

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

*Catalizzatori strutturati per la valorizzazione
di biogas a syngas*

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATA

Francesca Bagioni

RELATORE

Prof.ssa Patricia Benito Martin

CORRELATORI

Prof. Angelo Vaccari

Prof.ssa Adriana Ballarin

Dott. Giancosimo Sanghez De Luna

Parole chiave

Dry reforming del metano

Catalizzatori strutturati

Syngas

Biogas

Schiume NiCrAl

Rh/CeO₂

Rh/ZnAl₂O₄

Elettrodeposizione

Dip-coating

Abstract

Il presente lavoro di tesi è stato realizzato all'interno del programma Overseas, per cui è stata realizzata una collaborazione tra il Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari" (Chimind) dell'Università di Bologna e l'Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (Incape) dell'Università del Litoral di Santa Fe.

Nel lavoro viene riportato lo studio di catalizzatori strutturati a base di Rh-CeO₂, Rh/ZnAl₂O₄ e Rh/Al₂O₃, supportati su schiume NiCrAl, dei quali verrà valutata l'attività catalitica rispetto alla reazione di dry reforming del metano. La preparazione dei catalizzatori strutturati è stata eseguita utilizzando due diverse tecniche, dip-coating e elettrodeposizione. L'obiettivo del lavoro è stato valutare il metodo di sintesi più adatto al supporto utilizzato.

Le prove catalitiche sono state eseguite a 750°C, P atmosferica, rapporto CH₄:CO₂ 1:1 con tempo di reazione di 2h. Dai risultati ottenuti dalle prove effettuate i catalizzatori sono risultati attivi, in particolare il supporto di CeO₂ risulta già attivo per la reazione, soprattutto per quanto riguarda la conversione del metano. Tuttavia, la presenza di Rh migliora la conversione dei reagenti ed il rapporto H₂/CO.

La presenza di Zn, sul catalizzatore Rh/ZnAl₂O₄ va a peggiorare le prestazioni catalitiche, abbassando in particolare la conversione della CO₂

In generale i catalizzatori ricoperti mediante elettrodeposizione mostrano attività catalitica più elevata.

Dallo studio sulla superficie del catalizzatore Rh-CeO₂ ridotto tramite XPS è emersa la presenza di Rh(0).

Tuttavia, indifferentemente dalla tecnica di sintesi utilizzata, dall'ossido del supporto e dalla quantità di fase attiva, tutti i catalizzatori hanno sviluppato massicce quantità di carbonio filamentoso di dimensioni nanometriche, che ha portato alla disgregazione e alla perdita di parte del coating.

Indice

Parole chiave.....	1
Abstract	2
Scopo	6
1 Introduzione.....	8
1.1 Cambiamento climatico e gas serra: il ruolo di anidride carbonica e metano.	8
1.1.1 Come le attività antropogeniche hanno rotto gli equilibri naturali.....	10
1.1.2 Carbonio: da nemico a alleato	11
1.1.3 Trasformazione dei rifiuti organici: il Biogas.....	13
1.1.4 Valorizzazione del Biogas a Syngas	15
1.2 Processo di Dry Reforming del metano.....	17
1.2.1 Termodinamica del Dry Reforming del metano.....	17
1.2.2 Processo catalitico del Dry Reforming del Metano: metalli attivi e supporti.....	19
1.2.3 Meccanismo di reazione del processo catalitico di Dry Reforming del metano in catalisi eterogenea.....	22
1.3 Nuovi catalizzatori per Dry Reforming.....	25
1.3.1 Supporti per catalizzatori strutturati: schiume a celle aperte NiCrAl.....	26
1.3.2 Metodi di preparazione di catalizzatori strutturati.....	27
1.3.2.1 Tecniche di ricoprimento del catalizzatore o del supporto.....	28
1.3.2.2 Impregnazione del metallo attivo.....	29
1.3.2.3 Elettrodeposizione.....	30
1.3.2.4 Processo di elettrodeposizione.....	31
2 Parte sperimentale	33
2.1 Preparazione del supporto	33
2.2 Preparazione degli catalizzatori strutturati per elettrodeposizione.....	34
2.2.1 Reagenti utilizzati.....	34

2.2.2	Cella elettrochimica utilizzata.....	34
2.2.3	Soluzioni preparate	35
2.2.4	Pretrattamento dei supporti.....	36
2.2.5	Elettrodeposizione	36
2.2.6	Calcinazione	36
2.3	Preparazione delle schiume via dip-coating	37
2.3.1	Reagenti utilizzati.....	37
2.3.2	Preparazione dei gel di boehmite.....	37
2.3.3	Descrizione dispositivo di Dip coating.....	38
2.3.4	Coating via metodo boehmite-nitrato avanzato (ABM).....	39
2.3.5	Impregnazione metallo attivo	39
2.4	Prove catalitiche	40
2.4.1	Descrizione dell'apparato di DR.....	40
2.4.2	Parametri per le prove di attività catalitica	42
2.4.3	Elaborazione dei dati	43
2.5	Caratterizzazione.....	44
2.5.1	Microscopia a scansione elettronica SEM/EDS	44
2.5.2	Spettroscopia fotoelettronica a raggi X XPS	45
3	Risultati e discussione	46
3.1	Catalizzatori sintetizzati per elettrodeposizione: Rh ₃ Ce ₉₇ e Rh ₈ Ce ₉₂	46
3.2	Catalizzatori preparati via dip-coating e impregnazione: Rh/Al ₂ O ₃ e Rh/ZnAl ₂ O ₄	57
4	Conclusioni.....	65
	Bibliografia.....	67

Scopo

La dipendenza dalle fonti fossili per la produzione di energia ha portato a una problematica ambientale, contrapposta alla crescente domanda di energia legata all'aumento della popolazione. In risposta a questi problemi, l'utilizzo di fonti energetiche alternative come le biomasse, ed in particolare il biogas ottenuto per digestione anaerobica di residui organici, rappresentano un'alternativa sostenibile e rinnovabile.

In questo contesto, il lavoro di tesi è stato incentrato sulla sintesi di nuovi catalizzatori strutturati per la valorizzazione del *biogas* (CO_2 e CH_4) a *syngas* (CO e H_2), via *Dry Reforming* del metano (DRM). Il processo di dry reforming è interessante perché permette di valorizzare la CO_2 , però presenta problematiche note quali l'endotermicità della reazione e l'ingente formazione di carbone, per cui i catalizzatori strutturati risultano adatti per le loro proprietà di conduttività termica, basse perdite di carico e stabilità meccanica.

Sono stati preparati, quindi, catalizzatori strutturati a base di Rh con due tecniche differenti: via *elettrodeposizione* e per *dip-coating*, la prima presso il Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari" (Chimind) dell'Università di Bologna, la seconda presso l'Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (Incape) dell'Università del Litoral di Santa Fe. L'obiettivo è poter confrontare le due diverse tecniche utilizzate per quanto riguarda il ricoprimento di schiume metalliche NiCrAl.

Infine si è andati a valutare l'effetto sull'attività e stabilità catalitica del contenuto di Rh e dei diversi supporti sintetizzati, quali Ceria (CeO_2), Allumina (Al_2O_3) e Spinello di Zinco e Alluminio ($\text{Zn}_4\text{Al}_2\text{O}_4$), valutando in particolare la formazione di carbonio e la resistenza dei ricoprimenti.

Per poter studiare i catalizzatori lungo il loro corso di vita, verranno caratterizzati tramite spettroscopia di fotoelettroni a raggi-x (XPS) e microscopia a scansione elettronica (SEM) con detector ad energia dispersiva di raggi-x (EDS) dopo la calcinazione e dopo le prove catalitiche.

1 Introduzione

1.1 Cambiamento climatico e gas serra: il ruolo di anidride carbonica e metano.

Quasi 30 anni fa, la consapevolezza dei cambiamenti climatici è entrata a far parte della sfera pubblica, in seguito alla pubblicazione della prima relazione riguardante il tema, intitolata *1990 First Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC)* (1).

Già all'epoca vennero presentate prove inequivocabili riguardo l'esistenza di un riscaldamento globale dovuto ad attività antropogeniche e i conseguenti cambiamenti climatici e ambientali, quali lo scioglimento dei ghiacciai e del ghiaccio polare, l'innalzamento del livello dei mari, l'acidificazione e il riscaldamento degli oceani, l'avvenimento di fenomeni meteorologici estremi più frequenti e più gravi, l'aumento di zone aride. Questi cambiamenti stanno mettendo in pericolo la vita di milioni di persone e hanno causato l'estinzione di specie animali e vegetali (2) (3) (4).

I dati più recenti riportano che il riscaldamento globale antropogenico abbia già raggiunto il livello di circa 1°C rispetto al periodo pre-industriale (1850–1900) (4) (5). In Figura 1.1 viene mostrato come l'aumento della temperatura globale media segua l'andamento della quantità di anidride carbonica (CO₂) in atmosfera.

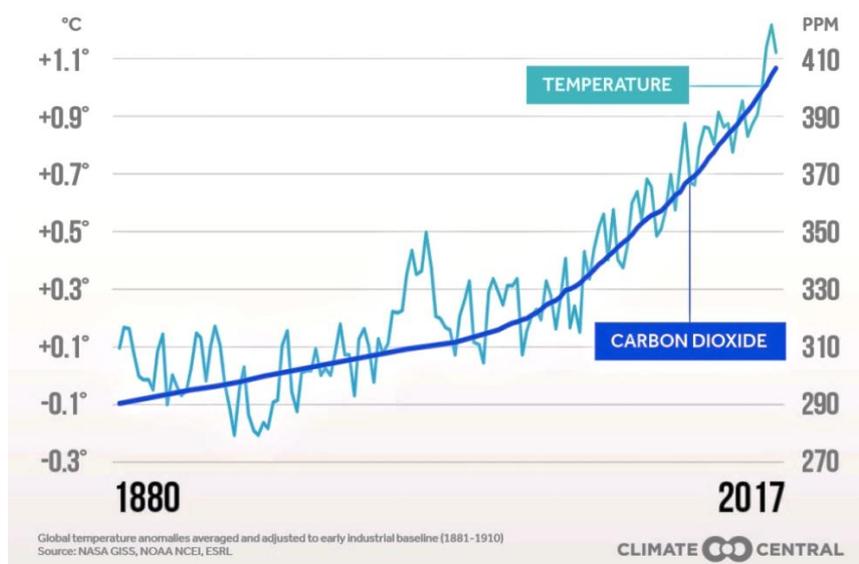


Figura 1.1 In azzurro l'aumento della temperatura media globale (in gradi centigradi sull'asse sinistro) e in blu i livelli atmosferici di CO₂ (in ppm sull'asse destro) dal 1880 al 2017 (6).

Si considera infatti che la causa principale del recente riscaldamento risieda nelle emissioni di gas serra (GHGs) da attività umane, quali per esempio la combustione di combustibili fossili -carbone, petrolio e gas-, la distruzione delle foreste e l'uso di allevamenti intensivi (2) (3) (4) (6).

Il gas serra emesso più importante è il biossido di carbonio (CO₂), che rappresenta circa l'80% delle emissioni totali di gas serra mondiali e che da solo è responsabile di circa il 70% del riscaldamento dovuto ai GHGs, seguito dal metano (CH₄) 14%, dal protossido di azoto (N₂O) 8%, e dai gas fluorurati 8% (4).

Tabella 1.1 Elenco dei gas serra da origini antropogeniche e le loro proprietà inerenti al riscaldamento globale. (7)

Gas	Fonti principali	Persistenza della molecola nell'atmosfera (anni)	Potenziale di Riscaldamento Globale (in 100 anni)
 ANIDRIDE CARBONICA	Combustione dei combustibili fossili, processi industriali, deforestazione	variabile	1 (riferimento)
 METANO	Combustione dei combustibili fossili, gestione dei rifiuti, agricoltura allevamenti	12	21
 OSSIDO DI DIAZOTO	Combustione dei combustibili fossili, agricoltura	120	310
 CLORO FLUORO CARBURI	Refrigeranti, aerosol, produzione di plastica	2.600-5.000	6.500-9.200
 IDRO FLUORO CARBURI	Refrigeranti liquidi	1,5-264	140-11.700
 ESAFLORURO DI ZOLFO	Isolanti termici	3.200	23.900

I gas serra controllano il flusso di energia nell'atmosfera assorbendo la radiazione infrarossa emessa dalla Terra e creando una 'coperta' capace di mantenere la superficie del pianeta a una temperatura che permette la vita.

Normalmente i gas che creano l'effetto serra naturale costituiscono meno dell'1% dell'atmosfera (4) e il proprio livello è determinato da un equilibrio naturale tra le fonti che li producono e processi di distruzione o assorbimento.

L'effetto serra è benefico per la vita e fin quando esiste un equilibrio energetico, però diventa dannoso quando l'equilibrio si rompe: le recenti attività antropiche hanno interferito con questo equilibrio avendo introdotto fonti addizionali di gas serra.

1.1.1 Come le attività antropogeniche hanno rotto gli equilibri naturali

La concentrazione atmosferica di metano sta aumentando più rapidamente che in qualsiasi momento degli ultimi due decenni e, dal 2014, in modo tale da essere ora considerato un gas serra ad alta intensità.

Le nuove analisi suggeriscono che il recente e rapido aumento della concentrazione di metano in atmosfera provenga in maggior parte dal settore agricolo e dei rifiuti, in secondo luogo dall'uso e produzione di combustibili fossili ed infine si ha l'emissione naturale delle zone paludose (8) (9).

Si conclude che due terzi delle emissioni globali siano di origine antropogenica e siano tali da interferire col naturale equilibrio del ciclo del carbonio tra atmosfera e suolo, il quale non riesce a tamponare l'eccessiva produzione, con conseguente accumulo in atmosfera nel tempo, come mostrato in Figura 1.2 (9).

Analogamente il diossido di carbonio prodotto da attività umane penetra ciclo naturale del carbonio. In natura vengono scambiate milioni di tonnellate tra atmosfera, oceani e vegetazione con valori estremamente precisi: nei 10 mila anni precedenti all'industrializzazione i valori di CO₂ in atmosfera sono variati meno del 10%, mentre negli scorsi duecento anni si è registrato un aumento del 30% (3), data l'impossibilità per il sistema terra di compensare una tale quantità di emissioni.

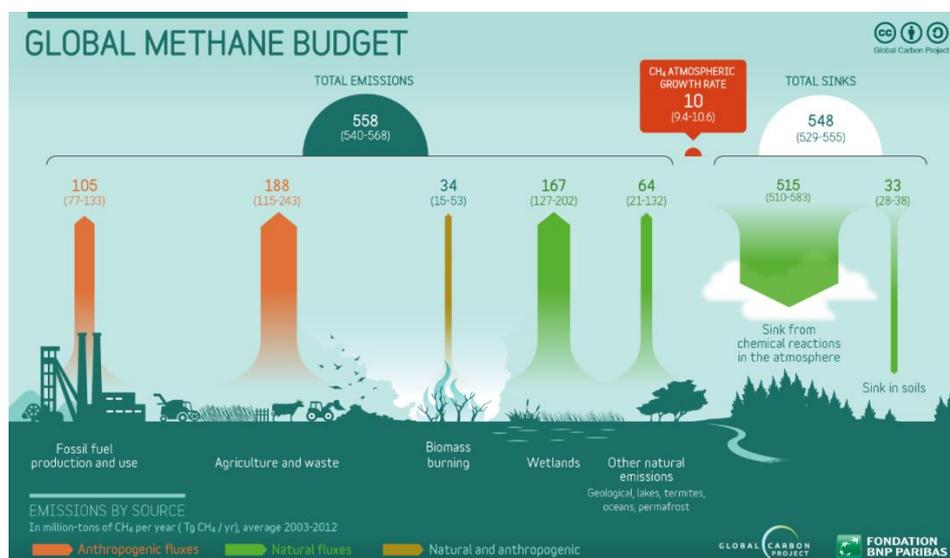


Figura 1.2 In arancione: emissioni antropogeniche dovute all'uso e produzione di combustibili fossili, agricoltura, rifiuti, incendi. In verde: ciclo naturale di emissione e assorbimento del metano da piante e suolo. In rosso: la quantità di carbonio in eccesso che si accumula in atmosfera. I valori sono espressi in Milioni di tonnellate per anno e basati su dati dal 2003 al 2012 (9).

È necessario allora, non solo pensare a strategie di riduzione dell'anidride carbonica in atmosfera, ma anche alla riduzione del metano, il quale nonostante sia presente in quantità minori, a causa del suo elevato potenziale di riscaldamento e grazie al suo breve ciclo di vita in atmosfera, offre la possibilità di rallentare i cambiamenti climatici in modo efficiente e in un orizzonte temporale più breve (8).

1.1.2 Carbonio: da nemico a alleato

Si può quindi concludere che con l'utilizzo delle fonti fossili, si sia creato uno sbilanciamento del contenuto di carbonio nel macrosistema suolo-atmosfera-acqua. Petrolio, bitumi e gas naturale, non sono altro che residui organici, ovvero carbonio, depositati nei secoli nel sottosuolo, secondo i ritmi e i tempi della natura.

L'essere umano ha estratto, fino ad esaurimento, questa enorme quantità di carbonio e l'ha riversata in atmosfera, in anni, ovvero un tempo insignificante per permettere al sistema terra di ristabilire l'equilibrio.

Qual è il ruolo dell'industria chimica in questo scenario?

La maggior parte dei carburanti e dei prodotti chiave alla base dell'industria chimica sono oggi prodotti da materie prime fossili (10). Come mostrato in Figura 1.3, per esempio, dal petrolio otteniamo plastiche e imballaggi, vestiti, detersivi e cosmetici, medicinali.

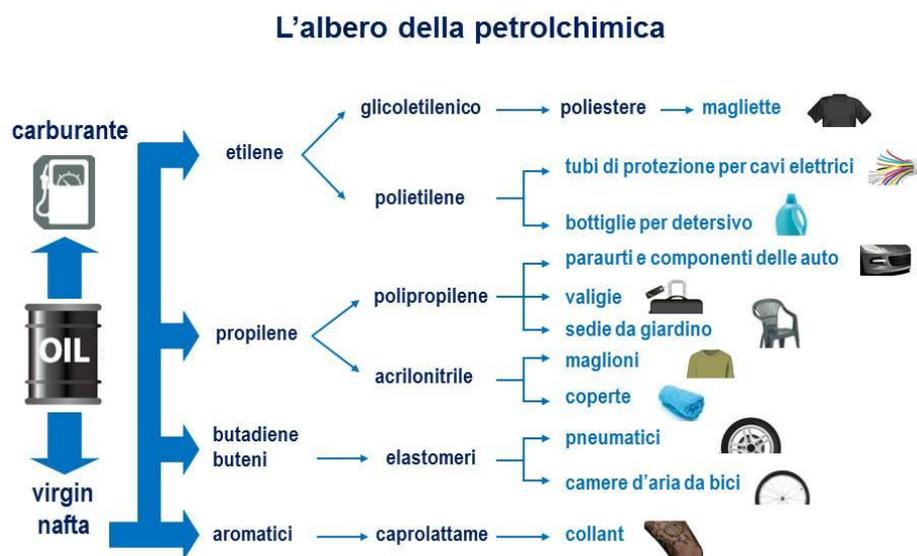


Figura 1.3 Dal petrolio si ottengono carburanti e intermedi, da questi molti prodotti che fanno parte della nostra vita di tutti i giorni (11).

