazioni di combustioni possono crearsi

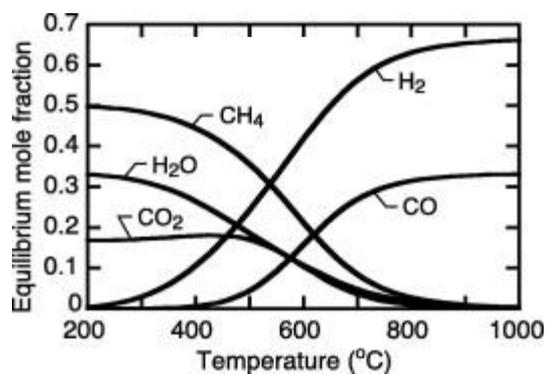


Figura 4.2-1 Distribuzione dei prodotti all'equilibrio termodinamico in funzione della temperatura al rapporto  $\text{O}_2/\text{CH}_4=0.5$  C [4].

hot – spot, ovvero dei punti caldi che causano gradienti termici elevati (anche fino a  $370^\circ\text{C}$ ). Questo aumento di temperatura causa diversi problemi tra cui la disattivazione del catalizzatore, con conseguente aumento delle reazioni parassite, diminuzione della selettività e resa in  $\text{H}_2$ . Per diminuire i problemi relativi agli hot – spot si opera alla temperatura di  $950^\circ\text{C}$ , è così possibile mantenere il controllo sulla reazione.

Per la conversione del gas naturale, i catalizzatori utilizzati sono usualmente a base di Nichel o Rodio; ma il Nichel ha la forte tendenza a formare coke, rispetto ad altri metalli nobili. I metalli nobili risultano essere i migliori catalizzatori per la CPO, poiché sono più stabili e permettono maggiori rese in CO e H<sub>2</sub>.

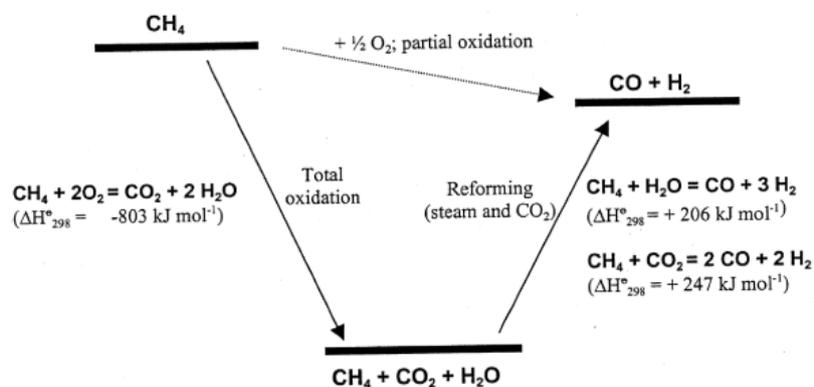


Figura 4.2-2 rappresentazione della termodinamica del processo di ossidazione parziale del metano [5].

In Figura 4.2-2 è rappresentato schematicamente il processo di ossidazione parziale del metano, fornendo anche informazioni termodinamiche [5]. Proprio per i vantaggi termodinamici l'ossidazione parziale catalitica è diventata sempre più interessante rispetto allo steam reforming. Contrariamente al SR che è fortemente endotermico, la CPO è leggermente esotermica, rendendo la realizzazione degli impianti più economica, in quanto non necessitano di impianti che scaldano i gas. Se combinata con una reazione endotermica, come lo steam reforming, crea un processo energeticamente più efficiente, l'oxy-reforming. Il rapporto tra idrogeno e monossido di carbonio ottenuto è di 2:1, ideale per la sintesi del metanolo. In questo modo si evitano sistemi di separazione dell'eccesso di idrogeno prodotto. Utilizzando il gas naturale e ossigeno puro come reagenti sono necessari impianti di desolfurazione e di impianti di separazione dell'O<sub>2</sub> che richiedono un capitale estremamente costoso [6].

### 4.3 Catalizzatori

I catalizzatori sono sostanze in grado di velocizzare la reazione chimica in cui sono aggiunti, creando percorsi alternativi con energia di attivazione inferiore, senza entrare a far parte dei prodotti. I catalizzatori possono essere omogenei, se presenti nella stessa fase dei reagenti; eterogenei, se presenti in fase diversa rispetto ai reagenti. In questo lavoro di tesi sono trattati catalizzatori eterogenei solidi, composti da un supporto e dalla fase attiva, elemento che permette la catalisi. Il catalizzatore testato sarà a base di Rodio supportato da una struttura idrotalcitica, oppure sottoforma di cluster carbonilico.

### 4.3.1 Rodio supportato da idrotalcite

In questo lavoro di tesi si è scelto di utilizzare come catalizzatore il Rodio, metallo nobile, che ha prestazioni migliori e una maggiore stabilità rispetto al Nichel, usato solitamente in ambito industriale. Gioca un ruolo fondamentale nella disattivazione del catalizzatore l'interazione che hanno le particelle metalliche con il supporto, solitamente di allumina, ossido di magnesio o metalli alluminati. Questi supporti però non sempre sono in grado di distribuire in modo omogeneo le particelle di fase attiva, che tende ad agglomerarsi e a diminuire la sua attività. Per questo si è scelto di supportare il catalizzatore di Rodio su idrotalcite. La struttura tipica dell'idrotalcite ha una distribuzione randomizzata tra gli strati di ioni metalli. L'idrotalcite appartiene all'ampia classe delle argille anioniche e trovano applicazioni in molti campi. In particolare, le idrotalciti sono utilizzate principalmente dopo calcinazione, da cui si forma una miscela di ossidi misti che hanno: alta area superficiale, proprietà basiche, formazione di una miscela di ossidi di dimensioni molto piccole, che sono stabili termicamente, e tramite riduzione formano piccoli cristalli di metallo. Tutte queste proprietà le rendono ideali da utilizzare come catalizzatori eterogenei e come supporti. In questo lavoro di tesi è stato scelto di utilizzare l'idrotalcite come supporto per creare la forma stabilizzata del PCM, in sostituzione dell'ossido di magnesio. In questo modo si riescono a produrre compositi integrati con il catalizzatore. Si è scelto di utilizzare l'idrotalcite in quanto l'impregnazione tramite *Incipient wetness impregnation* non è realizzabile a causa della bassa area superficiale del composito di PCM/MgO.

#### 4.3.1.1 Struttura idrotalcite

La struttura dell'idrotalcite è molto simile alla struttura della brucite,  $Mg(OH)_2$ . Nella brucite, ogni catione di magnesio è circondato da gruppi OH formando una struttura ottaedrica. Ogni ottaedro condivide gli spigoli con i vicini  $Mg(OH)_6$  ottaedri che formano uno strato di carica

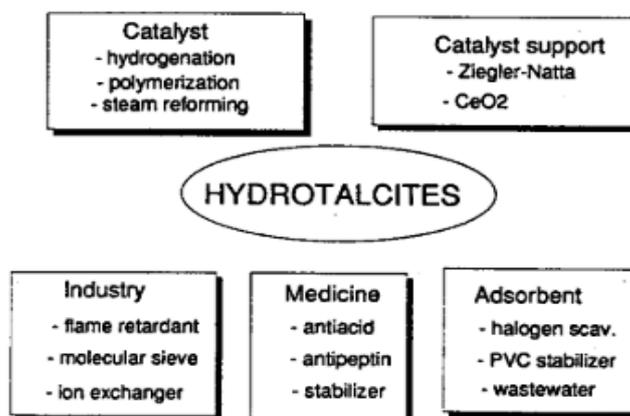
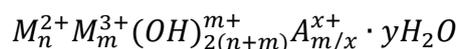


Figura 4.3-1 Schema delle possibili applicazioni delle idrotalciti [9].

neutra. Nell'idrotalcite alcuni ioni  $Mg^{2+}$  sono sostituiti da ioni trivalenti di alluminio che generano una carica positiva nella struttura. Il rapporto tra gli ioni carichi  $2+$  e quelli  $3+$  è compreso tra 2 e 4. La struttura finale dell'idrotalcite è  $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ . La carica positiva risultante dall'aggiunta dell'alluminio, è compensata dalla presenza di anioni carbonati, che si inseriscono tra gli strati della struttura dell'argilla. Questa idrotalcite è rappresentata schematicamente nella Figura 4.3-2.

Una struttura generale dell'idrotalcite è rappresentata dalla formula:



In cui  $M^{2+}$  e  $M^{3+}$  sono cationi metallici, A è un anione, x è la carica dell'anione,  $n > m$ , e y è il numero di molecole d'acqua interstrato. In questo studio verranno usati Mg come  $M^{2+}$  e Al come  $M^{3+}$ , con rapporto  $M^{2+} : M^{3+}$  di 3:1, e  $CO_3^{2-}$  come anione interstrato [7]. Considerando che il Rodio è distribuito uniformemente nella struttura a strati ed isolato dagli ioni di magnesio e alluminio, si riduce la possibilità che si aggregi tramite il fenomeno del sintering, che porta alla disattivazione del catalizzatore.

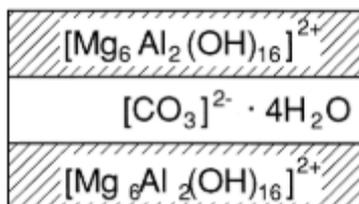


Figura 4.3-2 Rappresentazione schematica dell'idrotalcite.

### 4.3.2 Cluster

Oltre alla possibilità di utilizzare un supporto di idrotalcite che aiuterebbe a mantenere attivo il catalizzatore, è possibile valutare anche l'utilizzo di un catalizzatore a base di cluster di Rh. I cluster sono gruppi di atomi metallici tenuti insieme da legami metallo – metallo. Il cluster utilizzato in questo studio di tesi è un cluster carbonilico di rodio la cui struttura molecolare è rappresentata in Figura 4.3-3.

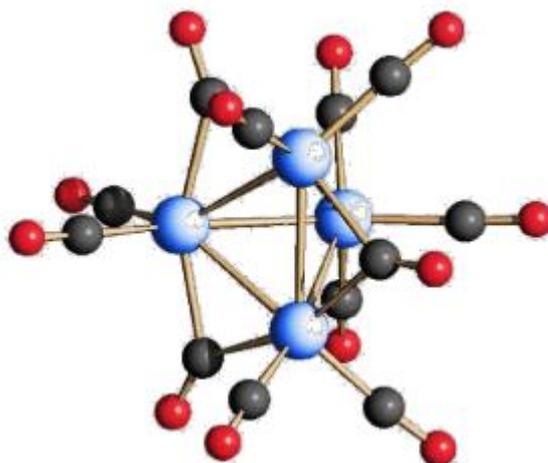


Figura 4.3-3 Rappresentazione del cluster  $Rh_4(CO)_{12}$ .

I cluster carbonilici sono cluster caratterizzati da un nucleo centrale contenente il metallo selezionato, in questo caso il Rodio, schermato e stabilizzato da un guscio esterno di molecole leganti che ne impediscono la coalescenza. In Figura 4.3-3 è rappresentato il cluster  $Rh_4(CO)_{12}$ , caratterizzato da una struttura tetraedrica di atomi di Rh, legati ognuno a tre gruppi CO. Lo stato di ossidazione del rodio in questa forma è neutro. Dagli studi effettuati sul cluster da Basini e al. [8], in cui vengono impiegati per la reazione di CPO, sono state ricavate alcune proprietà che dipendono dal trattamento termico a cui viene sottoposto il cluster  $Rh_4(CO)_{12}$ :

- Se il cluster è riscaldato in atmosfera di He, avviene la decarbonilazione in cui si ha la perdita di alcune molecole di CO e CO<sub>2</sub>.
- La riduzione con H<sub>2</sub> a 500°C crea particella di cluster di Rh metallici.
- Le capacità catalitiche del cluster, per la CPO, sono presenti anche a basse temperature e portano alla riduzione dei reagenti e all'aumento dei prodotti.

La peculiarità dei cluster è la loro capacità di legarsi chimicamente al supporto su cui vengono depositati. Nel lavoro di questa tesi, verranno depositate particelle di  $Rh_4(CO)_{12}$  su supporto di ossido di magnesio, il quale superficialmente dispone di gruppi OH con il quale il cluster

può reagire. In questo modo, le particelle sono distribuite in modo omogeneo e non si aggregano tra loro.

#### 4.4 Bibliografia

- [1] I. Wender, "Reactions of synthesis gas," *Fuel Process. Technol.*, vol. 48, no. April, p. 10, 1996.
- [2] J. R. Rostrup-Nielsen, "Production of synthesis gas," *Catal. Today*, 1993.
- [3] K. G. Van *et al.*, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1993.
- [4] H. Zhu, R. J. Kee, J. R. Engel, and D. T. Wickham, "Catalytic partial oxidation of methane using RhSr- and Ni-substituted hexaaluminates," *Proc. Combust. Inst.*, vol. 31, no. 2, pp. 1965–1972, Jan. 2007.
- [5] A. P. E. York, T. Xiao, and M. L. H. Green, "Brief overview of the partial oxidation of methane to synthesis gas," *Top. Catal.*, vol. 22, no. 3–4, pp. 345–358, 2003.
- [6] M. Steinberg and H. C. Cheng, "Modern and prospective technologies for hydrogen production from fossil fuels," *Int. J. Hydrogen Energy*, 1989.
- [7] A. Bhattacharyya, V. W. Chang, and D. J. Schumacher, "CO<sub>2</sub> reforming of methane to syngas," *Appl. Clay Sci.*, vol. 13, no. 5–6, pp. 317–328, 1998.
- [8] J. D. Grunwaldt, L. Basini, and B. S. Clausen, "In situ EXAFS study of Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for catalytic partial oxidation of methane," *J. Catal.*, 2001.
- [9] A. V. F. Cavani, F. Trifiro, "Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications," *Catal. Today*, vol. 11, pp. 173–301, 1991.

## 5 Parte Sperimentale

Nella sezione di parte sperimentale di questa tesi verranno esposti i metodi ed i test di caratterizzazione eseguiti sui materiali a cambiamento di fase, sui compositi di PCM su supporto, e sui prodotti ottenuti dalle reazioni di steam reforming e ossidazione parziale catalitica.

### 5.1 Preparazione campioni

#### 5.1.1 Miscela eutettica

I campioni di materiali a cambiamento di fase analizzati in questa tesi di laurea sono raccolti nella

Tabella 5.1-1. Tutti i campioni sono stati trattati termicamente a 500°C con rampa di riscaldamento di 2 °C/min, per eliminare impurezze e acqua adsorbita. Tra questi sono presenti due miscele eutettiche, che sono state formate seguendo la medesima procedura.

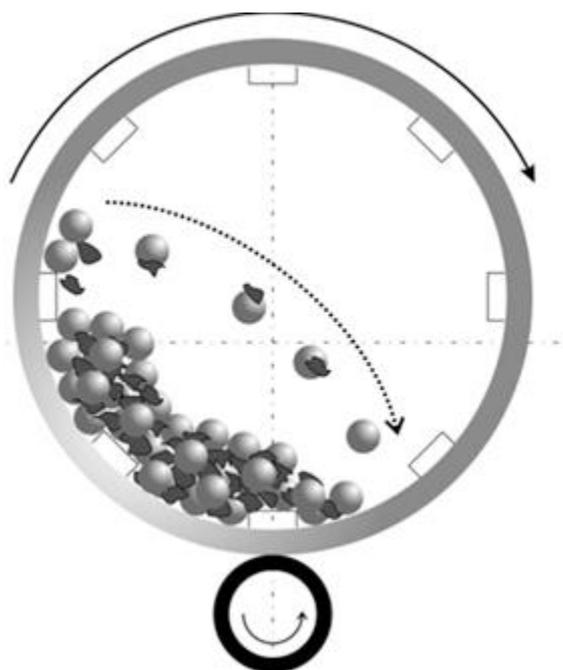
Tabella 5.1-1 sali e miscele inorganiche analizzate.

Composizione	Temperatura di fusione (°C)	Purezza reagenti (%)	Casa produttrice
$K_2SO_4 - MgSO_4$ (72.5 – 27.5 wt%)	750	99.0 – 99.5	Sigma – Aldrich
$Na_2SO_4 - K_2SO_4$ (80 – 20 wt%)	845	99.0 – 99.0	Sigma – Aldrich
$CaCl_2$	772	≥ 90	Carlo Erba
$NaCl$	800	≥ 99.0	Sigma – Aldrich
$Na_2CO_3$	854	≥ 99.5	Merck
$Li_2CO_3$	723	100	Merck

Successivamente, al trattamento termico, i componenti delle miscele eutettiche sono tratta seguendo i seguenti passaggi:

- Miscelazione utilizzando pestello e mortaio,
- Setacciatura a 100 µm della miscela ,
- Miscelazione tramite processo di *ball milling* per 24h.

Il processo di *ball milling* è un metodo per il mescolamento e la macinazione di sostanze, utilizzato in questo lavoro di tesi per ottenere la formazione dell'eutettico. Il processo di ball milling è effettuato utilizzando dei corpi macinanti ceramici inerti in alluminia, posti, insieme



*Figura 5.1-1 Rappresentazione schematica del processo di ball milling.*

al campione da miscelare, all'interno della giara. Il corpo macinante è caricato in rapporto 5:1 rispetto al campione. La giara contenente i corpi macinanti e il campione sono posti in rotazione su rulli meccanici, con velocità rotazionale tale che la carica possa risalire lungo la parete interna della giara, per effetto della forza centrifuga e degli attriti; mentre i corpi macinanti, raggiunta una certa altezza, possano ricadere sulla carica macinandola in modo energetico, tale da formare una polvere intimamente miscelata. In Figura 5.1-1 è schematizzato il processo, dove sono messe in evidenza le direzioni e le forze in gioco.

### 5.1.2 Forma stabilizzata di PCM (SS – PCM)

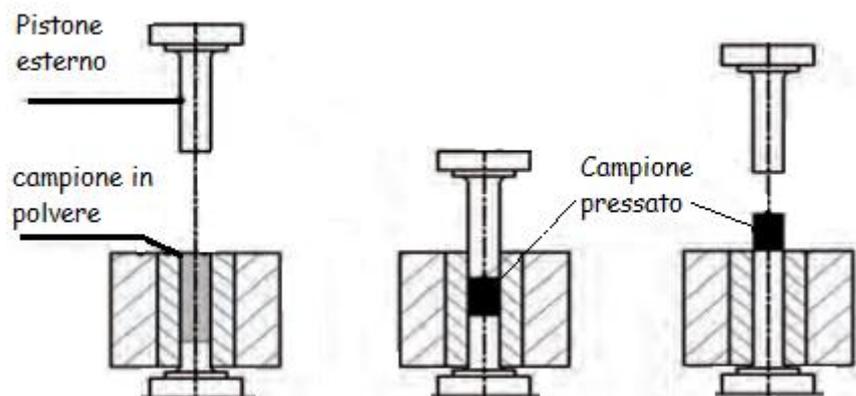


Figura 5.1-2 Rappresentazione delle fasi del processo di pressatura uniaassiale.

La forma stabilizzata di PCM è stata prodotta utilizzando due tipologie di materiale per il supporto: ossido di magnesio (Riedel de Haen ,  $\geq 99.0\%$ ) e idrotalcite. Per creare il composito PCM/supporto i due componenti sono stati miscelati inizialmente tramite pestello e mortaio, creando una miscela solida che è stata setacciata utilizzando un setaccio con maglie da 100  $\mu\text{m}$ . La miscela fine è stata omogenizzata inserendola dentro una giara posta su rulli meccanici per 12h. Il prodotto ottenuto è stato pressato esercitando una pressione di 63  $\text{kg}/\text{cm}^2$ , tramite pressatura unidirezionale, al fine di formare pellet del composito aventi diametro di 1.5cm e spessore di 0.1cm. Il processo di pressatura uniaassiale prevede la compattazione di polveri immesse in uno stampo tramite pressione di un pistone mobile lungo una singola direzione. Il processo di pressatura (Figura 5.1-2) è suddivisibile in tre fasi: riempimento dello stampo con il campione, compattazione della polvere, estrazione del prodotto finale dallo stampo. Il problema di questo processo è che tende a formare prodotti non omogenei, per questo il campione da pressare è precedentemente miscelato tramite rulli meccanici, in modo da ottenere la distribuzione del composito e del PCM in maniera più omogenea possibile.

I pellet ottenuti sono trattati termicamente:

- campioni supportati da MgO secondo le condizioni operative in Tabella 5.1-2,
- i campioni supportati da idrotalcite sono scaldati  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  fino a  $650^\circ\text{C}$  con isoterma di 6h, trattamento tipico a cui è sottoposto il supporto di idrotalcite al fine di formare la miscela di ossidi desiderata come supporto.

Tabella 5.1-2 Condizioni operative per sinterizzazione dei compositi PCM/supporto.

	<b>Temperatura di sinterizzazione</b> (°C)	<b>Velocità di riscaldamento</b> (°C/min)
<i>MgSO<sub>4</sub> – K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/MgO</i>	800	2
<i>Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/MgO</i>	800	2
<i>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/MgO</i>	900	2

In questo modo il composito si sinterizza lasciando liberi i canali preferenziali creati dal sale fuso che, una volta solidificato, rimangono liberi e lasciano spazio al sale di espandersi durante i cicli di lavoro successivi.

## 5.2 Sintesi dei catalizzatori

### 5.2.1 Rodio su supporto di idrotalcite

Il supporto di idrotalcite sintetizzato ha rapporto Mg:Al 3:1 e contiene come catalizzatore il rodio al 1%wt/wt rispetto al supporto. L'idrotalcite è stata preparata tramite co-precipitazione mediante il gocciolamento di una soluzione contenente i sali nitrati di Rh<sup>3+</sup> e Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> in una seconda soluzione contenente un leggero eccesso di Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Il pH è stato mantenuto a 10.0 con continue aggiunte di NaOH 3M. Il precipitato è stato agitato alla temperatura di 60°C per 1h e poi filtrata, lavata con 3 litri di acqua distillata e essiccata per una notte a 70°C. Il catalizzatore finale è ottenuto tramite calcinazione del campione con rampa in salita di 2°C/min fino a 650°C con isoterma di 12h, seguita da riduzione in impianto.

### 5.2.2 Cluster carbonilico di rodio

Il processo è effettuato nel laboratorio di “Cluster carbonilici dei metalli di transizione” del dipartimento di chimica industriale “Toso Montanari” di Bologna. Il supporto di PCM/MgO è sospeso in esano anidro sotto atmosfera di CO. Il cluster Rh<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub> viene sciolto in esano anidro e quindi aggiunto goccia a goccia alla sospensione in atmosfera di monossido di carbonio. Il campione è lasciato sotto agitazione per una notte, poi filtrato, seccato con pompa da vuoto e conservato in atmosfera di CO.

## 5.3 Pellettizzazione

Al fine di caricare il reattore con i campioni di SS – PCM con i catalizzatori è necessaria la riduzione dei pellet formati tramite pressatura in pellet di dimensioni inferiori. Sono quindi prodotti pellet di dimensioni tra 14 e 20 mesh (1.41-0.82 mm), rompendo i pellet di 1.5cm di

diametro sinterizzati precedentemente. I setacci sono posti in modo da avere i pellet di dimensioni comprese tra le 14 – 20 mesh tra i due setacci: quello con le maglie più larghe (14 mesh) in alto e sotto quello di 20 mesh, a maglie più piccole.

#### 5.4 Impianto

L'impianto da laboratorio utilizzato è suddivisibile in tre zone:

**Zona di alimentazione.** Oltre ai reagenti, è necessario alimentare anche  $H_2$  e  $N_2$  da utilizzare durante la fase di attivazione del catalizzatore. Per ottenere sempre una miscela con la stessa composizione ( $H_2$  al 10% v/v) i due flussi sono regolati da due valvole a spillo, poste dopo le valvole di intercettazione. È possibile anche inviare un flusso di solo  $N_2$  per mantenere l'impianto sotto atmosfera inerte quando non è in funzione, e quindi prevenire la disattivazione del catalizzatore dovuta alla presenza di aria. Il metano è invece inviato al reattore tramite un Mass Flow Controller e l'acqua deionizzata viene inviata tramite una pompa ad un vaporizzatore. Tutti i flussi vengono misurati e monitorati grazie ad un flussimetro a bolla.

**Zona di reazione.** Un reattore tubolare in quarzo (lunghezza 54 cm, diametro interno 1.6 cm) è posto verticalmente all'interno di un forno programmabile; la temperatura interna viene controllata tramite una termocoppia scorrevole posizionata all'interno di un tubo in quarzo a sua volta situato all'interno del reattore. Il campione di PCM supportato, con e senza catalizzatore, è caricato all'altezza della zona isoterma per un volume di circa  $7.3 \text{ cm}^3$ . In Figura 5.4-1 è riprodotto uno schema semplificato dell'impianto utilizzato.

**Zona di analisi.** I flussi di gas in uscita passano attraverso un condensatore per l'acqua ed il flusso secco è inviato al sistema di analisi. L'analisi delle miscele gassose viene effettuata tramite un micro GC Agilent 490, composto da due colonne differenti che permettono di analizzare una  $H_2$  e l'altra  $CH_4$ , CO e  $CO_2$ .

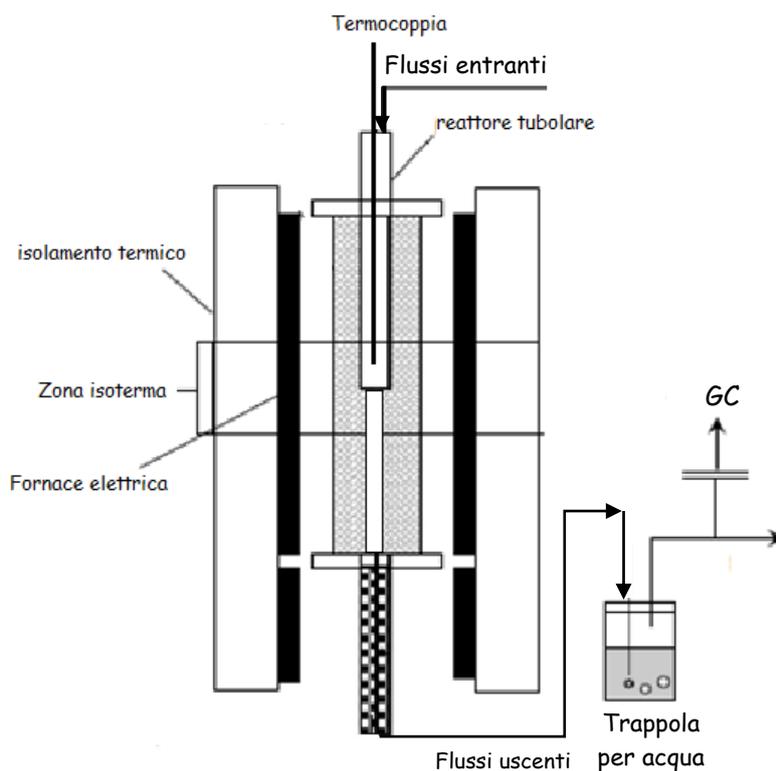


Figura 5.4-1 Schema di impianto da laboratorio.

### 5.5 Elaborazione dati sperimentali

La composizione della corrente uscente dal reattore, la resa in idrogeno, la conversione del metano e le selettività sono state calcolate mediante analisi cromatografica eseguite con il micro – GC Agilent 490. La resa in idrogeno è calcolata secondo la formula seguente:

$$\left( \frac{\dot{H}_{2\ out}}{\dot{C}H_4\ in - \dot{C}H_4\ out} \right) * 100$$

$\dot{H}_{2\ out}$  = flusso di idrogeno uscente

$\dot{C}H_4\ in$  = flusso di metano entrante

$\dot{C}H_4\ out$  = flusso metano uscente

La conversione del metano è valutata secondo la formula:

$$\left( \frac{\dot{C}H_4\ in - \dot{C}H_4\ out}{\dot{C}H_4\ in} \right) * 100$$

Le selettività calcolate sono in CO<sub>2</sub> in funzione del metano, al fine di valutare la presenza ed il peso delle reazioni parassite di combustione che possono avvenire durante la reazione di ossidazione parziale catalitica:

$$\left( \frac{\dot{C}O_{2\ out}}{\dot{C}H_{4\ in} - \dot{C}H_{4\ out}} \right)$$

$\dot{C}O_{2\ out}$  = flusso uscente di anidride carbonica

$\dot{C}H_{4\ in}$  = flusso entrante di metano

$\dot{C}H_{4\ out}$  = flusso uscente di metano

Sono stati valutati i grammi di PCM effettivi inseriti all'interno del reattore secondo:

$$V * \delta_a * x_{PCM}$$

$V$  = volume di composito caricato pari a 7.3 cm<sup>3</sup>

$\delta_a$  = densità apparente del composito

$x_{PCM}$  = frazione in peso di PCM inserito all'interno del composito pari a 0.6

## 5.6 Condizioni operative

Per ogni test è caricato 7.3 cm<sup>3</sup> di campione. Per delineare l'andamento termico dei campioni di PCM sono state registrate le temperature in fase di riscaldamento e raffreddamento con una termocoppia posta all'interno della zona isoterma contenente il materiale a cambiamento di fase. Il range di temperatura trattato varia da 600°C a 900°C. Per confronto, il reattore in quarzo è testato senza il materiale a cambiamento di fase e nelle stesse condizioni. Nel caso dei test catalitici effettuati su campioni di PCM su idrotalcite con catalizzatore di Rodio, è stata effettuata una riduzione condotta direttamente dentro al reattore alla temperatura di 500°C in modo da ridurre la fase attiva (che è sarà presente in forma ossidata dopo il trattamento di calcinazione), alimentando H<sub>2</sub> per circa 12 ore. I parametri di controllo sono temperatura, pressione, rapporto vapore/carbonio (S/C) per lo steam reforming, rapporto ossigeno/carbonio (O/C), tempo di contatto. In Tabella 5.6-1 sono raccolte le condizioni operative utilizzate nei vari test. Durante l'ossidazione parziale catalitica per motivi di sicurezza, si è scelto di inviare anche un flusso di acqua, che diluisce la miscela e rispetto l'azoto restringe la campana di infiammabilità. Il metano è più selettivo nei confronti dell'ossigeno rispetto all'H<sub>2</sub>O e la reazione di steam reforming in presenza di ossigeno non avviene. I test catalitici sono effettuati combinando in serie le reazioni di steam reforming e

ossidazione parziale catalitica. Per far in modo che il flusso inviato al reattore sia continuo, in corso di analisi sono stati modificati i rapporti di vapore/carbonio e ossigeno/carbonio in modo tale da far avvenire la reazione di steam reforming o di ossidazione.

Tabella 5.6-1 Condizioni operative.

	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Pressione (bar)</b>	<b>Rapporto S/C</b>	<b>Rapporto O/C</b>	<b>Tempo di contatto (sec)</b>
<i>Steam reforming</i>	750	1	2	/	7.3
<i>Ossidazione parziale catalitica</i>	750	1	0.5	0.5	10.9
<i>1° Ciclo CPO – SR (PCM/idrotalcite)</i>	680	1	2 – 0.5	0.5	10.9 – 7.3
<i>2° Ciclo CPO – SR (PCM/idrotalcite)</i>	680	1	2 – 0.5	0.5	7.3 – 5.5
<i>3° Ciclo CPO – SR (PCM/idrotalcite)</i>	720	1	2 – 0.5	0.5	7.3 – 5.5
<i>Dopo riduzione CPO – SR (PCM/idrotalcite)</i>	750	1	2 – 0.5	0.5	7.3 – 5.5
<i>1° Ciclo SR – CPO (PCM/MgO)</i>	680	1	2	0.5	10.9 – 7.3
<i>2° Ciclo SR – CPO (PCM/MgO)</i>	750	1	2	0.5	10.9 – 7.3

## 5.7 Caratterizzazione campioni

### 5.7.1 Analisi termiche

Con il termine “analisi termiche” sono raccolte tutte le tecniche analitiche che monitorano la variazione in peso del campione l’emissione o assorbimento di calore che avviene durante le trasformazioni chimiche o fisiche indotte dalla temperatura. In questo lavoro di tesi i materiali a cambiamento di fase studiati (Tabella 5.1-1) e dei le forme stabilizzate di PCM prodotte sono caratterizzati tramite analisi termogravimetrica (TGA) e analisi calorimetrica a scansione differenziale (DSC). Lo strumento utilizzato è Netzsch STA 449 F3 (Netzsch Germania), che permette di effettuare le due analisi simultaneamente, evidenziando correlazioni tra variazioni di massa ed effetti termici. Accuratezza dello strumento è di 0.5% per la misura della temperatura e di 2% per il calcolo dell’entalpia. La analisi termiche non forniscono grandezze assolute per cui è sempre necessaria la calibrazione dello strumento, che viene eseguita con un campione standard di elevata purezza con temperature di fusione all’interno dell’intervallo da esplorare. Per la costruzione della curva di calibrazione sono utilizzati i metalli di Indio, Stagno, Bismuto, Zinco, Alluminio, Argento, Oro e Nichel delineando il range di temperature di analisi da 25°C, temperatura ambiente, fino a 1455°C temperatura di fusione del Nichel. Il contenuto entalpico dei campioni è calcolato in funzione del loro peso iniziale.

I cicli di temperatura a cui sono stati sottoposti i campioni prevedono una rampa di riscaldamento fino a 50°C sopra la temperatura di fusione del campione, e una rampa di raffreddamento fino a 100°C al di sotto della temperatura di solidificazione. I cicli termici ed i flussi utilizzati per ciascun campione sono raccolti nella Tabella 5.7-1. L'atmosfera di analisi è inerte o in pressione parziale di CO<sub>2</sub>. Il grafico ottenuto riporta in ascissa la temperatura (o il tempo del trattamento ad una definita temperatura) ed in ordinata il peso del campione (o la sua variazione percentuale), mentre su un secondo asse in ordinata viene riportata la variazione del flusso di calore.

Tabella 5.7-1 Condizioni operative analisi termiche TGA – DSC.

	Temperatura finale di riscaldamento (°C)	Temperatura finale di raffreddamento (°C)	Velocità di riscaldamento (°C/min)	Flusso di N <sub>2</sub> (ml/min)	Flusso di CO <sub>2</sub> (ml/min)
<i>K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – MgSO<sub>4</sub></i>	800	650	10	30	/
<i>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	900	750	10	30	/
<i>CaCl<sub>2</sub></i>	830	670	10	30	/
<i>NaCl</i>	850	700	10	30	/
<i>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></i>	900	750	10	21	9
<i>Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></i>	770	620	10	21	9
<i>SS – PCM</i> <i>(K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – MgSO<sub>4</sub>/MgO)</i>	800	650	10	30	/
<i>SS – PCM</i> <i>(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/MgO)</i>	900	750	10	21	9
<i>SS – PCM</i> <i>(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/MgO)</i>	770	620	10	21	9

### 5.7.1.1 Analisi termogravimetrica (TGA)

L'analisi termogravimetrica prevede la registrazione della variazione della massa del campione in funzione della temperatura. L'apparecchiatura utilizzata è dotata di una microbilancia in grado di individuare le variazioni di massa sensibili legate alle trasformazioni chimiche e fisiche indotte dal trattamento termico (decomposizione con liberazione di sostanze volatili, ossidazione, adsorbimento o desorbimento di gas, ecc.). L'asta della bilancia è dotata di un sistema di compensazione di peso elettromagnetico, che compensa continuamente e istantaneamente ogni variazioni di peso. Sull'asta è posizionato un trasduttore induttivo di spostamento collegato ad un ponte di Wheatston che è in grado di individuare piccoli movimenti dell'asta della bilancia reagendo con una variazione di resistenza che viene raccolta e, tramite un'interfaccia, trasmessa al computer. La fornace in cui avviene l'analisi permette il controllo della temperatura e dell'atmosfera, che può essere inerte o reattiva, in modo da ottenere informazioni sulla stabilità e reattività dei materiali. Attraverso l'analisi termogravimetrica non è possibile avere informazione su modificazioni chimiche o strutturali che non comportino variazione di massa.

### 5.7.1.2 Calorimetria a scansione differenziale (DSC)

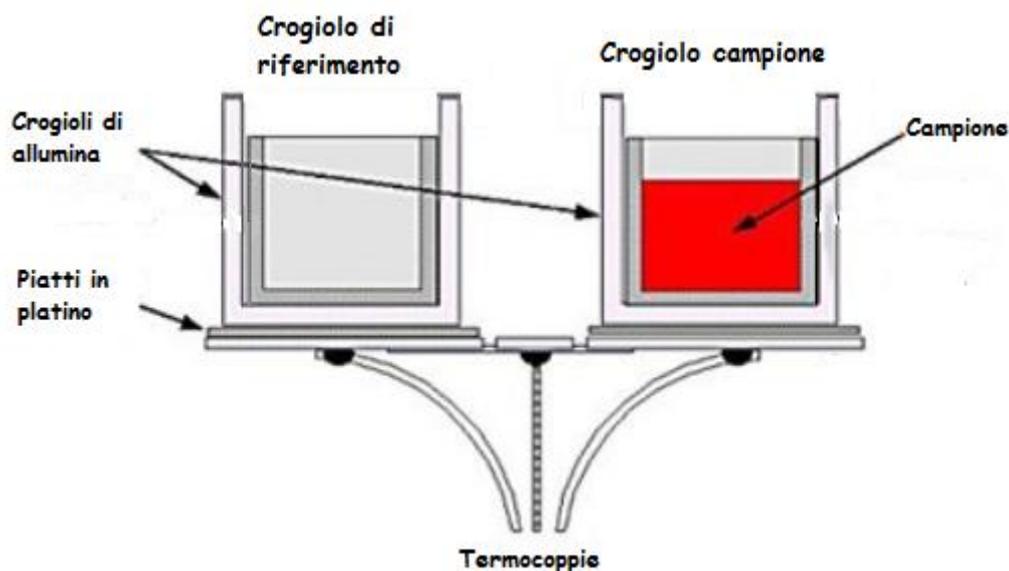


Figura 5.7-1 Schema della strumentazione DSC a flusso di calore.

L'analisi DSC misura i flussi di calore associati alle transizioni termiche che si verificano in un campione durante una variazione della temperatura. Per poter misurare il flusso di calore, che è una grandezza assoluta, è necessario un riferimento che viene sottoposto allo stesso trattamento termico del campione in esame. È misurato il calore richiesto per mantenere alla stessa temperatura il campione ed un appropriato materiale di riferimento (di solito  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ),

determinando la variazione di entalpia legata al cambiamento di stato del campione. Attraverso l'analisi DSC è possibile individuare le temperature di transizione di fusione e cristallizzazione, le entalpie associate e le transizioni solido – solido. In condizioni dinamiche i dati ottenuti sono influenzati dalla velocità con cui sono effettuate le rampe di temperature. Infatti, tanto più la velocità di scansione è elevata tanto più ci si discosta dalle condizioni di equilibrio dinamico. Lo strumento utilizzato nel lavoro di questa tesi è un calorimetro DSC a flusso di calore, in cui è presente una sola fornace al cui interno sono posti i crogioli del riferimento e del campione posti su piatti di platino. La differenza di calore del campione e del riferimento è controllata dalle termocoppie posti al di sotto dei piatti. Le termocoppie misurano la differenza dei flussi di calore tra il campione e il riferimento, poi convertita in energia equivalente.

### 5.7.2 Microscopio riscaldante

L'analisi al microscopio riscaldante fa parte della famiglia delle analisi termiche. È uno strumento utilizzato principalmente per identificare la curva di rammollimento/fusione di un campione. Il campione in polvere viene pressato in forma cilindrica avente dimensioni 1mm di diametro e 1mm in altezza e sottoposto ad una rampa di riscaldamento in cui verranno definite tre temperature in funzione della propria evoluzione dimensionale:

- Temperatura di rammollimento,
- Temperatura di sinterizzazione,
- Temperatura di fusione.

Lo strumento è costituito da un forno cilindrico in materiale refrattario con una cavità interna illuminata dall'esterno. È costituito da una finestra in quarzo e da una telecamera ad alta risoluzione mobile e un sistema di retro illuminazione che permette di visualizzare il processo di sinterizzazione del campione attraverso una serie di fotogrammi (Figura 5.7-2). Lo strumento acquisisce e memorizza automaticamente le immagini del campione fornendo inoltre la curva delle variazioni dimensionali in funzione della temperatura in cui sono

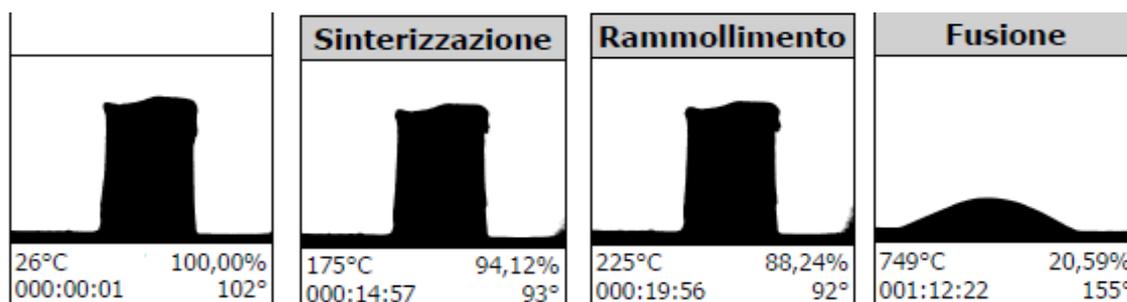


Figura 5.7-2 Temperature caratteristiche dell'analisi al microscopio riscaldante.

espresse l'espansione e contrazione del campione in percentuale rispetto all'altezza che il campione aveva all'inizio della prova.

Il test è stato condotto con una velocità di riscaldamento sulla miscela eutettica  $K_2SO_4 - MgSO_4$  con una velocità di riscaldamento di  $10^\circ C/min$  fino a  $825^\circ C$ . L'acquisizione dei fotogrammi è stata effettuata ogni  $25^\circ C$  fino a  $500^\circ C$ , ogni  $10^\circ C$  fino a  $700^\circ C$  e ogni  $2^\circ C$  fino a completa fusione, momento in cui la prova si interrompe automaticamente.

### 5.7.3 Porosimetria

Oltre all'analisi termiche, per valutare la possibilità di depositare il catalizzatore, i compositi con supporto in ossido di magnesio sono analizzati tramite porosimetria. I campioni di SS – PCM supportati da idrotalcite sono caratterizzati tramite *riduzione a temperatura programmata – TPR* al fine di valutare le proprietà di riduzione del catalizzatore presente all'interno del supporto.

La porosimetria è una tecnica analitica che permette di determinare il volume dei pori e l'area superficiale di un campione solido, nonché la densità e il diametro dei pori. Per eseguire l'analisi è richiesto un pretrattamento al fine di eliminare impurezze, come umidità, che possono essere adsorbite sulla superficie e falsificare i risultati. Per questo motivo il campione viene posto sottovuoto per eseguire il degasaggio, viene quindi scaldato a  $150^\circ C$  fino a raggiungere la pressione di 30mmHg, e queste condizioni vengono mantenute per 30 minuti. Successivamente viene scaldato fino a  $250^\circ C$  e le condizioni sono mantenute per altri 30 minuti. Una volta eseguito il degasaggio, l'adsorbimento e il desorbimento sono effettuati utilizzando  $N_2$ , e la temperatura di liquefazione dell'azoto ( $77^\circ K$ ) è mantenuta costante. La curva di adsorbimento e desorbimento è infatti misurata a  $77^\circ K$ . La pressione è tale da contrastare la tensione superficiale e penetrare nei pori. Conoscendo la pressione di immissione del liquido si può determinare la dimensione dei pori stessi. Per farlo si utilizza l'equazione BET (Brauner – Emmet – Teller):

$$\frac{1}{V \left[ \left( \frac{P_0}{P} \right) - 1 \right]} = \frac{c - 1}{V_m C} * \frac{P}{P_0} + \frac{1}{V_m C}$$

$P_0$  = Pressione di saturazione;

$V$  = Volume di gas adsorbito per grammo di solido alla pressione  $P$ ;

$V_m$  = Volume di gas adsorbito per grammo di solido nella formazione di uno strato singolo sulla superficie;

$C$  = costante BET, dipendente dall'adsorbimento di calore.

Lo strumento utilizzato è MicromeriticsASAP2020 (Accelerated Surface Area and Porosimetry System).

#### 5.7.4 Riduzione a temperatura programmata (TPR).

La riduzione a temperatura programmata (TPR) è effettuata ponendo il campione in un reattore dove inizialmente si svolge un pre-trattamento in azoto, al fine di rimuovere le eventuali molecole organiche adsorbite sul campione. Successivamente si conduce una riduzione con un flusso al 5% di idrogeno e 95% di inerte in rampa di temperatura. In grafico viene riportato il consumo di agente riducente in funzione della temperatura, ottenendo una serie di picchi ciascuno corrispondente a un distinto processo di riduzione riguardante un particolare componente chimico. Inoltre, è possibile ricavare informazioni chimiche analizzando i prodotti gassosi generati con l'ausilio di un rivelatore a conducibilità termica (TCD) o di uno spettrometro di massa.

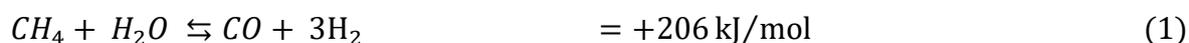
## 6 Risultati e Discussione

In questo lavoro di tesi si è verificata la possibilità di applicare materiali a cambiamento di fase nel processo combinato di steam reforming (SR) e ossidazione parziale catalitica (CPO) come mezzi per immagazzinare l'energia e gestire i gradienti termici provocati dalle due reazioni. Lo studio è suddiviso in due parti. La prima parte si è concentrata sullo studio delle proprietà dei materiali a cambiamento di fase potenzialmente utilizzabili nel processo, valutando: la temperatura di fusione, il calore latente associato alla transizione di fase solido – liquido, la stabilità durante i cicli di lavoro e il subcooling. Il subcooling è la discrepanza fra la temperatura di fusione e quella di solidificazione. Questa differenza fa sì che il PCM non rilasci il calore alla stessa temperatura a cui lo ha immagazzinato, rendendo meno efficace la termo-regolazione alla temperatura operativa.

La seconda parte del lavoro si è concentrata sull'applicazione dei materiali all'interno del sistema. Si è delineato il profilo termico dei PCMs durante i test in impianto e si è valutata la possibilità di depositare sui compositi di PCM un catalizzatore determinando, tramite test catalitici, la capacità di favorire le reazioni di SR e CPO.

### 6.1 Caratterizzazione PCM - sali singoli e miscele eutettiche

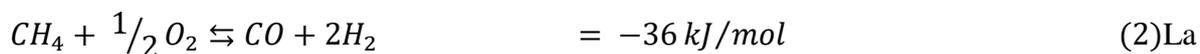
La selezione di PCM che possono essere applicati come materiali di immagazzinamento e controllo termico è caratterizzata da proprietà specifiche che sono proposte da Abhat [1] e numerosi altri ricercatori [2][3]–[8]. Tra tutte le caratteristiche richieste, i PCM devono innanzitutto avere una temperatura di transizione di fase che stia nel range di temperature operative del sistema in cui devono essere applicati. In questa applicazione saranno utilizzati nello steam reforming e nella ossidazione parziale catalitica. La reazione di steam reforming (1):



È una reazione fortemente endotermica, favorita quindi ad alte temperature, e portando ad un incremento del numero delle moli, quindi un aumento dell'entropia, è favorita a basse pressioni. L'equilibrio del reforming indica che è necessario lavorare ad alte temperature, oltre i 750°C, ma suggerisce anche un limite al quale lavorare: oltre la temperatura di 930°C oltre cui il catalizzatore risulta meno stabile. Lo steam reforming, essendo endotermico, provoca un elevato gradiente termico tra il letto catalitico e le pareti del reattore (fino a 200°C) che può provocare stress termico dell'impianto e per il catalizzatore. Inoltre, la parte iniziale del letto catalitico è soggetta ad una repentina diminuzione della temperatura per effetto della elevata

velocità di reazione determinata dai reagenti freschi e l'impianto necessità di tempi di contatto lunghi per riportare la temperatura a valori ottimali per la conversione.

Contrariamente allo steam reforming, l'ossidazione parziale catalitica (CPO) è esotermica (2). Con la reazione di CPO viene ottenuto idrogeno, con tempi di contatto brevi e con selettività del 90% [9].



La reazione è favorita termodinamicamente a temperature maggiori di 850°C con rapporto metano/ossigeno  $\geq 2$ ; infatti, la reazione procede prevalentemente per ossidazione totale e successive reazioni di reforming. Questa reazione perciò deve essere condotta a temperature elevate e simili alle precedenti per ottenere elevate rese. I bassi tempi di contatto uniti all'esotermicità della reazione, causano gradienti di temperatura nel sistema (hot - spot) [10]. Gli inconvenienti causati dalle due reazioni possono essere attenuati dall'utilizzo dei PCM nel sistema, che sono in grado di mantenere la temperatura più costante diminuendo i gradienti termici provenienti dalle reazioni in modo da preservare il reattore e il catalizzatore.

Il range operativo di temperatura è individuato tra i 750°C e i 850°C; i materiali a cambiamento di fase devono quindi possedere temperatura di trasformazione di fase all'interno di questo intervallo. Nelle tabelle seguenti sono mostrati tutti i possibili materiali a cambiamento di fase che hanno temperature di transizioni conciliabili con quelle richieste. Tra questi troviamo sali (Tabella 6.1-3) ed eutettici inorganici (Tabella 6.1-1) e leghe metalliche (Tabella 6.1-2). I metalli sono stati esclusi in quanto sarebbe stato necessario lavorare in ambiente riducente per evitarne l'ossidazione. I materiali a cambiamento di fase inorganici posseggono capacità di immagazzinamento di calore più alta rispetto ad altri materiali per lo stoccaggio di calore latente; inoltre, il subcooling è di pochi gradi, la variazione di volume è minore rispetto ad altri materiali ed hanno maggiore stabilità chimica. Tra i PCM inorganici sono stati esclusi i fluoruri che pur avendo contenuti entalpici superiori agli altri sali, presentano problematiche connesse alla sicurezza e compatibilità con gli altri materiali presenti [11]. Tra i rimanenti sali, solo pochi risultano avere un contenuto entalpico di fusione accettabile, e tra questi solo i sali inorganici e le miscele eutettiche in Tabella 6.1-4 sono stati scelti come PCM da studiare per l'applicazione nel processo combinato.

Tabella 6.1-1 Eutettici inorganici

<i>Eutettici Inorganici</i>	Composizione (wt%)	Temperatura di fusione T(°C)	Calore di fusione [ $\Delta H_f$ (J/g)]
<i>NaF – CaF<sub>2</sub> – MgF<sub>2</sub></i>	65 – 23 – 12	743	568
<i>LiF – MgF<sub>2</sub></i>	67 – 33	746	947
<i>LiF – KF – MgF<sub>2</sub></i>	74 – 13 – 13	749	860
<i>K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – MgSO<sub>4</sub></i>	72.5 – 27.5	750	
<i>LiF – CaF<sub>2</sub></i>	81.5 – 19.5	769	820
<i>KF – CaF<sub>2</sub></i>	85 – 15	780	440
<i>KF – MgF<sub>2</sub></i>	85 – 15	790	520
<i>NaF – MgF<sub>2</sub> – KF</i>	64 – 20 – 16	804	650
<i>NaF – MgF<sub>2</sub> – KF</i>	62.5 – 22.5 – 15	809	543
<i>NaF – CaF<sub>2</sub></i>	68 – 32	810	600
<i>NaF – MgF<sub>2</sub></i>	75 – 25	832	627
<i>NaF – KF</i>	42 – 58	850	
<i>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	80 – 20	845	

Tabella 6.1-2 Leghe metalliche

<i>Leghe Metalliche</i>	Composizione (wt %)	Temperatura di fusione T(°C)	Calore di fusione [ $\Delta H_f$ (J/g)]
<i>Cu–Zn–P (69/17/14)</i>	69 – 17 – 14	720	368
<i>Cu–Zn–Si (74/19/7)</i>	74 – 19 – 7	765	125
<i>Cu–Si–Mg (56/27/17)</i>	56 – 27 – 17	770	420
<i>Mg–Ca (84/16)</i>	84 – 16	790	272
<i>Mg–Si–Zn (47/38/15)</i>	47 – 38 – 15	800	314
<i>Cu–Si (80/20)</i>	80 – 20	803	197
<i>Cu–P–Si (83/10/7)</i>	83 – 10 – 7	840	92
<i>Si–Mg–Ca (49/30/2)</i>	49 – 30 – 2	865	305

Tabella 6.1-3 Sali inorganici

<i>Sali inorganici</i>	Temperatura di fusione T(°C)	Calore di fusione [ $\Delta H_f$ ( J/g)]
<i>MgCl<sub>2</sub></i>	714	452
<i>KCl</i>	771	353
<i>CaCl<sub>2</sub></i>	772	253
<i>CaI<sub>2</sub></i>	783	142
<i>Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub></i>	794	146
<i>NaCl</i>	800	482
<i>LiF</i>	845	1044
<i>LiBO<sub>2</sub></i>	845	504.7
<i>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></i>	854	276
<i>BaBr<sub>2</sub></i>	857	108
<i>KF</i>	858	468
<i>Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	858	84
<i>ZnF<sub>2</sub></i>	872	400
<i>SrCl<sub>2</sub></i>	875	103
<i>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	884	165
<i>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></i>	897	236

<i>Composizione</i>	<i>Temperatura di fusione (°C)</i>
$K_2SO_4 - MgSO_4$ (72.5 – 27.5 wt%)	750 [12]
$Na_2SO_4 - K_2SO_4$ (80 – 20 wt%)	845
$CaCl_2$	772
$NaCl$	800
$Na_2CO_3$	854
$Li_2CO_3$	723

*Tabella 6.1-4 Sali e eutettici inorganici scelti come PCM.*

I PCMs selezionati sono stati caratterizzati tramite analisi termogravimetrica (TGA) e analisi calorimetrica a scansione differenziale (DSC). Tutti i campioni prima dell'analisi termica, sono stati trattati termicamente per eliminare eventuali contenuti d'acqua fino a 500°C. Il primo screening tramite TGA – DSC è servito ad individuare eventuali decomposizioni o eventi chimici – fisici che possono interferire con l'applicazione come PCM o compromettere lo strumento di analisi. Una volta appurato che il campione è stabile, è stata eseguita l'analisi termica in tre cicli termici necessaria ad individuare il calore latente delle trasformazioni di fase e le temperature caratteristiche. L'accuratezza dello strumento è 0.5% per la temperatura e 3% per il contenuto entalpico, valutando il contenuto entalpico in funzione del peso che il campione ha ad inizio analisi. I possibili PCM sono studiati dividendoli in: miscele eutettiche, cloruri e carbonati; ogni categoria è composta da un elemento con temperatura di fusione di circa 750°C e uno con temperatura di fusione di circa 850°C, in modo da coprire l'intero range di temperatura di interesse. Il primo gruppo ad essere caratterizzato è quello degli eutettici inorganici.

## 6.1.1 Miscele eutettiche inorganiche

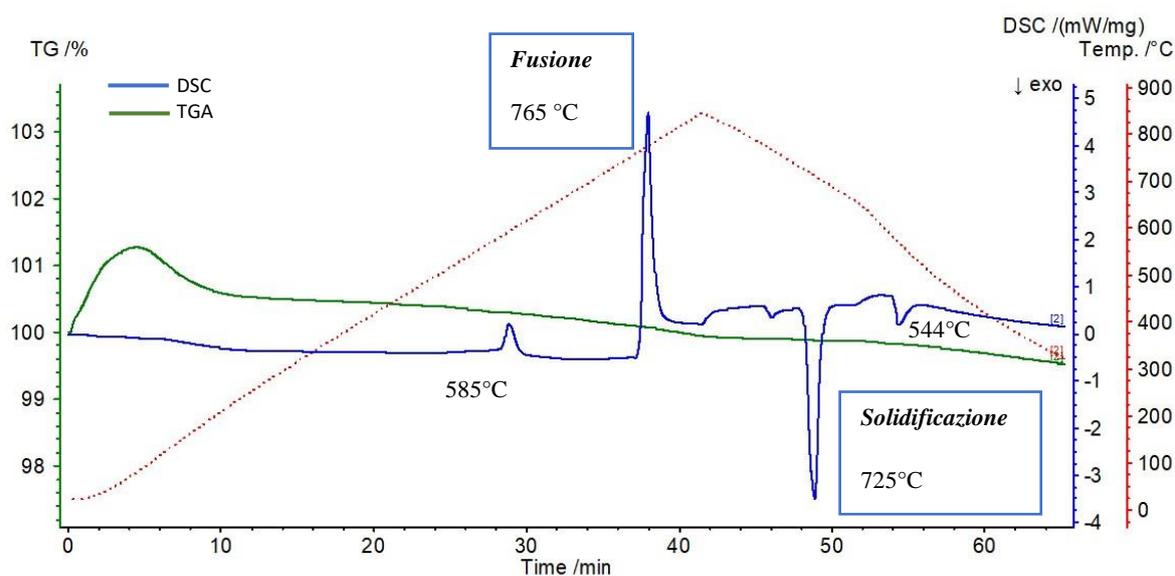


Figura 6.1-1 Analisi DSC - TGA eutettico inorganico  $K_2SO_4 - MgSO_4$ .

La Figura 6.1-1 mostra il termogramma ottenuto dell'analisi TGA e DSC della prima miscela eutettica inorganica, quella di  $K_2SO_4$  e  $MgSO_4$  con composizione in peso rispettivamente 72.5% e 27.5%. La curva termogravimetrica del campione mostra un picco iniziale dovuto all'effetto *Buoyancy*, che è caratterizzato da un'apparente variazione di peso, segnalato nel termogramma come aumento della massa. Ogni corpo immerso in atmosfera gassosa subisce la forza di *Buoyancy* e ciò comporta cambiamenti di massa apparenti, l'entità di questi dipende dal volume del corpo e dalla densità del gas. Durante l'avvio dell'analisi il crogiolo impiega più tempo per riscaldarsi rispetto all'atmosfera circostante, che ha temperatura maggiore rispetto a quella indicata dal sensore. Questa differenza di temperatura è rilevata dallo strumento come una differenza di massa, causando la variazione di massa apparente.

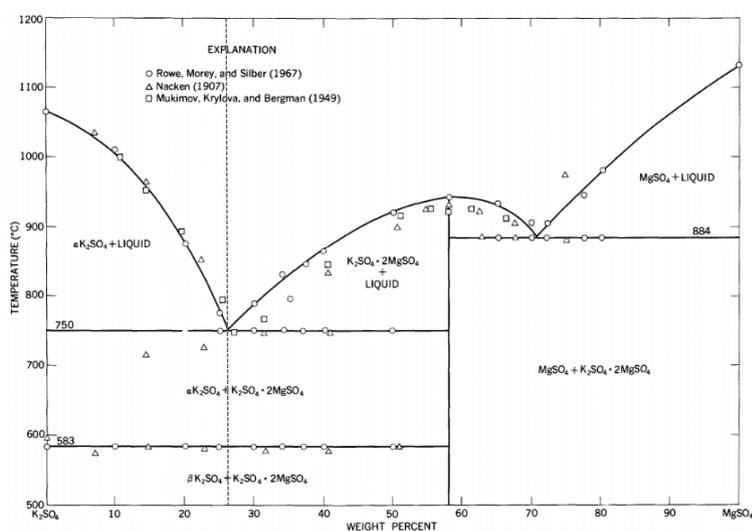


Figura 6.1-2 Diagramma di fase  $K_2SO_4 - MgSO_4$ .

Oltre al picco iniziale, il campione della miscela eutettica non mostra alcuna perdita in peso, e quindi nessuna decomposizione.

Il termogramma dell'analisi calorimetrica a scansione differenziale (curva blu nella Figura 6.1-1) individua i picchi di fusione e solidificazione

rispettivamente a 765°C e 725°C. Sono presenti altri due picchi, uno in fase di riscaldamento e uno durante il raffreddamento, che corrispondono ad una trasformazione strutturale della miscela eutettica, che varia da  $\beta\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$  a  $\alpha\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$ . Il termogramma DSC mostra la transizione alla temperatura di 585°C, che è confermata dal diagramma di fase (Figura 6.1-2) della miscela in cui la transizione avviene a 583°C. Il primo screening termico sulla miscela inorganica di  $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{MgSO}_4$  non mostra decomposizione del campione né fenomeni che potrebbero comprometterne l'applicazione nel processo di reforming e ossidazione parziale catalitica.