Invece di continuare sulla strada dell'estrazione di carbonio, dovremmo seguire quella del riutilizzo. Strategie di produzione alternative, in particolare legate alla chimica sostenibile e all'economia circolare, indicano un'opportunità per la chimica, sia come scienza sia come industria, in merito al contenimento dell'impatto ambientale, di energia e delle emissioni di gas serra nell'intero ciclo di vita del materiale (10) (12).

In particolare lo spostamento dall'economia basata sul petrolio ad un'economia basata sulle biomasse è favorito sia dalle pressioni sociali nella riduzione dei gas serra che dal trend in crescita dei prezzi del petrolio (11) (13).

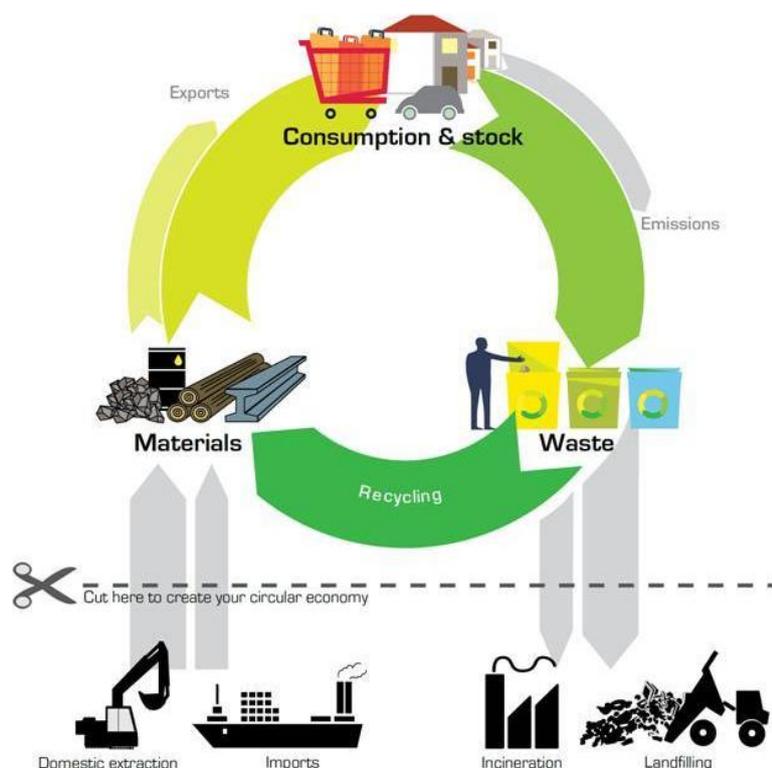


Figura 1.4 Il cerchio verde di riciclo degli scarti per produrre nuovi materiali, esclude la produzione di materia prima da estrazioni e importazioni e la necessità di incenerire e seppellire i rifiuti (14).

La chimica da biomassa rappresenta uno degli ambiti più interessanti della chimica sostenibile. Nei processi legati alle biomasse, prendendo in considerazione il ciclo del carbonio, risulta che l'emissione di CO₂ dalle biomasse è considerata pari a zero. Infatti la CO₂ emessa è pari alla CO₂ che viene assorbita e immagazzinata dalla biomassa stessa tramite fotosintesi, quindi nel bilancio non è presente un'emissione netta di anidride carbonica. Inoltre, alcuni studi considerano il processo globale come negativo, se il carbonio viene fissato sotto forma di altre sostanze chimiche e non venga trasformato in CO₂ a fine vita.

1.1.3 Trasformazione dei rifiuti organici: il Biogas

I processi biologici sono meno onerosi per l'ambiente e meno energivori dei processi tradizionali e tramite essi si è resa possibile la valorizzazione di un materiale di scarto a sostanze chimica strategica per impiego industriale, al pari di quanto già succede con le fonti fossili (10) (11).

I materiali da biomasse possono avere provenienze diverse:

- Colture agricole normalmente destinate a produrre cibo o fibre
- Colture specifiche dedicate a sfruttare aree marginali di scarsa produttività
- Prodotti secondari o rifiuti dell'industria alimentare e dell'allevamento
- Biomasse di origine forestale o assimilabili (potature, manutenzione aree verdi)
- Materiali raccolti in ambienti naturali o più o meno antropizzati (alghe) microorganismi o altri organismi coltivati in condizioni artificiali. (11)

Al momento, la tecnologia più nota per la valorizzazione degli scarti organici è il processo di digestione anaerobica, tramite la quale si ottiene *biogas*, miscela di metano (CH_4) e anidride carbonica (CO_2) (13).

Il biogas è rinnovabile, economico e multilaterale, può sostituire i combustibili convenzionali per produrre calore ed energia e in applicazioni automobilistiche, infine può essere valorizzato per la produzione di sostanze chimiche (15) (16).

La produzione di biogas offre vantaggi significativi rispetto ad altre forme di bioenergia, perché consiste in una tecnologia a basso consumo energetico ed ecocompatibile. Rispetto ai combustibili fossili, riduce le emissioni di gas serra legate al trasporto poiché utilizza risorse disponibili localmente. Inoltre il sottoprodotto, chiamato digestato, è un fertilizzante di alto valore per la coltivazione e può sostituire i fertilizzanti minerali comuni (13).

La tecnologia del processo è stata significativamente sviluppata negli ultimi anni, tale da essere sicura e ampiamente disponibile, solo in Europa si contavano più di 18 mila impianti nel 2017 (17) (18).

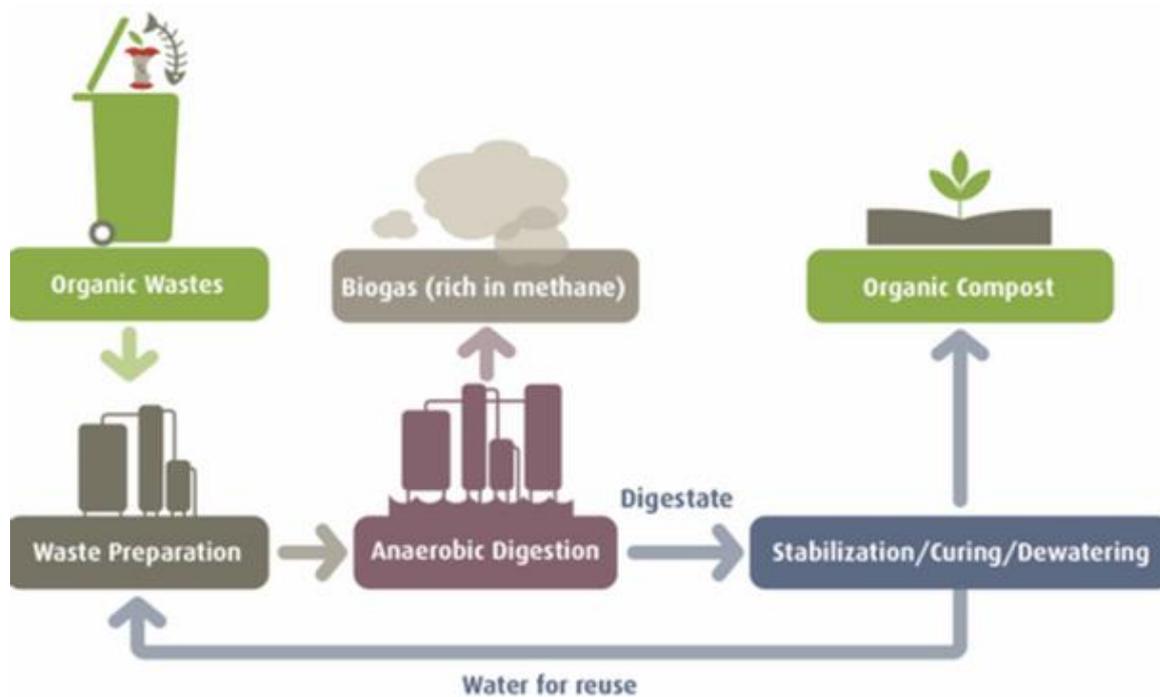


Figura 1.5 I rifiuti organici, previa preparazione, vengono trattati nel digestore anaerobico, il quale li trasforma in biogas e digestato, che viene trattato e compostato.

Il processo di digestione anaerobica avviene in assenza di ossigeno, a temperatura e pressione ambiente; si sfrutta l'azione di differenti specie di batteri, ognuna delle quali ha un ruolo in una specifica fase della digestione anaerobica (17).

Il biogas può essere prodotto da: effluenti zootecnici, residui colturali, sottoprodotti agricoli e agroindustriali, frazioni organiche del rifiuto urbano, fanghi di depurazione, colture dedicate.

Normalmente, la frazione volumetrica di CH_4 e CO_2 varia rispettivamente dal 50 al 75% e dal 50 al 25% (19). Per esempio, un biogas da discarica contiene CH_4 al 35-55% e CO_2 al 25-40%, mentre un biogas prodotto da fanghi di depurazione contiene il 60% di CH_4 e il 25-35% di CO_2 (17).

Attualmente il biogas viene sfruttato per la produzione di energia tramite combustione diretta e, da pochi anni, raffinato per ottenere bio-metano (16) (17). Per spostare il biogas a nuove applicazioni, quali la produzione di bio-based chemicals e bio-fuels, il biogas deve essere trasformato in *syngas* utilizzando processi di *reforming*.

1.1.4 Valorizzazione del Biogas a Syngas

Il gas di sintesi o syngas, è una miscela di idrogeno (H_2) e monossido di carbonio (CO), contenente a volte metano (CH_4) e anidride carbonica (CO_2) in piccole percentuali.

Idrogeno e gas di sintesi sono indispensabili per l'industria chimica, petrolchimica ed energetica, come mostrato in Figura 1.6, che lo sfruttano principalmente per la produzione di energia elettrica per combustione, considerata pulita e rinnovabile grazie alla sua alta reattività che migliora l'efficienza di combustione e riduce le emissioni. Detiene inoltre un ruolo fondamentale nelle produzioni dell'industria chimica di base quali idrogeno, ammoniaca (NH_3), metanolo (CH_3OH), olefine e idrocarburi sintetici, con particolare attenzione alla sintesi di "petrolio sintetico" tramite il processo Fisher-Tropsch, i cui prodotti sono utilizzati come combustibili o lubrificanti (15) (20).

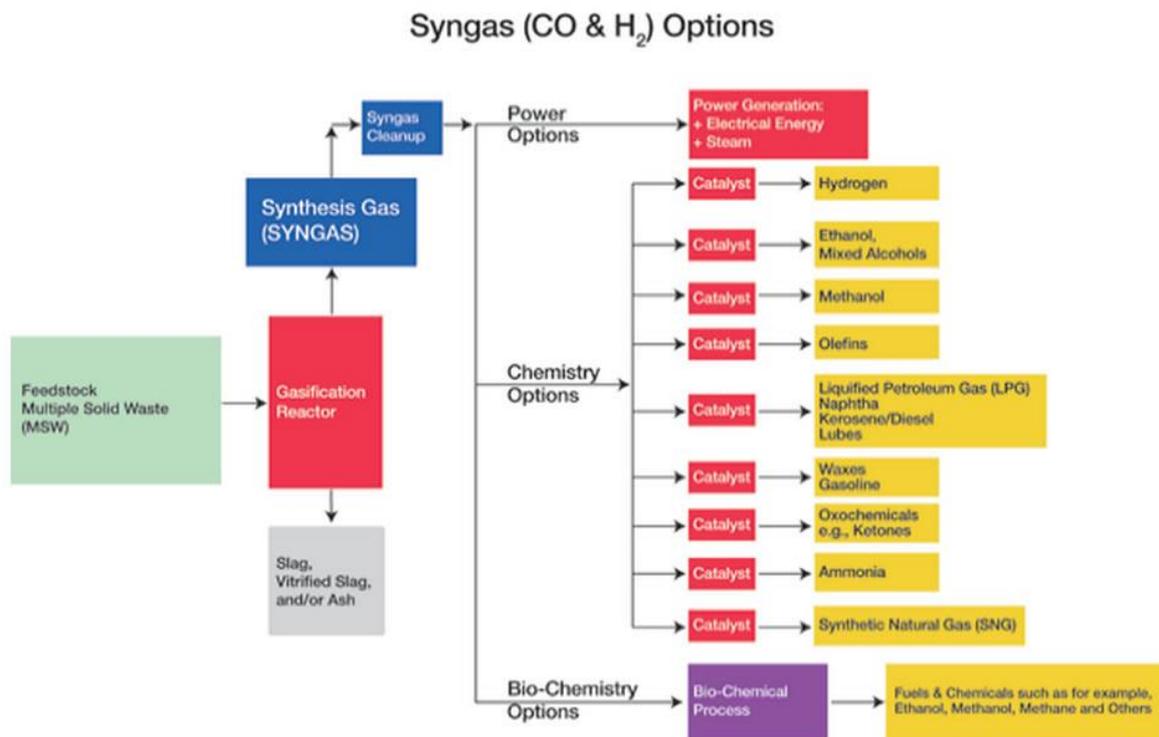


Figura 1.6 Produzione e utilizzi del Syngas. Da sinistra: i rifiuti solidi vengono gassificati a syngas, il quale è utilizzato in 3 modi: 1) Produzione di energia; 2) Trasformazioni chimiche per via catalitica a idrogeno, chemicals e carburanti; 3) Trasformazioni biochimiche a carburanti e intermedi chimici simili a quelli del punto 2 (21).

Tradizionalmente prodotto da gas naturale, carbone e idrocarburi, può essere prodotto in maniera sostenibile da biomassa (19) (22).

Il syngas è un prodotto molto versatile, in quanto variando tipologia di materia prima e di processo industriale, si ottengono rapporti differenti tra idrogeno e monossido di carbonio, per cui si amplia il campo di utilizzo di tale miscela.

I processi di produzione del syngas da metano più studiati (19) sono il processo di Steam Reforming (SR), Dry Reforming (DR), Ossidazione Parziale, Catalitica e non (POX e CPO), Reforming Autotermico (ATR), i quali si differenziano per il rapporto finale del prodotto H₂/CO ottenibile e l'ossidante utilizzato.

La competitività di ogni processo sarà data da alcuni fattori cruciali, quali: efficienza del catalizzatore, scala di produzione, purezza in H₂ e costo di alimentazione (23) (24).

Tabella 1.2 Reazioni per la produzione di syn gas (20) (23) (24)

<i>Steam reforming</i>	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{H}_2 + \text{CO}$	$\Delta H^\circ_{298\text{K}} = +206 \text{ kJ/mol}$	(a)
<i>Dry reforming</i>	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$	$\Delta H^\circ_{298\text{K}} = +247 \text{ kJ/mol}$	(b)
<i>Ossidazione parziale</i>	$\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + 2\text{H}_2$	$\Delta H^\circ_{298\text{K}} = -36 \text{ kJ/mol}$	(c)
<i>Reforming autotermico</i>	Combinazione SR+CPO		(d)

Attualmente il processo di Steam Reforming è la via tecnologica più nota e largamente impiegata nella produzione di H₂, nonostante il processo sia energeticamente molto dispendioso.

Il processo di Dry Reforming è interessante perché a differenza degli altri processi sfrutta CO₂, inoltre il rapporto H₂/CO ottenibile è utilizzabile per la produzione di idrocarburi attraverso la sintesi di Fischer-Tropsch, oltre alla sintesi di sostanze chimiche ossigenate.

Inoltre rispetto all'Autotermico e allo Steam Reforming, il processo è endotermico; questo può essere attribuito al fatto che la CO₂, l'agente ossidante utilizzato nel DRM, è più stabile rispetto all'ossigeno e al vapore (23).

1.2 Processo di Dry Reforming del metano

La reazione di Dry Reforming fu studiata per la prima volta da Franz Fischer e Hans Tropsch nel 1928. Il loro interesse per la produzione di syngas da carbone e combustibili gassosi derivava dalla mancanza di materia prima per la produzione di combustibili liquidi nell'Europa occidentale in quel periodo a causa delle due guerre mondiali.

Il carbone e, in misura minore, il gas erano infatti facilmente disponibili per la produzione di vapore o elettricità, mentre i combustibili liquidi, ideali per il trasporto a motore aereo o marittimo, erano relativamente scarsi.

Nel 1925 Franz Fischer dichiarò: "Fintantoché l'energia elettrica in grandi quantità non potrà essere trasportata in modo più efficiente di quanto gli accumulatori attuali lo consentano, così a lungo saremo limitati all'uso di combustibili liquidi ad alto potenziale energetico per la propulsione a motore", questo paradigma rimane a circa un secolo di distanza (15).

1.2.1 Termodinamica del Dry Reforming del metano

Il processo di *Dry Reforming del metano* (DRM) consiste nella conversione di metano e anidride carbonica in syngas; è articolato secondo le reazioni descritte in Tabella 1.3.

Tabella 1.3 Reazioni rilevanti nel processo di Dry Reforming del metano (20)

No.	Reaction name	Reaction equation	ΔH_{298K} (kJ/mol)
<i>Main reaction</i>			
1	Dry reforming of CH ₄	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	+247
<i>Side reactions</i>			
2	Reverse water-gas-shift (RWGS)	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	+41
3	Decomposition of CH ₄	$\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2$	+75
4	Disproportionation of CO	$2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$	-172
5	Hydrogenation of CO ₂	$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$	-90
6	Hydrogenation of CO	$\text{H}_2 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{C}$	-131

La reazione principale [1] del processo è la reazione tra metano e monossido di carbonio per formare syngas con rapporto teorico H_2/CO 1:1 (20) (23) (25) (26). Questa reazione è fortemente endotermica, reversibile e con aumento del numero di moli, per cui favorita ad alta temperatura, maggiore di $725^\circ C$, e bassa pressione, infatti viene spesso condotta a pressione atmosferica (20).

Sono inoltre presenti altre reazioni che diventano competitive rispetto alla principale in base alle condizioni di lavoro. Una rappresentazione grafica della termodinamica del processo è proposta in Figura 1.7 e 1.8.