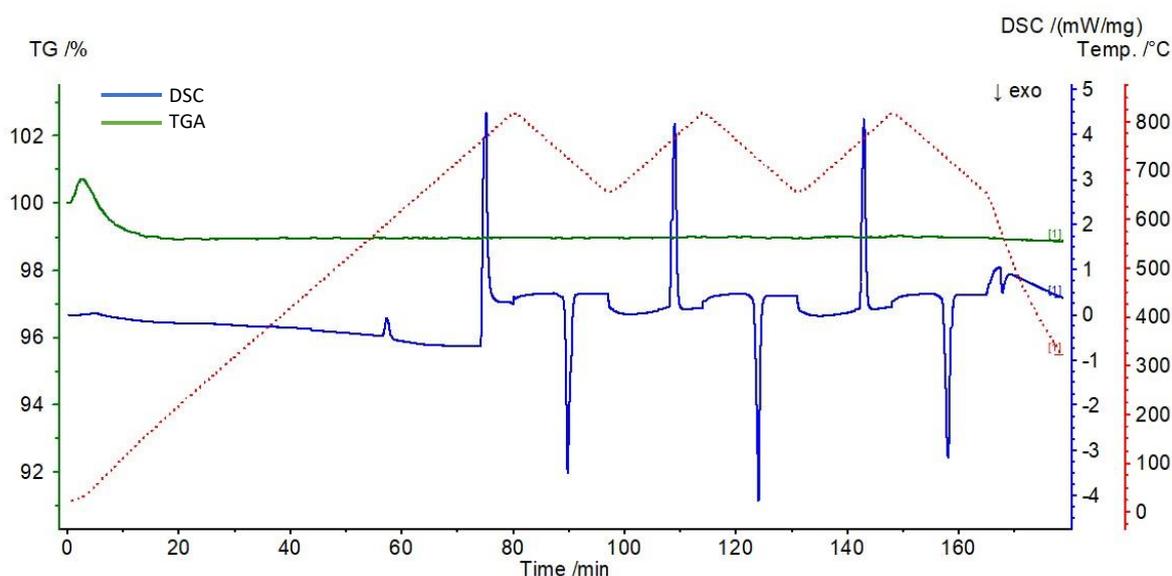


Figura 6.1-3 Analisi DSC - TGA Miscela eutettica  $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{MgSO}_4$  cicli.

La Figura 6.1-3 mostra l'analisi DSC – TGA ciclica effettuata sull'eutettico inorganico. La curva termogravimetrica, in verde nella Figura 6.1-3 presenta il picco dovuto all'effetto Buoyancy e nessuna perdita in peso. Anche l'analisi DSC non varia rispetto all'analisi precedente. I picchi presenti sono riconducibili alla fusione e solidificazione del campione ed i picchi, più piccoli, presenti nelle fasi di riscaldamento iniziale e raffreddamento finale derivano dalla trasformazione della struttura della miscela da  $\beta\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$  a  $\alpha\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$ .

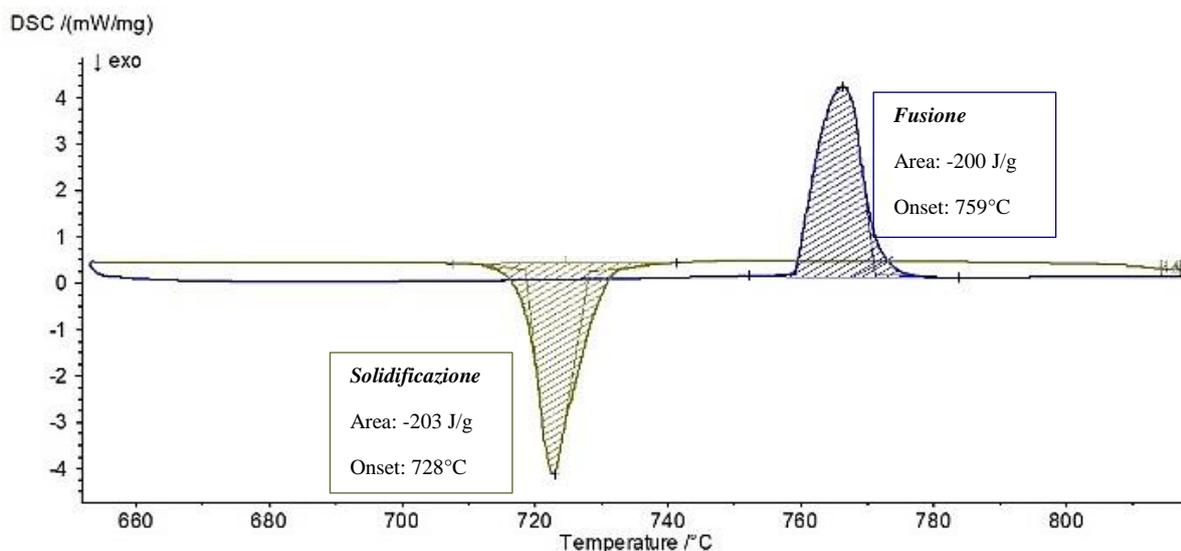


Figura 6.1-4 Analisi DSC secondo ciclo termico miscela eutettica  $K_2SO_4 - MgSO_4$ .

Per valutare il contenuto entalpico e le temperature di fusione e solidificazione della miscela è stata focalizzata l'attenzione sul secondo ciclo termico dell'analisi calorimetrica, riportato in Figura 6.1-4, tratto identificativo esente dalla storia termica del campione. Le temperature riscontrate sono di 759°C per la fusione e 728°C per la solidificazione, valutate all'onset, punto in cui la miscela comincia la trasformazione di fase in liquido o solido, che porta ad un valore di subcooling di 31°C. Da letteratura [12] la temperatura di fusione della miscela inorganica è tabulata a 750°C, mentre dall'analisi termica risulta essere di 759°C. La disuguaglianza può essere attribuita alle diverse condizioni con cui sono state svolte le due analisi, quella sperimentale e quella di letteratura. La temperatura registrata in letteratura è però confermata dall'analisi svolta al microscopio riscaldante. Il grafico ottenuto in Figura 6.1-5 mostra il campione completamente fuso alla temperatura di 749°C. La velocità di riscaldamento con cui è stata svolta l'analisi al microscopio è la medesima di quella impostata durante l'analisi termica, di 10°C/min. La condizione che risulta essere differente tra l'analisi termica e il microscopio riscaldante è l'atmosfera: nella prima è dinamica e in azoto, mentre per nella seconda è statica e in aria. Probabilmente il flusso di aria dinamica dell'analisi termogravimetrica trascina il calore dalla superficie del campione e non permette alla temperatura di omogeneizzarsi facendo aumentare la temperatura di fusione rispetto all'atmosfera statica del microscopio riscaldante. L'andamento ottenuto dall'analisi al microscopio riscaldante, mostra inizialmente una diminuzione del volume del campione, che per un aumento di temperatura sinterizza. Successivamente, all'aumentare della temperatura, il campione va incontro al rammollimento, che inizia alla temperatura di 225°C e fa

aumentare man mano il volume del campione fino all'inizio della fusione, che arriva al completamento a 749°C.

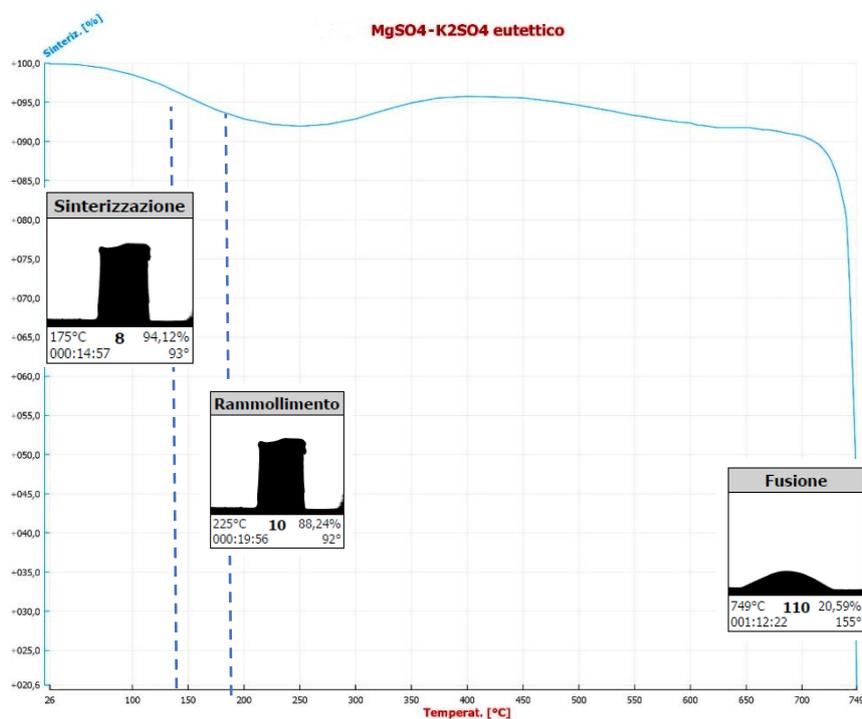


Figura 6.1-5 Curva analisi microscopio riscaldante dell'eutettico  $K_2SO_4 - MgSO_4$ .

Di seguito è riportata una Tabella 6.1-5 riassuntiva contenete i valori entalpici e le temperature di transizione di fase che sono state rilevate attraverso l'analisi termica DSC e TGA. Sono stati esclusi i dati del 1° ciclo termico perché i valori possono essere falsati dalla storia termica del campione, mentre gli altri due cicli descrivono meglio il comportamento della miscela.

	<b>2° Ciclo</b>		<b>3° Ciclo</b>	
	<i>Fusione</i>	<i>Solidificazione</i>	<i>Fusione</i>	<i>Solidificazione</i>
<b>Temperatura (°C)</b>	759	728	759	730
<b>Entalpia (J/g)</b>	201	-208	202	-205
<b>Subcooling</b>	31		29	

Tabella 6.1-5 Proprietà termiche miscela eutettica  $K_2SO_4 - MgSO_4$ .

I contenuti entalpici sono confrontabili tra loro, segno che la miscela inorganica di  $K_2SO_4 - MgSO_4$  è stabile e non decompone. Il subcooling è alto, ma comunque si trova all'interno del range delle temperature di lavoro dello SR e CPO, e sono studiati possibili metodi per contenerlo [13]. Le proprietà termiche riscontrate sono conformi con le caratteristiche richieste per l'applicazione nel processo ed è quindi possibile utilizzare la miscela come PCM.

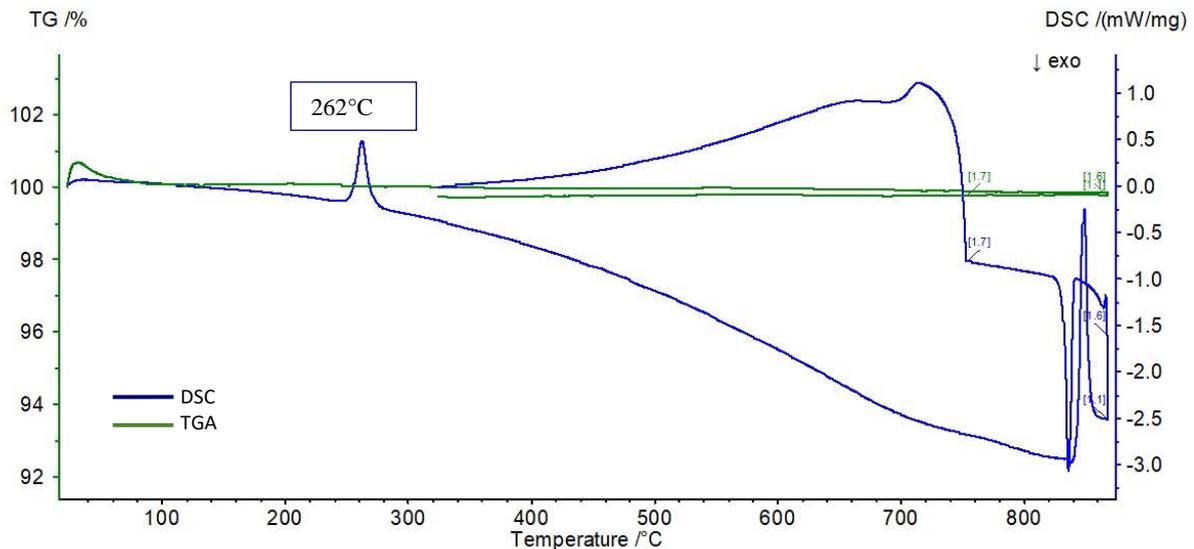


Figura 6.1-6 Analisi DSC - TGA miscela eutettica  $Na_2SO_4 - K_2SO_4$

La seconda miscela inorganica è l'eutettico  $Na_2SO_4 - K_2SO_4$  avente composizione in peso rispettivamente di 80% e 20%, la cui temperatura di fusione è di 845°C. L'analisi DSC - TGA in Figura 6.1-6 mostra il comportamento del campione, delineando una curva di TGA

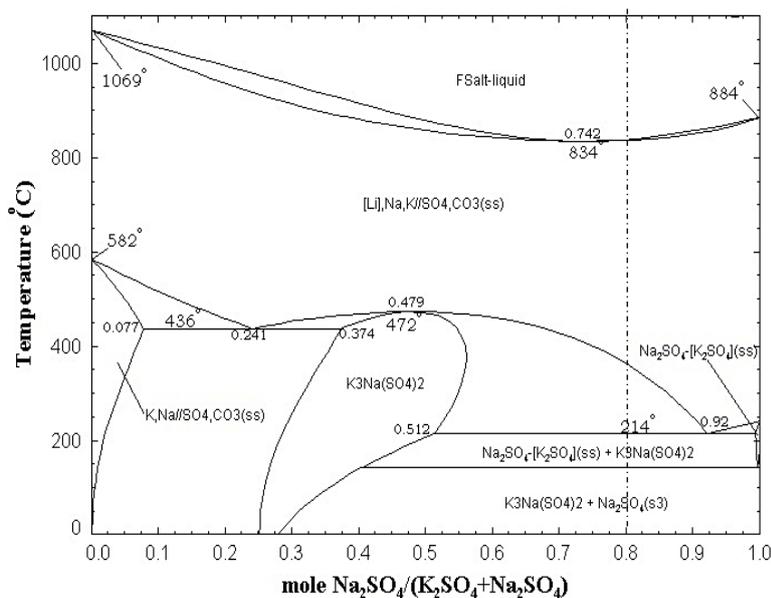


Figura 6.1-7 Diagramma di fase miscela  $Na_2SO_4 - K_2SO_4$ .

quasi costante, con una perdita in peso minore del 1%; la curva DSC presenta una variazione della linea di base dopo un picco a 262°C. Questo picco si riferisce ad una trasformazione strutturale della miscela, che varia da  $Na_2SO_4 - K_2SO_4 + K_3Na(SO_4)_2$  a  $NaKSO_4$  confermata dal diagramma di fase di  $Na_2SO_4 - K_2SO_4$  (Figura 6.1-7). Variando la struttura

della miscela eutettica, varia la sua conducibilità termica, che viene segnata dallo strumento come una variazione di baseline. Oltre ai picchi di fusione, solidificazione e trasformazione della struttura cristallina la curva DSC non presenta picchi riferiti ad altri eventi chimici o fisici. I risultati della prima analisi della miscela eutettica  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$  sono stati considerati promettenti in quanto non si ha decomposizione o altri fenomeni possibilmente detrimental.

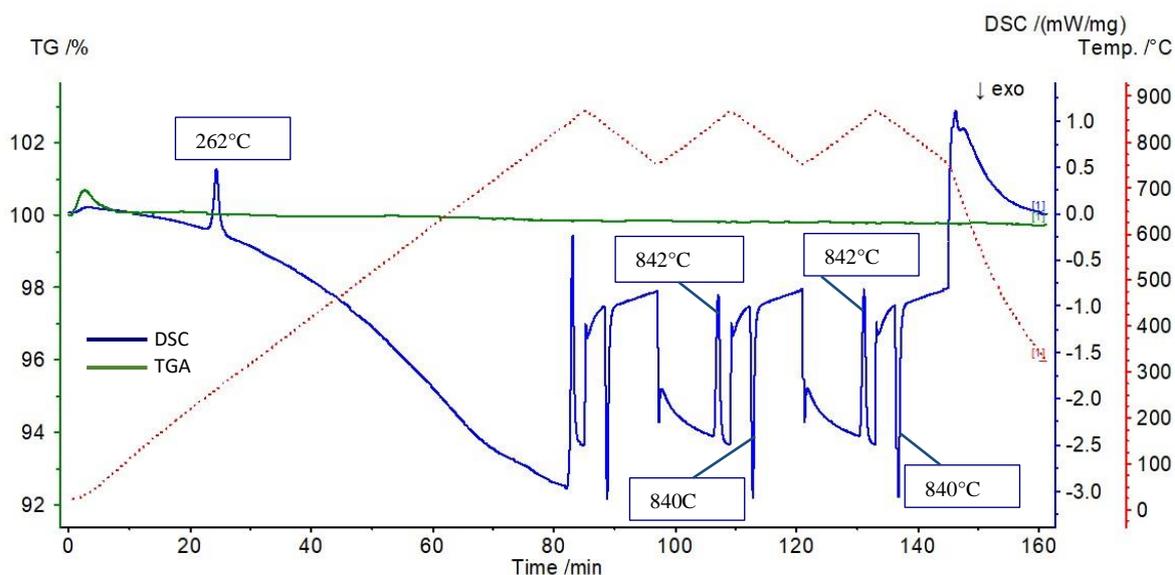


Figura 6.1-8 Analisi DSC - TGA miscela eutettica  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$  cicli.

In Figura 6.1-8 è mostrata l'analisi ciclica della miscela inorganica. L'analisi termogravimetrica risulta stabile, e durante i cicli il campione risulta stabile e non si decompone. I valori di temperatura e di entalpia associati alla transizione di fase acquisiti durante l'analisi sono raccolti in Tabella 6.1-6. Le proprietà termiche riscontrate per la miscela eutettica  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$  sono molto stabili: le temperature di fusione e solidificazione sono le medesime durante i cicli, inoltre il valore di subcooling,  $2^\circ\text{C}$ , è molto inferiore rispetto a quello riscontrato per la miscela inorganica  $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{MgSO}_4$ , che è di circa  $30^\circ\text{C}$ . Per quanto il campione risulti stabile il contenuto entalpico riscontrato è molto basso, in particolare se paragonato con l'entalpia di transizione di fase della miscela precedente. È proprio a causa del basso calore latente associato alla transizione che la miscela  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$  non è stata considerata idonea per essere applicata come PCM.

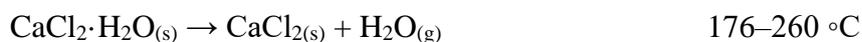
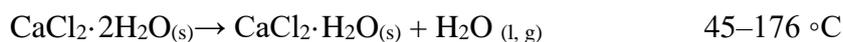
Tabella 6.1-6 Proprietà termiche miscela eutettica  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$ .

	<b>2° ciclo</b>		<b>3° ciclo</b>	
	<i>Fusione</i>	<i>Solidificazione</i>	<i>Fusione</i>	<i>Solidificazione</i>
<b>Temperatura (°C)</b>	842	840	842	840
<b>Entalpia (J/g)</b>	68	-72	69	-71
<b>Subcooling</b>	2		2	

### 6.1.2 Sali clorurati

Oltre alle miscele inorganiche, anche sali singoli inorganici (in particolare i cloruri di calcio e sodio) sono stati presi in considerazione come possibili PCM di interesse.

Il primo ad essere caratterizzato è stato il cloruro di calcio. L'analisi preventiva DSC – TGA del sale è mostrata in Figura 6.1-9. La curva della TGA mostra una perdita di massa del circa 20% che inizia a 100°C fino a 180°C circa. Questa perdita può essere ricondotta alla decomposizione dei sali idrati:



Il calcio cloruro è di fatti un sale molto igroscopico [14], ed anche se è stato precedentemente trattato termicamente, adsorbe acqua e forma diversi composti idrati ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), la cui decomposizione di questi avviene a diverse temperature. È solo di sopra ai 260°C che si forma il calcio cloruro anidro. Da 180°C, ultima temperatura in cui è possibile osservare una perdita in peso, fino a 802°C, la massa del campione rimane costante a circa 80% della massa iniziale. La curva DSC conferma i processi di disidratazione identificabili con i primi due picchi infatti a 87°C e 128°C. Il picco di fusione del  $\text{CaCl}_2$  è individuato a 750°C (temperatura di onset) a cui è associato il valore di entalpia di 344 J/g.

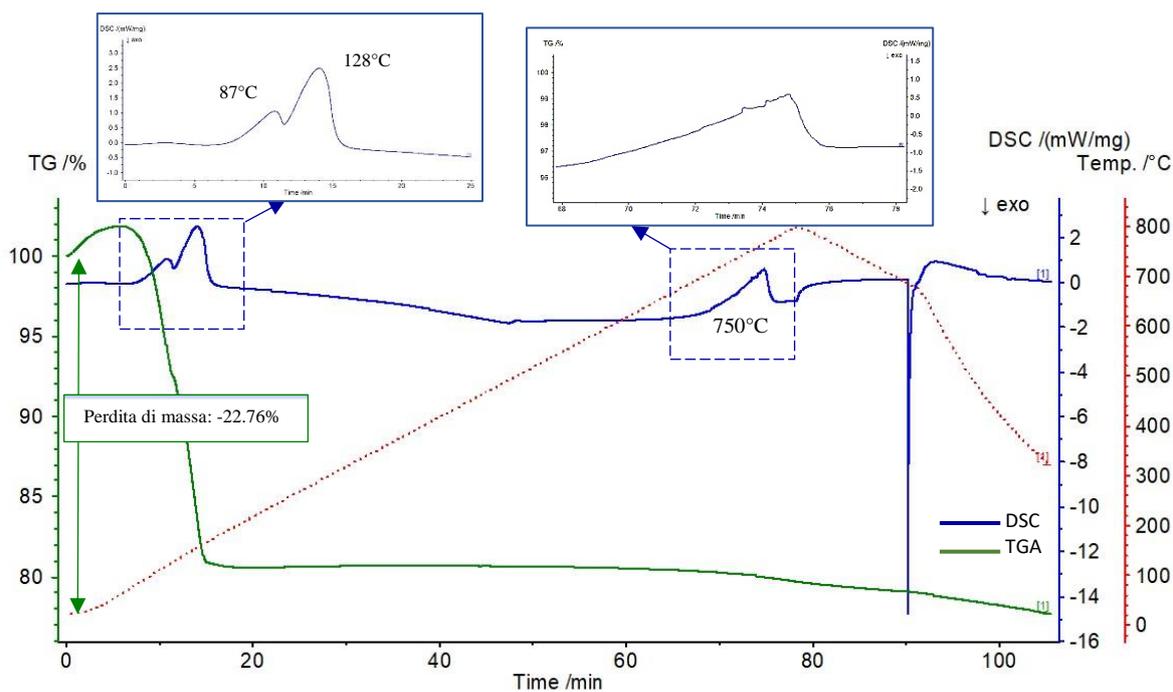


Figura 6.1-9 Analisi DSC - TGA  $\text{CaCl}_2$ .

Le proprietà termiche tabulate ( $T_f = 772^\circ\text{C}$ ;  $\Delta H_f = 253 \text{ J/g}$ ) non coincidono con quelle riscontrate sperimentalmente per effetti cinetici dovuti alle diverse condizioni con cui sono fatte le analisi o perché il campione è ancora caratterizzato dalla sua storia termica. Il picco di fusione del  $\text{CaCl}_2$  non è definito a causa dell'evaporazione del sale come confermato a fine dell'analisi quando è stato possibile osservare come il sale evaporato, al diminuire dalla temperatura, si fosse depositato sull'asta in metallo dello strumento provocando una leggera adesione del crogiolo al piattello, rendendo difficile la rimozione. Alla luce di questi effetti, il calcio cloruro, non è stato ulteriormente considerato per le successive prove.

Per quanto riguarda  $\text{NaCl}$ , l'analisi termogravimetrica riportata in Figura 6.1-10 mostra la diminuzione della massa del campione, dovuta alla volatilizzazione e conseguente eliminazione dovuta al flusso di azoto. Come il calcio cloruro, la conferma dell'evaporazione del sodio cloruro si è avuta a termine dell'analisi: anche in questo caso si sono formate deposizione del sale che hanno intaccato l'asta dello strumento, saldando il crogiolo al piatto. La curva dell'analisi DSC indica come temperatura di fusione  $796^\circ\text{C}$  (temperatura di onset) a cui corrisponde il calore latente di  $442 \text{ J/g}$ . Nonostante le proprietà termiche, in particolare l'entalpia riscontrata, siano ottime, l'applicazione del sodio cloruro non è possibile a causa della decomposizione. Entrambi i cloruri non sono stati quindi ritenuti applicabili alle alte temperature di esercizio necessarie per le reazioni di interesse.

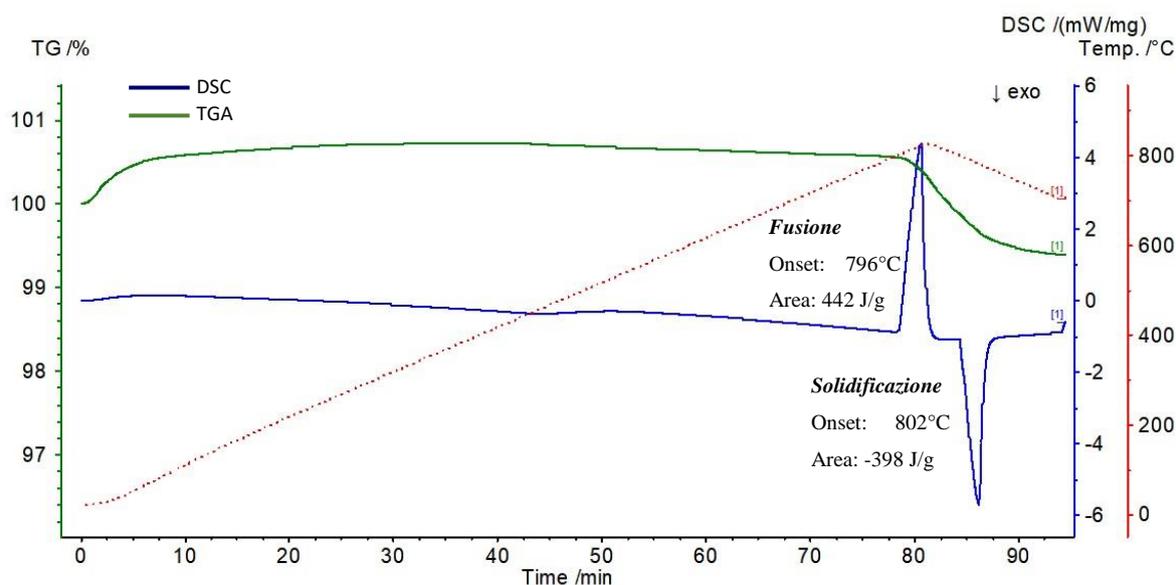


Figura 6.1-10 Analisi DSC - TGA NaCl.

### 6.1.3 Sali carbonati

La seconda classe di sali inorganici singoli considerati sono sali i carbonati di sodio e di litio. L'analisi preventiva del sodio carbonato presentata in Figura 6.1-11, non evidenzia nessuna perdita di peso, nessun fenomeno di decomposizione del sale, ed i picchi sono riferiti alla fusione e solidificazione del campione.

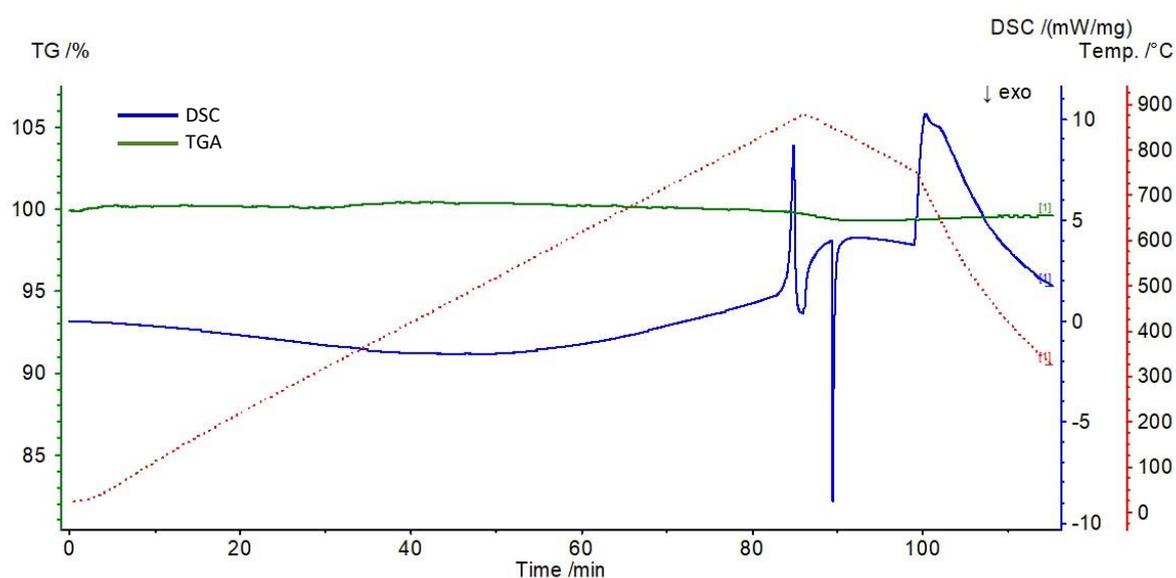


Figura 6.1-11 Analisi DSC - TGA del sale inorganico Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Per questo è stato caratterizzato più approfonditamente effettuando l'analisi termica in cicli riprodotta in Figura 6.1-12, in cui le curve hanno un andamento completamente diverso da quello riscontrato precedentemente. In particolare, la curva TGA è caratterizzata da una

continua perdita di peso, fino alla perdita del 13% della massa iniziale. La decomposizione del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  avviene secondo la reazione[15]:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 (l) \longrightarrow \text{Na}_2\text{O} (s) + \text{CO}_2 (g)$ .

La temperatura di fusione misurata durante il secondo ciclo dell'analisi a scansione differenziale è stata di  $848^\circ\text{C}$ . La decomposizione del campione è confermata dalla presenza di un picco poco intenso rilevabile accanto al segnale di solidificazione del campione. Questo picco può essere correlato alla presenza di  $\text{Na}_2\text{O}$  che si è formato dalla decomposizione. Riassumendo nella Tabella 6.1-7 le proprietà termiche, si nota come, al procedere dei cicli, sia le temperature che le entalpie associate alle transizioni, diminuiscano. Anche questo andamento decrescente dei valori riferiti alla proprietà termiche indica la decomposizione del campione: man mano che il sale libera  $\text{CO}_2$  il contenuto entalpico associato alla transizione si modifica poiché è calcolato in base al peso del campione ad inizio analisi.

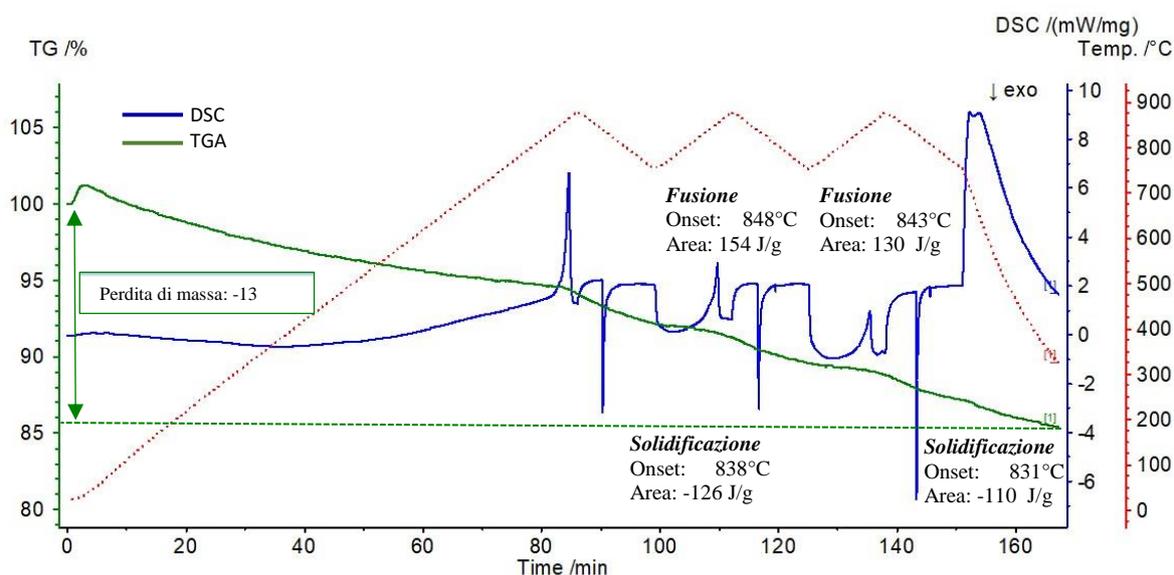


Figura 6.1-12 Analisi DSC - TGA del sale inorganico  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  cicli.

Tabella 6.1-7 proprietà termiche del sale inorganico  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

	<b>2° ciclo</b>		<b>3° ciclo</b>	
	<i>Fusione</i>	<i>Solidificazione</i>	<i>Fusione</i>	<i>Solidificazione</i>
<b>Temperatura (<math>^\circ\text{C}</math>)</b>	848	838	843	831
<b>Entalpia (J/g)</b>	154	-126	130	-110
<b>Subcooling</b>	10		12	

L'instabilità del sodio carbonato durante i cicli termici è principalmente dovuta alla liberazione progressiva di  $\text{CO}_2$  tuttavia, nelle reazioni di steam reforming e ossidazione parziale catalitica, dove la  $\text{CO}_2$  è prodotta, la decomposizione del carbonato potrebbe essere in parte attenuata come riportato nello studio di Parsieb et al. [16]. Per confermare questa ipotesi è stata eseguita l'analisi TGA e DSC in atmosfera di  $\text{CO}_2$  al 30% vol. La concentrazione volumetrica dell'anidride carbonica scelta è la massima generalmente raggiunta durante le

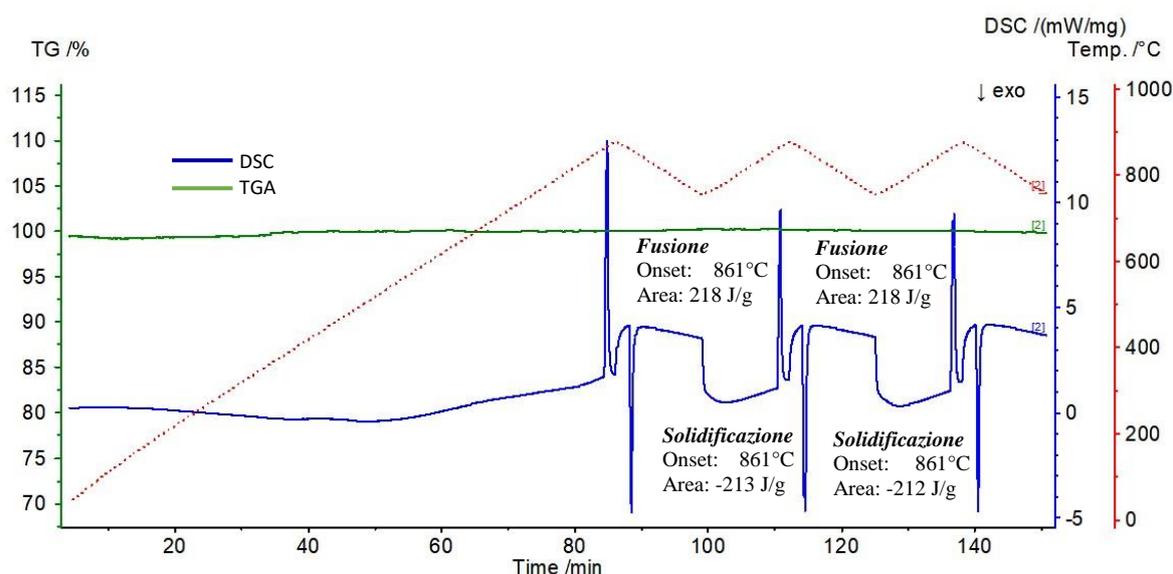


Figura 6.1-13 Analisi DSC – TGA del sale inorganico  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in  $\text{CO}_2$ .

reazioni di reforming e ossidazione parziale catalitica. Quello che si osserva dall'analisi effettuata, rappresentata in Figura 6.1-13, è la radicale differenza della curva della TGA, che rimane costante e non ha nessuna perdita di massa. A conferma che un'atmosfera carica in  $\text{CO}_2$  impedisce al sodio carbonato di decomporsi e quindi rende possibile l'utilizzo di questi sistemi per le reazioni di interesse. L'assenza della decomposizione è confermata nella curva DSC, in atmosfera di anidride carbonica, in cui sono assenti i picchi caratteristici dell'ossido di sodio. La conferma che la pressione parziale dell'anidride carbonica riesce a stabilizzare il sale è data dai valori termici raccolti durante l'analisi (Tabella 6.1-8) che sono coerenti tra loro e hanno valori costanti durante tutta l'analisi. Infatti, le temperature di transizione di fase sono quasi simili tra loro, a tal punto che il valore di subcooling è assente, allo stesso modo anche i contenuti entalpici associati sono costanti.

Tabella 6.1-8 Proprietà termiche del sale inorganico  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in  $\text{CO}_2$ .

	<b>2° ciclo</b>		<b>3° ciclo</b>	
	<i>Fusione</i>	<i>Solidificazione</i>	<i>Fusione</i>	<i>Solidificazione</i>
<b>Temperatura (°C)</b>	861	861	861	861
<b>Entalpia (J/g)</b>	218.3	-213	218.4	-211.7
<b>Subcooling</b>	/		/	

Tabella 6.1-9 Confronto di proprietà termiche del sale inorganico  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in  $\text{N}_2$  e  $\text{CO}_2$ .

	<b>In <math>\text{N}_2</math></b>		<b>In <math>\text{CO}_2</math></b>	
	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Entalpia (J/g)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Entalpia (J/g)</i>
<b>Fusione</b>	848	153.8	861	218.3
<b>Solidificazione</b>	838	-125.8	861	-213
<b>Fusione</b>	843	129.7	861	218.4
<b>Solidificazione</b>	831	-110.2	861	-211.7

Il confronto delle caratteristiche termiche (Tabella 6.1-9) nelle due atmosfere diverse mette in risalto la costanza delle temperature ed entalpie ottenute in  $\text{CO}_2$ , comportamento che non è rilevabile quando l'analisi avviene in atmosfera inerte. L'entalpia risente della presenza di  $\text{CO}_2$  e aumenta il calore latente, aumentando del 50 – 60% rispetto all'analisi in azoto. Non avvenendo la decomposizione, oltre al contenuto entalpico, anche le temperature sono stabilizzate.

Grazie alla stabilità chimica e fisica che il sale possiede in presenza  $\text{CO}_2$ , il sodio carbonato è stato considerato come un possibile materiale a cambiamento di fase da utilizzare all'interno dell'impianto di steam reforming e ossidazione parziale catalitica.

È stato infine studiato anche un secondo carbonato, il carbonato di litio. Come il sodio carbonato, anche  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  va incontro a decomposizione in atmosfera non controllata. Dal termogramma ottenuto Figura 6.1-14, è possibile constatare che il momento in cui la decomposizione ha inizio è alla fusione del sale. Come nel caso del carbonato di sodio, la decomposizione avviene per la perdita di anidride carbonica secondo la reazione:



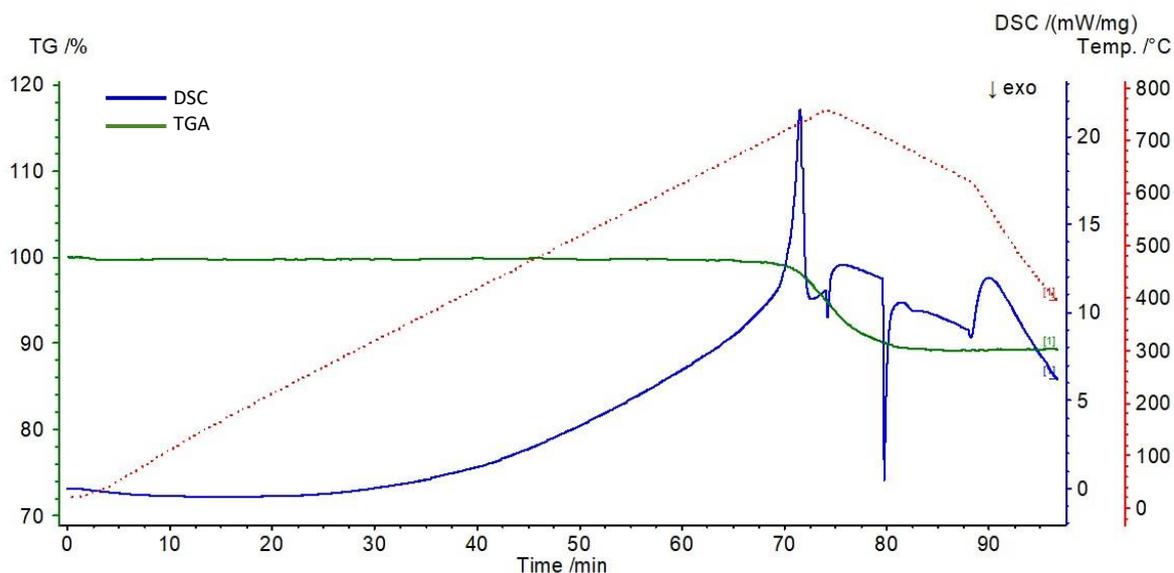


Figura 6.1-14 Analisi DSC - TGA cicli sale inorganico  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  in atmosfera di  $\text{N}_2$ .

Anche in questo caso, l'applicabilità del  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  può essere riconsiderata testandolo in atmosfera di  $\text{CO}_2$ , che ne potrebbe condizionare la decomposizione, come afferma lo studio di Pasierb [16]. Osservando l'analisi DSC – TGA in  $\text{CO}_2$  ottenuta, in Figura 6.1-15 si nota come la presenza di una parziale pressione di  $\text{CO}_2$  nell'atmosfera influisca sulla decomposizione del sale, come avvenuto precedentemente con il sodio carbonato. Il termogramma infatti non mostra alcuna perdita di peso, rimanendo stabile durante tutti i cicli. Confrontando le proprietà termiche ottenute dalla due analisi, in  $\text{N}_2$  e  $\text{CO}_2$  si può valutare quanto è efficace l'influenza dell'anidride, non solo sulla decomposizione del sale, ma anche sui valori termici, quali temperature ed entalpie di transizione di fase. In generale, passando dall'atmosfera in  $\text{N}_2$  a  $\text{CO}_2$ , si ha un aumento delle temperature di fusione e una diminuzione di quelle di

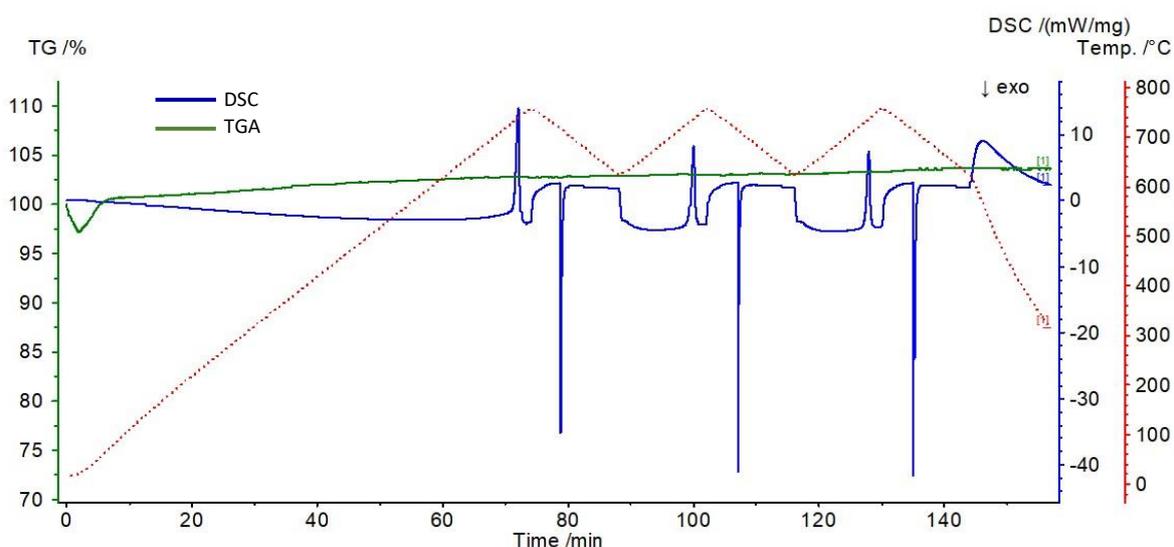


Figura 6.1-15 Termogramma DSC – TGA cicli sale inorganico  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  in  $\text{CO}_2$ .

solidificazione. Questo è dovuto alla “mancata” decomposizione del sale: le entalpie acquisite in presenza di  $\text{CO}_2$  sono quasi raddoppiate rispetto a quelle ottenute in inerte, e rimangono stabili.

Tabella 6.1-10 Confronto di proprietà termiche del sale inorganico  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  in  $\text{N}_2$  e  $\text{CO}_2$ .

	In $\text{N}_2$		In $\text{CO}_2$	
	Temperatura (°C)	Entalpia (J/g)	Temperatura (°C)	Entalpia (J/g)
<b>Fusione</b>	717	240.6	729	474.5
<b>Solidificazione</b>	716	-248.8	713	-494.2
<b>Fusione</b>	717	209.1	729	462.8
<b>Solidificazione</b>	717	-214.5	713	-491.8

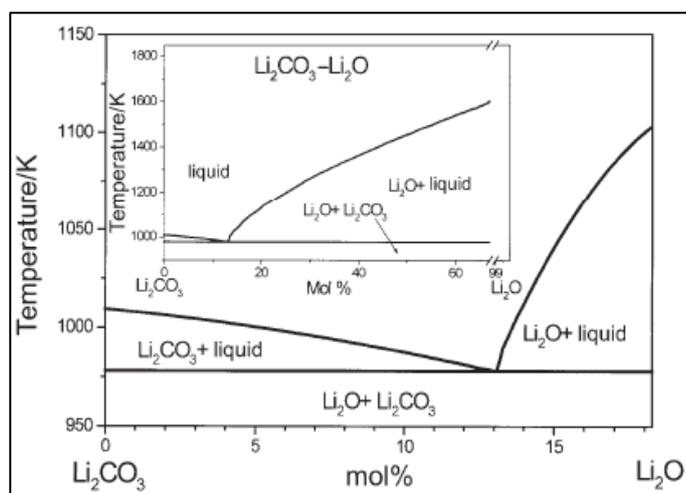


Figura 6.1-16 Diagramma di fase  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  -  $\text{Li}_2\text{O}$

Il litio carbonato utilizzato in presenza di  $\text{CO}_2$  ha ottime prestazioni e il contenuto entalpico è molto alto, anche rispetto i sali precedentemente studiati. I carbonati pur decomponendo in atmosfera inerte potrebbero essere ottimi PCM all'interno del sistema di steam reforming e ossidazione parziale catalitica in cui si ha formazione di  $\text{CO}_2$  che è in grado di stabilizzarne la struttura. I due carbonati, di sodio e di litio, e la miscela eutettica di  $\text{MgSO}_4$  -  $\text{K}_2\text{SO}_4$  sono i tre materiali a cambiamento di fase che sono risultati conformi alle caratteristiche ricercate come PCM da applicare nel sistema combinato di steam reforming ed ossidazione parziale catalitica.

Osservando il diagramma di fase  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  -  $\text{Li}_2\text{O}$  (Figura 6.1-16) si osserva come la presenza dell'atmosfera di  $\text{CO}_2$  influisca sulle temperature di fusione. La mancata formazione dell'ossido di litio causa un aumento della temperatura di fusione del sistema  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  -  $\text{Li}_2\text{O}$ .

## 6.2 SS – PCM

I materiali a cambiamento di fase non sono facili da utilizzare direttamente in applicazioni pratiche, in particolare i sali fusi che possono dare incompatibilità chimica con i materiali di cui è composto il sistema in cui sono usati e sono caratterizzati dalla presenza di subcooling e da bassa conducibilità termica [17]. Per superare queste limitazioni e migliorare le loro prestazioni sono stati creati dei compositi di PCM, per realizzare quella che viene definita la forma stabilizzata del PCM (*Shape Stabilized PCM – SSPCM*). Nei compositi, PCM come paraffine, sali e metalli sono utilizzati come materiali per l'immagazzinamento termico, mentre polimeri o materiali a base ceramica sono utilizzati come supporto, in grado di prevenire leakage del PCM mantenendolo dentro la struttura porosa, per capillarità [18]. Molti sono gli studi effettuati su diversi supporti. Guo ed altri [19], hanno preparato dei compositi utilizzando l'ossido di silicio, che però ha poca conducibilità termica (1.4 W/mK). Sono stati proposti, da Lachheb ed altri [20], compositi supportati da grafite, ottenendo tuttavia prodotti di scarsa qualità dove il sale non era distribuito omogeneamente. In alternativa alla grafite, è stata considerata la grafite espansa (EG) [18 - 19] che però ha un costo molto elevato facendo aumentare il prezzo del prodotto finale. Tra tutti i supporti in questo lavoro di tesi si è scelto un ceramico, l'ossido di magnesio, in quanto è chimicamente inerte con i PCM selezionati, ha alta conducibilità termica (37.7W/mK) e può essere facilmente utilizzato come supporto per la fase attiva. Il composito formato aumenta la conducibilità termica del PCM e lo rende compatibile con i materiali in cui è contenuto [23]. Gli SS – PCM creati in questo lavoro sono formati dai tre sali inorganici scelti:  $MgSO_4 - K_2SO_4$ ,  $Li_2CO_3$  e  $Na_2CO_3$ ; ed hanno composizione in peso del 60%PCM e 40% MgO e sono stati caratterizzati tramite analisi termiche per valutare il calore latente che sono in grado di assorbire o rilasciare.

Tabella 6.2-1 Conducibilità termica di possibili supporti per SS – PCM.

<b>Materiale</b>	<b>Conducibilità termica (W/mK)</b>
<i>Ossido di magnesio – MgO</i>	37.7
<i>Ossido di zirconio – ZrO</i>	2.9
<i>Ossido di alluminio – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	35 – 39
<i>Ossido di silicio (SiO<sub>2</sub>)</i>	1.4
<i>Nitruro di alluminio (AlN)</i>	50
<i>Grafite</i>	4.9
<i>Grafite espansa</i>	160

### 6.2.1 SS – PCM. Miscela inorganica $K_2SO_4 - MgSO_4$ e ossido di magnesio.

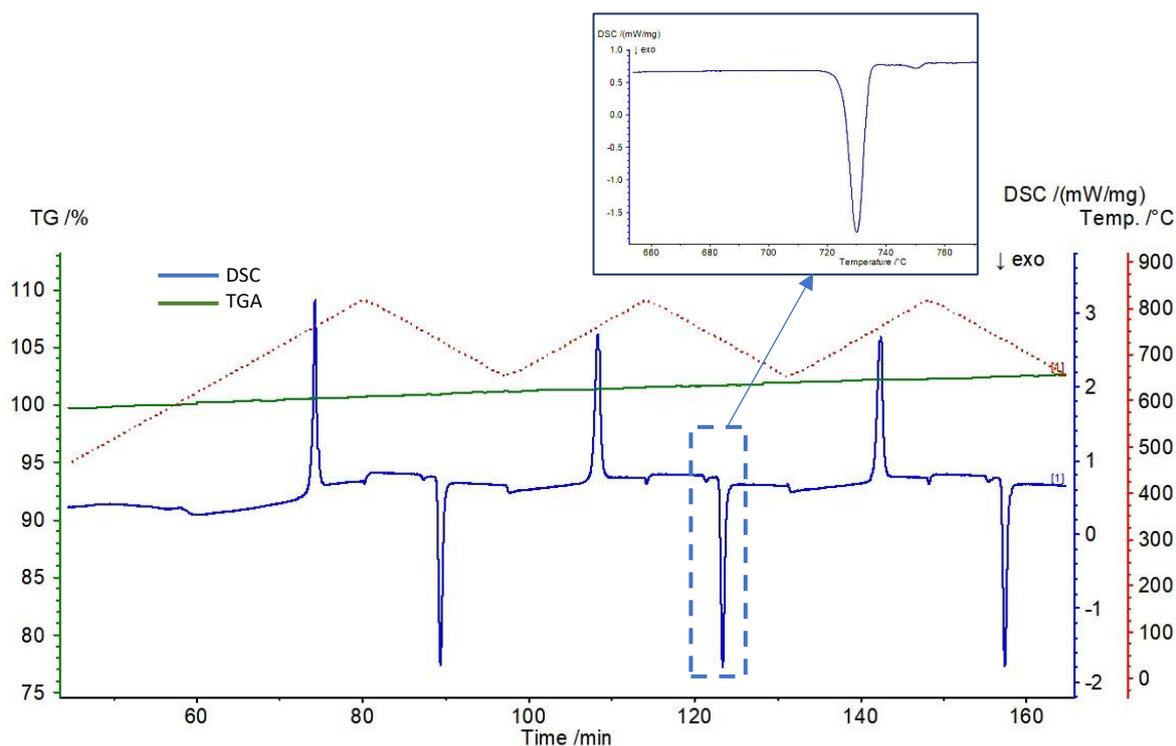


Figura 6.2-1 Analisi DSC - TGA del SS – PCM  $K_2SO_4 - MgSO_4$  e  $MgO$ .

La caratterizzazione tramite analisi DSC – TGA del SS – PCM dalla miscela inorganica  $K_2SO_4 - MgSO_4$  e ossido di magnesio è mostrata in Figura 6.2-1. La curva termogravimetrica non mostra nessuna perdita in peso, ed anzi evidenzia un aumento di massa. L'aumento di massa può essere riconducibile alla diversa conducibilità termica del composito rispetto all'atmosfera che lo circonda: la temperatura del campione potrebbe essere, durante tutta l'analisi, minore rispetto a quella dell'ambiente e quindi segnalare al sensore dello strumento un costante aumento di massa fittizio. A conferma di ciò, la curva DSC non presenta picchi riconducibili a fenomeni di formazione di sostanze che potrebbero incrementarne il peso. Studiando la curva ottenuta dalla calorimetria a scansione differenziale si osserva, oltre ai picchi di fusione e solidificazione, la presenza di un picco poco intenso, accanto al picco della transizione di fase. Ponendo l'attenzione sul secondo ciclo termico, in Figura 6.2-3, il picco in discussione risulta solo in fase di raffreddamento e si sovrappone al picco di fusione. Questo picco potrebbe riferirsi alla solidificazione di una percentuale molto piccola di miscela eutettica che è fuori uscita dalla struttura porosa del supporto ceramico durante la sinterizzazione del composito.

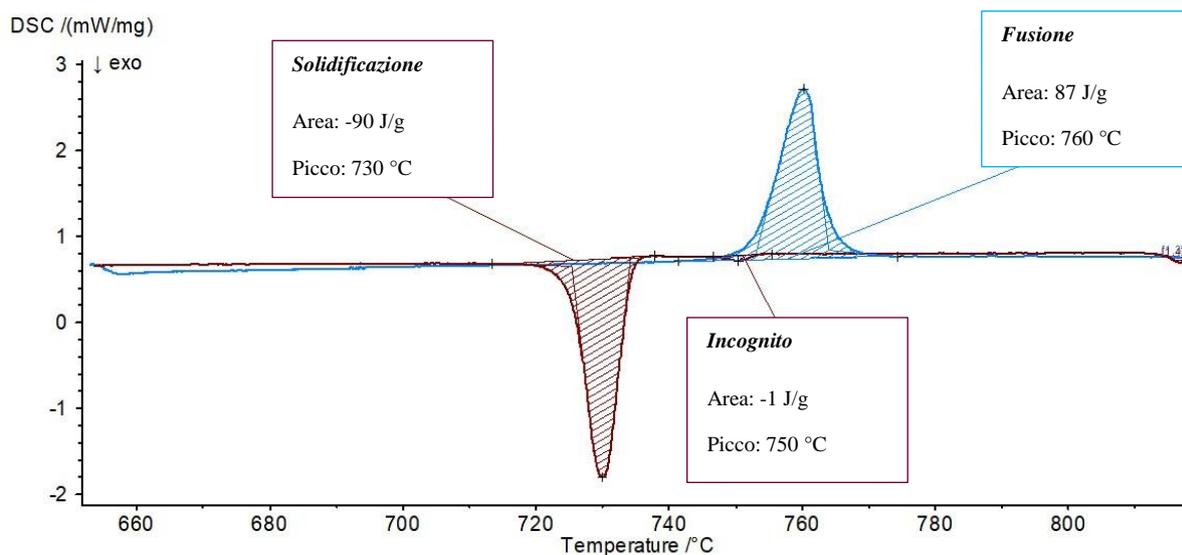


Figura 6.2-3 Analisi DSC secondo ciclo termico del SS – PCM  $K_2SO_4 - MgSO_4$  e  $MgO$

Confrontando le analisi DSC del composito SS – PCM e della miscela singola, caratterizzata precedentemente (Figura 6.1-3) si possono valutare le differenze delle proprietà termiche provocate dall'incapsulamento del PCM dentro il supporto ceramico. I contenuti entalpici e le temperature caratteristiche, del composito e del PCM singolo, sono confrontate in Figura 6.2-2. Le temperature di fusione del composito PCM – MgO risultano essere di sei gradi inferiori rispetto al PCM singolo. La variazione della miscela è probabilmente dovuta alle interazioni tra i pori del supporto e il sale. Alcuni autori [25 - 26] denominano questo effetto come *effetto di confinamento*, per cui le temperature del PCM confinato risultano inferiori al PCM "libero". Anche i contenuti entalpici sono influenzati: secondo alcuni ricercatori [26] per gli SS – PCM il calore latente associato al cambiamento di fase risulta essere proporzionale alla frazione di PCM all'interno del composito.

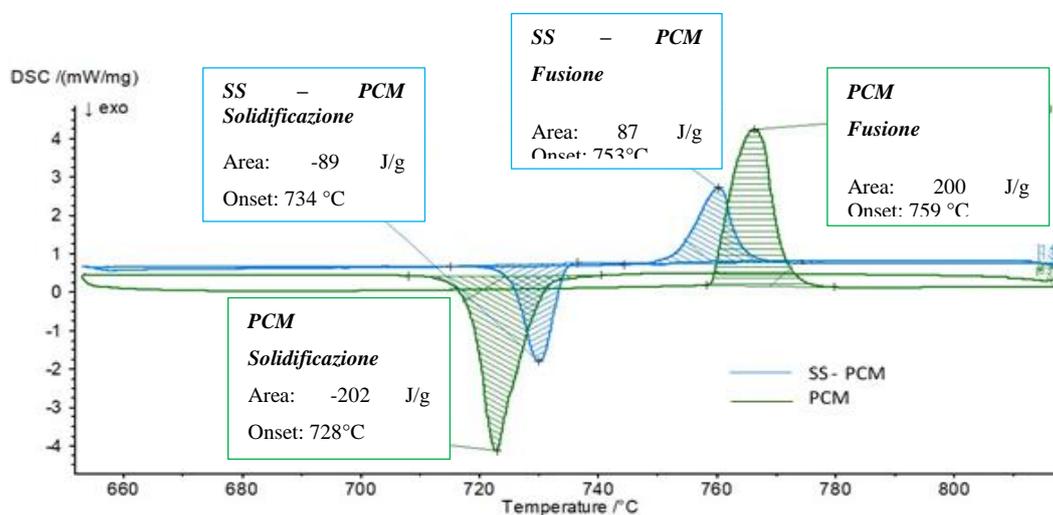


Figura 6.2-2 Confronto curva DSC tra miscela eutettica pura  $K_2SO_4 - MgSO_4$  e il corrispondente SS-PCM.

Ciò nonostante, dalla caratterizzazione del campione del composito il contenuto entalpico associato risulta essere inferiore alla percentuale aspettata. La causa della diminuzione del contenuto entalpico potrebbe essere dovuta ad una perdita di campione quando il sale è fuso, durante la fase di sinterizzazione del composito, come evidenziato in precedenza. Nella Tabella 6.2-2 sono raccolti le proprietà termiche misurate durante l'analisi del composito.