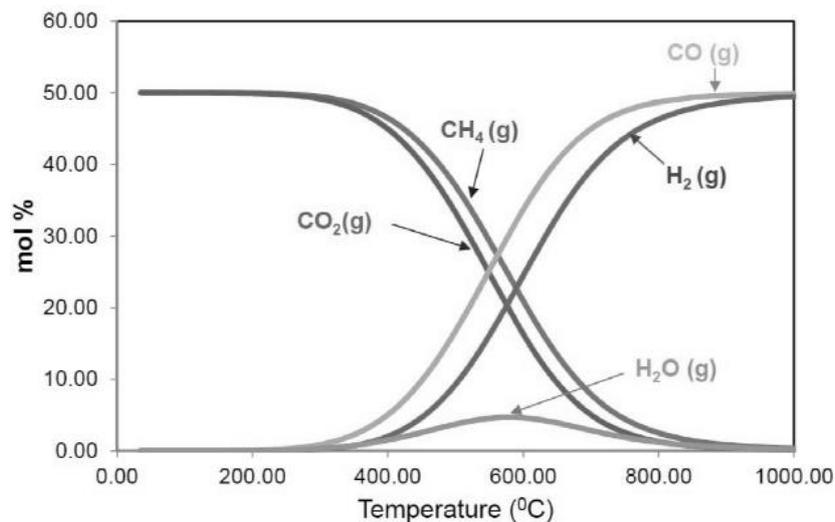


Figura 1.7 Composizione di equilibrio rispetto alla temperatura elaborata tramite Software HSC Chemistry considerando 1 kmole di reattivo CH_4 e CO_2 a 1 bar di pressione (23).

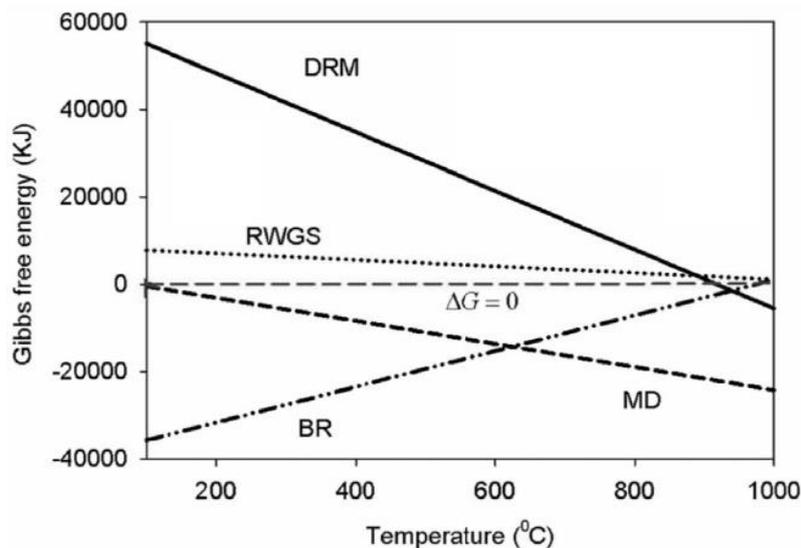


Figura 1.8 Variazione dell'energia libera di Gibbs rispetto alla temperatura per la reazione di reforming del metano (DRM), Reverse Water Gas Shift (RWGS), Boudard (BR), Decomposizione metano (MD) (23).

Nell'intervallo di temperatura tra 400÷800°C [Figura 1.9] e ad alte concentrazioni di CO₂ nell'alimentazione, diventa competitiva la *reazione inversa di water gas shift* (RWGS) [reazione 2], responsabile della produzione di acqua e della diminuzione del rapporto H₂/CO ottenuto dal reforming (15) (23) (25).

Infine, in base alle condizioni di reazione, possono essere presenti reazioni indesiderate che portano alla formazione di carbone, quali *cracking di metano* [reazione 3], *reazione di Boudouard o disproporzionamento del CO* [reazione 4] e *riduzione di CO e CO₂* [reazioni 5 e 6] che portano tutte alla formazione di coke (20) (23) (25).

La formazione di carbone può causare numerosi problemi al processo industriale, quali il blocco del letto catalitico, la formazione di hot spot e la distruzione del catalizzatore. La reazione di Boudard [reazione 4] e la riduzione di CO e CO₂ [reazioni 5 e 6] sono spontanee a bassa temperatura, mentre la decomposizione del metano [reazione 3] avviene ad alte temperature.

Dalla termodinamica delle tre reazioni, si evince che non ci sia un intervallo operativo di temperatura in cui non si formi carbonio nel processo di DRM, sarà quindi rilevante il ruolo del catalizzatore impiegato (22) (23) (25).

1.2.2 Processo catalitico del Dry Reforming del Metano: metalli attivi e supporti

A causa della forte endotermicità del processo e all'elevata formazione di carbone, sono stati cercati catalizzatori in grado di diminuirne l'energia di attivazione e aumentare la selettività in H₂ e CO (15).

Tradizionalmente, grazie al basso costo, alla disponibilità e all'alta attività catalitica, il Nichel (Ni) e altri metalli non nobili (Co e Fe) sono stati ampiamente utilizzati nel DRM.

Tuttavia, nonostante la loro apparente convenienza per le applicazioni industriali, l'elevata formazione di coke associata al loro uso crea problemi di disattivazione del catalizzatore che costituisce un importante inconveniente operativo (15) (25) (27) (28).

D'altra parte, in numerosi studi è stato provato che i catalizzatori a base di metalli nobili mostrano un'elevata resistenza alla deposizione di coke, notevole stabilità ed elevata attività catalitica, tuttavia il loro impegno su scala industriale è stato fortemente ostacolato dal loro costo elevato e dalla disponibilità limitata (25) (28).

La differenza delle prestazioni tra metalli nobili e le loro controparti non nobili in reazioni come il DRM, dove è presente carbonio in forma gassosa, può essere attribuita alla minor solubilità e diffusività delle soluzioni solide del carbonio in metalli nobili (29) (30) (31): la diffusione di carbonio atomico nella matrice metallica può favorire un suo accumulo e conseguente formazione di specie capaci di interferire con le proprietà catalitiche (32).

Tra i metalli nobili, è il Rodio (Rh) a mostrare la massima attività catalitica e stabilità, seguito da Rutenio (Ru), Iridio (Ir), Palladio (Pd) e Platino (Pt) nel reforming del metano sia con vapore che con CO₂ (15) (19) (23) (25) (27).

I metalli attivi per DRM sono normalmente dispersi su ossidi metallici con capacità basiche (CeO₂ e La₂O₃) o acide (SiO₂, γ-Al₂O₃ e ZrO₂). Tali supporti svolgono un ruolo importante nelle prestazioni del DRM catalitico, in quanto, oltre a fornire resistenza meccanica, aumentano la superficie specifica del catalizzatore, facilitano la dispersione del metallo attivo e diminuiscono la formazione di carbonio (24) (27).

In particolare la *Ceria* (CeO₂), è nota per la sua natura di immagazzinare, rilasciare e scambiare ossigeno all'interno della sua struttura reticolare (in Figura 1.11) e ha dimostrato di migliorare le prestazioni nel reforming in termini di attività catalitica, stabilità e bassa tendenza alla formazione di carbonio (27) (33) (34).

Ciò è dovuto a un'eccellente tolleranza ai cicli reversibili di ossigenazione-deossigenazione della struttura, senza portare alla distruzione del reticolo della fluorite (35) (36), che rende la ceria capace di rimuovere continuamente il carbonio depositato sui siti attivi (19). Il cerio è infatti unico nella serie dei lantanidi perché ha due stati di ossidazione stabili e molti degli usi dei suoi composti si concentrano attorno alla chimica redox della coppia Ce (IV) / Ce (III) (36).

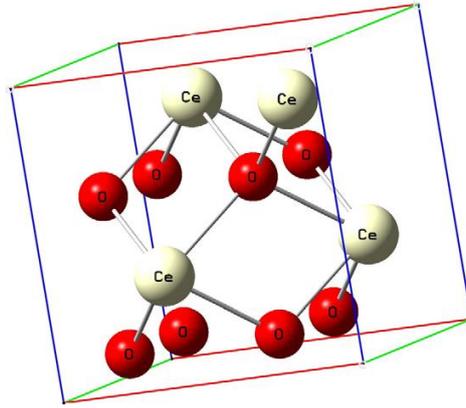


Figura 1.9 Struttura “fluoritica” della Ceria. In rosso le molecole di Ossigeno (O), in bianco le molecole di Cerio (Ce) (35).

Un altro supporto di interesse per le reazioni di reforming è l'*allumina* (Al_2O_3) (28), in particolare la γ -allumina, presenta ampia area superficiale e stabilità termica (37), la struttura caratteristica è mostrata in Figura 1.12. Sfortunatamente, la sua natura acida dovuta alla presenza di Al^{3+} insaturo favorisce la formazione di coke e reazioni collaterali, portando inevitabilmente alla disattivazione del catalizzatore (38) (39) (40).

È stato però dimostrato che modificando le condizioni di sintesi è possibile influire sulle proprietà acide superficiali e mitigarle in quanto dipendenti dalla nano struttura e morfologia: la chiave risiede nella specie idrata di partenza e nello step di calcinazione, ovvero nella regolazione della disidratazione (40). Il metodo di preparazione di supporti a base di allumina da decomposizione della boehmite (γ - $\text{AlO}(\text{OH})$) studiato dal gruppo di ricerca, permette di ottenere una γ -allumina a basse acidità rispetto alle tradizionali.

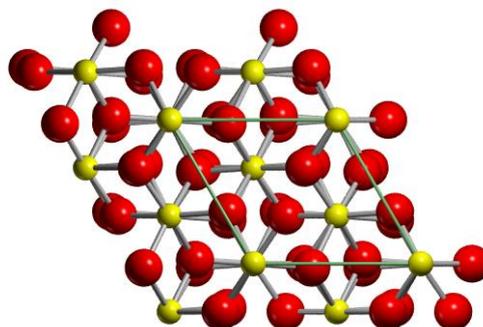


Figura 1.10 Struttura cristallina di allumina. In giallo gli atomi di γ -allumina, in rosso di ossigeno, il riquadro verde evidenzia la cella cristallina (41).

Infine sarà di interesse lo studio dell'alluminato di zinco ($ZnAl_2O_4$), in Figura 1.13, come supporto catalitico poiché presenta un'elevata stabilità termica, una buona capacità di dispersione del metallo, bassa acidità superficiale e inerzia chimica (42) (43), infine una interazione metallo-supporto tale da prevenire il sintering della fase attiva (44).

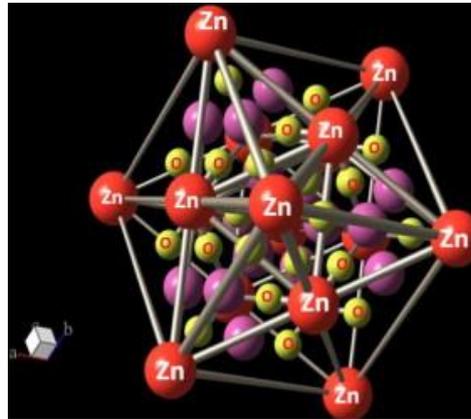


Figura 1.11 Struttura cristallina spinello normale $ZnAl_2O_4$ (45).

1.2.3 Meccanismo di reazione del processo catalitico di Dry Reforming del metano in catalisi eterogenea

Sono stati effettuati numerosi studi e elaborate diverse teorie riguardo il meccanismo di DRM. Non esiste un chiaro consenso sui dettagli del meccanismo di reazione sulla superficie del catalizzatore, a causa dell'impatto della natura del catalizzatore e delle condizioni operative. Generalmente sono state rilevate queste quattro fasi principali:

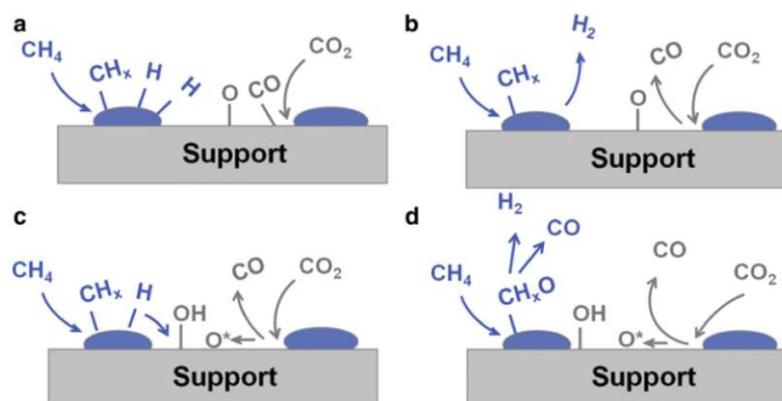
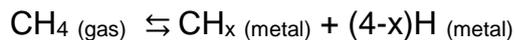


Figura 1.12 Step di reazione per DRM: (a) Adsorbimento dissociativo di CO_2 e CH_4 sull'interfaccia metallica (blu) e del supporto (grigio); (b) Desorbimento rapido di CO e H_2 ; (c) Formazione di idrossili superficiali e spillover di ossigeno; (d) Gli ossidril di superficie e le specie di ossigeno ossidano le specie di $S-CH_x$ e formano CO e H_2 (25). [S=supporto]

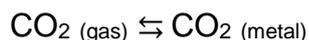
Adsorbimento dissociativo di metano [a]



Il CH₄ viene adsorbito e dissociato sulla superficie attiva del metallo per produrre specie di idrogeno e idrocarburi (CH_x) (20).

Sebbene l'energia di dissociazione dei legami CH_x-H dipenda dalle proprietà superficiali, è generalmente accettato che la dissociazione del metano sul catalizzatore rappresenti il *rate determining step* (*stadio cineticamente limitante*). Ogni specie CH_x parzialmente dissociata si adsorbe preferenzialmente su un sito che completa la sua tetravalenza, il CH₃ si adsorbe su un atomo di metallo mentre il CH₂ si lega a ponte tra due atomi di metallo. Si evidenzia che i siti a gradini sono più attivi per l'adsorbimento e la dissociazione del metano rispetto alle superfici compatte (25).

Adsorbimento dissociativo di CO₂ [a]

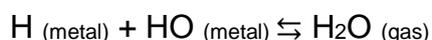
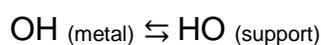


Analogamente al metano, la CO₂ viene adsorbita sui siti metallici e dissociata in CO e O adsorbiti (20).

La struttura superficiale e i difetti influenzano anche l'adsorbimento e la dissociazione della CO₂, che può avvenire in tre modi: coordinazione C-solo, coordinazione C e O (carbonio e un ossigeno si adsorbono sulla superficie del catalizzatore e lasciano un atomo di ossigeno esposto), o coordinazione solo O, con entrambi gli atomi di ossigeno che si legano al metallo superficiale.

Le due ultime geometrie di coordinazione sono le più favorevoli al DRM. Questo passaggio è generalmente considerato veloce (25).

Formazione dei gruppi idrossile [c]

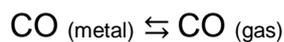
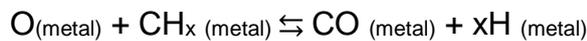
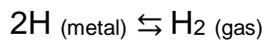


L'idrogeno e l'ossigeno adsorbiti reagiscono per produrre un gruppo idrossile che può mobilitarsi su siti di metallo e/o siti di supporto e alla fine reagire con un altro idrogeno adsorbito per produrre vapore (20).

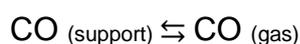
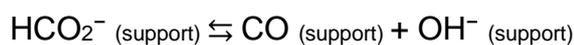
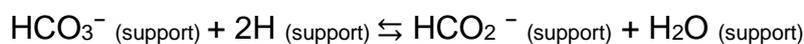
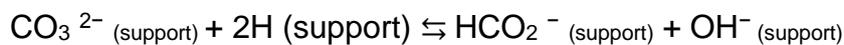
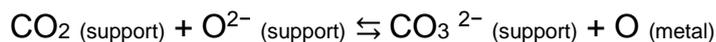
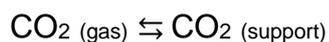
Sono stati effettuati pochi studi sui meccanismi di reazione superficiale per DRM rispetto allo SR. Tuttavia, è noto che la reazione di WGS è quasi all'equilibrio, il che significa che le reazioni superficiali ad essa correlate sono piuttosto veloci.

I modelli più sviluppati prevedono la migrazione di idrogeno dalla particella di metallo attivo al supporto dove forma gruppi idrossili (25).

Ossidazione e desorbimento intermedi [d]



L'idrogeno può essere rilasciato dall'idrogeno adsorbito. Le molecole CH_x reagiscono quindi con O adsorbito sulla superficie per trasformarsi in CO adsorbito che poi rilascia come molecola di gas CO. Alcuni autori considerano i gruppi CH_xO formati come precursori della formazione di CO. Infine altri affermano che la CO_2 adsorbita formi carbonati successivamente ridotti a CO, come sotto illustrato: (20) (25)



In conclusione, il dry reforming è una reazione endotermica con un alto potenziale termodinamico per la formazione di carbonio che richiede un catalizzatore di metalli nobili per ottenere la massima conversione di CH_4 e selettività per syngas.

1.3 Nuovi catalizzatori per Dry Reforming

Recentemente nei processi di produzione di idrogeno si stanno sviluppando catalizzatori in cui la fase attiva è supportata su un supporto metallico strutturato, rappresentando un'alternativa promettente ai catalizzatori pellettizzati convenzionali (46) (47).

Vengono chiamati *catalizzatori strutturati* e consistono in una matrice continua preformata in una data struttura 3D composta da celle o canali più o meno regolari, sulla quale viene dispersa o depositata la fase cataliticamente attiva (48).

Questi catalizzatori offrono vantaggi come una riduzione della caduta di pressione, trasferimento di massa e un'elevata resistenza meccanica.

Inoltre, selezionando materiali metallici come supporto, si ottiene anche un migliore trasferimento di calore per conduzione, rendendoli l'opzione migliore per i processi catalitici che operano ad alte velocità spaziali orarie di gas e/o fortemente endo-/esotermici (46) (49) (50).