*Tabella 6.2-2 Proprietà termiche del SS – PCM della miscela eutettica  $K_2SO_4 - MgSO_4$  e  $MgO$ .*

	<b>2° ciclo</b>		<b>3° ciclo</b>	
	<i>Fusione</i>	<i>Solidificazione</i>	<i>Fusione</i>	<i>Solidificazione</i>
<b>Temperatura (°C)</b>	753	734	753	734
<b>Entalpia (J/g)</b>	88	-90	88	-90
<b>Subcooling</b>	19		19	

La creazione della forma stabilizzata gioca un ruolo importante nella riduzione del subcooling dei sali inorganici. Studiando i dati raccolti (Tabella 6.2-2) si constata come la forma stabilizzata stabilizzi le proprietà termiche che rimangono costanti durante tutta l'analisi. In particolare, il subcooling della forma stabilizzata diminuisce rispetto alla miscela pura, passando da 30°C a 19°C. In generale, le proprietà del composito sono risultate funzionali all'applicazione e per questo è stato testato in impianto di produzione di idrogeno tramite SR e CPO.

## 6.2.2 SS – PCM. Sodio carbonato e ossido di magnesio.

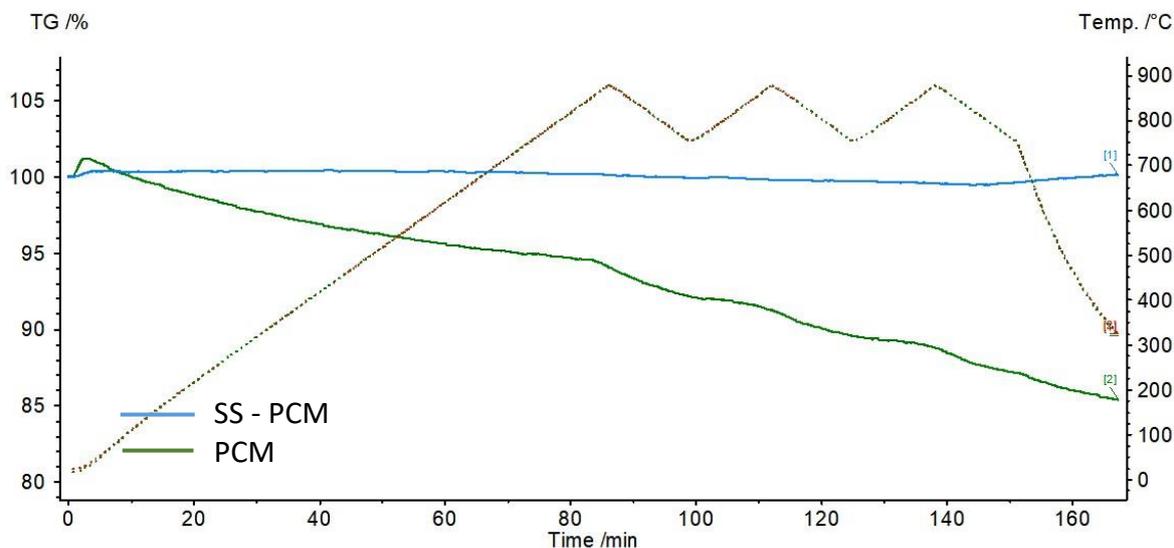


Figura 6.2-4 Termogramma TGA confronto tra del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e l'SS – PCM ( $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{MgO}$ ).

Per quanto riguarda il sodio carbonato, l'inserimento nella struttura porosa di MgO, può in linea di principio alterarne il comportamento termico, limitando anche i fenomeni di decomposizione. Confrontando le curve termogravimetriche del sale prima e dopo l'incapsulamento, Figura 6.2-4, si osserva che il supporto ceramico riesce effettivamente a stabilizzare fisicamente il sodio carbonato che non decompone, anche in atmosfera inerte. Per questo motivo sono state valutate anche le proprietà termiche del sistema in questa atmosfera. Nella Tabella 6.2-3 sono raccolti le temperature di transizione di fase e le entalpie associate ottenute dall'analisi DSC del composito  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{MgO}$  in  $\text{N}_2$  di Figura 6.2-5.

Tabella 6.2-3 Proprietà termiche SS – PCM ( $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{MgO}$ ) in  $\text{N}_2$ .

	2° ciclo		3° ciclo	
	Fusione	Solidificazione	Fusione	Solidificazione
<b>Temperatura (°C)</b>	844	843	841	842
<b>Entalpia (J/g)</b>	53	-50	49	-48
<b>Subcooling</b>	1		/	

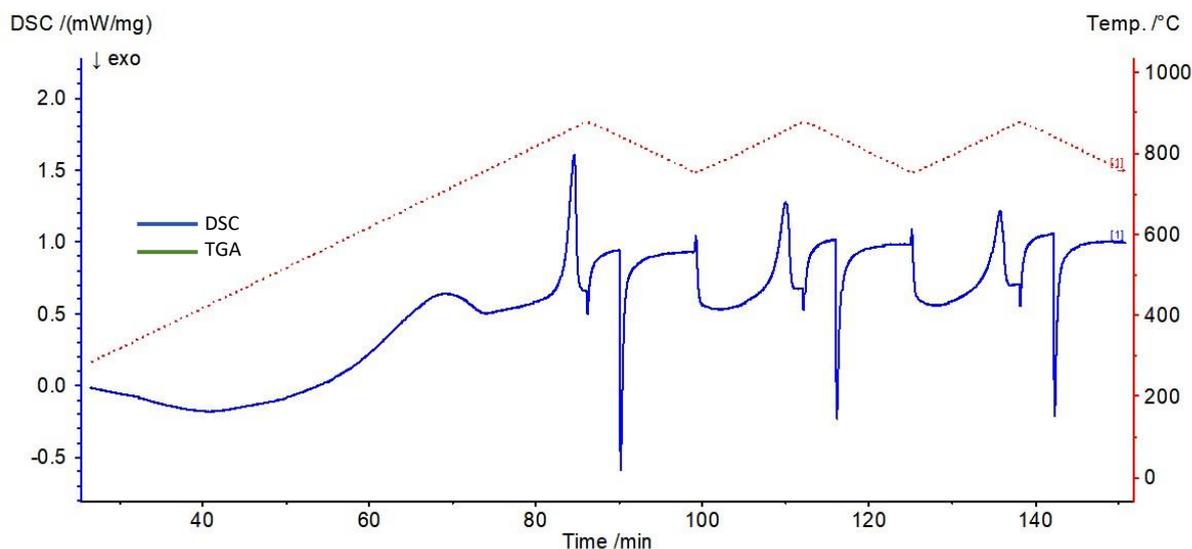


Figura 6.2-5 Analisi DSC – TGA SS – PCM ( $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{MgO}$ ) in  $\text{N}_2$ .

Il supporto ceramico effettivamente contribuisce alla stabilità, non solo fisica, del sale: le temperature di transizione di fase sono quasi costanti ed il subcooling è pressoché nullo. Il contenuto entalpico non è costante come gli altri valori, ma il supporto lo influenza comunque, e lo si vede perché la diminuzione durante i cicli è minore rispetto a quanto riscontrato precedentemente per il sale puro trattato in atmosfera di azoto. Il supporto fa in modo che la decomposizione del carbonato sia meno incidente, in questo modo il peso del campione analizzato varia poco durante l'analisi facendo variare meno anche i contenuti entalpici. Se nella caratterizzazione iniziale il contenuto entalpico diminuiva ad ogni ciclo del 20 – 15%, in questa analisi del composito l'entalpia diminuisce solo del 3 – 5%. Il composito di  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{MgO}$  è però caratterizzato da un contenuto entalpico molto scarso, quindi, in atmosfera inerte, non risulta adatto al processo di interesse. Considerando che il carbonato aveva ottenuto prestazioni migliori in presenza di  $\text{CO}_2$ , ed era stato scelto proprio per le sue caratteristiche in atmosfera di anidride carbonica, il composito  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{MgO}$  è stato caratterizzato anche in queste condizioni. La Figura 6.2-6 mostra il termogramma DSC – TGA ottenuto, che mostra anche in presenza di anidride carbonica il sale non decompone. L'analisi DSC è pulita e i picchi di fusione e solidificazione del campione sono i medesimi durante i cicli.

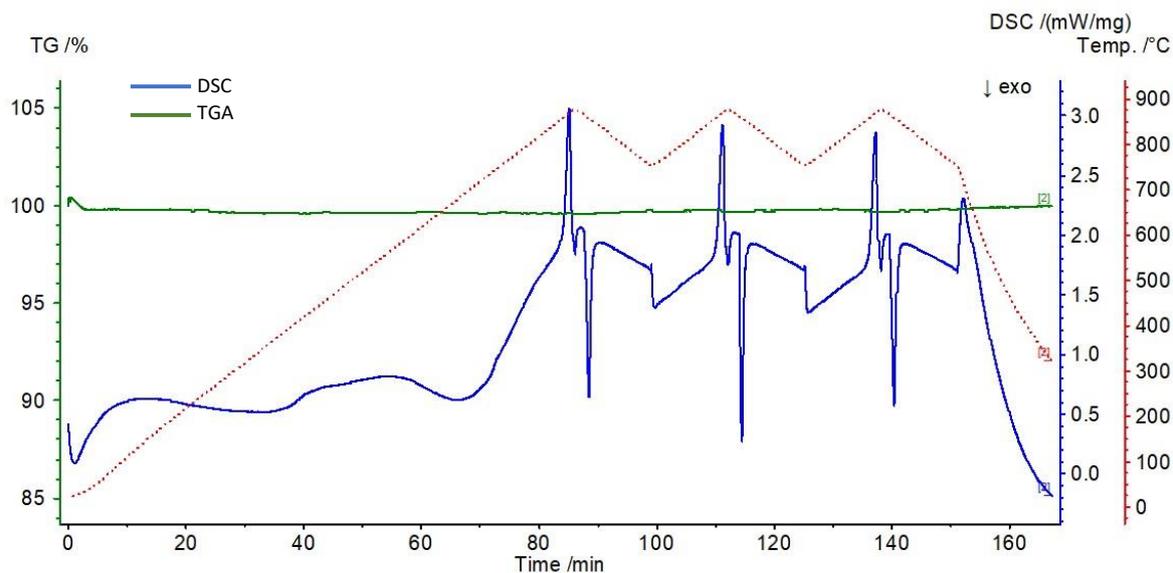


Figura 6.2-6 Analisi DSC - TGA del SS – PCM ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{MgO}$ ) in  $\text{CO}_2$ .

I valori ottenuti dall'analisi termica, raccolti nella Tabella 6.2-4, confermano la stabilità delle proprietà termiche del campione durante i vari cicli: le entalpie risultano costanti, e il subcooling è annullato. La presenza in atmosfera di  $\text{CO}_2$  e il supporto rendono il sodio carbonato stabile chimicamente e fisicamente.

Tabella 6.2-4 Proprietà termiche del SS – PCM ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{MgO}$ ) in  $\text{CO}_2$ .

	<b>2° ciclo</b>		<b>3° ciclo</b>	
	<i>Fusione</i>	<i>Solidificazione</i>	<i>Fusione</i>	<i>Solidificazione</i>
<b>Temperatura (°C)</b>	859	862	859	865
<b>Entalpia (J/g)</b>	66	-68	66	-67
<b>Subcooling</b>	/		/	

Anche in atmosfera di  $\text{CO}_2$  il difetto attribuibile al composito di  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{MgO}$  è nel contenuto entalpico estremamente inferiore a quello ottenuto durante la caratterizzazione precedente. Confrontando le curve calorimetriche del composito e del sale puro, rappresentate in Figura 6.2-7, si nota che l'entalpia associata al SS – PCM è del 60 – 65% inferiore a quella riscontrata per il sale singolo, mentre dovrebbe essere inferiore solo del 40% secondo J. Wu [26]. Il motivo per cui il contenuto entalpico è tanto inferiore è da ricercarsi nella decomposizione del sale avvenuta durante la produzione del composito stesso. Al fine di impregnare il sale fuso nella struttura porosa, e creare quindi SS – PCM, si tratta il campione ad alta temperatura ( $900^\circ\text{C}$ ), superiore a quella di fusione del sale. Raggiungendo tale temperatura, quando ancora il sale non è penetrato nel ceramico, e la forma stabilizzata non è formata, si provoca la decomposizione caratteristica di parte del sale. Diminuendo la frazione del PCM all'interno

della struttura porosa, diminuisce anche l'entalpia correlata al composito. Il contenuto entalpico risulta però maggiore in presenza della  $\text{CO}_2$  che in atmosfera inerte: nella Tabella 6.2-3 si trova che il contenuto entalpico del composito in  $\text{N}_2$  raggiunge con difficoltà i 50 J/g; mentre in  $\text{CO}_2$  raggiunge 67 J/g, in quando l'anidride carbonica permette la stabilizzazione della forma carbonata. In ogni caso il contenuto entalpico associato al composito è basso e nei test termici potrebbe non riuscire ad assorbire o rilasciare abbastanza calore da modificare l'andamento termico del sistema.

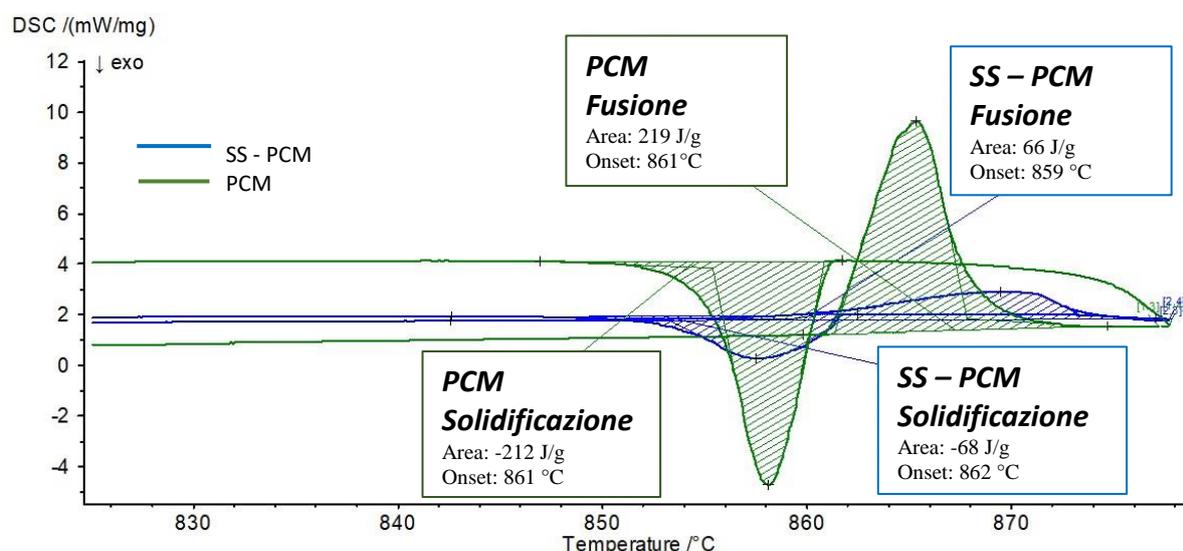


Figura 6.2-7 Confronto curva DSC tra  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e SS-PCM ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e MgO) in  $\text{CO}_2$ .

Per quanto riguarda le temperature associate alla trasformazione solido – liquido risultano poco inferiori a quelle del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  puro, passando da una temperatura di fusione di 861°C per il sale singolo a 859°C per l'SS – PCM. L'influenza del supporto sul sale, la presenza di effetti superficiali (*effetto confinamento*) e la poca quantità di sale, sono tutti fattori che incidono sulla diminuzione della temperatura di fusione e solidificazione [9 - 11]. Le proprietà del SS – PCM di  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e MgO sono risultate idonee per il processo combinato di SR e CPO, e il sistema è stato quindi testato in impianto, sebbene il contenuto entalpico risulti modesto.

### 6.2.3 SS – PCM. Litio carbonato e ossido di magnesio.

Il litio carbonato, come il sodio, durante lo studio delle sue proprietà termiche decomponeva rilasciando anidride carbonica (Figura 6.1-14), tale decomposizione è del tutto inibita nelle prove con il 30% di CO<sub>2</sub>. Come nel caso del sodio, anche l'inserimento del Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nella matrice di MgO ne limita la decomposizione, anche in assenza di CO<sub>2</sub>, come si evince da Figura 6.2-8. La curva TGA del SS – PCM è costante durante tutta l'analisi termica, contrariamente alla curva del Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> puro. Come accaduto con il sodio carbonato, il supporto ceramico riesca a stabilizzare il sale.

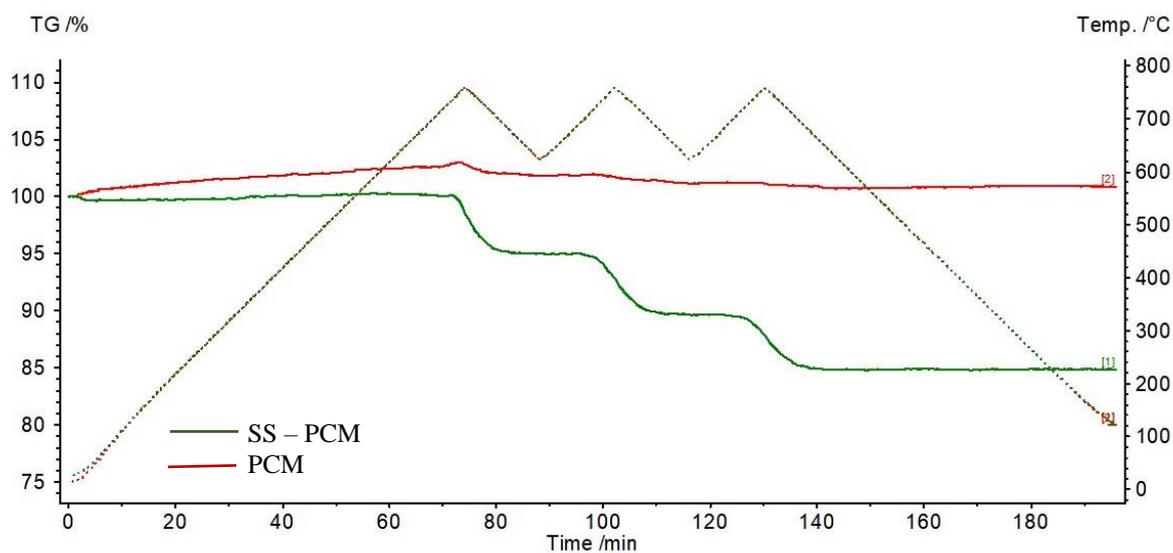


Figura 6.2-8 Confronto curve TGA tra il sale inorganico Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e SS – PCM (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e MgO) in N<sub>2</sub>.

Essendo il litio carbonato scelto per le proprietà termiche mostrate in atmosfera di  $\text{CO}_2$ , anche la miscela  $\text{MgO}/\text{PCM}$  è stata caratterizzata in presenza di anidride carbonica. Il profilo DSC – TGA delineato del campione è rappresentato in Figura 6.2-9: la TGA rimane costante confermando l'effetto sia della pressione parziale dell'anidride carbonica sia del supporto. La curva DSC ha un cambiamento di baseline iniziale e non riporta nessun altro fenomeno al di fuori dei picchi di solidificazione e fusione. Quello che si evince dalle curve registrate è la stabilità del campione che è confermata dai valori ottenuti per le temperature e le entalpie raccolti in Tabella 6.2-5 che rimangono lineari durante tutta l'analisi.

Tabella 6.2-5 Proprietà termiche del SS – PCM ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$  e  $\text{MgO}$ ) in  $\text{CO}_2$ .

	<b>2° ciclo</b>		<b>3° ciclo</b>	
	<i>Fusione</i>	<i>Solidificazione</i>	<i>Fusione</i>	<i>Solidificazione</i>
<b>Temperatura (°C)</b>	729	726	728	728
<b>Entalpia (J/g)</b>	142.9	-155.8	146.4	-155.8
<b>Subcooling</b>	3		/	

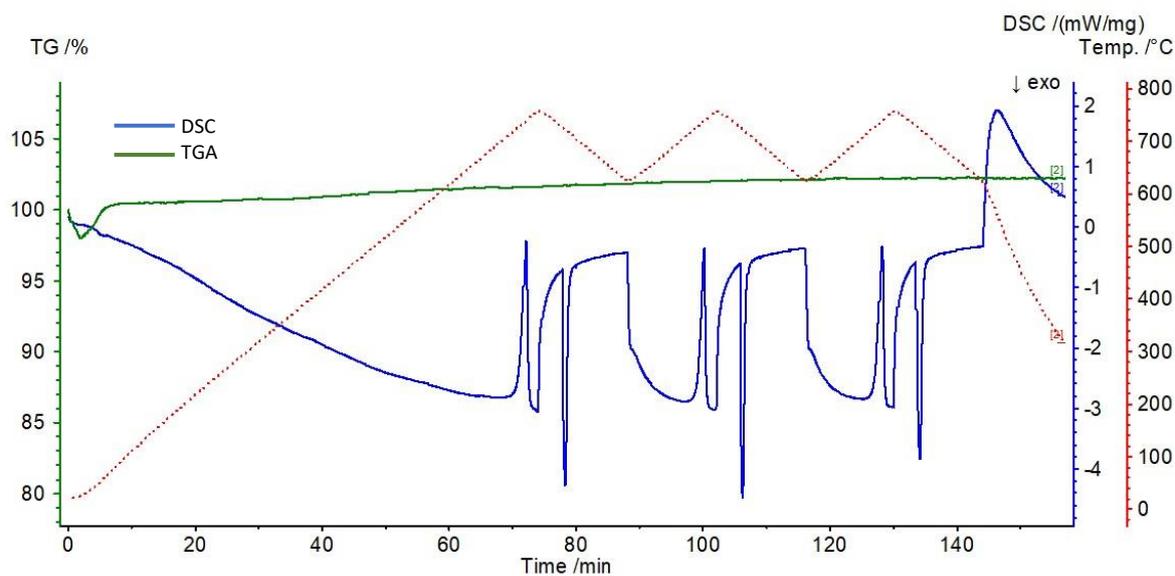


Figura 6.2-9 Analisi DSC - TGA SS – PCM ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$  e  $\text{MgO}$ ) in  $\text{CO}_2$

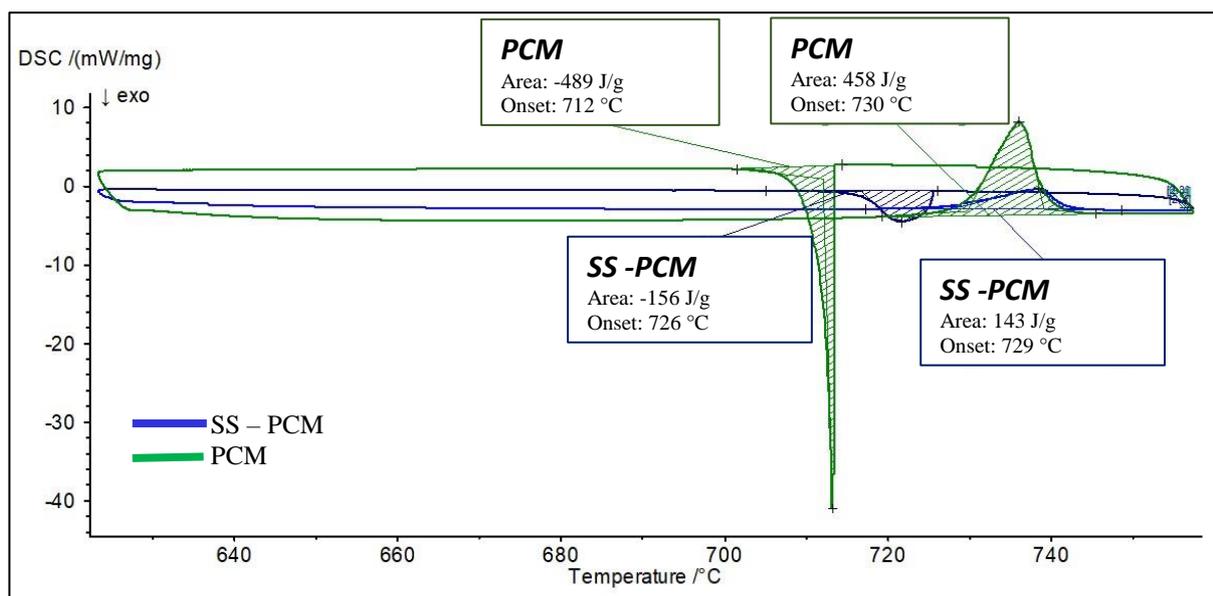


Figura 6.2-10 Confronto tra DSC tra PCM e SS – PCM ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$  e  $\text{MgO}$ ) in  $\text{CO}_2$ .

E' stata anche confrontata la diminuzione del contenuto entalpico tra SS – PCM e sale singolo, (Figura 6.2-10). Ancora una volta i contenuti non rispecchiano i valori teorici: il contenuto entalpico è solo il 30% di quello del sale singolo. Come teorizzato in precedenza con il sodio carbonato, anche il litio carbonato durante la creazione del composito subisce dei trattamenti termici che ne provocano la decomposizione facendo diminuire la quantità all'interno del substrato. A conferma che la diminuzione dei calori latenti dipende dalla decomposizione avvenuta durante la produzione del composito, sono confrontate (in Figura 6.2-11) le curve DSC del campione SS – PCM del  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  e  $\text{MgO}$  in atmosfera  $\text{N}_2$  e di  $\text{CO}_2$ . I valori calcolati di area sottesa alle curve di transizione di fase sono paragonabili tra loro, quindi la decomposizione del campione è avvenuta prima delle analisi che infatti presentano contenuti entalpici delle transizioni di fase, in  $\text{N}_2$  e di  $\text{CO}_2$ , comparabili.

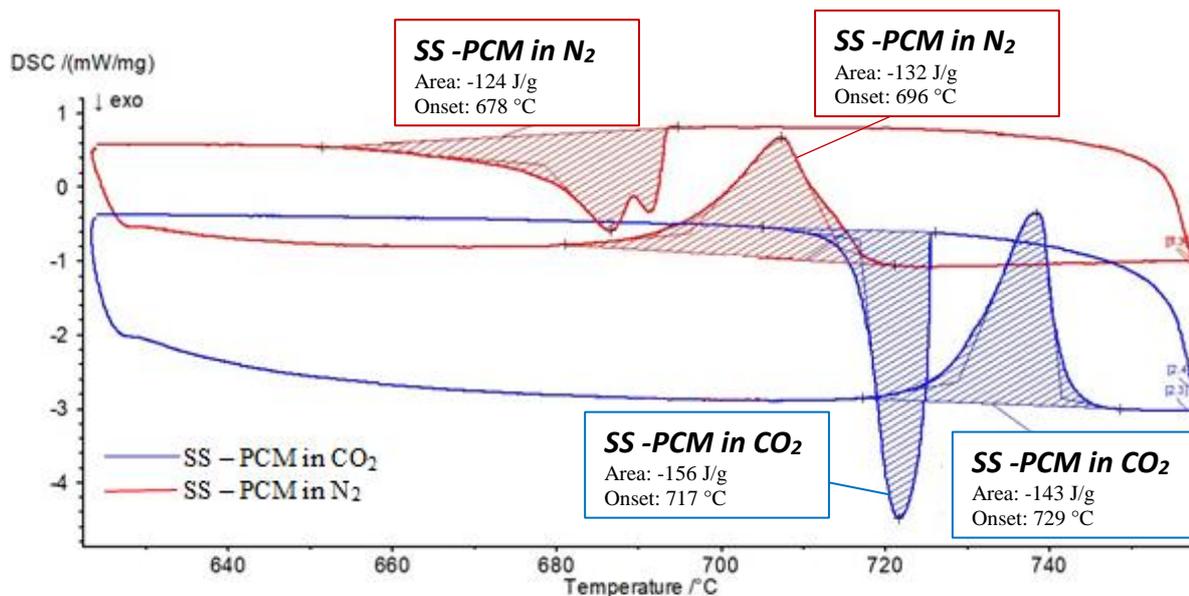


Figura 6.2-11 Confronto curva DSC dei SS – PCM ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$  e  $\text{MgO}$ ) in  $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2$ .

Il confronto delle analisi effettuate in diversa atmosfera (Figura 6.2-11) permette di rilevare un doppio picco nella curva DSC dell'analisi compiuta in atmosfera inerte. Questo secondo picco è imputabile all'ossido di litio, che come già osservato in precedenza è assente in presenza di  $\text{CO}_2$ . L'influenza dell'anidride carbonica sul campione è visibile anche dalla temperatura di fusione, che in atmosfera inerte risulta essere pari a  $696^\circ\text{C}$  mentre raggiunge  $729^\circ\text{C}$  in presenza di  $\text{CO}_2$ . Questi effetti possono essere spiegati prendendo in considerazione il diagramma di fase del  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  -  $\text{Li}_2\text{O}$  (Figura 6.1-16). La presenza del  $\text{CO}_2$  sposta l'equilibrio della reazione verso la formazione e stabilizzazione del litio carbonato. D'altra parte, la diminuzione dell'ossido di litio porta ad un aumento della temperatura di fusione del sistema  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  -  $\text{Li}_2\text{O}$  [4].

Le analisi termiche (Tabella 6.2-5) mostrano una notevole riduzione del subcooling da circa  $15^\circ\text{C}$  a  $1.5^\circ\text{C}$ . Come spiegato in precedenza, questa riduzione è imputabile al supporto che, intrappolando il sale fuso, ne promuove la solidificazione. I calori entalpici, seppur notevolmente ridotti sono comunque i più alti tra i composti esaminati, rendendo l'SS – PCM di  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{MgO}$  il miglior candidato per l'applicazione come PCM nella reazione di interesse. Il contenuto entalpico della solidificazione risulta maggiore rispetto alla fusione poiché include l'entalpia del litio carbonato che si forma dalla reazione inversa dell'ossido di litio con l'anidride carbonica.

Tutti e tre i compositi caratterizzati in questa sezione sono stati testati nell'impianto di steam reforming e ossidazione parziale catalitica, le loro proprietà termiche, raccolte finora sono riassunte in Tabella 6.2-6.

	<i>Temperatura</i> (°C)	<i>Entalpia</i> (J/g)	<i>Densità apparente</i> (g/cm <sup>3</sup> )	<i>Subcooling</i> (°C)
<i>K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – MgSO<sub>4</sub>/MgO</i>	760	87	1.19	19
<i>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/MgO</i>	860	67	0.96	/
<i>Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/MgO</i>	728	144	1.14	1.5

*Tabella 6.2-6 Proprietà termiche compositi.*

## 6.3 Performance funzionale dei PCM

### 6.3.1 Profilo termico

I tre compositi precedentemente scelti ( $K_2SO_4 - MgSO_4/MgO$ ,  $Na_2CO_3/MgO$  e  $Li_2CO_3/MgO$ ) sono stati testati all'interno di un impianto per la produzione di idrogeno da steam reforming ed ossidazione parziale catalitica. Inizialmente è stato delineato il profilo termico per tutti i sistemi, valutando la capacità di gestione termica del sale e stimando l'intervallo temporale in cui la temperatura rimane costante. Successivamente gli SS - PCM sono stati modificati inserendovi la fase attiva e sono stati testati per determinare se la capacità catalitica viene modificata dalla presenza del PCM e eventualmente quantificare il guadagno in conversione portato dal PCM.

La Figura 6.3-1 mostra i profili termici del reattore con e senza i compositi PCM/MgO in rampa di riscaldamento. In quasi tutti i profili termici, l'andamento della curva di riscaldamento è condizionato dall'assorbimento del calore durante la fusione del sale, segnato dal un flesso. Ad esempio, come si può osservare dalla Figura 6.3-1 in cui è rappresentato il profilo caratteristico della miscela eutettica  $K_2SO_4 - MgSO_4$ , la pendenza del profilo termico nel range di temperatura tra  $765^\circ C$  e  $800^\circ C$  è minore rispetto al profilo riscontrato nel reattore in assenza del composito. Allo stesso modo anche la pendenza del profilo del composito formato da litio carbonato, in Figura 6.3-1 mostra una variazione di pendenza in concomitanza della temperatura di fusione del sale. Oltre i  $760^\circ C$  la curva del profilo termico del  $Li_2CO_3$  si sovrappone a quella di confronto. Queste variazioni di pendenza sono dovute all'influenza del PCM che fondendosi assorbe calore modificando il profilo di riscaldamento del reattore. Per i materiali compositi  $K_2SO_4 - MgSO_4/MgO$  e  $Li_2CO_3/MgO$ , le curve dei profili termici presentano un plateau alla temperatura di fusione della miscela eutettica e del sale. Il plateau della miscela eutettica  $K_2SO_4 - MgSO_4$  è a  $760^\circ C$  ed è mantenuto per circa 1 minuto. Il  $Li_2CO_3$  mantiene la temperatura di  $720^\circ C$  per circa 2 minuti, risultando il composito più prestante. Il sodio carbonato ha un profilo termico gemello a quello delineato per confronto dal bianco. Questo comportamento è dovuto al basso contenuto entalpico e al peso di sale caricato. Se per gli altri due compositi la densità apparente risulta simile ( $1.19 \text{ g/cm}^3 - 1.14 \text{ g/cm}^3$ ) il composito di sodio carbonato è caratterizzato dalla densità apparente più bassa, quindi a parità di volume, il peso effettivo del sale utilizzato è minore, rispetto agli altri due sali. I pesi effettivi caricati nel reattore sono raccolti nella Tabella 6.3-1.

Tabella 6.3-1 Densità apparente, volume di composito carico e peso effettivo di PCM caricato.

<i>Sali</i>	<i>Densità apparente</i> (g/cm <sup>3</sup> )	<i>Volume composito caricato</i> (cm <sup>3</sup> )	<i>Peso effettivo</i> <i>di PCM (g)</i>
<i>K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – MgSO<sub>4</sub>/MgO</i>	1.19	7.3	5.21
<i>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/MgO</i>	0.96	7.3	4.20
<i>Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/MgO</i>	1.14	7.3	4.99

Inoltre, l'entalpia associata al sodio carbonato è di 66.78 J/g, ed è il contenuto più basso tra i diversi sistemi esaminati (Tabella 6.2-6). L'entalpia bassa e il minore peso caricato potrebbero non essere sufficienti per influenzare la velocità di raffreddamento.

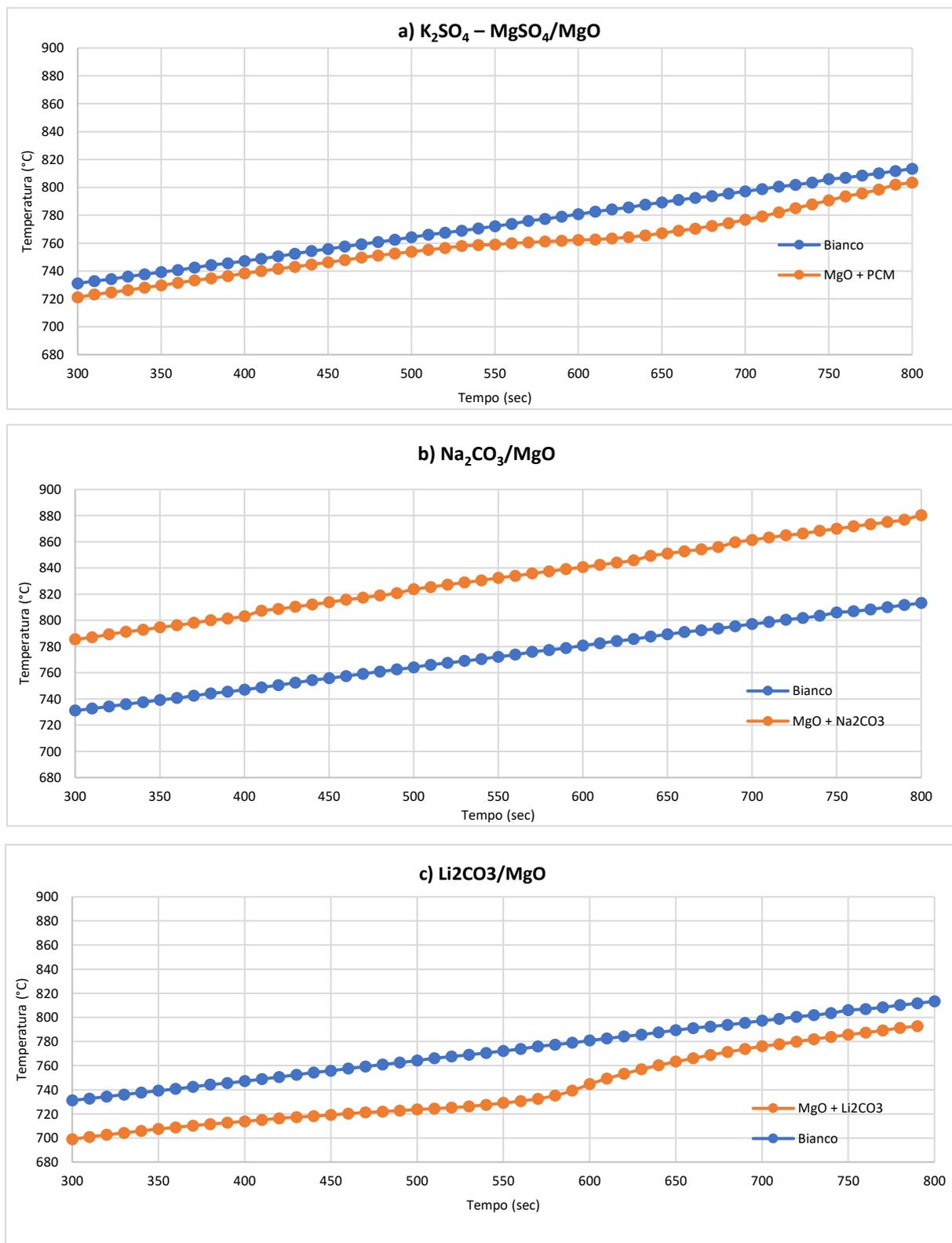


Figura 6.3-1 Profilo termico del reattore con e senza il materiale composito sale fuso/MgO durante l'assorbimento di calore, per diversi materiali compositi: a)  $K_2SO_4 - MgSO_4/MgO$ , b)  $Na_2CO_3/MgO$  in  $CO_2$  c)  $Li_2CO_3/MgO$  in  $CO_2$ .

In Figura 6.3-2 sono riportate le velocità corrispondenti ai profili termici tracciati per i compositi di  $K_2SO_4 - MgSO_4/MgO$  e  $Li_2CO_3/MgO$ . Per la miscela  $K_2SO_4 - MgSO_4/MgO$  la velocità raggiunge i  $0.05^\circ C/min$  nelle temperature in cui si evidenzia il plateau, intorno ai  $760^\circ C$ . Le velocità del composito di litio carbonato sono inferiori durante la fase di riscaldamento fino alla completa fusione del sale, dimostrando che la velocità di riscaldamento è influenzata anche dall'accumulo di calore sensibile oltre che latente. Entrambi i profili presentano un aumento delle velocità di riscaldamento subito dopo la transizione di fase, dovuto all'esaurimento dell'effetto fornito dal PCM.

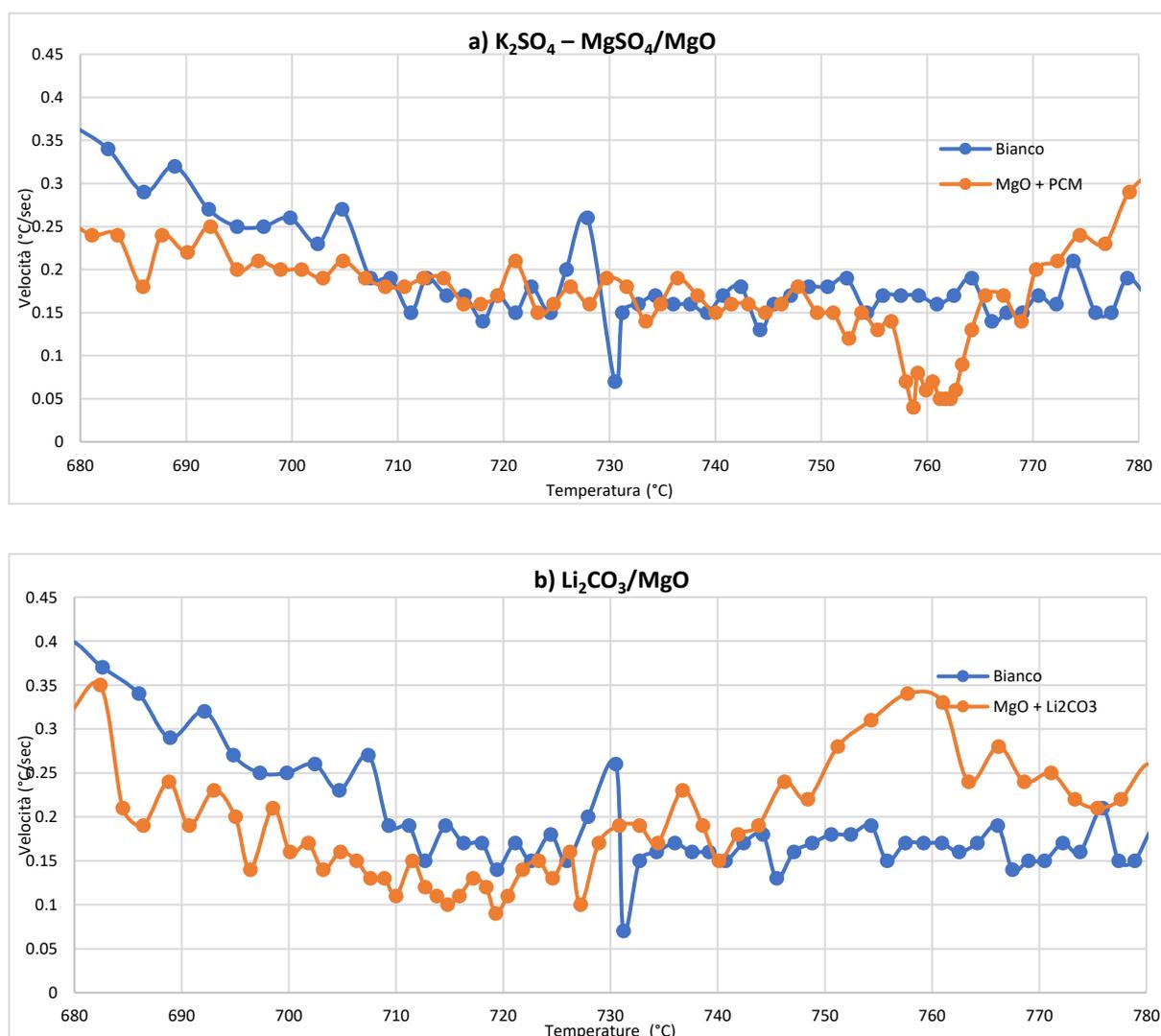


Figura 6.3-2 Velocità di riscaldamento del reattore con e senza il materiale composito sale fuso/MgO durante l'assorbimento di calore, per diversi materiali compositi: a)  $K_2SO_4 - MgSO_4/MgO$ , b)  $Li_2CO_3/MgO$  in  $CO_2$ .

Il profilo termico è stato registrato anche in fase di raffreddamento e gli andamenti ottenuti dei SS – PCM sono rappresentati in Figura 6.3-3. In questa tipologia di analisi, il forno è spento una volta raggiunta una temperatura superiore a quella di fusione dei PCM, e poi lasciato raffreddare gradualmente tramite convezione naturale. Questa metodologia permette di valutare più precisamente le caratteristiche del materiale senza influenze esterne presenti in fase di riscaldamento che potrebbero modificare o “nascondere” le stesse. I profili termici tracciati confermano i risultati ottenuti precedentemente con la rampa in riscaldamento: il composito di  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{MgO}$  ha il contenuto entalpico più basso tra tutti i compositi testati e per questo non è in grado di modificare l’andamento della temperatura, neanche in fase di raffreddamento. I compositi di  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  e della miscela eutettica mostrano ancora una volta come il PCM, riesca a rilasciare una quantità di calore durante la solidificazione tale da modificare il profilo termico. I profili termici a) e c) in Figura 6.3-3 sono caratterizzati da un plateau indicativo di una diminuzione della velocità di raffreddamento. In particolare, il composito  $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{MgSO}_4/\text{MgO}$  mantiene la temperatura di  $730^\circ\text{C}$  per circa un minuto e il  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{MgO}$  ha un plateau di 2 minuti alla temperatura di  $720^\circ\text{C}$ . Dopo il plateau la curva cambia pendenza, dimostrando che il materiale a cambiamento di fase continua a influenzare l’andamento termico anche dopo la transizione di fase, attraverso il calore sensibile.

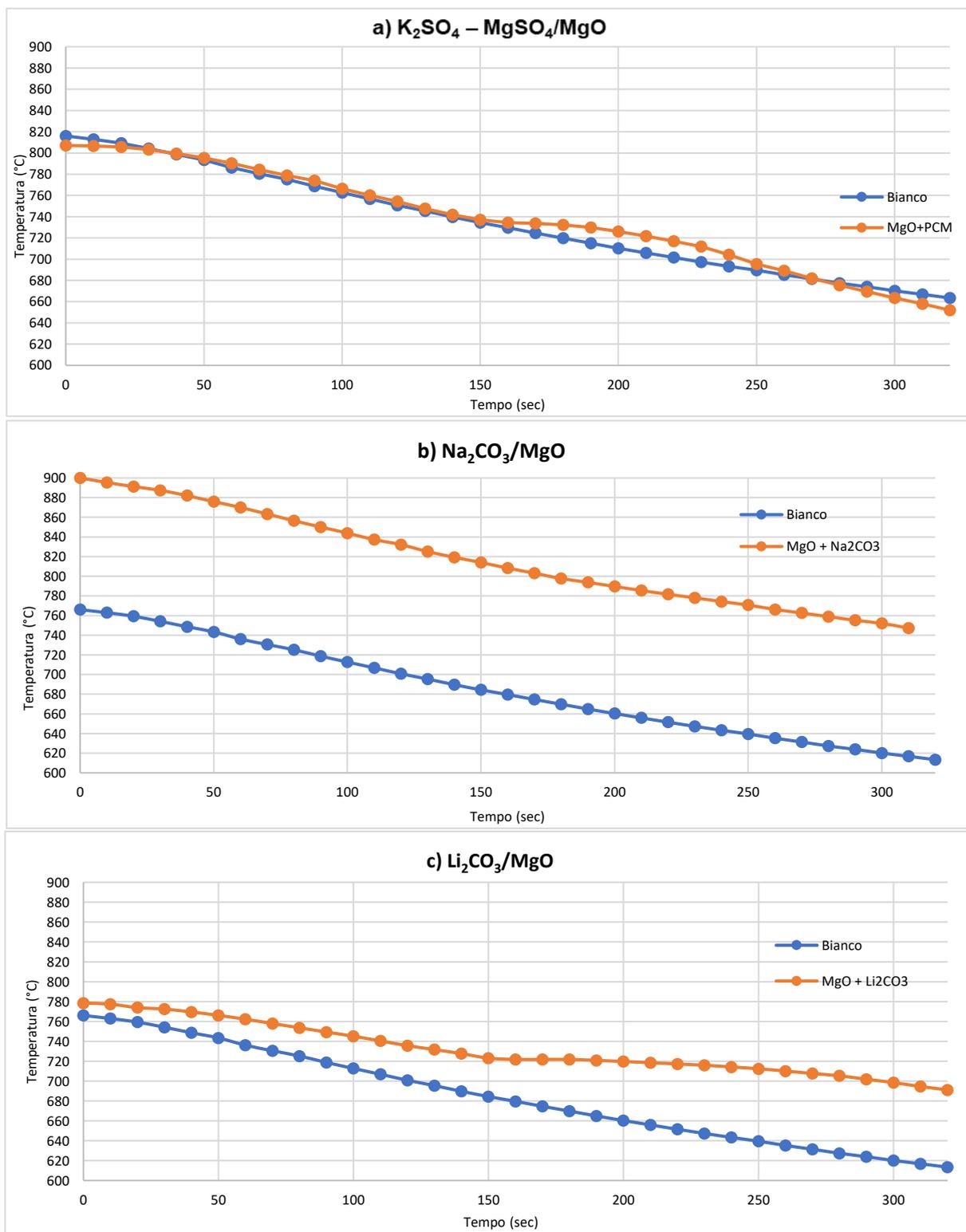


Figura 6.3-3 Profilo termico del reattore con e senza il materiale composito sale fuso/MgO durante il rilascio di calore, per diversi materiali compositi: a)  $K_2SO_4 - MgSO_4/MgO$ , b)  $Na_2CO_3/MgO$  in  $CO_2$  c)  $Li_2CO_3/MgO$  in  $CO_2$ .

La conferma del rallentamento della velocità di riscaldamento è confermata nei grafici che mostrano la velocità di raffreddamento in Figura 6.3-4. I valori minimi di velocità si osservano in corrispondenza della temperatura di solidificazione del PCM. In particolare, la miscela di solfati raffreddamento raggiungendo la velocità di  $0.1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  alla temperatura di  $730^{\circ}\text{C}$ ; mentre il litio carbonato lo rallenta maggiormente, fermandolo a circa  $720^{\circ}\text{C}$ .

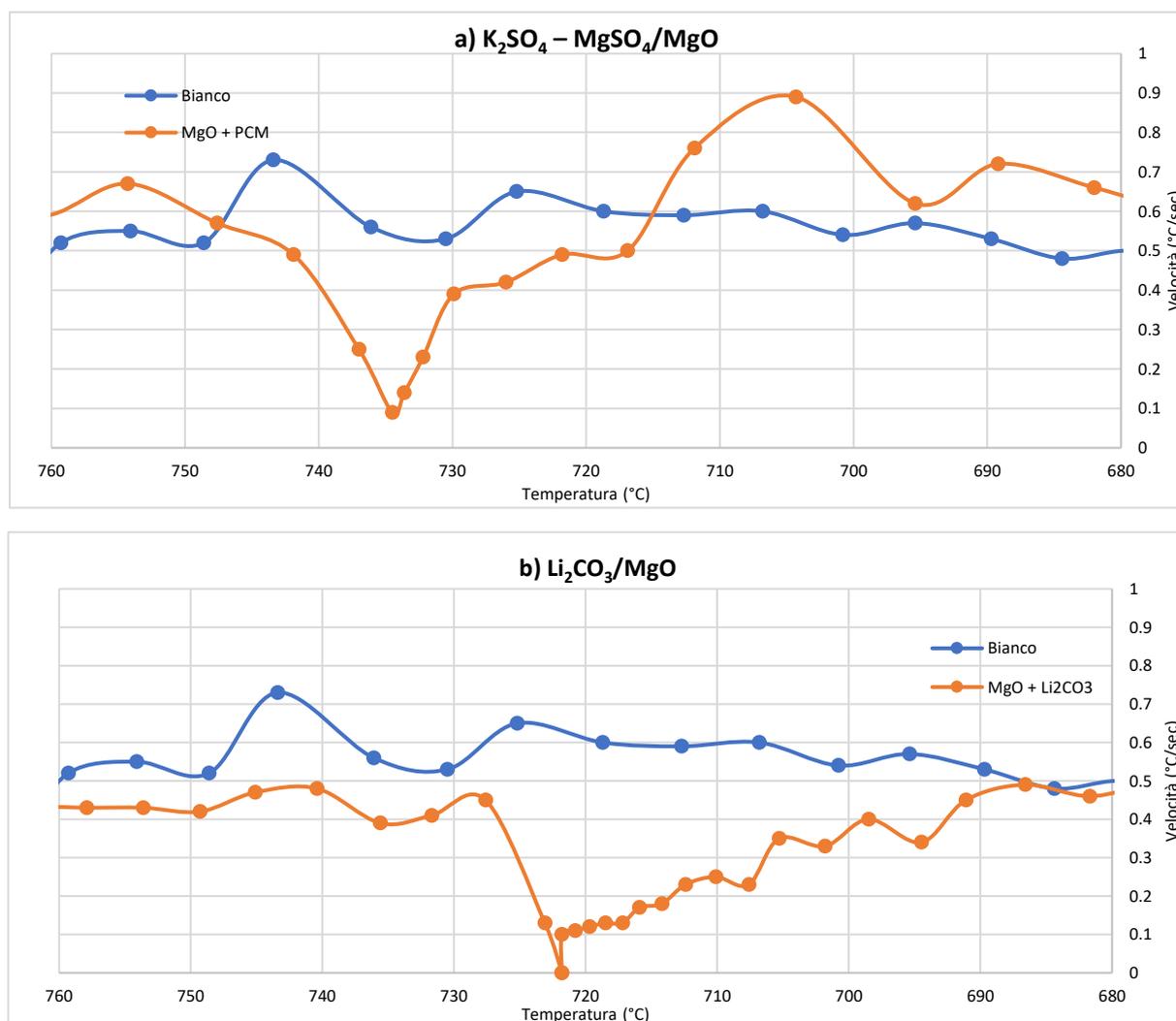


Figura 6.3-4 Velocità di raffreddamento del sistema con e senza il materiale composito sale fuso/MgO durante l'assorbimento di calore, per diversi materiali compositi: a)  $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{MgSO}_4/\text{MgO}$ , b)  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{MgO}$  in  $\text{CO}_2$ .

I profili termici di  $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{MgSO}_4/\text{MgO}$  e  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{MgO}$  mostrano chiaramente l'azione del SS - PCM, che assorbendo e rilasciando calore durante la transizione di fase, modificano l'andamento naturale di raffreddamento e riscaldamento del reattore e sono quindi potenzialmente utilizzabili per regolare i profili termici dovuti alla contemporanea presenza di reazioni di steam reforming e CPO.

## 6.4 Test catalitici

In questi processi, lo scopo del PCM è quello di mitigare la diminuzione o l'aumento della temperatura dovuto allo sviluppo della reazione. In particolare, facendo avvenire le due reazioni in serie, il PCM potrebbe essere usato per immagazzinare calore durante la CPO e fornirlo successivamente alla reazione di SR. Dato che lo sviluppo e il consumo di calore durante le due reazioni avviene principalmente sul letto catalitico, il composito contenente PCM è stato usato come supporto per la fase attiva utilizzata per catalizzare queste due reazioni. Sono state studiate due diverse architetture:

- composito con sale fuso e supporto di idrotalcite MgAl 3:1 con Rodio 1 %wt;
- deposizione sui compositi PCM/MgO di particelle di cluster di Rodio 0.1% (wt/wt).

Dopo i test per la valutazione del profilo termico dei sali carbonati, il quarzo è risultato danneggiato. Infatti, gli alcalini reagiscono con il quarzo provocandone la corrosione, deteriorando il reattore [27]. A causa di ciò i test catalitici non sono stati effettuati per il sale carbonato di litio, che pur mostrando grandi caratteristiche come materiale a cambiamento di fase, la creazione della forma stabilizzata non è ancora ottimizzata e causa delle perdite che si depositano sul quarzo reagendo.

### 6.4.1 Test catalitici supporto MgO con Cluster

I PCM in forma stabilizzata sono stati quindi modificati in modo da fungere da supporto per il catalizzatore e da materiali per immagazzinamento di energia, e posti a diretto contatto con i flussi di reazione. Per valutare la possibilità di impregnare la fase attiva direttamente sul composito di PCM/MgO, tramite *Incipient wetness impregnation* (IWI), è stata effettuata l'analisi al porosimetro del SS – PCM della miscela di  $K_2SO_4$  –  $MgSO_4$  supportato da ossido di magnesio. L'area superficiale misurata è di  $0.017m^2/g$ , molto bassa, in quanto il PCM occupa tutto i pori del materiale ceramico. La tecnica di impregnazione IWI utilizza un volume di soluzione di un precursore della fase attiva (in questo caso  $Rh(NO_3)_3$ ), il cui volume corrisponde al volume totale dei pori del supporto. Considerando l'area superficiale ottenuta, questa tecnica non è realizzabile. Per questo motivo è stato scelto di depositare sul composito il catalizzatore in cluster di Rodio all'0.1% (wt/wt).

Essendo il supporto impregnato con il PCM, la percentuale di cluster che riesce a depositarsi sul composito varia tra 0.01% e 0.02%. La caratteristica dei cluster è quella di legarsi agli OH superficiali del supporto, in modo da essere ben distribuiti, annullando il rischio di deposizione nella zona del PCM. I cluster di Rodio utilizzati come catalizzatori nelle reazioni di steam reforming e ossidazione parziale catalitica risultano essere attivi anche a bassa concentrazione [28]. Le prove sono state effettuate alla temperatura di 680°C e 750°C, con tempi di contatto di 22 sec. Sono alternati i rapporti di  $O_2/CH_4$  e  $H_2O/CH_4$  in modo da far avvenire le reazioni di steam reforming e ossidazione parziale catalitica in serie. La Figura 6.4-1 mostra la conversione del metano e le percentuali dei gas in uscita dopo condensazione dell'acqua e disidratazione per le reazioni di ossidazione parziale catalitica e steam reforming ottenuti sul campione con supporto di MgO. Quello che si osserva è che durante il ciclo di SR – CPO a 680°C (Figura 6.4-1), lo steam reforming non avviene e non c'è resa in idrogeno. La reazione di steam reforming alla temperatura di 680°C non avviene in quanto nei flussi

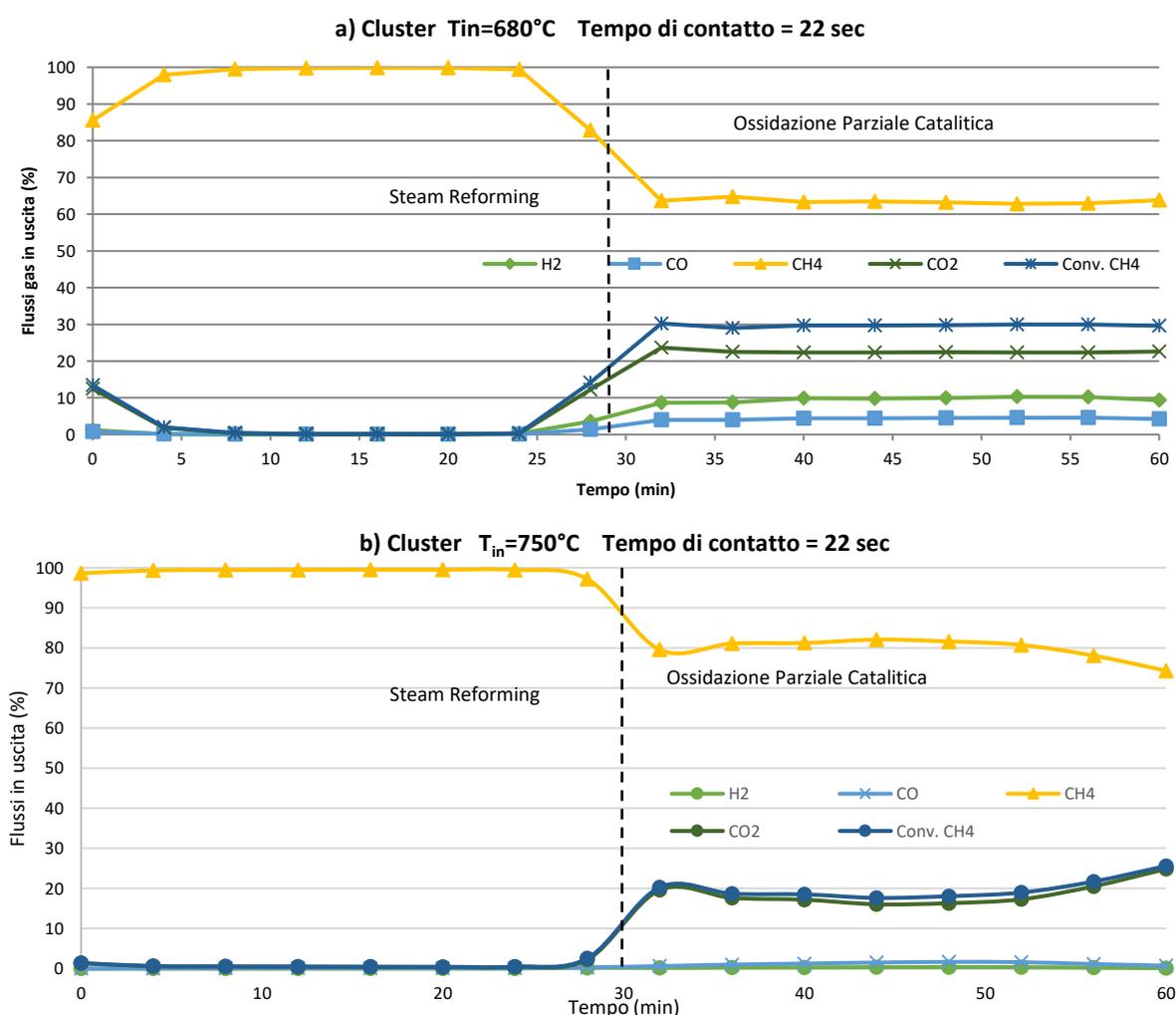


Figura 6.4-1 Flussi in uscita e conversione del metano SR – CPO in serie SS – PCM ( $K_2SO_4 - MgSO_4/MgO$ ) impregnato con soluzione di cluster di Rodio 0.1%wt  $T_{in}= a)680^{\circ}C$  e b)750°C; tempo di contatto = 22 sec.

uscanti è assente l'idrogeno che dovrebbe essere prodotto. L'ossidazione parziale catalitica mostra una resa di idrogeno del 10% alla temperatura di 680°C. La maggiore reattività dell'ossigeno porta ad una conversione del metano del 30% per lo più dovuta a reazioni di ossidazione totale e una contestuale presenza di idrogeno che è probabilmente dovuto ad una maggiore temperatura sul letto o che favorisce le reazioni di reforming o meno plausibilmente alla presenza di reazione di ossidazione parziale. Si è quindi aumentata la temperatura a 750°C, temperatura operativa del materiale a cambiamento di fase (Figura 6.4-1). Studiando le composizioni in uscita ottenuti dalle reazioni a 750°C, si osserva che sia lo steam reforming che l'ossidazione parziale catalitica non si verificano. Questo dato è spiegabile da una disattivazione del catalizzatore. Sebbene i test catalitici non diano alti valori di conversione dimostrano comunque come è possibile supportare fasi metalliche attive attraverso cluster su materiali contenenti PCM, sebbene al momento in percentuali molto basse.