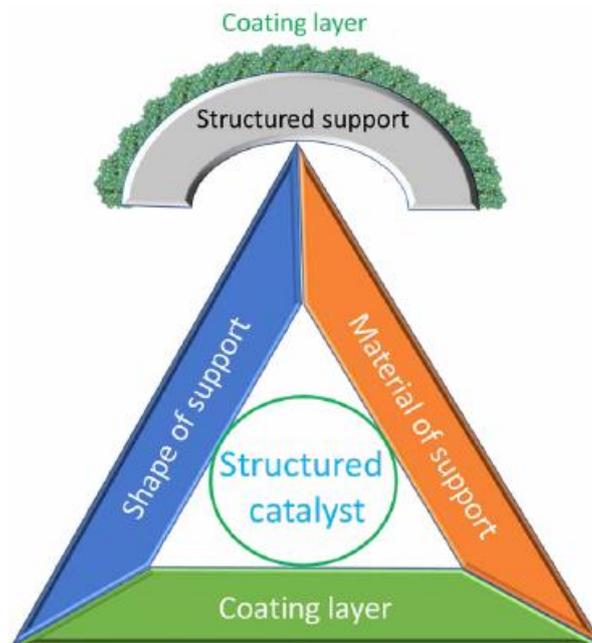


Figura 1.13 Un catalizzatore strutturato è costituito da un supporto e un coating. Le sue caratteristiche fondamentali sono la forma, il materiale del supporto e il tipo di ricoprimento (48).

1.3.1 Supporti per catalizzatori strutturati: schiume a celle aperte NiCrAl

I supporti per catalizzatori strutturati sono fatti in vari materiali, come ceramica, metallo o leghe, materiali carboniosi, ed esistono in diverse configurazioni, le più comuni sono a celle a nido d'ape, reti, schiume a celle aperte e fibre (46) (48) (51).



Figura 1.14 Esempi di supporti per catalizzatori strutturati.

Un supporto viene scelto principalmente per forma e materiale, ovvero in base alle prestazioni richieste per la sua futura applicazione, per esempio in base alla temperatura di lavoro, alle proprietà meccaniche, alla sua inerzia chimica o resistenza a corrosione. Sarà invece il rivestimento a determinare la reattività del catalizzatore strutturato in una determinata reazione in base alle sue caratteristiche di adesione, composizione, carico e dispersione della fase attiva (48).

Saranno di nostro interesse le schiume metalliche: tali supporti presentano proprietà termiche e meccaniche attraenti e soddisfano i requisiti di leggerezza, bassa caduta di pressione, facile formatura, migliore miscelazione del gas e trasferimento di calore (46) (50) (52).

In particolare, le schiume metalliche a celle aperte mostrate in Figura 1.17, data la loro struttura cava, forniscono un percorso di flusso dirompente e tortuoso capace di generare un'elevata miscelazione, nonché la fornitura o il rilascio del calore sulla/dalla superficie. Tale struttura quindi promuove la conducibilità termica riducendo le perdite di carico, mostrando vantaggi nella produzione di H₂ e syngas mediante il reforming (48) (49) (53) (50).

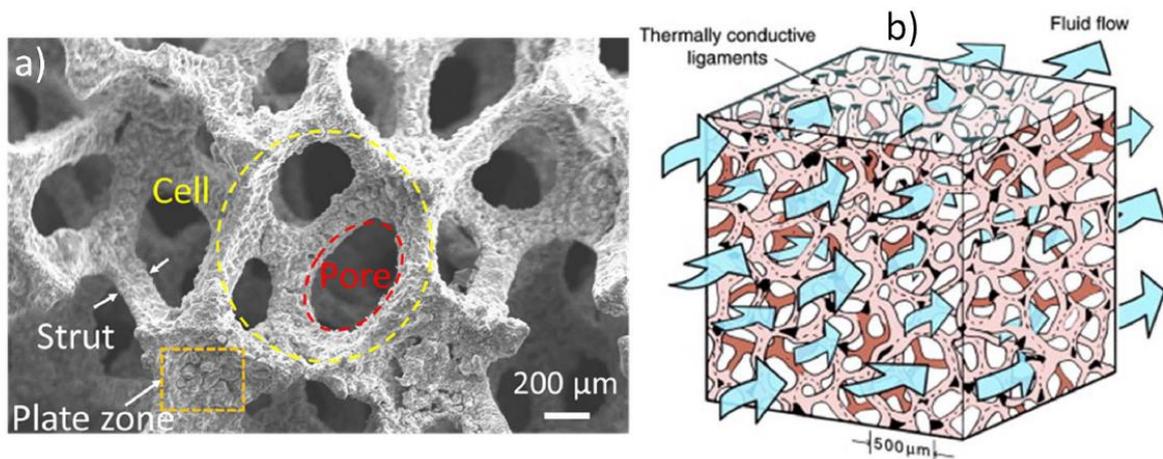


Figura 1.15 a) Immagine SEM di una schiuma a celle aperte in lega metallica FeCrAl, si notano le cavità (celle) interconnesse a finestre aperte (i pori). b) Percorso tortuoso del fluido che passa attraverso la struttura (48).

Tra le schiume attualmente in commercio le più interessanti sono quelle costituite da leghe metalliche, in quanto presentano notevoli proprietà di applicazione quali la tolleranza a operazioni ad alte temperature, la resistenza a sostanze ossidanti e corrosive, ottima capacità di trasferimento di calore (48).

La lega metallica NiCrAl è nota per essere una super-lega grazie alla stabilità tra la fase coerente γ' -Ni₃Al e la soluzione solida di Cr nella matrice γ -Ni. In condizioni di ossidazione, sia Cromo che Alluminio resistono alla corrosione e all'ossidazione formando un film di ossido aderente, mentre il Nichel evita l'avvelenamento dello strato catalitico, evitando l'ossidazione del cromo e rallentando la velocità di diffusione di Alluminio sulla superficie (48). Pertanto, la schiuma NiCrAl è adatta come supporto per processi ad alta temperatura operanti in atmosfera ossidante, ad es. reforming di biogas. Infine, le schiume NiCrAl sono prodotti commerciali disponibili per possibili usi industriali.

1.3.2 Metodi di preparazione di catalizzatori strutturati

I metodi per la preparazione di un catalizzatore strutturato sono molto differenti, ed ogni catalizzatore, a seconda delle proprietà richieste, può essere prodotto secondo procedimenti differenti. La scelta del metodo di preparazione di un catalizzatore dipende dalle proprietà che si vogliono ottenere.

Successivamente ai processi di pretrattamento dei supporti strutturati, occorre effettuare una deposizione di un supporto del materiale catalitico, con adeguato

spessore, omogeneità e adesione al supporto, caratteristiche che incideranno sull'attività catalitica.

Esistono due approcci principali adottati: la sintesi diretta del catalizzatore sulla superficie del supporto oppure il rivestimento del catalizzatore o del supporto seguito da impregnazione della fase attiva (48).

1.3.2.1 Tecniche di ricoprimento del catalizzatore o del supporto

Tali tecniche appartengono al primo gruppo sopracitato, sono le più versatili per la produzione di ricoprimenti, mediante la deposizione di un catalizzatore o supporto sospeso in un liquido su un substrato.

Generalmente si articola in step consecutivi quali: (48)

- a) Preparazione della polvere, controllo delle proprietà e dispersione in solvente per preparare lo slurry
- b) Determinazione della viscosità ideale
- c) Ricoprire e rimuovere gli eccessi di slurry
- d) Asciugare e calcinare
- e) Ripetere il processo fino a ottenere il carico desiderato

Tra le metodologie di ricoprimento il *dip coating* è una delle più efficaci. Il substrato viene immerso nello slurry contenente il precursore e sottoposto a rotazione per un'efficace deposizione del materiale. Una volta formato il coating il substrato è rimosso dalla soluzione e il liquido in eccesso eliminato, Figura 1.18.

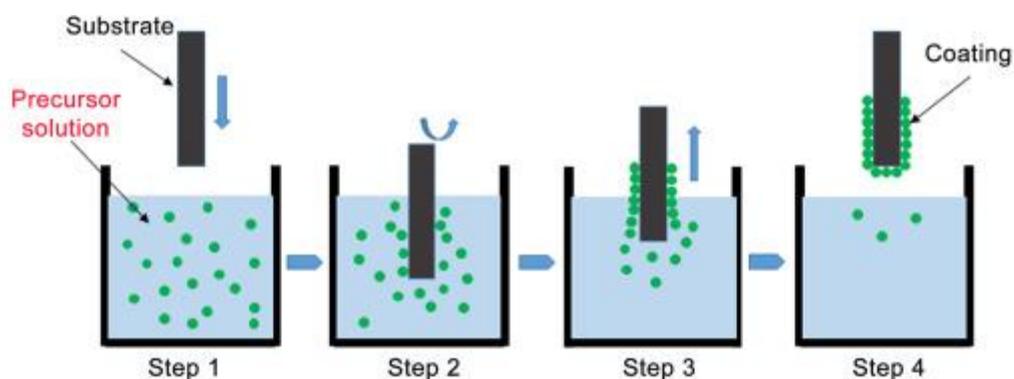


Figura 1.16 tecnica di dip coating. Step 1: preparazione della soluzione precursore e substrato. Step 2: immersione del substrato e rotazione a velocità controllata. Step 3: rimozione del substrato conseguente a formazione del coating. Step 4: consolidamento del coating (54).

I vantaggi del rivestimento ad immersione sono il basso costo e lo spessore dello strato che può essere facilmente regolato per il ricoprimento di monoliti a nido d'ape (55). Nonostante il suo aspetto semplice, il processo di rivestimento a immersione comporta una complessa interazione tra molti fattori contrastanti quali la forza di inerzia, la resistenza viscosa, la forza gravitazionale e la tensione superficiale (56), le quali permettono l'adesione dello strato ma allo stesso tempo la fuoriuscita del liquido in eccesso. È stato scelto questo metodo perché semplice, economico, affidabile e riproducibile (54), nonché consolidato per la formazione di coating ottimali di γ -allumina.

1.3.2.2 Impregnazione del metallo attivo

Esistono varie tecniche di deposizione di metalli su un supporto, di cui una delle più utilizzate è l'impregnazione di precursori di metalli. Questa tecnica si basa sul contatto fisico tra il supporto da impregnare ed una soluzione liquida contenente la fase attiva catalitica, per cui grazie ad interazioni chimico-fisiche viene favorita la migrazione della soluzione all'interno del supporto.

Infine esistono due tecniche di impregnazione in fase liquida:

- i. *Incipient wetness impregnation*, in cui il volume della soluzione è approssimativamente uguale al volume dei pori del supporto. Viene normalmente utilizzato nei casi in cui vi è una bassa forza di adsorbimento del precursore sul supporto, dove sono richiesti elevati carichi di metallo e ha un'ottima riproducibilità nel contenuto di metallo ottenuto.
- ii. *Wet impregnation* consiste in una impregnazione con soluzione in eccesso. Viene normalmente utilizzato in caso di elevata forza di adsorbimento del precursore sul supporto, per bassi carichi di metallo e presenta lo svantaggio che è difficile regolare il contenuto di metallo.

Per questo studio, la tecnica *incipient wetness impregnation* [i] è stata scelta come tecnica, grazie alla sua buona riproducibilità nei carichi di metallo.

1.3.2.3 Elettrodeposizione

L'elettrodeposizione è un metodo noto per quanto riguarda la sintesi *in situ del catalizzatore*. A differenza dei metodi sopracitati, questi prevedono che un catalizzatore o un suo precursore siano fatti accrescere direttamente e simultaneamente sul supporto (48).

La *deposizione elettrochimica catodica* ha attirato notevole attenzione come metodo di fabbricazione efficiente per film sottili di idrossidi o ossido di metallo preparati da soluzioni dei precursori dei sali metallici. Questo metodo è economico e vantaggioso per quanto riguarda il funzionamento a temperatura e pressione ambiente e una procedura semplice. Inoltre, la composizione, la microstruttura e lo spessore dei film rivestiti possono essere controllati con precisione modificando i parametri di deposizione, facilmente accessibili, inclusa la polarizzazione applicata, la temperatura e la chimica della soluzione (46) (48) (49) (52) (57). La deposizione elettrochimica è sempre stata utilizzata per preparare elettrodi modificati (46).

Poiché le schiume metalliche sono elettricamente conduttive, il gruppo di ricerca, in lavori precedenti, ha adottato una procedura di sintesi simile per preparare i catalizzatori strutturati. A differenza dei metodi di deposizione convenzionali, che coinvolgono processi in due fasi, questo nuovo metodo consiste nell'elettrosintesi effettuata in una singola fase e direttamente sulla superficie della schiuma, in un tempo molto breve (50). Infine sono sufficienti attrezzature semplici per poter ottenere pellicole su superfici ampie e irregolari.

Solitamente la cella elettrochimica impiegata prevede l'utilizzo di tre elettrodi (come indicato in Figura 1.19), un elettrodo di lavoro o catodo (WE), il contro elettrodo (CE), che chiudendo il circuito elettrico garantisce un flusso continuo di corrente all'elettrodo lavorante, e l'elettrodo di riferimento (RE), che è necessario per la misura del potenziale applicato all'elettrodo di lavoro.

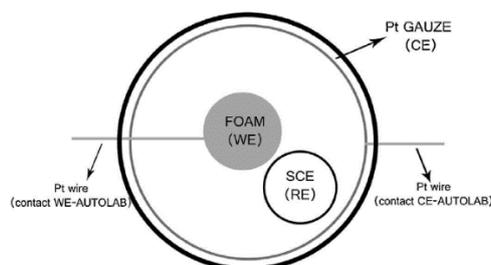


Figura 1.17 Schema cella a tre elettrodi. L'elettrodo di lavoro (WE) consiste nella schiuma metallica, il riferimento (RE) è a calomelano saturo (SCE) e il contro elettrodo (CE) in una rete di platino.

1.3.2.4 Processo di elettrodeposizione

Il tipico processo di elettrodeposizione consiste di tre fasi: (48)

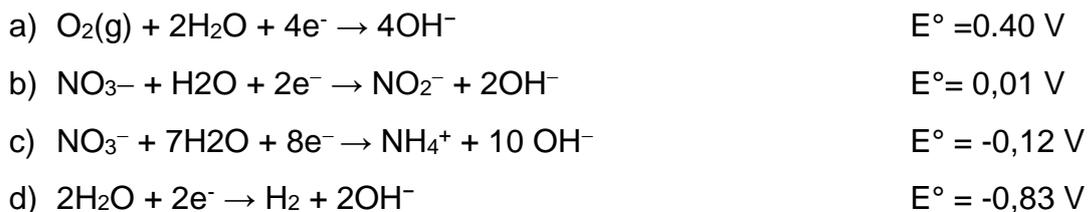
1. Elettro generazione della base
2. Precipitazione chimica di idrossidi metallici
3. Formazione di ossidi durante i trattamenti termici.

La sintesi avviene all'interfaccia elettrodo-elettrolita, dove avvengono una serie di reazioni elettrochimiche che portano alla deposizione di ossidi e idrossidi metallici.

Nello specifico, a seconda del potenziale di deposizione, del pH della soluzione e della scelta dei precursori, la polarizzazione catodica riduce elettro-chimicamente le specie chimiche che sono presenti in soluzione come O_2 , NO_3^- o H_2O (ad es.). Controllando il pH all'interfaccia è possibile ottenere la precipitazione della fase desiderata (46) (48) (49) (52).

Lavori precedenti, nei quali è stato utilizzato un supporto strutturato (schiuma metallica) immerso in una soluzione acquosa contenente nitrati dei cationi da depositare, hanno evidenziato che durante l'impulso catodico applicato il pH aumenta solo in prossimità della superficie della schiuma e su di essa si verifica la precipitazione selettiva degli idrossidi.

In altre parole, la produzione elettrochimica di OH^- porta ad un innalzamento locale del pH all'interfaccia elettrodo-soluzione (reazioni a-d):



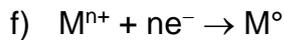
Al raggiungimento del valore di pH idoneo si ha la precipitazione dell'idrossido del metallo sulla superficie della schiuma:



È necessario raggiungere determinati valori di pH per ottenere un materiale con composizione ben controllata (48) (50).

In presenza di ioni metallici facilmente riducibili, ovvero che hanno un potenziale di riduzione alto, e molto simile a quello dei nitrati, può accadere che la reazione di formazione dell'idrossido (e) vada in competizione con la reazione di riduzione del

metallo (f) portando alla riduzione del metallo invece che alla precipitazione dell'idrossido.



Il metodo sopracitato è già stato collaudato in lavori precedenti dal gruppo di ricerca per precipitare efficacemente CeO_2 direttamente su schiume metalliche. Anche in questo caso la deposizione comporta l'elettro-generazione di una base nell'interfaccia elettrodo/elettrolita; quando si ottiene il pH adatto per la precipitazione di Ce^{3+} , inizialmente si ottiene l'idrossido $Ce(OH)_3$.

La disidratazione dell'idrossido e trasformazione a CeO_2 avviene quindi per ossidazione del Ce^{3+} . Il risultato è facilmente raggiunto in breve tempo dopo l'applicazione di un potenziale o corrente catodica costante all'elettrodo di lavoro immerso in una soluzione $Ce(NO_3)_3$ (53).

L'utilizzo di un'alta densità di corrente (fino a 50 mA) favorisce la nucleazione rispetto alla crescita dei cristalliti, si ottengono quindi particelle piccole e aumenta la quantità delle vacanze dell'ossigeno.

Infine l'elettrodeposizione consente il co-deposito di cerio con altri elementi: nei lavori più recenti è stata dimostrata la fattibilità dell'elettrodeposizione per preparare rivestimenti CeO_2 e Pd- CeO_2 su schiume FeCrAl a celle aperte ad alta densità dei pori per applicazioni catalitiche ambientali.

Si è dimostrato che è possibile ottenere una sola fase Pd- CeO_2 , dove Pd^{2+} è incorporato nella struttura CeO_2 formando una soluzione solida e precipitato come Pd° .

Le proprietà del rivestimento sono ampiamente conservate dopo calcinazione a $550^{\circ}C$ e i catalizzatori strutturati risultanti mostrano prestazioni attive e stabili nel trasferimento di massa limitato all'ossidazione di CO (57).

2 Parte sperimentale

Nel presente lavoro di tesi, sono stati preparati catalizzatori strutturati a base di Rodio con due tecniche differenti: via elettrodeposizione e per dip-coating.

L'obiettivo è poter confrontare le due diverse tecniche utilizzate, la prima presso il *Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari"* (Chimind) dell'Università di Bologna, la seconda presso *Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica* (Incape) dell'Università del Litoral di Santa Fe. In tabella 2.1 sono specificate le caratteristiche di ogni catalizzatore.

Tabella 2.1 Catalizzatori sintetizzati. Note: [1] La quantità di Rodio è stata calcolata in peso rispetto a tutto il catalizzatore; [2] La quantità di Rodio in questo caso è stata riferita al rapporto atomico tra i componenti del coating.