### 6.4.2 Profilo termico e test catalitici PCM su supporto di ex-idrotalcite

Come confermato dall'analisi al porosimetro, il sale occupa tutto il volume dei pori, non permettendo l'impregnazione tramite metodo IWI. Per questo motivo è stato scelto di sopperire alla bassa area superficiale del composito PCM/MgO è quella di sostituire l'ossido di magnesio con un supporto formato da idrotalcite MgAl 3:1 avente già all'interno il Rodio all'1 %wt che è possibile portare sulla superficie per riduzione (exolution). In questo modo si creerebbe un SS – PCM in cui è supportato la fase attiva di Rh estratta dalla matrice ossidica. Il PCM testato su supporto derivante da precursore idrotalcitico è la miscela eutettica  $K_2SO_4 - MgSO_4$ : la Figura 6.4-2 mostra il profilo termico del nuovo composito. L'andamento durante la rampa di riscaldamento non evidenzia nessun flesso o plateau che possa indicare l'influenza del materiale a cambiamento di fase e nessuna variazione di pendenza che potrebbe far intuire un rallentamento nella velocità di riscaldamento.

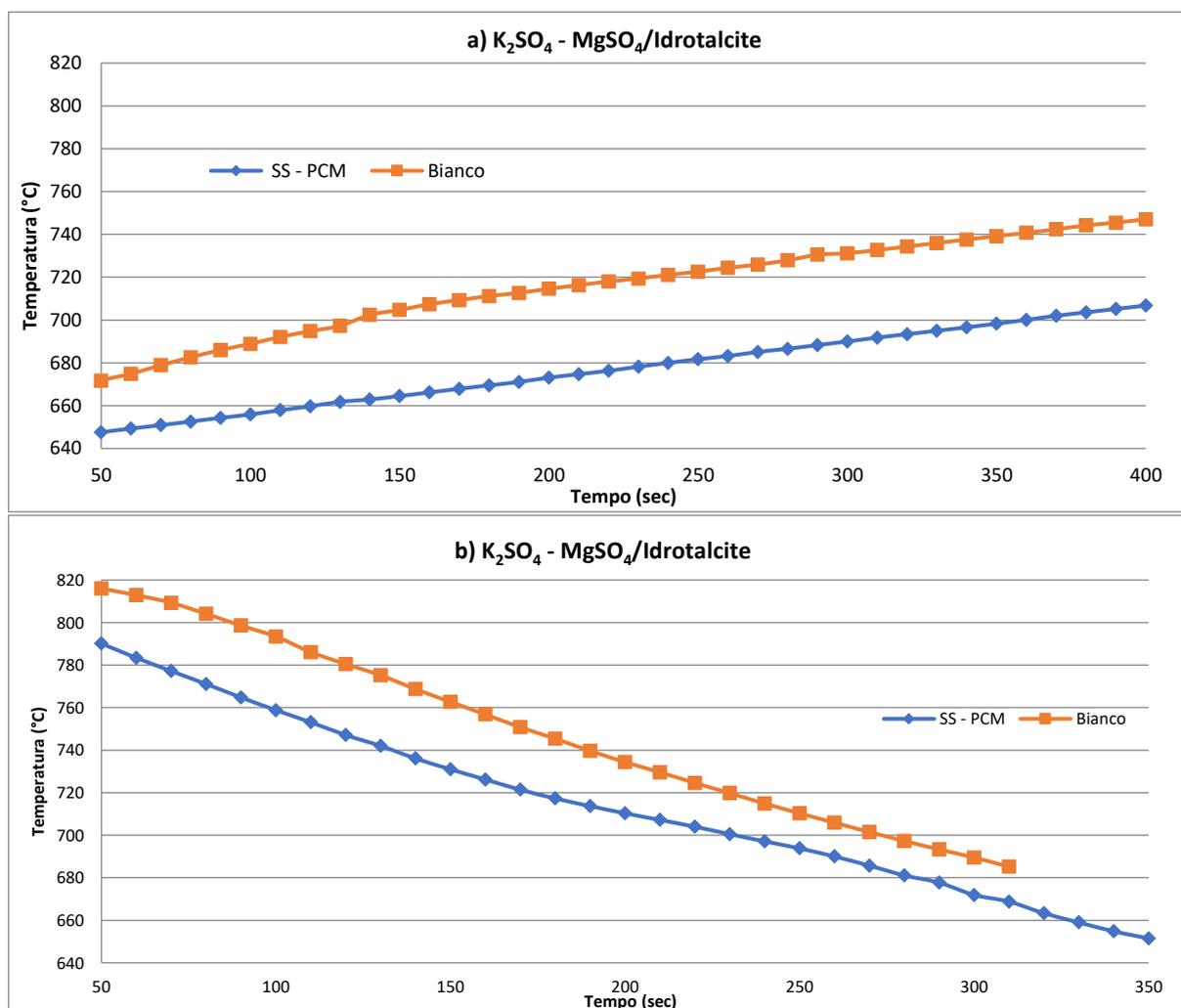


Figura 6.4-2 Profilo termico del reattore con e senza il materiale composito  $K_2SO_4 - MgSO_4/Idrotalcite$  durante a) l'assorbimento e b) rilascio di calore.

Il profilo termico del SS - PCM definito in rampa di raffreddamento presenta invece una variazione di pendenza in corrispondenza della temperatura di solidificazione della miscela (710°C). La variazione di pendenza è più debole di quanto non osservato su campione MgO.

Il calore latente associato alla fusione del sale all'interno del supporto è effettivamente minore rispetto a quello della fusione del sale puro. Dalla caratterizzazione tramite calorimetria a scansione differenziale in Figura 6.4-3 l'entalpia di fusione è circa 59 J/g, mentre quella della solidificazione è -83 J/g. La differenza tra i due contenuti entalpici deriva dalla perdita di materiale dalla struttura porosa di idrotalcite. Questa perdita è confermata dalla presenza di un doppio picco durante la fusione: il picco più piccolo potrebbe infatti riferirsi alla fusione della miscela di solfati che è fuori uscita dalla struttura. A causa proprio del contenuto entalpico associato ai due fenomeni è possibile vedere solo l'effetto in raffreddamento.

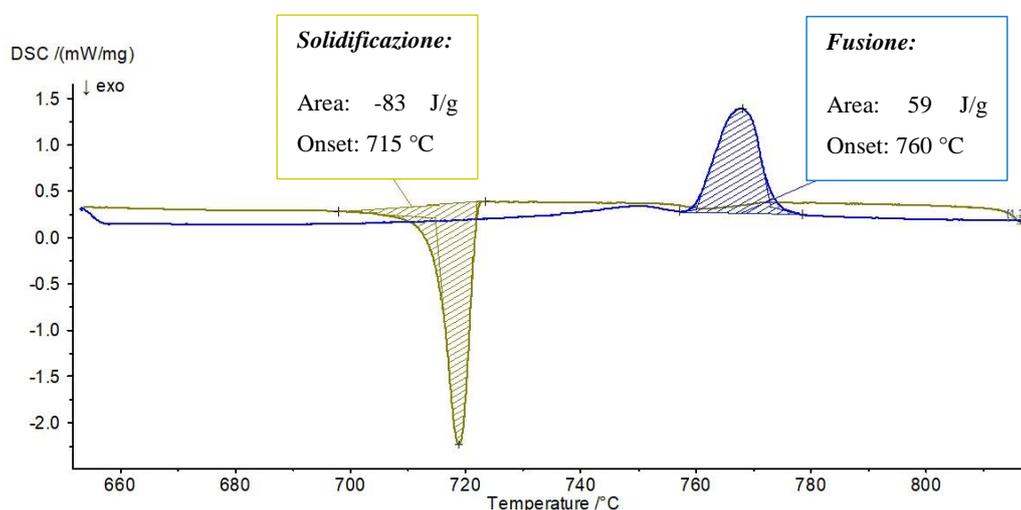


Figura 6.4-3 Analisi DSC del materiale composito  $K_2SO_4 - MgSO_4$ /Idrotalcite

Le proprietà termiche riscontrate dalla caratterizzazione di  $K_2SO_4 - MgSO_4$  su idrotalcite non sono soddisfacenti, il contenuto entalpico è minore e dal profilo termico si nota che il trasporto di calore è più difficoltoso probabilmente perché la conducibilità termica dell'idrotalcite è minore rispetto al MgO. Ciò nonostante, si sono volute testare le capacità catalitiche del rodio all'interno del composito per valutare se il catalizzatore contenuto nell'idrotalcite è in grado di catalizzare le reazioni di steam reforming e ossidazione parziale catalitica, ossia se anche nelle condizioni in cui i pori sono occupati da PCM, si riesca a ottenere delle particelle di Rh metallico tramite riduzione.

Per valutare la capacità catalitiche del rodio presente nel composito sono stati effettuati test catalitici per le reazioni ossidazione parziale catalitica (2) e steam reforming (1)



La reazione di steam reforming è una reazione endotermica mentre l'ossidazione parziale catalitica al contrario è leggermente esotermica e sviluppa molto calore facendo aumentare la temperatura. La temperatura a cui vengono svolte le reazioni è di 750°C, temperatura alla quale lavora il PCM. Nella Figura 6.4-4 sono mostrate la conversione del metano e le composizioni dei flussi anidri in uscita dal reattore dopo le reazioni di steam reforming e CPO. La resa di idrogeno ottenuta dallo steam reforming è pari al 50%, con una conversione del metano del 50%. L'ossidazione parziale catalitica converte il 60% del metano, e la resa in idrogeno è del 40%.

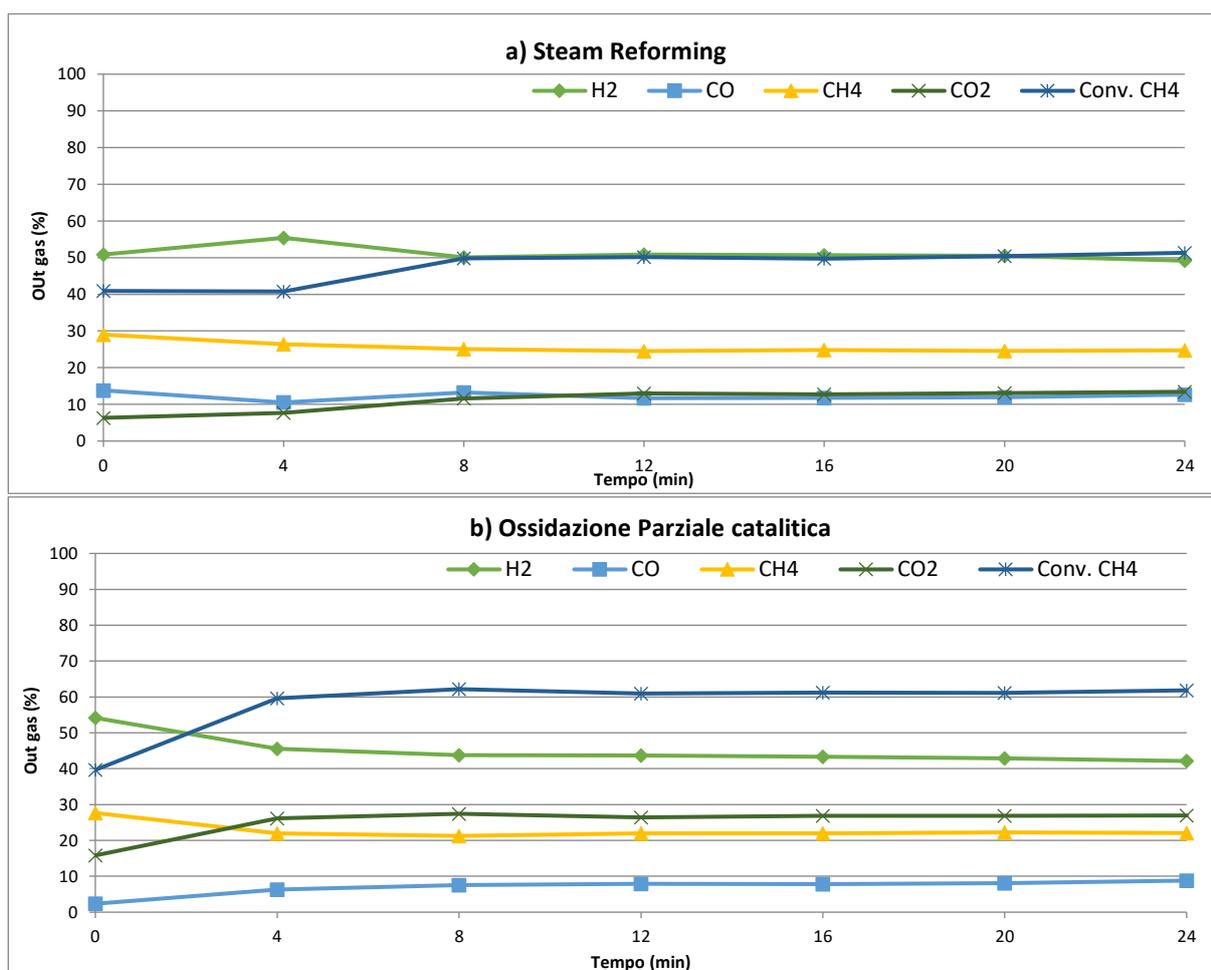


Figura 6.4-4 Composizione della corrente uscente dopo reazione di a) Steam Reforming e dopo b) ossidazione parziale catalitica. Condizioni di reazione  $T = 750^{\circ}C$   $P = 1bar$  tempo di contatto = 22 sec.

L'ossidazione parziale catalitica pur producendo meno idrogeno ha una conversione del metano più alta, questo perché le reazioni di combustione, reazione parassite caratteristiche della CPO consumano  $\text{CH}_4$  aumentando il flusso in uscita di  $\text{CO}_2$  [29]. Considerando i risultati ottenuti di produzione di  $\text{H}_2$ , che mostrano come il composito ottenuto da precursore idrotalcitico contenente Rh e PCM sia effettivamente in grado di catalizzare entrambe le reazioni di interesse, le stesse prove sono state effettuate combinando le due reazioni in sequenza alternate, ovvero, mandando flussi continui di metano e modificando i rapporti di  $\text{O}_2/\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ . Il primo ciclo di steam reforming e ossidazione parziale catalitica in serie è condotto alla temperatura di  $680^\circ\text{C}$  e tempo di contatto di 22 sec. La temperatura è minore rispetto a quella di lavoro del PCM ( $750^\circ\text{C}$ ), in quanto il calore che dovrebbe svilupparsi dalla CPO, dovrebbe provocare un aumento di temperatura tale da raggiungere la temperatura di fusione della miscela inorganica di solfati. Il profilo termico del letto catalitico ottenuto durante il test di CPO in serie, riportato in Figura 6.4-5 non mostra alcun aumento di temperatura. La diminuzione in temperatura che è mostrata nel grafico è causata dal cambio da CPO a steam reforming. Lo steam reforming è più endotermico, quindi assorbe calore, provocando un abbassamento della temperatura del letto catalitico.

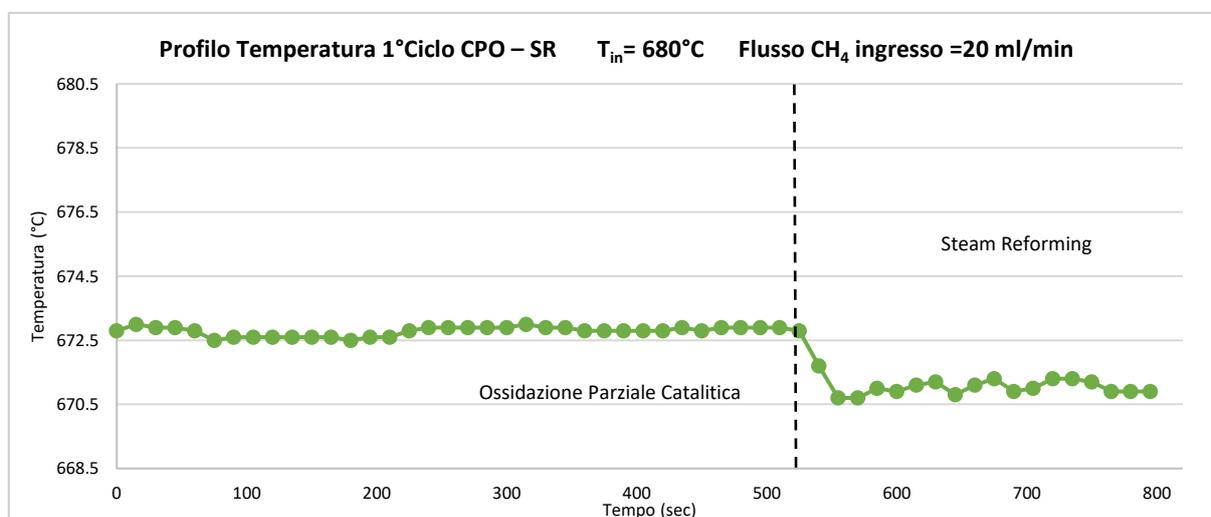


Figura 6.4-5 Profilo termico 1° ciclo reazioni in serie  $T=680^\circ\text{C}$ ; Tempo di contatto = 22 sec.

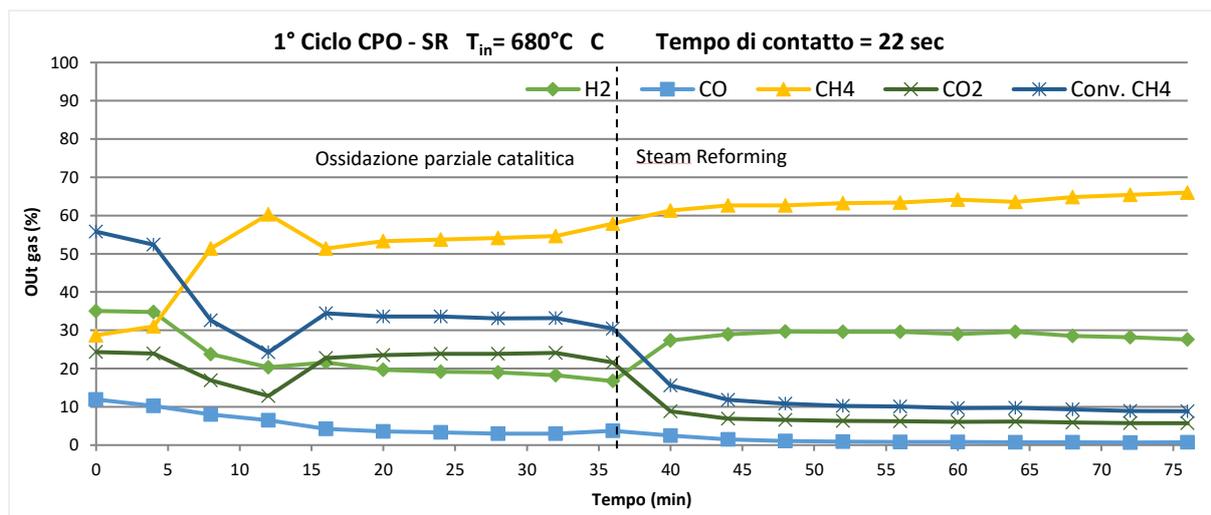


Figura 6.4-6 Flussi uscenti 1° ciclo CPO – SR reazioni in serie  $T=680^{\circ}\text{C}$ ; Tempo di contatto = 22 sec.

Guardando il grafico in Figura 6.4-6, che rappresenta la composizione dei flussi uscenti anidri ottenuti dal primo ciclo di CPO – SR, si constata che la resa in idrogeno è diminuita per entrambe le reazioni. Se precedentemente l'ossidazione parziale catalitica aveva ottenuto una resa del 40% in idrogeno, adesso raggiunge solo il 20%. Anche la conversione del metano subisce un abbassamento passando dal 60% precedentemente ottenuto, fino al 30% raggiunto in questo test. Come la CPO, anche per lo steam reforming sono riscontrate brusche diminuzioni che portano la conversione del metano al 10%, e la resa dell'idrogeno si abbassa dal 50% al 30% dell'attuale test. La diminuzione della conversione e della resa in idrogeno è attribuibile all'influenza della presenza del PCM che fa abbassare la qualità delle prestazioni del catalizzatore. In questo modo, non solo le reazioni desiderate avvengono con difficoltà, ma le reazioni di combustione parassite sono agevolate. La conferma della presenza delle reazioni di combustione è data dal valore di selettività di  $\text{CO}_2$  rispetto al metano riscontrata

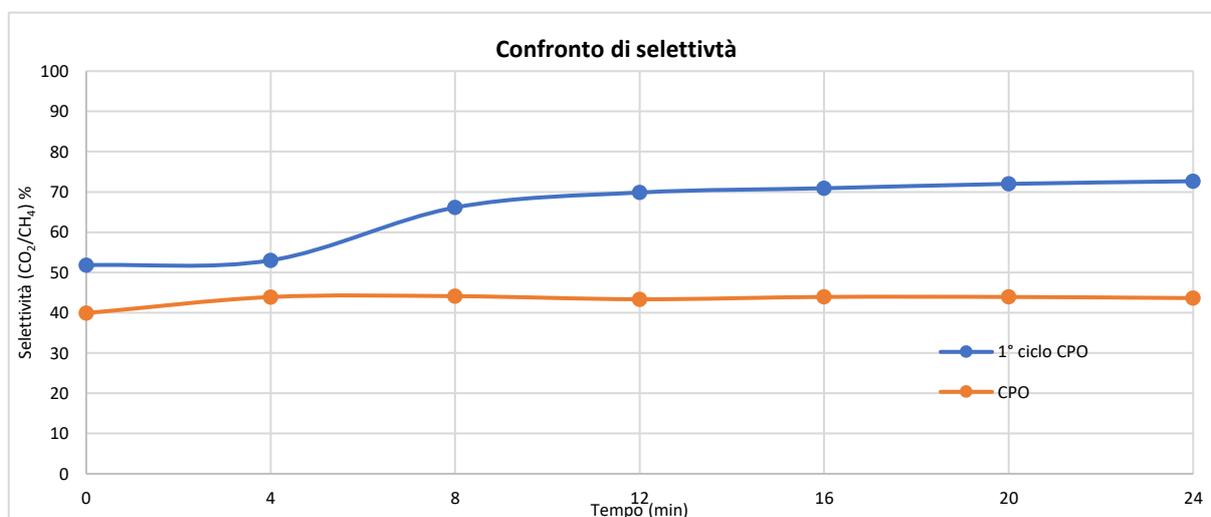


Figura 6.4-7 Selettività di  $\text{CO}_2$  tra la prima CPO e l'ossidazione parziale catalitica nel primo ciclo CPO – SR.

durante i test. Come valore di confronto è presa la selettività riscontrata durante la prima reazione di CPO non in ciclo (Figura 6.4-4), in cui il composito di PCM/Ex-idrotalcite ha ottenuto i migliori risultati catalitici. Confrontando le selettività ottenute, in Figura 6.4-7, si osserva un aumento della selettività a favore della  $\text{CO}_2$ , confermando l'aumento della presenza delle reazioni di combustione.

Al fine di fare aumentare il calore sviluppato durante le reazioni e poter osservare il contributo del PCM, sono stati aumentati i flussi in ingresso al reattore, raddoppiando la portata entrate del metano, dimezzando il tempo di contatto mantenendo la temperatura a  $680^\circ\text{C}$ . Il profilo termico ottenuto, in Figura 6.4-8, mostra come l'aumento dei flussi abbia effettivamente influenzato le temperature del letto catalitico. In particolare, durante l'ossidazione parziale catalitica si sviluppa un picco esotermico. In questo caso quindi il PCM, a causa del poco calore latente associato alla transizione da solido a liquido, non è in grado di sopperire all'aumento di calore e quindi sopprimere l'insorgenza di picchi esotermici. Lo steam reforming essendo endotermico fa diminuire la temperatura del sistema e poi rimane stabile alla temperatura di  $670^\circ\text{C}$ .

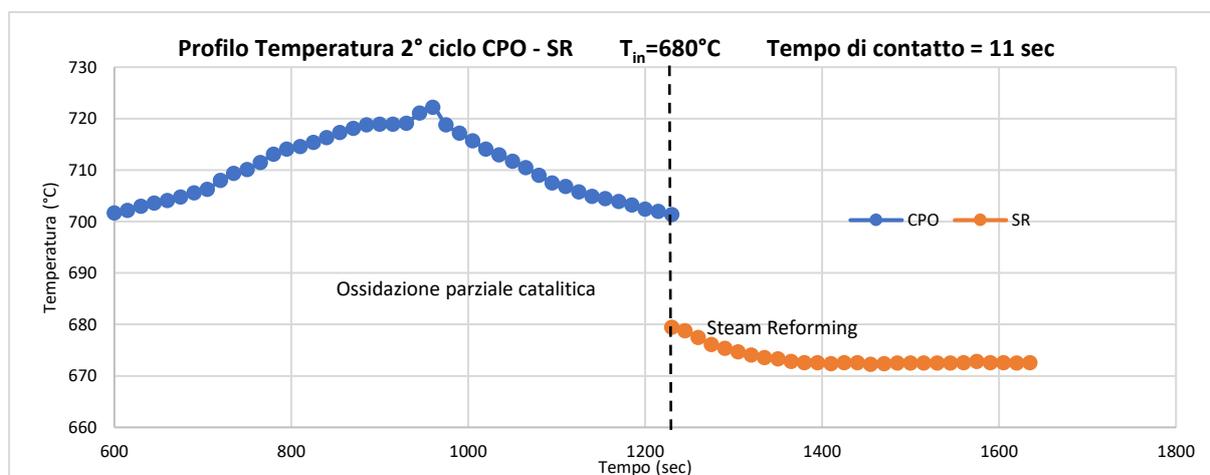


Figura 6.4-8 Profilo termico 2° ciclo reazioni in serie  $T=680^\circ\text{C}$  Tempo di contatto = 11 sec.

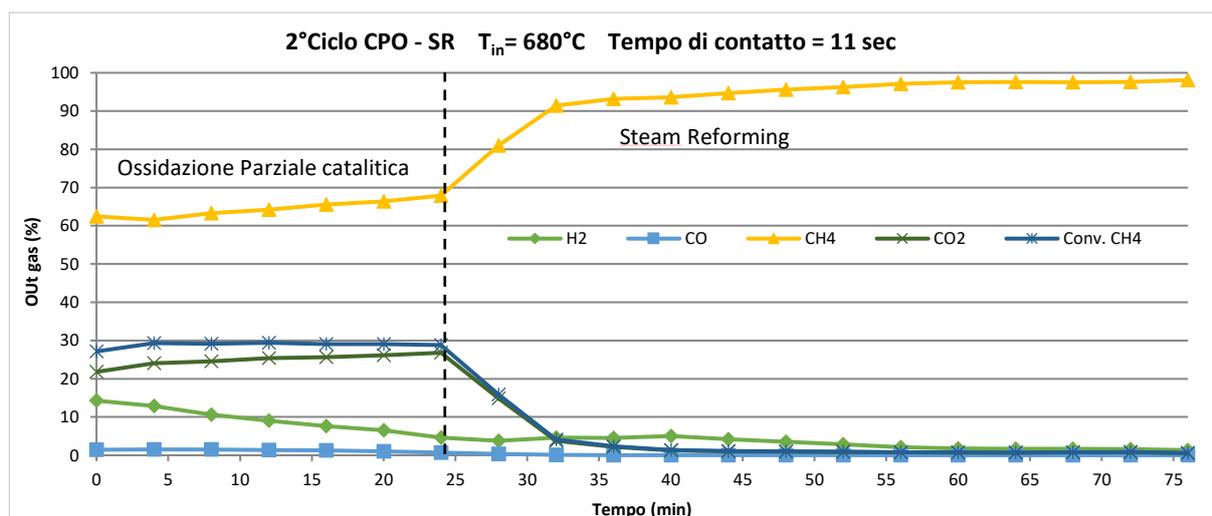


Figura 6.4-9 Flussi uscenti 2° ciclo reazioni in serie  $T=680^{\circ}\text{C}$  Flusso di metano in ingresso = 40ml/min.

I flussi anidri uscenti ottenuti, rappresentati in Figura 6.4-9, mettono in evidenza un'ulteriore diminuzione della conversione del metano. Per lo steam reforming, la conversione è pari a zero, e la resa in idrogeno è nulla. Durante la reazione di ossidazione parziale catalitica, la conversione del metano sembra non subire una diminuzione tanto evidente, rimanendo sul 30% ottenuto nel ciclo precedente. La CPO è favorita cineticamente rispetto allo steam reforming che risente maggiormente dei bassi tempi di contatto, per questo la CPO riesce comunque ad avvenire. Nonostante l'ossidazione abbia luogo, le reazioni parassite sono comunque presenti e la selettività nei confronti della  $\text{CO}_2$  è aumentata, come possiamo vedere dalla Figura 6.4-10. Essendo che la conversione del metano è rimasta costante al 30%, come il ciclo precedente, ma la resa in idrogeno è diminuita, si capisce che durante il questo ciclo catalitico la maggioranza di  $\text{CH}_4$  ha reagito tramite reazioni parassite di combustione per formare  $\text{CO}_2$ .

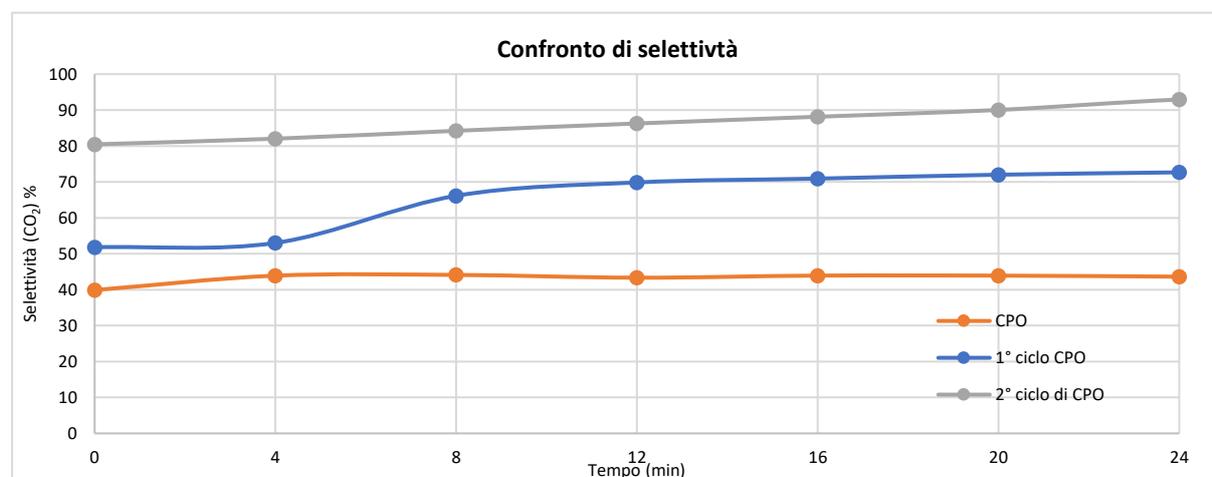


Figura 6.4-10 Selettività di  $\text{CO}_2$  durante i cicli di CPO.

Alla luce di queste considerazioni si è deciso di aumentare la temperatura di reazione in modo da limitare la presenza di reazioni di combustione durante la CPO e far aumentare la produzione di idrogeno. La temperatura è impostata a 720°C e il tempo di contatto è mantenuto a 11 sec. Il terzo test catalitico (Figura 6.4-11) mostra la completa disattivazione del catalizzatore. Essendo la resa in idrogeno nulla, la conversione del metano per l'ossidazione parziale catalitica è data dalle reazioni parassite che formano CO<sub>2</sub>.

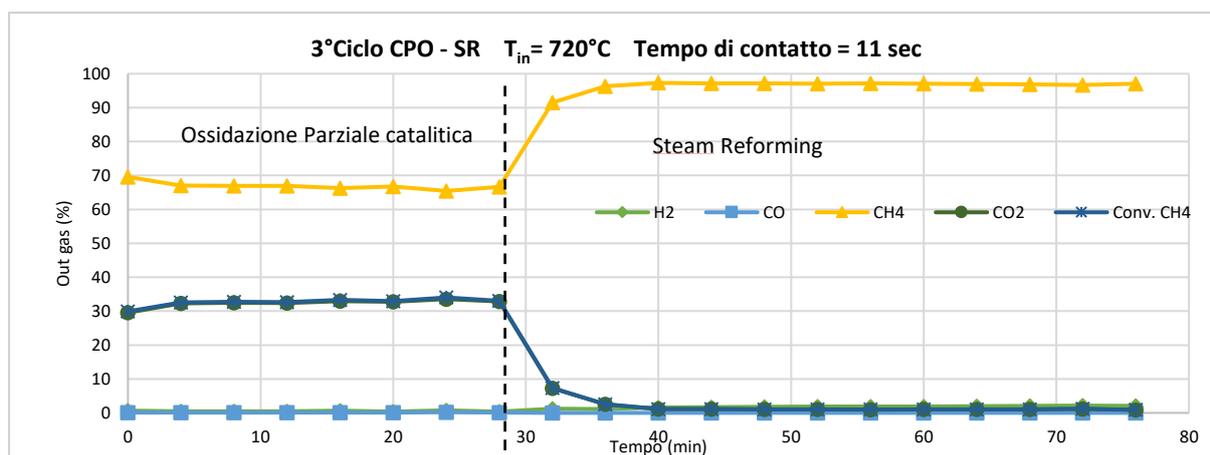


Figura 6.4-11 Flussi uscenti 3° ciclo CPO – SR reazioni in serie  $T=720^{\circ}\text{C}$ ; Tempo di contatto = 11 sec.

I test catalitici suggeriscono quindi che il composto  $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{MgSO}_4/\text{Idrotalcite}$  contenente Rh all'1%wt, al susseguirsi dei test diminuisce la sua capacità catalitica fino ad arrivare alla completa disattivazione. Una possibile causa di disattivazione potrebbe essere l'ossidazione del Rh metallico. Per escludere questa opzione è stata eseguita una nuova riduzione. Dopo questa riduzione, il composto è stato testato a 750°C, temperatura di lavoro del PCM, e a bassi tempi di contatto (11 sec). L'analisi dei flussi uscenti (Figura 6.4-12) presenta le curve per la conversione e la produzione di idrogeno nulle. Questo significa che la causa della

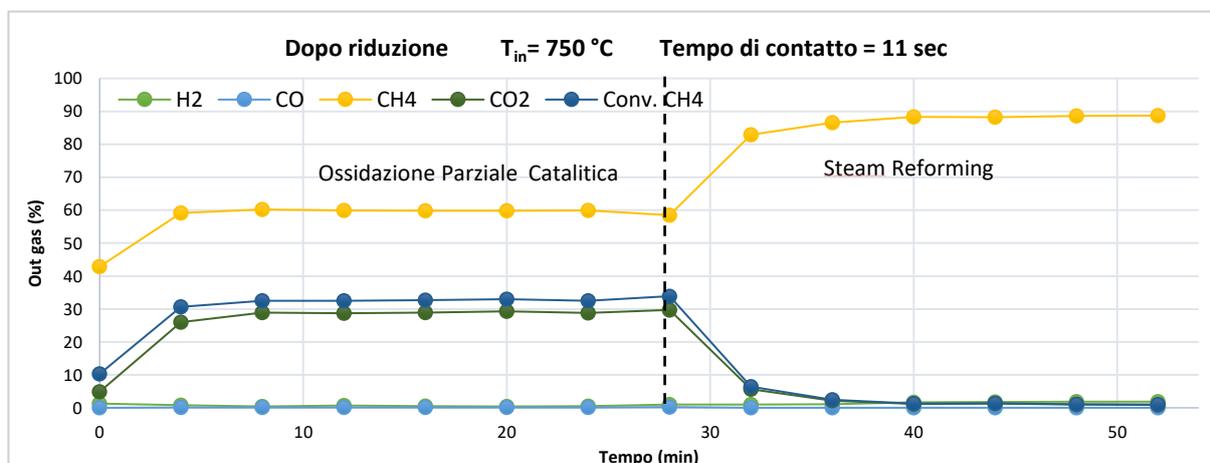


Figura 6.4-12 Flussi uscenti dopo riduzione, CPO – SR reazioni in serie  $T=750^{\circ}\text{C}$  Tempo di contatto = 11 sec.

disattivazione del catalizzatore non è l'ossidazione di quest'ultimo, ma bisogna ricercare la motivazione della disattivazione e inattività in altre cause.

### 6.5 Disattivazione catalizzatore

Per individuare la ragione della disattivazione degli SS – PCM testati, è stata effettuata l'analisi di *riduzione termica programmata* – TPR, e analizzato il flusso uscente con uno spettrometro di massa.

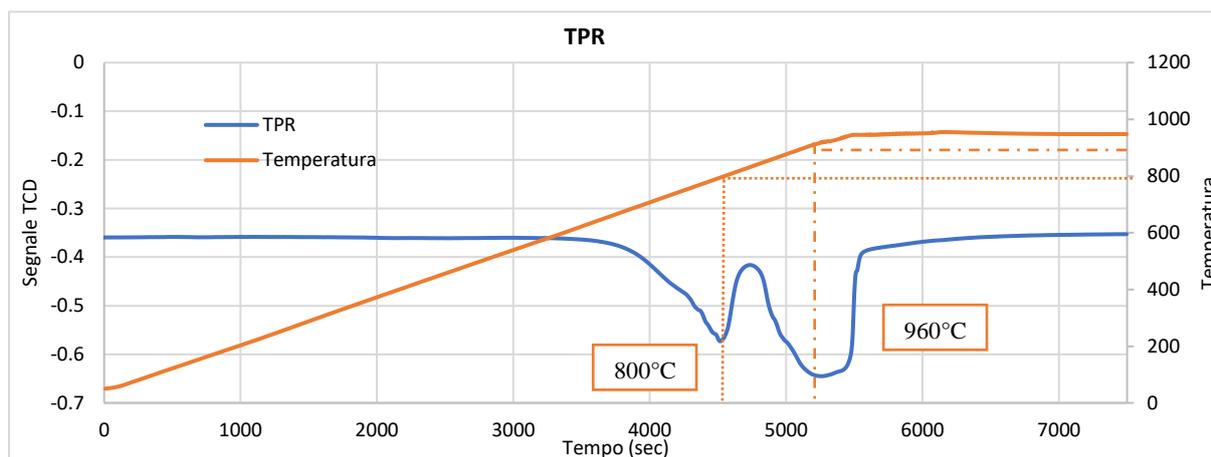


Figura 6.5-1 Analisi TPR SS - PCM  $K_2SO_4 - MgSO_4$  /idrotalcite RhMgAl.

L'analisi TPR mostrata in Figura 6.5-1 presenta i segnali ottenuti per il campione di  $K_2SO_4 - MgSO_4$  /idrotalcite. Sono presenti due picchi durante la riduzione, con valori negativi, che si riferiscono al consumo di  $H_2$  durante la rampa di temperatura. Il consumo di idrogeno potrebbe essere riferito alla riduzione del catalizzatore, ma essendo avvenuti alla temperatura di  $800^\circ C$  è da escludere, in quanto la riduzione del Rh ossido nella struttura idrotalcitica avviene a temperature inferiori, circa  $500^\circ C$  [30].

Osservando gli spettri di massa (Figura 6.5-2) derivati dall'analisi dei gas ottenuti durante la riduzione, in corrispondenza dei picchi di consumo di  $H_2$  si ha la produzione di composti aventi massa 34 u.m.a e 64 u.m.a, ed il consumo di composti di massa 2 u.m.a. Le masse 32 e 64 corrispondono alle molecole di acido solfidrico, anidride solforosa, prodotti per decomposizione della miscela  $K_2SO_4 - MgSO_4$  in ambiente riducente, la massa 2 è dell'idrogeno che ha reagito ed ha andamento negativo, perché è consumato. La formazione dell'acido è probabilmente causa della disattivazione del catalizzatore all'interno dell'idrotalcite durante i cicli: man mano che le reazioni di steam reforming e CPO si susseguono, l'idrogeno prodotto reagendo con il PCM va a formare  $H_2S$ , fino a disattivare totalmente il catalizzatore [31]. La disattivazione del catalizzatore non è un problema attribuibile all'idrotalcite, ma alla composizione stessa del PCM. Per questo motivo, anche

utilizzando il supporto di ossido di magnesio in cui sono depositate particelle di cluster di Rh, si ha disattivazione del catalizzatore subito dopo il primo ciclo di analisi.

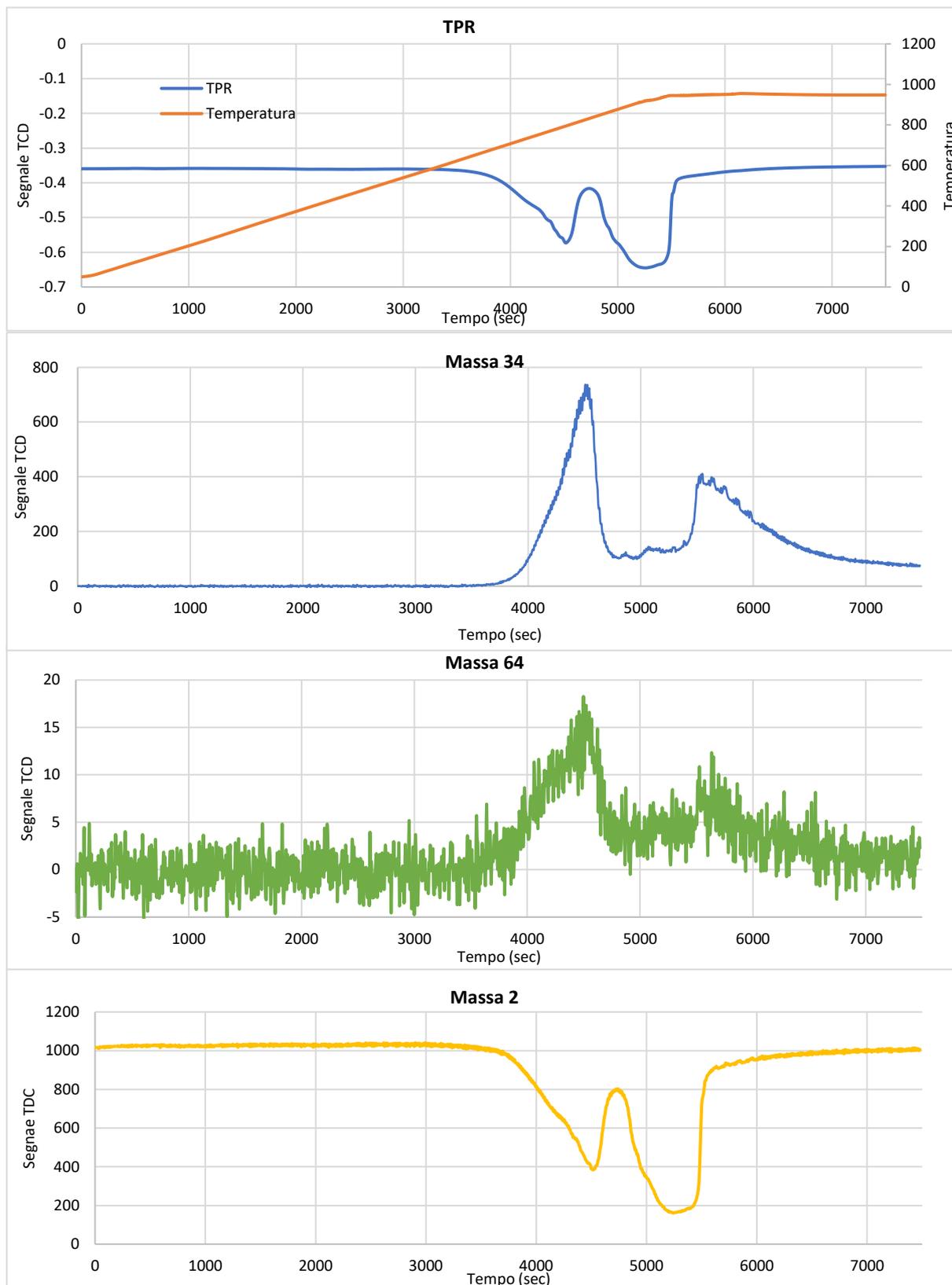


Figura Error! Use the Home tab to apply Titolo 2 to the text that you want to appear here.-2 Analisi TPR1 con spettro di massa del SS – PCM  $K_2SO_4 - MgSO_4$  /idrotalcite RhMgAl

## 6.6 Bibliografia

- [1] A. Abhat, "Low temperature latent heat thermal energy storage: Heat storage materials," *Sol. Energy*, vol. 30, no. 4, pp. 313–332, Jan. 1983.
- [2] G. A. Lane, "Phase change materials for energy storage nucleation to prevent supercooling," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 27, no. 2, pp. 135–160, 1992.
- [3] M. M. Farid, A. M. Khudhair, S. A. K. Razack, and S. Al-Hallaj, "A review on phase change energy storage: Materials and applications," *Energy Convers. Manag.*, vol. 45, no. 9–10, pp. 1597–1615, 2004.
- [4] A. Sharma, V. V. Tyagi, C. R. Chen, and D. Buddhi, "Review on thermal energy storage with phase change materials and applications," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 13, no. 2, pp. 318–345, Feb. 2009.
- [5] S. S. Chandel and T. Agarwal, "Review of current state of research on energy storage, toxicity, health hazards and commercialization of phase changing materials," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 67, pp. 581–596, 2017.
- [6] H. Mehling and L. F. Cabeza, *Heat and cold storage with PCM: an up to date introduction into basics and applications*. 2008.
- [7] A. F. Regin, S. C. Solanki, and J. S. Saini, "Heat transfer characteristics of thermal energy storage system using PCM capsules: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 12, no. 9, pp. 2438–2451, 2008.
- [8] S. A. Mohamed *et al.*, "A review on current status and challenges of inorganic phase change materials for thermal energy storage systems," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 70, no. February 2016, pp. 1072–1089, 2017.
- [9] V. R. Choudhary, A. M. Rajput, and B. Prabhakar, "Energy efficient methane-to-syngas conversion with low H<sub>2</sub>/CO ratio by simultaneous catalytic reactions of methane with carbon dioxide and oxygen," *Catal. Letters*, 1995.
- [10] J. D. Holladay, J. Hu, D. L. King, and Y. Wang, "An overview of hydrogen production technologies," *Catal. Today*, vol. 139, no. 4, pp. 244–260, 2009.
- [11] Y.-M. Xing, H.-T. Cui, and X.-G. Yuan, "Numerical simulations of high temperature molten salt phase change heat storage system," *Beijing Hangkong Hangtian Daxue Xuebao/Journal Beijing Univ. Aeronaut. Astronaut.*, 2002.

- [12] M. G. W. Rowe J.J. Zen L.S., "The quinary reciprocal salt system Na, K, Mg, Ca/Cl, SO<sub>4</sub>. A review of literature with new data.," *Geol. Surv. Profess. Pap. 741*, pp. 1–44, 1972.
- [13] H. W. Ryu, S. W. Woo, B. C. Shin, and S. D. Kim, "Prevention of supercooling and stabilization of inorganic salt hydrates as latent heat storage materials," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 27, no. 2, pp. 161–172, 1992.
- [14] G. Fraissler, M. Jöller, T. Brunner, and I. Obernberger, "Influence of dry and humid gaseous atmosphere on the thermal decomposition of calcium chloride and its impact on the remove of heavy metals by chlorination," *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 48, no. 1, pp. 380–388, 2009.
- [15] L. Co, J. J. Kim, and H. H. Lee, "Thermal and carbothermic decomposition of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>," *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 32, no. February, pp. 17–24, 2001.
- [16] P. Pasierb, R. Gajerski, S. Komornicki, and M. Rkas, "Structural properties and thermal behavior of Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-BaCO<sub>3</sub> system by DTA, TG and XRD measurements," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 65, no. 2, pp. 457–466, 2001.
- [17] Z. Ge, F. Ye, H. Cao, G. Leng, and Y. Qin, "Carbonate-salt-based composite materials for medium- and high-temperature thermal energy storage," *Particuology*, vol. 15, pp. 77–81, Aug. 2014.
- [18] N. Gokon, S. ichi Inuta, S. Yamashita, T. Hatamachi, and T. Kodama, "Double-walled reformer tubes using high-temperature thermal storage of molten-salt/MgO composite for solar cavity-type reformer," *Int. J. Hydrogen Energy*, 2009.
- [19] Q. GUO and T. WANG, "Preparation and Characterization of Sodium Sulfate/Silica Composite as a Shape-stabilized Phase Change Material by Sol-gel Method," *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 22, no. 3, pp. 360–364, Mar. 2014.
- [20] M. Lachheb, A. Adili, F. Albouchi, F. Mzali, and S. Ben Nasrallah, "Thermal properties improvement of Lithium nitrate/Graphite composite phase change materials," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 102, pp. 922–931, Jun. 2016.
- [21] Z. Acem, J. Lopez, and E. Palomo Del Barrio, "KNO<sub>3</sub>/NaNO<sub>3</sub> – Graphite materials for thermal energy storage at high temperature: Part I. – Elaboration methods and thermal properties," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 30, no. 13, pp. 1580–1585, Sep. 2010.

- [22] Y. J. Zhao, R. Z. Wang, L. W. Wang, and N. Yu, "Development of highly conductive KNO<sub>3</sub>/NaNO<sub>3</sub> composite for TES (thermal energy storage)," *Energy*, vol. 70, pp. 272–277, Jun. 2014.
- [23] Y. E. Milián, A. Gutiérrez, M. Grágeda, and S. Ushak, "A review on encapsulation techniques for inorganic phase change materials and the influence on their thermophysical properties," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 73, no. February, pp. 983–999, 2017.
- [24] Y. Wu and T. Wang, "Hydrated salts/expanded graphite composite with high thermal conductivity as a shape-stabilized phase change material for thermal energy storage," *Energy Convers. Manag.*, vol. 101, pp. 164–171, 2015.
- [25] C. Alba-Simionesco *et al.*, "Effects of confinement on freezing and melting," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 18, no. 6, 2006.
- [26] J. Wu *et al.*, "Molten salts/ceramic-foam matrix composites by melt infiltration method as energy storage material," *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.*, vol. 24, no. 4, pp. 651–653, 2009.
- [27] B. Zhou, Z. Mao, and M. Deng, "Reaction of quartz glass in lithium-containing alkaline solutions with or without Ca," *R. Soc. Open Sci.*, vol. 5, no. 9, 2018.
- [28] G. Colella, "CONFRONTO TRA DIVERSI CATALIZZATORI A BASE DI RODIO PER LO STEAM REFORMING DEL METANO A BASSA TEMPERATURA," pp. 1–73, 2017.
- [29] A. P. E. York, T. Xiao, and M. L. H. Green, "Brief overview of the partial oxidation of methane to synthesis gas," *Top. Catal.*, vol. 22, no. 3–4, pp. 345–358, 2003.
- [30] R. Mafessanti, "CATALYSTS AND PROCESSES FOR NEXT-GENERATION H<sub>2</sub> PRODUCTION," Bologna.
- [31] A. Erdohelyi, K. Fodor, and T. Szailer, "Effect of H<sub>2</sub>S on the reaction of methane with carbon dioxide over supported Rh catalysts," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 53, no. 3, pp. 153–160, 2004.

## 7 Conclusioni e attività future

In questo lavoro di tesi è stato approfondito lo studio dei materiali a cambiamento di fase inorganici per la termo-regolazione in un processo combinato di steam reforming e ossidazione parziale catalitica. L'obiettivo finale della tesi è quello di proporre un nuovo sistema che sia in grado di armonizzare i picchi termici derivanti dalle due reazioni considerate. Sono stati testati per la prima volta PCM in forma stabilizzata su supporto ceramico o idrotalcitico, a contatto con i flussi di calore e di reazione, addizionati con particelle di fase attiva.

Le proprietà fondamentali che deve possedere un PCM sono due: temperatura di transizione di fase pari alla temperatura in cui opera il sistema in cui il PCM è utilizzato e contenuto entalpico paragonabile alla quantità di energia termica trattata. L'intervallo di temperatura in cui operano le reazioni di steam reforming e ossidazione parziale catalitica varia da 750°C a 850°C e quindi la scelta si è focalizzata sui materiali a cambiamento di fase inorganici che hanno temperature di transizione di fase e calore latente associato tra i più alti. Sono stati considerati e caratterizzati sistemi inorganici presenti in letteratura per individuare i sali o miscele inorganiche con le proprietà migliori per l'applicazione considerata. Sono state effettuate analisi termogravimetriche (TGA), per valutare la stabilità fisica del campione, e calorimetriche a scansione differenziale (DSC) in modo da valutare il contenuto entalpico associato alle transizioni di fase, la temperatura in cui avvengono e eventualmente la presenza di subcooling. Tra tutti i sistemi proposti in letteratura, è stato possibile restringere le opzioni a tre sali che hanno mostrato di avere le proprietà termiche migliori: sodio carbonato, litio carbonato e la miscela eutettica di  $\text{MgSO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$ . Le temperature di transizione di fase rilevate per questi sistemi sono all'interno del range operativo ed i contenuti entalpici variano da 200 J/g della miscela eutettica fino a 490 J/g del litio carbonato. Al fine di limitare i principali svantaggi che caratterizzano i materiali inorganici, quali subcooling, ampia variazione volumetrica, conducibilità termica e subcooling è stato scelto di incapsulare i campioni su una matrice ceramica, creando quella che è definita la forma stabilizzata di PCM (SS – PCM). La forma stabilizzata è creata supportando i campioni con una struttura porosa stabile anche durante la fusione del sale, intrappolandolo tramite capillarità e non permettendogli di corrodere l'ambiente esterno. Inoltre, la presenza di un supporto solido favorisce la solidificazione in fase di raffreddamento diminuendo il subcooling. Per questo lavoro è stato scelto un supporto conduttivo, ossido di magnesio, per aumentare la conducibilità termica del sistema stabilizzante in modo da favorire lo scambio di calore e

ridurre i tempi di accumulo o rilascio di calore. Sono stati quindi creati compositi dei tre sali  $\text{MgSO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  supportati da ossido di magnesio. Definiti i contenuti entalpici e le temperature di fusione dei compositi si sono testati le proprietà termiche all'interno di un reattore tubolare in quarzo, delineando il profilo termico dei tre campioni e comparandoli con il profilo del reattore in assenza dei compositi. Tramite i test termici si è potuto osservare l'influenza e l'efficacia dei campioni sull'andamento termico del reattore. Il profilo termico desunto per i tre compositi ha permesso di identificare il  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{MgO}$  come il più performante in quanto ha mostrato di riuscire a rallentare il riscaldamento e raffreddamento per circa 2 minuti mantenendo la temperatura a circa a  $720^\circ\text{C}$ . La miscela eutettica  $\text{MgSO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$  ha mostrato comunque di essere in grado di stabilizzare la temperatura a  $760^\circ\text{C}$  per 1 minuto in riscaldamento e a  $730^\circ\text{C}$  per 1 minuto durante il raffreddamento. Contrariamente, il campione di  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{MgO}$  non ha mostrato il medesimo andamento del reattore senza PCM. Per questo motivo solo i compositi con la miscela eutettica e il litio carbonato sono testati cataliticamente. La prova ha avuto successo solo per la miscela eutettica di  $\text{MgSO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$  poiché l'alta reattività del litio carbonato con il quarzo del reattore, ne ha causato la rottura.

Per eseguire i test catalitici si è inserita la fase cataliticamente attiva direttamente sul composito in modo da favorire lo scambio termico visto che il maggiore sviluppo di calore si ha in corrispondenza del catalizzatore. Per fare ciò si era ipotizzato di impregnare con la fase attiva il composito  $\text{MgSO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4/\text{MgO}$  tramite Incipient Wetness Impregnation (IWI) ma l'area superficiale del composito con ossido di magnesio, è risultata essere molto bassa inadatta a questo processo. Si è dunque pensato a due possibili opzioni: depositare un Cluster carbonilico di Rh ( $\text{Rh}_4\text{CO}_2$ ) o sostituire il supporto di MgO con supporto di idrotalcite contenente la fase attiva di rodio nella sua struttura. La concentrazione del Cluster impregnato è risultata molto bassa, circa 0.1% su peso di supporto, a causa della poca porosità del campione. Il composito con ossido di magnesio su cui sono depositate particelle di Cluster ha mostrato poca reattività disattivandosi al primo ciclo di reazioni testato. Al contrario, i risultati ottenuti per il composito con idrotalcite, anche se non sono in grado di controllare gli sbalzi termici, confermano la possibilità di creare dei supporti contenenti la fase attiva. Al susseguirsi dei test, l'attività catalitica del composito  $\text{MgSO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4/\text{idrotalcite}$  diminuisce a causa della produzione di acido solfidrico che reagisce con la fase attiva del catalizzatore e la disattiva. Per ricercare le ragioni delle disattivazioni, in entrambe le opzioni, del Rodio, è stata effettuata l'analisi TPR che ha evidenziato la produzione di  $\text{H}_2\text{S}$  tramite reazione

dell'idrogeno prodotto durante le reazioni di SR e CPO con la miscela di solfati usati come PCM.

Dallo studio dei profili termici è emersa la possibilità di utilizzare i materiali a cambiamento di fase nella termo regolazione di un sistema combinato di due reazioni. Inoltre, si è dimostrato per la prima volta che la fase attiva all'interno del supporto è in grado di catalizzare nonostante la presenza del sale che fondendosi potrebbe ricoprire la fase attiva. La successiva disattivazione è da rimandare specificatamente all'utilizzo dell'eutettico  $\text{MgSO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$  come materiali a cambiamento di fase.

Sulla base di questi risultati, per migliorare l'applicazione dei PCM in questo specifico processo, sarà necessario operare secondo una (o tutte) le seguenti opzioni:

- Ottimizzazione della forma stabilizzata. Al fine di evitare contatti tra il PCM ed il sistema esterno si potrebbe effettuare un coating di MgO sui pellet di composito creato. In questo modo il calore penetra nel sistema e il PCM rimane all'interno della struttura.
- Cambiare il materiale inorganico utilizzato. In questo modo non si avrebbe produzione di  $\text{H}_2\text{S}$  che disattiverrebbe il catalizzatore. Se si ha la produzione di una forma stabilizzata ottimale, si potrebbe considerare l'utilizzo del litio carbonato.
- Progettare un reattore, come un reattore incamiciato, che tenga separato il PCM e l'ambiente catalitico ma che abbia un'ampia area di scambio di calore, in modo da compensare la mancanza di contatto diretto tra PCM e calore sviluppato.