	Rh/Al ₂ O ₃	Rh/ZnAl ₂ O ₃	Rh ₃ Ce ₉₇	Rh ₈ Ce ₉₂
Supporto	NiCrAl	NiCrAl	NiCrAl	NiCrAl
Coating	γ-Al ₂ O ₃	ZnAl ₂ O ₄	CeO ₂	CeO ₂
Fase attiva	Rh 1% w/w _{cat} ^[1]	Rh 1% w/w _{cat}	Rh:Ce 3:97 ^[2]	Rh:Ce 8:92
Tecnica di sintesi	Dip coating e impregnazione		Elettrodeposizione	

2.1 Preparazione del supporto

In entrambe le tecniche di sintesi si è utilizzato il medesimo supporto che consiste in un disco di schiuma di NiCrAl fornito dall'Alantum con celle di dimensione di 580 μm. Ogni supporto viene ritagliato in modo da avere diametro 10 mm, altezza 1,6 mm, e peso di circa 0.08 g, come mostrato in Figura 2.1.

I supporti vengono lavati con acqua UPW e successivamente acetone per rimuovere eventuali materiali indesiderati, vengono essiccati a 40 °C in stufa per tutta la notte e infine pesati prima di essere sottoposti a ricoprimento.



Figura 2.1 Supporti schiume NiCrAl ritagliate e pre-trattate.

2.2 Preparazione degli catalizzatori strutturati per elettrodeposizione

Presso i laboratori Chimind, UniBo, sono stati sintetizzati catalizzatori a base di CeO_2 e Rh-CeO_2 con diverse composizioni del metallo attivo rispetto al supporto. Sono stati sintetizzati due catalizzatori con rapporto Rh:Ce delle soluzioni di partenza rispettivamente 3:97, catalizzatore $\text{Rh}_3\text{Ce}_{97}$, e 8:92, catalizzatore $\text{Rh}_8\text{Ce}_{92}$. Inoltre è stato sintetizzato il supporto di sola Ceria a fini comparativi.

2.2.1 Reagenti utilizzati

- $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ 10% w/w Rh in HNO_3 Sigma-Aldrich
- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ Alfa Caesar purezza >99%
- NH_4OH sigma-aldrich 28% w/w NH_3
- HCl sigma-aldrich 37% w/w

2.2.2 Cella elettrochimica utilizzata

Le sintesi dei catalizzatori sono state tutte condotte utilizzando un sistema a tre elettrodi, in una cella a flusso costituita da due compartimenti separati mostrata in Figura 2.2. Per le sintesi elettrochimiche è stato utilizzato un potenziostato AUTOLAB PGSTAT12 controllato con un computer attraverso il software GPES.

I tre elettrodi utilizzati sono:

- Elettrodo di lavoro (WE) è costituito dai dischi della schiuma di NiCrAl sulla quale avverrà la deposizione, viene collegata al potenziostato tramite due fili di platino;
- Elettrodo di riferimento (RE) è un elettrodo a calomelano saturo (SCE), posizionato nella parte sovrastante della cella, a contatto con il compartimento principale del WE tramite capillare di Luggin. Il capillare viene posizionato a una distanza di circa 1 mm dal WE per avere un miglior controllo del potenziale applicato;
- Contro elettrodo (CE), è un filo di platino (diametro 0,4 mm, lungo 40 cm), situato in un secondo compartimento separato da quello degli altri due elettrodi da un setto poroso di vetro.

La soluzione elettrolitica viene fatta fluire solo all'interno del compartimento principale utilizzando una pompa peristaltica, in grado di regolare il flusso. È stato deciso di condurre le sintesi utilizzando un flusso di 2 mL/min in quanto nei lavori precedenti si è visto che questo valore di flusso garantisce dei migliori rivestimenti (49).

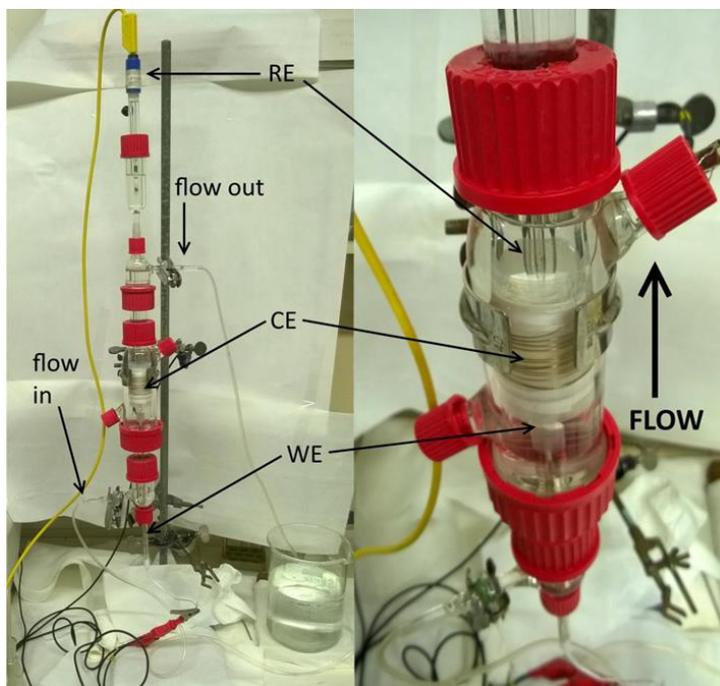


Figura 2.2 Cella a flusso utilizzata per le sintesi dei catalizzatori

2.2.3 Soluzioni preparate

Sono state preparate due tipi di soluzioni, quelle da inserire nel compartimento dell'elettrodo di lavoro, contenenti i nitrati di Rh/Ce, e quelle da utilizzare al contro elettrodo con solo $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. Essendo i due compartimenti della cella separati, non è necessario porre il Rodio anche al contro elettrodo.

Le soluzioni vengono preparate con un rapporto molare tale da ottenere un coating con il rapporto molare desiderato al termine dell'elettrodeposizione e concentrazioni tali da garantire spessore e morfologia ottimale (58), come mostrato in Tabella 2.2:

Tabella 2.2 Soluzioni preparate

Catalizzatore	Soluzione WE	Soluzione CE	Concentrazione
$\text{Rh}_8\text{Ce}_{92}$	$\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 + \text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	0,15 M
$\text{Rh}_3\text{Ce}_{97}$	$\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 + \text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	0,15 M
Ceria	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	0,1 M

Prima della deposizione viene corretto il pH della soluzione di Rodio portandolo a 3.8 con ammoniaca concentrata. Se si utilizza la soluzione a pH minore, durante l'elettrodeposizione si ha la formazione di aggregati di Rh metallici, un coating con composizione disomogenea e incontrollata, che porta a una diminuzione della dispersione del catalizzatore e quindi dell'attività catalitica. L'aumento di pH invece diminuisce la riduzione del metallo e permette di ottenere un coating ottimale (50).

2.2.4 Pretrattamento dei supporti

I supporti vengono sottoposti a un pretrattamento chimico di 15 minuti in HCl 5M. Il pretrattamento permette la rimozione degli ossidi superficiali, aumentando la conduttività superficiale del metallo (59) (60). Le schiume vengono successivamente lavate con UPW per evitare residui di Cloro.

2.2.5 Elettrodeposizione

Assettata la cella, vengono impostati i parametri per la sintesi mostrati in Tabella 2.2, i quali garantiscono le migliori condizioni di sintesi, come già visto in lavori precedenti. (58)

Tabella 2.3 Parametri applicati per l'elettrodeposizione

Catalizzatore	Voltaggio	Tempo
Rh ₈ Ce ₉₂	-1.2V	500s
Rh ₃ Ce ₉₇	-1.2V	500s
Ceria	-1.2V	600s

Infine le schiume rivestite vengono lavate delicatamente in UPW per rimuovere residui superficiali, essiccate per una notte a 40°C e pesate nuovamente, così da verificare la quantità di materiale depositato.

2.2.6 Calcinazione

Le schiume ricoperte sono state calcinate in muffola per 12h a 750°C, per rimuovere i nitrati e l'acqua fisiassorbita e per stabilizzare il coating per applicazioni in temperatura. (58)

2.3 Preparazione delle schiume via dip-coating

Presso i laboratori dell'istituto INCAPE, FIQ-UNL-CONICET sono stati preparati catalizzatori a base di Rh/ZnAl e Rh/Al.

Si è utilizzato il medesimo supporto, preparato e pretrattato come già descritto nella sezione 2.1. I supporti sono stati prima rivestiti via dip coating per creare i ricoprimenti rispettivamente di γ -Al₂O₃ e ZnAl₂O₄ e successivamente impregnati in modo tale da ottenere una quantità di Rodio pari all'1% in peso rispetto alla massa del catalizzatore.

2.3.1 Reagenti utilizzati

- AlO(OH) Disperal P2 SASOL (allumina submicronica)
- Zn(NO₃)₂ * 6 H₂O 99% w/w Fluka
- Rh(III) in HCl 0,05 M preparata dal gruppo di lavoro

2.3.2 Preparazione dei gel di boehmite

Sono stati preparati gel a diversa % w/w di boehmite, come mostrato in Tabella 2.3. La dispersione viene agitata per 1h a 450 rpm e lasciata riposare un'altra ora per favorire la formazione di un gel consistente. Successivamente viene aggiunta una prima porzione di HNO₃ in rapporto 0,1% w/w, fino ad ottenere la giusta viscosità, quindi viene lasciato maturare 24h. Successivamente viene aggiunta la seconda porzione HNO₃ fino a raggiungere lo 0.2% w/w. Le quantità di acido da aggiungere sono state valutate in lavori precedenti (61), in quanto, se la prima aggiunta di acido favorisce la formazione del gel, la seconda produce un effetto di denaturazione del gel, al fine di ottenere una diminuzione di viscosità favorevole alla realizzazione del coating.

Tabella 2.4 Preparazione dei gel di boehmite.

% w/w Boehmite	m Boehmite (g)	V acqua (mL)	V teorico di acido (mL)
5%	11	200	0,47
10%	23	200	0,49
15%	35	200	0,52

2.3.3 Descrizione dispositivo di Dip coating

Al fine di ricoprire i supporti con un primo strato di boehmite, viene utilizzata la tecnica di Dip-Coating, realizzata nel dispositivo schematizzato in Figura 2.4.

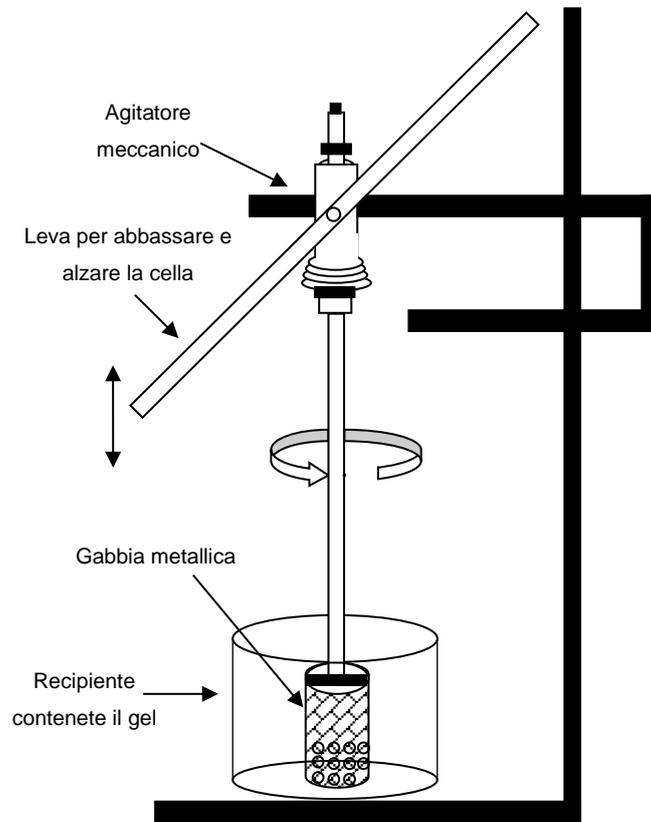


Figura 2.3 Schema del dispositivo per deposizione (61)

È presente un sistema di agitazione meccanica collegato ad una gabbia, dove vengono poste le poste le schiume. La gabbia è formata da una rete metallica ed è stata appositamente configurata al fine di mantenere le schiume a contatto con il gel.

La gabbia contenente i supporti da ricoprire viene posta dentro al recipiente contenente il gel. Durante tutto il tempo della sintesi i supporti sono sottoposti ad agitazione. Una volta terminata, viene fermata l'agitazione e rimosso il recipiente, infine i supporti vengono asciugati da una fonte di aria calda esterna.

2.3.4 Coating via metodo boehmite-nitrato avanzato (ABM)

Tale metodo permette di ottenere la formazione dello spinello $ZnAl_2O_4$ su superfici metalliche porose (62).

a. Deposizione di un primer di boehmite

Inizialmente la schiuma viene ricoperta tramite dip coating utilizzando i gel di boehmite preparati [paragrafo 2.3.3] e l'attrezzatura sopradescritta [paragrafo 2.3.2]. Sono state realizzate 3 impregnazioni consecutive di 20 minuti l'una a 130 rpm, intervallate da uno stadio di essiccazione con aria calda per altrettanti 20 minuti. A ogni immersione viene cambiato il gel aumentandone la concentrazione di boehmite da 5%, 10% a 15%. Infine le schiume ricoperte vengono essiccate di stufa per 12 ore a 120°C .

b. Impregnazione con la soluzione di nitrati

Le schiume ricoperte vengono impregnate con una soluzione 0.5 M di $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ per 6h. Il volume della soluzione è stato calcolato considerando la quantità di $AlO(OH)$ depositata sulla schiuma, considerando un rapporto molare $Zn/Al=2$. Successivamente le schiume vengono essiccate in stufa per 12h a 120°C .

c. Formazione dello spinello

Le schiume impregnate vengono infine calcinate in flusso di aria (100 mL/min) per 4h a 900°C per ottenere il corrispondente spinello.

2.3.5 Impregnazione metallo attivo

Le schiume vengono successivamente immerse in una soluzione contenente Rh(III) in HCl per 6h e riposte in stufa per 24 ore a 40°C e successivamente calcinate per 3 ore a 350°C . La quantità di soluzione è calcolata in base alla quantità di Rodio percentuale in massa voluta.



Figura 2.4 Schiume NiCrAl ricoperte di γ -allumina impregnate nella soluzione di Rh

2.4 Prove catalitiche

Per valutare il comportamento dei differenti catalizzatori rispetto alla reazione di DR, sono state realizzate prove di attività e stabilità catalitica nelle medesime condizioni.

2.4.1 Descrizione dell'apparato di DR

Le prove catalitiche sono state realizzate in reattore a letto fisso configurato nel sistema di reazione mostrato in Figura 2.6 e 2.7.

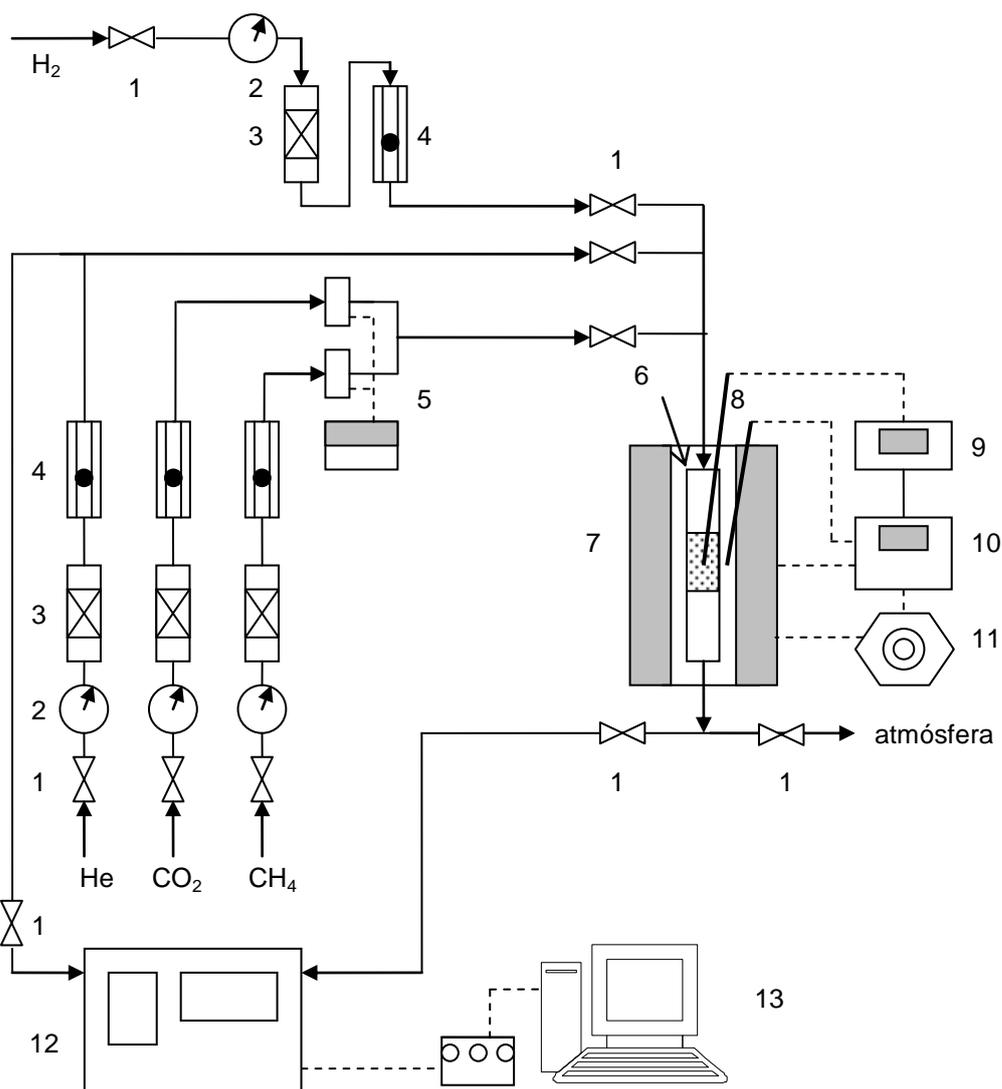


Figura 2.5 Schema del sistema di reazione di DRM utilizzato. Riferimenti: 1. Valvola di chiusura 2. Manometro. 3. Disseccatore 4. Rotametro 5. Sistema di controllo del flusso massico per CO₂ e CH₄ 6. Reattore 7. Forno elettrico 8. Termocoppia 9. Termometro 10. Controllo di temperatura 11. Varivolt. 12. Gas cromatografo TCD 13. Acquisizione dati

Sono presenti le quattro alimentazioni dei gas quali: H_2 per la riduzione dei catalizzatori, He usato come carrier al cromatografo e i reagenti CH_4 e CO_2 .

In tutte le linee dei gas sono presenti valvole, manometri, rotametri per He e H_2 e controllori di flusso di massa Brooks per CH_4 e CO_2 .

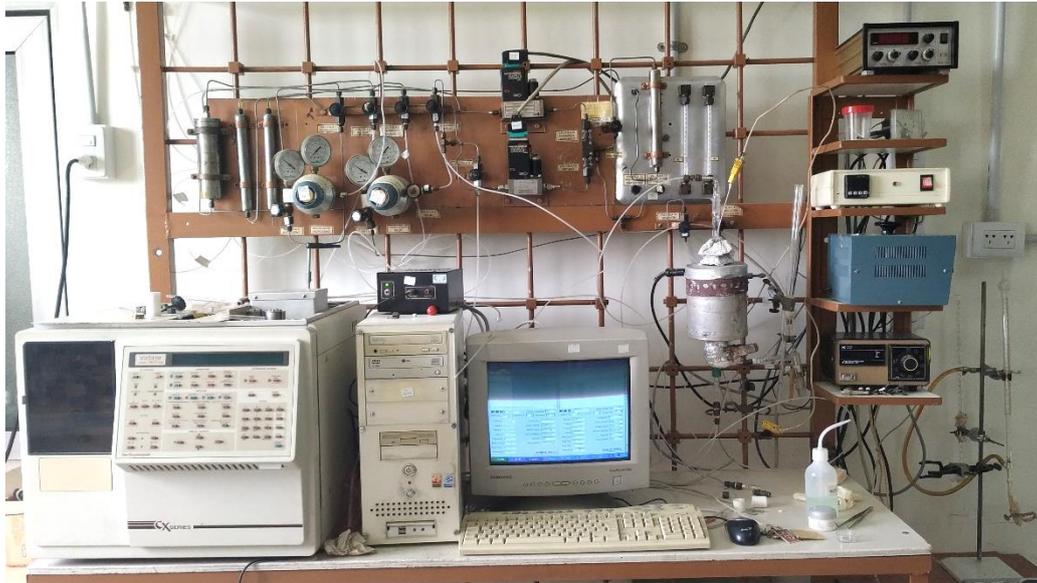


Figura 2.6 Foto del sistema di reazione DR utilizzato presso i laboratori INCAPE

Il reattore a letto fisso consiste in tubo di quarzo dal diametro di 10mm di diametro interno, il letto catalitico è situato nella zona centrale e costituito dalle schiume.

Il reattore è riscaldato da un forno elettrico controllato da un controller Omega, un variavolt e una termocoppia K, in contatto con il letto catalitico.

Infine si utilizza un cromatografo Varian Star 3400 CX dotato di colonna Supelco Carboxen Plot 1006 di 30m x 0.53mm e detector a conduttività termica connesso al reattore. I dati vengono acquisiti e processati.

2.4.2 Parametri per le prove di attività catalitica

Per ogni prova vengono utilizzate 5 schiume in modo da avere circa 35-40 mg di catalizzatore. Il letto è posto in modo tale da minimizzare qualsiasi bypass dell'alimentazione.



Figura 2.7 Letto catalitico formato da 5 schiume sovrapposte a uno strato di lana di quarzo

Le prove consistono in una previa riduzione in situ del catalizzatore, successivamente viene fatto passare He per eliminare l'idrogeno residuo, infine viene avviata la reazione.

A tutti i catalizzatori sono state applicate le medesime condizioni durante le prove, per quanto riguarda la riduzione e la reazione come mostrato in Tabella 2.4.

Tabella 2.5 Condizioni applicate ai test di attività catalitica svolti

	Step 1 <i>Riduzione</i>	Step 2	Step 3 <i>Reazione</i>
Gas	H ₂	He	CO ₂ :CH ₄
Tempo	2h	10÷30 min	2h
Pressione	1 atm	1 atm	1 atm
Temperatura	750°C	750°C	750°C
Flusso	20 mL/min	20 mL/min	10mL/min
Rapporto	-	-	1:1

molare			
--------	--	--	--

Tali condizioni sono state decise basandosi su lavori precedenti, al fine di ottenere valori di conversione e selettività significativi (63).

La composizione dei reagenti, CH₄ e CO₂, simula la composizione del biogas, che generalmente si ottiene in rapporto 1:1 (64).

2.4.3 Elaborazione dei dati

I dati sono ottenuti a partire dall'analisi cromatografica delle correnti in uscita. Le moli dei prodotti sono ricavate dalle equazione 1: dipendono dalle aree ottenute (A), le pendenze della retta di calibrazione (m) e la massa molare (MM); ogni dato è riferito a un tempo t.

$$moli(t) = \frac{A(t) * m}{MM} [1]$$

I parametri di conversione (X), selettività (S) e rapporto H₂/CO sono stati calcolati rispetto ai flussi delle correnti entranti e uscenti di reagenti e prodotti:

$$X_{CH_4} (\%) = 100 \frac{F_{CH_4in} - F_{CH_4out}}{F_{CH_4in}} [2]$$

$$X_{CO_2} (\%) = 100 \frac{F_{CO_2in} - F_{CO_2out}}{F_{CO_2in}} [3]$$

$$S_{H_2} (\%) = 100 \frac{FH_2out}{(FH_2out + FCOout + FCH_4out + FCO2out)} [4]$$

$$\frac{H_2}{CO} = \frac{FH_2out}{FCOout} [5]$$

2.5 Caratterizzazione

I catalizzatori sono stati caratterizzati nel corso del loro tempo di vita, dalla sintesi all'uso, tramite *spettroscopia di fotoelettroni a raggi-x* (XPS) e *microscopia a scansione elettronica* (SEM) con detector ad *energia dispersiva di raggi-x* (EDS).

2.5.1 Microscopia a scansione elettronica SEM/EDS

Tramite microscopia SEM accoppiata a spettrometria EDS è stata valutata la morfologia della superficie del catalizzatore, la composizione metallo/ceria, l'omogeneità e lo spessore del coating, prima e dopo applicazione catalitica. Le analisi sono state effettuate in modalità *back scattered* (BSD), *elettroni secondari* (SE) e infine sono stati acquisiti spettri EDS.

Tramite SE si ottengono principalmente informazioni riguardanti la morfologia del campione, essendo questi elettroni provenienti dalla zona più superficiale del campione (fino a 10 nm). Invece tramite la modalità BSD è possibile approfondire l'analisi superficiale del campione fino ad alcuni micrometri, oltre ad informazioni morfologiche, si ottengono informazioni compositive: l'informazione BDS è legata al numero atomico dell'elemento colliso, per cui le zone che appaiono più chiare sono dovute alla presenza di elementi ad alto numero atomico, al diminuire della pesantezza dell'elemento, l'immagine risulta più scura.

Lo strumento utilizzato presso i laboratori INCAPE consiste in un microscopio a scansione elettronica PhenomWorld model PROX (The Netherlands), con voltaggio di accelerazione di 2kV e amplificazione di 100000x.

Lo strumento presso i laboratori CHIMIND consiste in un microscopio ZEISS modello EP EVO 50, accoppiata allo strumento di spettrometria dispersiva di energia EDS, modello INCA X-act Penta FET® Precision EDS, gestiti da software Suite MicroAnalisi INCA (Oxford Instruments Analytical). Si è utilizzato un fascio di elettroni accelerati da un potenziale di 20 kV.

Le schiume sono state analizzate in 3-4 regioni di interesse. Per ogni punto sono stati rilevati i valori del rapporto Metallo/Ossido e lo spessore degli strati rivestiti da immagini SEM in cui il solido ha sviluppato crepe.

2.5.2 Spettroscopia fotoelettronica a raggi X XPS

L'analisi atomica quantitativa della superficie è molto accurata quando viene utilizzata la tecnica XPS (l'intensità del segnale osservato è funzione del numero di atomi presenti nel campione) e le sezioni trasversali della fotoionizzazione a livello del nucleo sono ben discriminate, pertanto, la determinazione della composizione atomica può essere effettuata in modo più accurato. La sensibilità assoluta è dello 0,5-5% di un monostrato in base al materiale e ai parametri sperimentali. Tramite Xps si possono ottenere ottime informazioni chimiche, sui diversi stati di ossidazione e trasferimento di carica. Consente inoltre di rilevare specifici gruppi funzionali e contaminazioni superficiali anche a concentrazioni molto basse. Va anche notato che si tratta di un'analisi non distruttiva.

Le misurazioni XPS sono state eseguite in uno spettrometro Specs, che opera con una potenza energetica di 50 eV (radiazione Mg K α , $h\nu = 1253,6$ eV ad alta energia di legame). La pressione della camera di analisi è stata mantenuta a $4 \cdot 10^{-10}$ torr.

I campioni erano stati precedentemente ridotti ex situ nelle stesse condizioni rispetto al reattore catalitico e quindi introdotti nell'apparecchiatura e ridotti "in situ" con H₂ a 300° C per 10 minuti per pulire le superfici dei catalizzatori. Le energie di legame (B.E.) sono state riferite al picco di C1. Le regioni spettrali corrispondenti ai livelli di core C1, O1, Al2p, Ni2p, Cr 2p, Rh 3d e Ce 3d sono state registrate per ciascun campione. Le aree di picco sono state stimate adattando i risultati sperimentali con curve Lorentzian-Gaussiane utilizzando il software CASA XPS.

Rispetto al cerio, lo spettro è complesso da analizzare a causa dell'ibridazione tra i livelli di Ce4f e gli stati di O2p. Può essere scomposto in dieci contributi: tre doppietti assegnati a Ce (IV) e due doppietti assegnati a Ce (III).

3 Risultati e discussione

In questo capitolo verranno discussi i risultati ottenuti per i catalizzatori preparati per elettrodeposizioni, quali $\text{Rh}_3\text{Ce}_{97}$ e $\text{Rh}_8\text{Ce}_{92}$, e via dip-coating e impregnazione, quali $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Rh}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$, al fine di confrontare i metodi di preparazione e valutare l'effetto sull'attività catalitica nella reazione di Dry reforming del metano (DRM). Le caratterizzazione dei catalizzatori rispettivamente calcinati, ridotti e usati sono state effettuate tramite *spettroscopia di fotoelettroni a raggi-x* (XPS) e *microscopia a scansione elettronica* (SEM) con detector ad *energia dispersiva di raggi-x* (EDS).

3.1 Catalizzatori sintetizzati per elettrodeposizione: $\text{Rh}_3\text{Ce}_{97}$ e $\text{Rh}_8\text{Ce}_{92}$

In questa prima parte verranno discussi i risultati ottenuti per i due catalizzatori RhCeO_2 depositati su schiume NiCrAl, con contenuto atomico teorico Rh:Ce 3:97 e 8:92, preparati secondo le modalità illustrate nel Capitolo 2.2.

Caratterizzazione dei catalizzatori

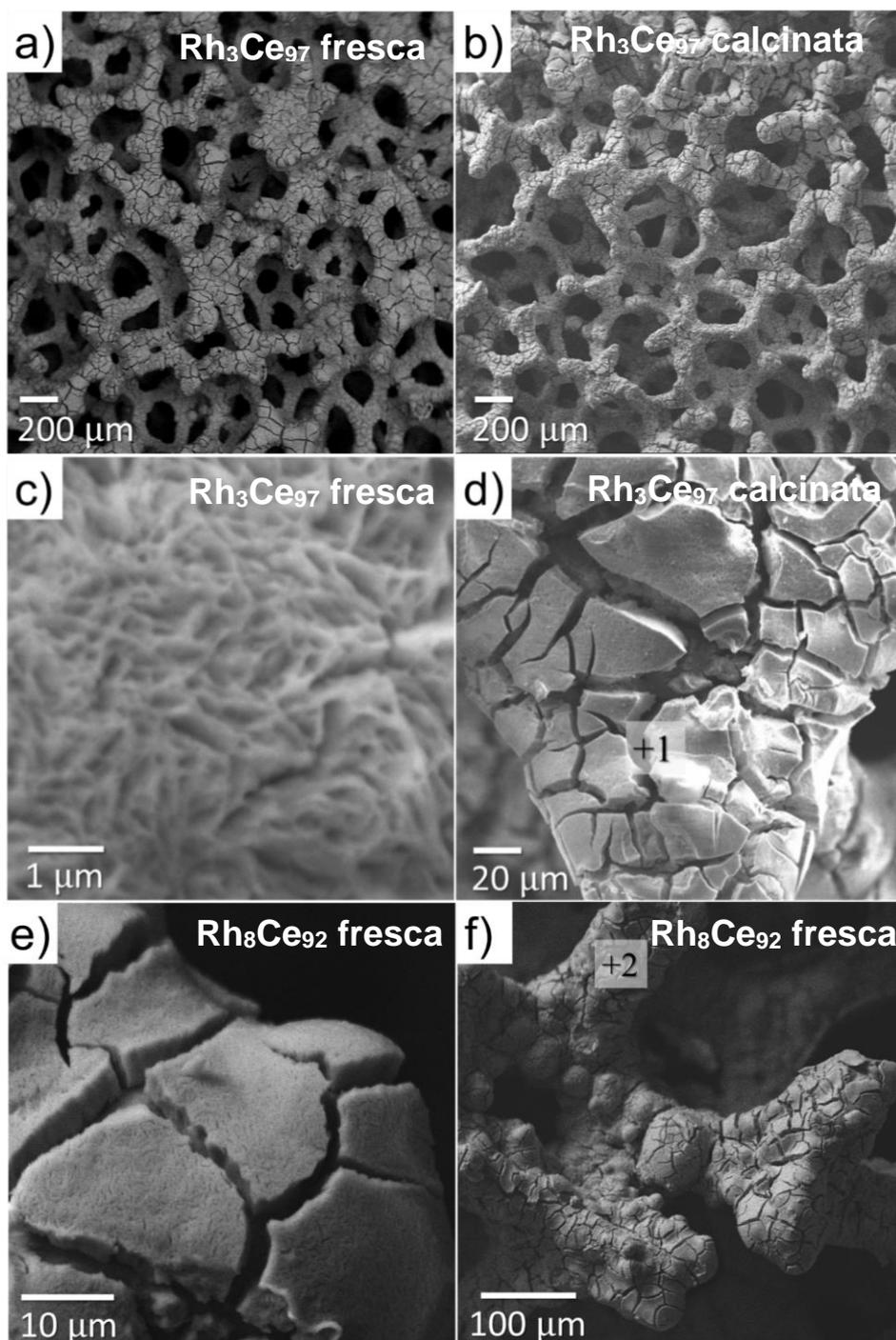
Sono stati caratterizzati i campioni dopo elettrodeposizione e dopo calcinazione tramite SEM-EDS, per valutare la distribuzione e la morfologia del ricoprimento e avere una stima semi-quantitativa del rapporto Rh/Ce ottenuto.

Da lavori precedenti è stato dimostrato che dalle condizioni di sintesi utilizzate in questo lavoro si ottengono ricoprimenti a base di CeO_2 con struttura cubica tipo fluorite (57) (65).

In Figura 4.1 è mostrato il coating, di una schiuma $\text{Rh}_3\text{Ce}_{97}$, sia dopo elettrodeposizione che dopo calcinazione, infine è mostrato il coating di una schiuma $\text{Rh}_8\text{Ce}_{92}$ fresca.

Dalle immagini a bassi ingrandimenti a) e b) si nota che sia la schiuma $\text{Rh}_3\text{Ce}_{97}$ fresca che calcinata sono ricoperte in maniera omogenea su tutta la superficie, sia nelle parti esterne che nelle zone più interne; allo stesso tempo il materiale non eccede in quantità tali da occludere i pori.

Si riscontra la presenza di crepe dovute al processo di essiccazione e forse allo sviluppo di bolle di H_2 durante la deposizione. È positivo notare che il trattamento di calcinazione, nonostante l'elevata temperatura (750°C), non influisce sull'omogeneità del coating.



Element number	Element symbol	Atomic conc. (%)	
		Punto 1	Punto 2
28	Ni	1.9	1.6
24	Cr	-	0.5
13	Al	0.3	-
58	Ce	25.7	17.2
8	O	68.0	68.3
45	Rh	0.8	1.8

Figura 4.1 Immagini SEM di una schiuma Rh_3Ce_{97} dopo la sintesi (a, c) e dopo calcinazione a $750^\circ C$ (b, d). Immagini SEM di una schiuma Rh_8Ce_{92} dopo la sintesi (e, f). Gli spettri EDS sono stati effettuati nella zona marcata (+).

Analizzando le zone del rivestimento con crepe, visibili in immagine d), si può notare che al di sotto dello strato esterno si trova un ulteriore strato omogeneo di coating, suggerendo che la deposizione è avvenuta per stratificazioni successive (57).

Da un ingrandimento del coating ottenuto, immagine c) è possibile osservare la morfologia tipo “*platelet*” presente negli strati più superficiali, mentre all’interno rimane più compatta, coerente a lavori precedenti e dipendente dalle condizioni di elettrodeposizione (57), è dovuta alla formazione di ceria via idrossido (65). Inoltre, si è riscontrato che questa morfologia non venga significativamente alterata dal trattamento termico.

Anche per la schiuma Rh₈Ce₉₂ dopo elettrodeposizione si possono riscontrare le stesse caratteristiche già osservate per l’altro campione, con copertura omogenea della superficie e la presenza dello stesso tipo di crepe nel ricoprimento. Quindi l’aumento della quantità di Rodio non ha influito sui risultati della deposizione.

Gli spettri EDS mostrati sono esemplificativi rispetto ai numerosi spettri raccolti e attestano l’ottenimento della composizione voluta e in linea con la soluzione di partenza: per il punto 1 si è ottenuto un rapporto Rh/Ce 3:97, mentre per il punto 2 8:92.

I pesi di entrambi catalizzatori calcinati sono stati confrontati rispetto ai supporti di schiume metalliche di partenza, si è notato un aumento del 24% (± 6).

Prove catalitiche preliminari

Prima di studiare il comportamento dei catalizzatori preparati rispetto alla reazione di DRM si è deciso di valutare l’attività delle schiume prive di coating calcinate a 750°C: queste contengono Nichel metallico noto per la sua attività nella reazione di DRM (15) (23) (25) (66).

Successivamente si è voluto indagare l’effetto dell’aggiunta di ceria al supporto.

In Figura 4.2 sono riportati i risultati delle prove catalitiche effettuate, dopo riduzione dei catalizzatori, a 750°C, alimentando una miscela CH₄:CO₂ 1:1, secondo le modalità illustrate nel capitolo 2.4.

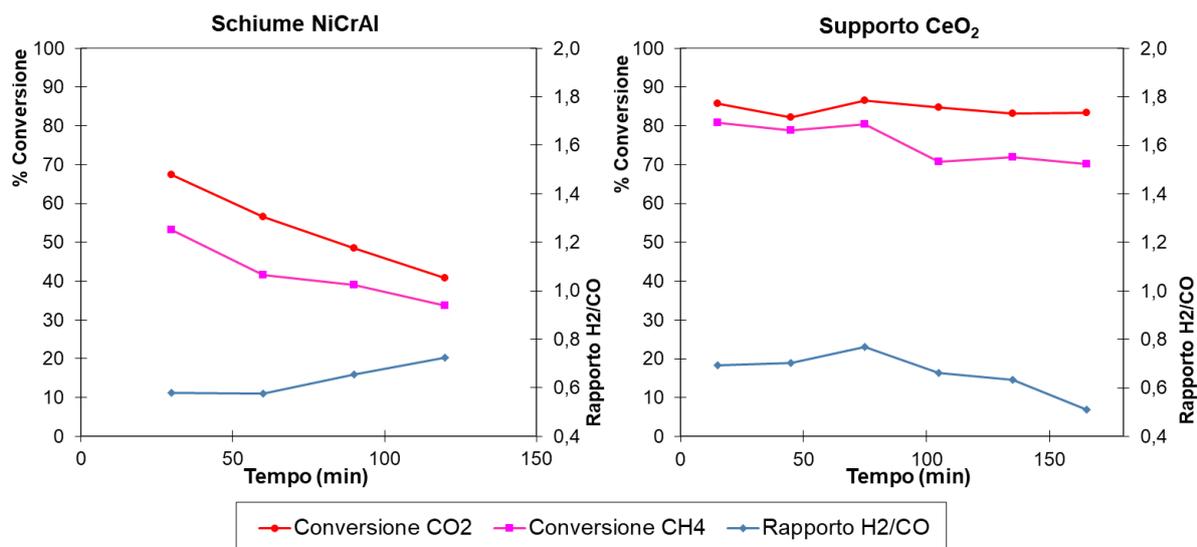


Figura 4.2 Risultato del test catalitico per le schiume NiCrAl calcinate a 750°C e per le schiume ricoperte con CeO₂.

Le schiume NiCrAl presentano un'attività iniziale significativa, ma non manifestano stabilità nel corso della prova. Nonostante presentino una conversione iniziale del CH₄ e della CO₂ del 53% e del 67%, dopo sole 2h di reazione, queste decadono al 33% e 40%. Il rapporto H₂/CO invece cresce nel tempo passando da 0,6 a 0,7.

Le prove sulle schiume ricoperte del supporto dei catalizzatori, invece, mostrano come l'aggiunta di CeO₂ influisca sul miglioramento dell'attività e la stabilità rispetto alla conversione della CO₂ (85%), mentre la conversione di CH₄ (inizialmente è 80%, decade a 70%) e il rapporto H₂/CO (inizialmente è 0,7, decade a 0,5) diminuiscono significativamente nel tempo.

La diminuzione di tali parametri indica una disattivazione nei confronti della reazione di DRM, mentre la CO₂ partecipa anche alla reazione di RWGS (66) (67) (68), perciò non è possibile notare la sua disattivazione al DRM.

La differenza tra le conversioni di CO₂ e CH₄ evidenzia la capacità del supporto di assorbire CO₂; ciò è dovuto alla facilità del reticolo della ceria di scambiare ossigeno (35) (36). Le conversioni ottenute sono alte in quanto le condizioni di lavoro applicate sono vicine alle condizioni di equilibrio.

Effetto del rodio e della sua quantità sull'attività catalitica

Terminate le prove preliminari si è passati allo studio dell'effetto dell'aggiunta di Rodio sul supporto di CeO_2 e a valutare come la sua quantità modifichi l'attività del catalizzatore. I risultati ottenuti sono mostrati in Figura 4.3.

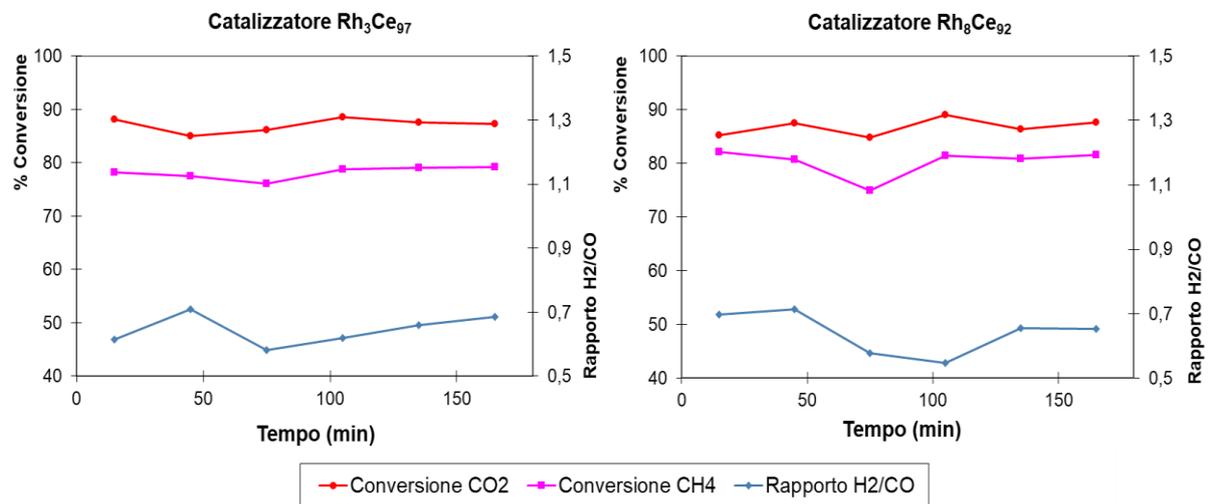


Figura 3.3 Risultati dei test catalitici: confronto tra i catalizzatori Rh₃/Ce₉₇ e Rh₈/Ce₉₂.

Dalle figure si può notare come la presenza di Rodio non migliora significativamente le prestazioni rispetto a quanto visto per il solo supporto di CeO_2 , tuttavia va a stabilizzare l'attività catalitica nel tempo di reazione. La conversione della CO_2 è mediamente mantenuta sull'87%, mentre la conversione del CH_4 è più alta del 3% per il catalizzatore con più Rh.

È quindi probabile che l'incremento di metallo attivo favorisca la conversione del metano, coerentemente ad studi sul meccanismo di reazione del DRM catalizzata da metalli nobili.

È riportato in letteratura che mentre l'adsorbimento e la dissociazione della CO_2 avvenga prevalentemente sul supporto, il CH_4 si adsorba prevalentemente sui siti attivi metallici (25) (20).

Per entrambi i catalizzatori il rapporto H_2/CO raggiunge lo 0,7; un rapporto tra i prodotti inferiore a 1 e una conversione di CO_2 maggiore di quella del CH_4 , nonostante la presenza di fase attiva, indicano la persistenza di reazioni competitive, quali RWGS e reazione di Boudard e decomposizione del metano, (66) (67) (68) che portano alla formazione di acqua, CO e carbone.

Prove di stabilità per Rh_3Ce_{97}

Il catalizzatore Rh_3Ce_{97} è stato sottoposto a una ulteriore prova, rispettando le modalità precedentemente applicate, ad eccezione del tempo di reazione che da tre ore è stato aumentato a sette. Per motivi operativi la prova è stata divisa su due giornate, il primo giorno il catalizzatore è stato provato per tre ore, successivamente è stato posto sotto He per 15 ore, per evitare l'alterazione delle specie attive presenti, il giorno seguente la prova è stata proseguita per ulteriori quattro ore. Sono riportati i risultati in Figura 4.4, la divisione tra i due momenti in cui è stato operato il test è rappresentato dalla linea verde con asterisco.

Il catalizzatore è rimasto attivo e stabile durante tutto il tempo di reazione. La conversione della CO_2 si è mantenuta attorno all'89%, mentre quella del CH_4 a circa 83%. Il rapporto tra i prodotti inizialmente ha raggiunto 0,9 per poi stabilizzarsi attorno a 0,7.

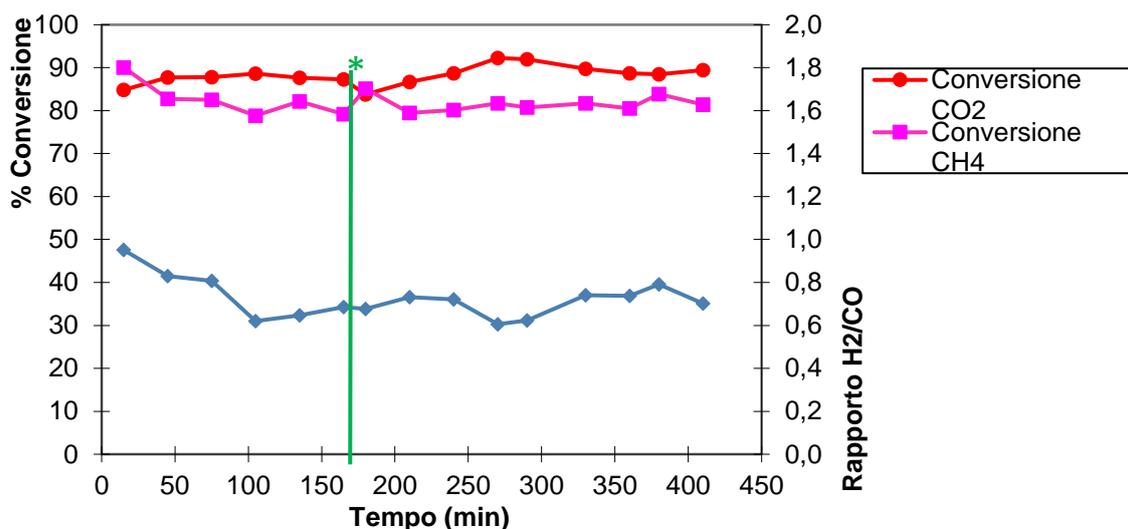


Figura 3.4 Risultato prova catalitica di lunga durata per il catalizzatore Rh_3Ce_{97}

Caratterizzazione dei catalizzatori usati

Al termine delle prove i catalizzatori sono stati caratterizzati al fine di valutare variazioni occorse durante le prove di reazione.

In Figura 4.5 sono riportate le immagini SEM-EDS relative al catalizzatore Rh_3Ce_{97} , sottoposto sia alla prova breve che a quella più lunga, al catalizzatore Rh_8Ce_{92} , infine dei supporti NiCrAl e Ceria.

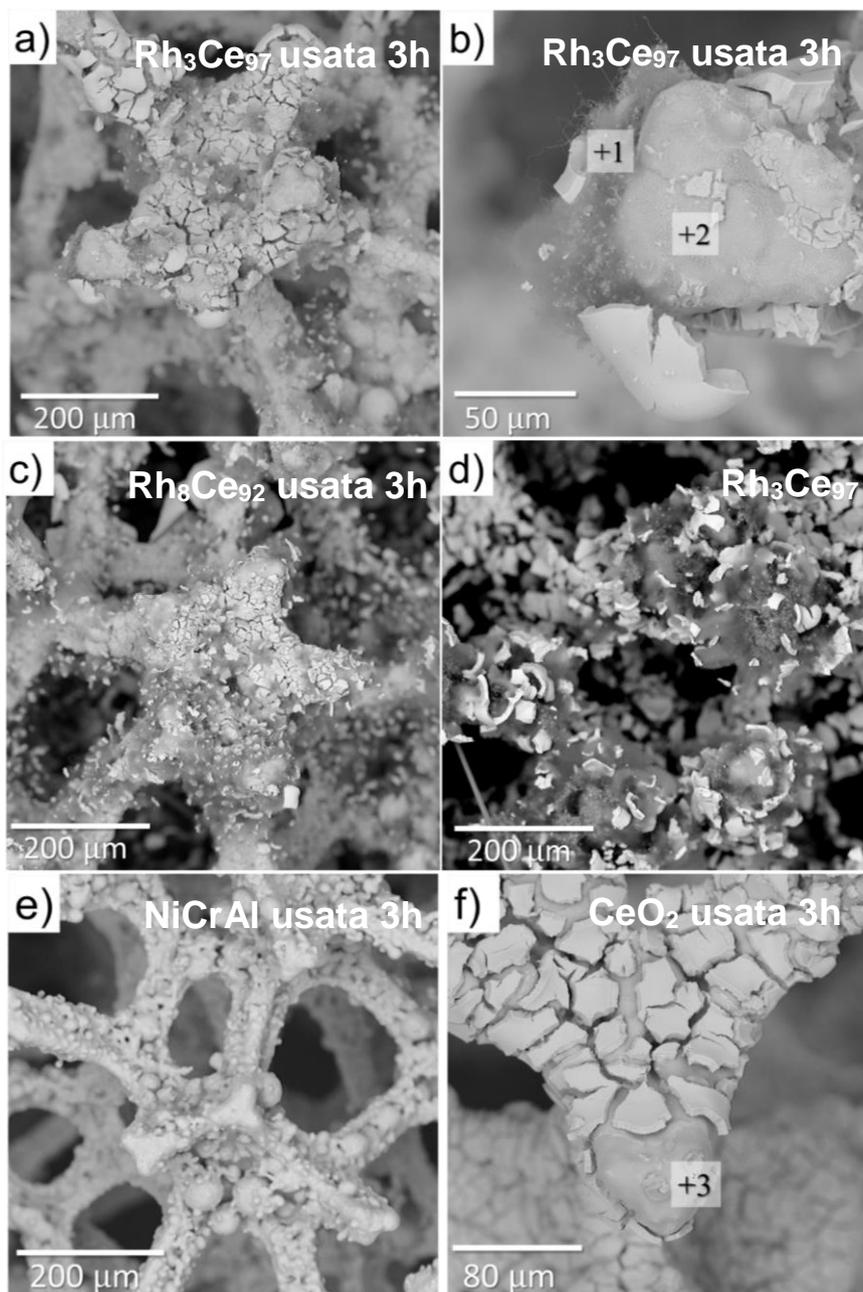
Le immagini a) e b) appartenenti alla schiuma Rh_3Ce_{97} , mostrano una importante formazione di carbone che ha provocato una significativa distruzione del coating. Nell'immagine a), acquisita in elettroni retro diffusi, è possibile notare lo strato semitrasparente e più scuro di carbone formatosi sul corpo della schiuma, mentre i frammenti di coating sono più brillanti e non più adesi al supporto, ma intrappolati nel groviglio carbonioso.

Il dettaglio nell'immagine b) mostra come il carbone formatosi abbia struttura nanometrica filamentosa e si sia depositato tra il supporto e lo strato di CeO_2 , favorendone la disgregazione ed il distacco dalla schiuma. Le analisi EDS effettuate attestano la composizione carboniosa degli accumuli.

È interessante notare nell'immagine c) come la maggiore quantità di Rodio, non porti ad una maggiore stabilità del supporto. La schiuma infatti si presenta nelle stesse condizioni delle schiume di Rh_3 , con strato di CeO_2 disgregato ed una formazione massiccia di carbonio.

In immagine d) è mostrata la schiuma Rh_3Ce_{97} sottoposta a un tempo maggiore di reazione, che ha portato ad un maggiore danneggiamento del ricoprimento. Nonostante ciò, essendo comunque rimasto adeso alla schiuma, e considerando che nelle zone scoperte è presente Nichel, si giustifica l'attività costante durante tutto il test.

A differenza di quanto visto finora, le schiume calcinate e il supporto di ceria mostrati nelle immagini e) ed f) rispettivamente, non presentano formazioni significative di carbone: sull'immagine e) è stata effettuata un'analisi EDS su tutta l'area, mentre in immagine f) è stata analizzata una punta scoperta. I valori di carbone ottenuti sono minimi rispetto alle percentuali rilevate nelle schiume contenenti Rodio.



Element Symbol	Atomic conc. (%)			
	Punto 1	Punto 2	Punto 3	Su tutta area immagine e)
Ni	4.9	52.9	35.4	16.8
Cr	0.9	28.5	28.0	8.9
Al	0.5	-	2.3	10.9
Ce	0.8	4.3	2.8	-
O	24.6	12.4	30.9	56.8
C	63.3	1.9	0.5	6.5

Figura 3.5 Immagini SEM dei catalizzatori usati: schiuma usata campione di Rh_3Ce_{97} provata per tre ore (a, b), schiuma usata di Rh_8Ce_{92} (c), schiuma usata per sette ore di Rh_3Ce_{97} (d), schiuma NiCrAl (e), schiuma ricoperta di Ceria (f). Le analisi EDS sono state effettuate nella zona marcata (+).

Caratterizzazione XPS del supporto NiCrAl

Al fine di studiare i cambiamenti avvenuti sulla superficie del supporto durante reazione, sono state effettuate l'analisi XPS sulle schiume NiCrAl calcinate e usate.

In Tabella 4.1 sono mostrate le *energie di legame* (BE) degli elementi analizzati; i valori di C1s sono usati come riferimento.

In entrambi i campioni sono state rilevate le specie Ni(0) e Ni(II) (~854.2 3 860.5 eV per il campione calcinato, ~856.3 e 862.7 eV per l'usato) (69) (70) (71) (72), Alluminio in forma ossidata (~75 eV per il campione calcinato, ~75.6 eV per l'usato) (69) (70) (71), infine Cromo(III) (~577.2 eV per il campione calcinato, ~577.9 eV per l'usato) (69) (70) (71) (73).

Le specie superficiali rilevate sono coerenti con studi passati dove si evidenzia che la formazione degli ossidi superficiali sia dovuta al trattamento di calcinazione (74).

Tabella 3.1 Binding Energy di picco relative alle analisi effettuate sulla schiuma NiCrAl calcinata e usata (nel test esplorativo).

Campioni	BE (eV)				
	Al2p	Ni3p	Ni2p 3/2	Cr2p 1/2	C1s
Calcinata	75.0	69.0	854.2	577.2	285.7
			860.5		287.9
Usata	75.6	67.8	856.3	577.9	285.5
			862.7		360.1

Caratterizzazione XPS della fase attiva e del supporto di CeO2

Per completare lo studio, riportiamo l'analisi XPS del catalizzatore Rh₃Ce₉₇ calcinato, ridotto e usato, così da valutare dei cambiamenti lungo corso della vita del catalizzatore.

In Tabella 4.2 vengono riportate le *energie di legame* (BE) per le regioni dello spettro relative a Rh3d, Ce3d, Al2p, Ni2p, Cr2p, O1s, e per il C1s che è il riferimento.

Inoltre riportiamo in Figura 4.6 lo spettro della regione Ce3d per i tre campioni.

Per quanto riguarda la fase attiva, nel catalizzatore usato non sono stati rilevati dati significativi, probabilmente a causa dell'aver effettuato l'analisi puntuale in una zona con coating sottile in seguito ai distaccamenti subiti, per cui la quantità di Rodio si potrebbe essere ridotta al punto da non essere rilevabile (75).

Nel catalizzatore calcinato il Rodio è presente principalmente in forma ossidata Rh(III) (~309.5 eV), mentre nel ridotto prevale la forma metallica Rh(0) (~307 eV). (76) (69) (70) (71). Confermando che il processo di riduzione è efficiente per la attivazione del catalizzatore.

Nella regione del Cerio 3d è stata rilevata la presenza dei due stati di ossidazione del Cerio, quali Ce(III) e Ce(IV): nei tre spettri è indicata quindi la presenza sia di Ce₂O₃ (~883.5, 880.9 eV per il calcinato, ~885.5, 880.9 eV per il ridotto, ~882.8, 880.6 eV per l'usato), che CeO₂ (~882.6, 889, 898.6 eV per il calcinato, ~882.6, 889.6, 898.7 eV per il ridotto, ~882.8, 888, 898.7 eV per l'usato) (69) (70) (71) (77). La ridotta intensità dello spettro del catalizzatore usato indica una significativa perdita superficiale di coating durante la reazione.

Infine le BE relative alle regioni Al2p, Ni2p, Cr2p in Tabella 3.1, mostrano la presenza di Ni(0) e Ni(II) (~855.7 eV per il calcinato e per l'usato) (69) (70) (71) (72), ossidi di alluminio (~75.1 eV per il calcinato, ~75.6 eV per il ridotto, ~75.6 eV per l'usato) (69) (70) (71), infine Cromo(III) (~557.3 eV per il calcinato, ~557.6 eV per il ridotto, ~577.6 eV per l'usato), (69) (70) (71) (73), dati coerenti con quelli riscontrati per la sola analisi effettuata sulla schiuma e indici che il supporto è presente superficialmente e a contatto con i reagenti durante reazione.

Tabella 3.2 Binding Energy di picco relative alle analisi effettuate sul catalizzatore Rh₃Ce₉₇ nel suo tempo di vita: calcinato, ridotto e usato (nel test esplorativo).

Campioni	BE (eV)					
	Rh 3d 5/2	Ce 3d 5/2	Al2p	Ni2p 3/2	Cr2p 3/2	C1s
Calcinato		882.6				
		889.0				
	309.5	883.5	75.1	855.7	557.3	285.7
		898.6				289.4
		880.9				
Ridotto		882.6				
		889.6				
	307.0	885.5	75.6	non rilevato	557.6	285.6
		898.7				288.6
		880.9				
Usato		882.8				
		888.0				284.8
	non rilevato	882.8	75.6	855.7	577.6	289.6
		898.7				285.8
		880.6				

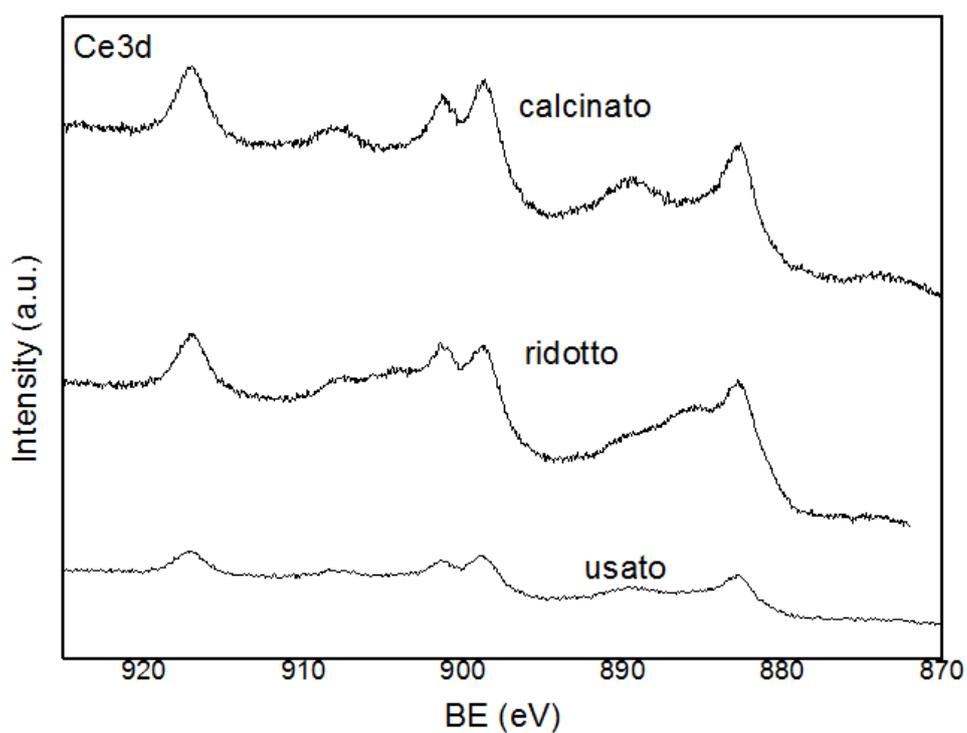


Figura 3.6 Spettri XPS della regione Ce3d relativa alle analisi effettuate sul catalizzatore Rh₃Ce₉₇ nel suo tempo di vita: calcinato, ridotto e usato (nel test esplorativo).

3.2 Catalizzatori preparati via dip-coating e impregnazione: Rh/Al₂O₃ e Rh/ZnAl₂O₄

Sono stati preparati due catalizzatori depositati su schiume NiCrAl, con contenuto teorico di Rodio al 1% w/w, uno supportato su Al₂O₃, il secondo su ZnAl₂O₄.

Caratterizzazione dei coating

La prima parte della preparazione del coating consiste nel ricoprire i supporti con boehmite. Sono quindi state caratterizzate le schiume tramite SEM-EDS (Figura 4.7) per controllare l'omogeneità e la composizione dello strato ottenuto.

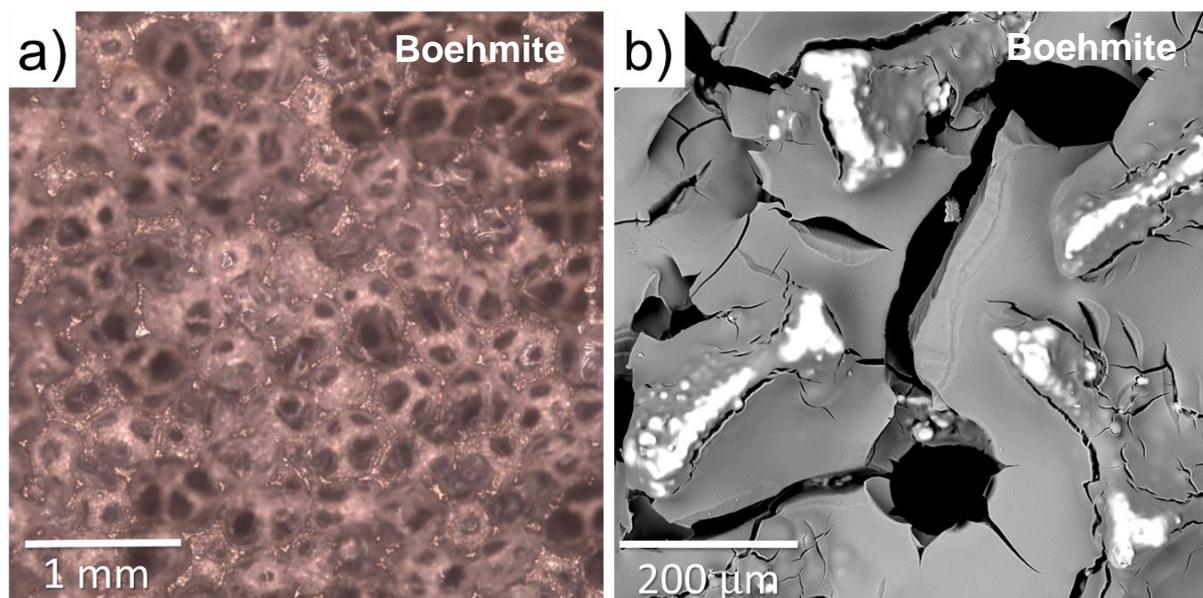


Figura 3.7 Immagini SEM di una schiuma campione ricoperta di gel di boehmite mediante dip coating. a) panoramica della schiuma, b) ingrandimento di una sezione della schiuma.

L'immagine a) mostra la schiuma dopo il processo di dip coating, dove si può vedere la copertura completa della schiuma metallica; si nota la semitrasparenza del gel. L'immagine b), è acquisita in modalità di elettroni retro diffusi, per cui gli elementi più pesanti appaiono più luminosi.

Si può osservare in alcune zone l'emergere del corpo della schiuma più riflettente, mentre il coating è più concentrato nei pori: la difficoltà della tecnica utilizzata consiste infatti nel rivestire il supporto anche nelle zone più esterne, in queste è più difficile che il gel resti adeso in quanto liquido.

Tuttavia il coating ottenuto presenta compattezza e spessore sui 20-25 μm . Se ne conclude che una sola deposizione, effettuata nelle modalità del metodo *Boehmite-Nitrato Avanzato* (ABM), è sufficiente per ottenere una copertura del supporto.

Terminata la deposizione della boehmite il catalizzatore viene calcinato, per ottenere $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, mentre il secondo catalizzatore viene impregnato con $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ e calcinato nuovamente per ottenere lo spinello di ZnAl_2O_4 .

In Figura 4.8 viene proposto un confronto tra il coating di $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (immagini c,d) e il coating di ZnAl_2O_4 (immagini e, f).

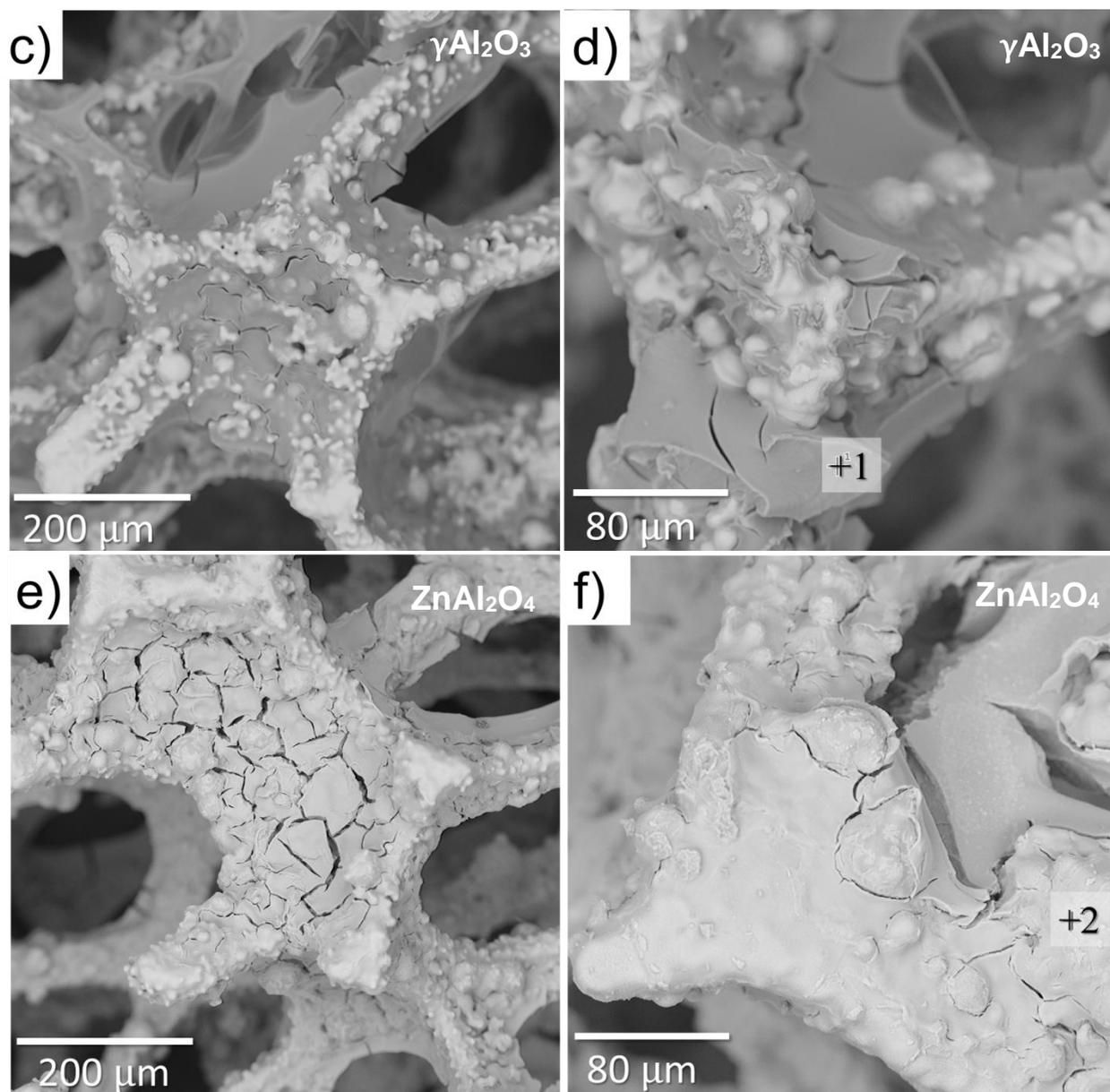
In immagine c) si nota una contrazione del volume nel ricoprimento di $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ rispetto al coating precursore di boehmite (immagine b Figura 3.7).

Lo spettro EDS associato all'immagine d) indica che il coating è a maggioranza composto da Ossigeno e Alluminio, quest'ultimo in quantità molto maggiore a Cromo e Nichel appartenenti allo scheletro della schiuma, per cui è plausibile attribuirlo all'allumina depositata. Essendo Alluminio e Ossigeno comuni a schiuma e coating, non è possibile effettuare una stima più precisa.

L'immagine e) riguardanti lo spinello di ZnAl_2O_4 mostra una copertura più efficace rispetto all'allumina in immagine c) ma con una maggiore presenza di crepe sulla superficie. L'aumento di crepe è giustificato dalle condizioni di calcinazione più severe (900°C) alle quali il catalizzatore è stato sottoposto per ottenere la fase spinello.

Il miglioramento del coating per quanto riguarda l'omogeneità dell'area ricoperta è ulteriormente testimoniato dalle informazioni sulla composizione ricavate dallo spettro EDS effettuato sulla zona con meno copertura dove si può osservare un alto contenuto di Al e O e la presenza di Zn, rispetto a Cr e Ni, appartenenti alla schiuma.

Infine dall'ingrandimento in immagine f) si notano zone di coating più sottili, sui $2\mu\text{m}$, sul scheletro visibile della schiuma, mentre nei pori si raggiungono spessori sui 15- $20\mu\text{m}$.



Element number	Element symbol	Atomic conc. (%)	
		Punto 1	Punto 2
28	Ni	0.62	3.38
24	Cr	-	3.26
13	Al	64.04	20.64
30	Zn	-	3.92
8	O	35.34	68.81

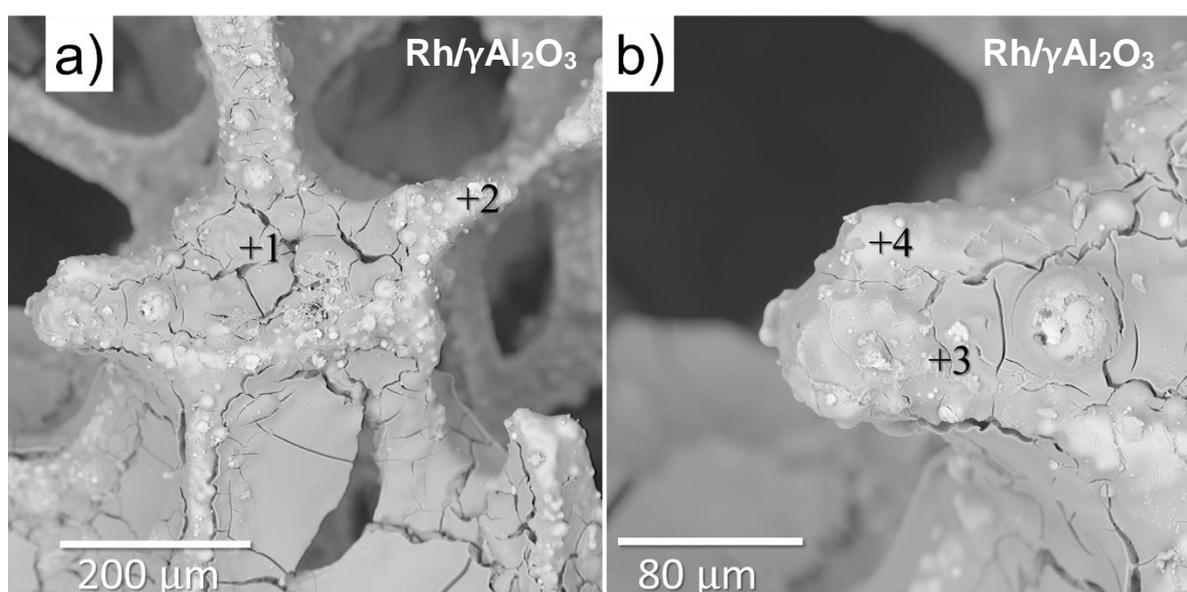
Figura 3.8 Immagini SEM di una schiuma campione ricoperta di $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (c, d). Immagini SEM di una schiuma campione ricoperta di ZnAl_2O_4 (e, f). Le analisi EDS sono state effettuate nella zona marcata (+).

Caratterizzazione dei catalizzatori dopo impregnazione con Rh e calcinazione

Dopo la deposizione degli strati di Al_2O_3 e ZnAl_2O_4 , i supporti sono stati impregnati con Rodio e calcinati a 350°C .

I pesi di entrambi i catalizzatori sono stati confrontati rispetto ai supporti di schiume metalliche di partenza, si è notato un aumento medio del 35% per i catalizzatori $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e del 50% per i $\text{Rh}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$.

In Figura 4.9 sono riportate le immagini SEM con relative analisi EDS del catalizzatore $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Possiamo vedere come lo strato di coating è rimasto consistente dopo il trattamento termico finale.



Element number	Element symbol	Atomic conc. (%)			
		Punto 1	Punto 2	Punto 3	Punto 4
28	Ni	7.43	3.57	3.16	31.57
24	Cr	6.48	0.39	1.31	9.00
13	Al	7.33	23.92	18.17	21.15
45	Rh	0.74	0.43	0.38	0.12
8	O	67.76	67.22	72.83	37.38
17	Cl	6.48	4.48	4.15	0.79

Figura 3.9 Immagini SEM BSD del catalizzatore $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinato e rispettivi spettri EDS, effettuati in due regioni differenti per ogni zona del campione.

Dall'immagine a) si nota la presenza di pori parzialmente occlusi, dovuta alla difficoltà di controllare l'accrescimento del coating, tuttavia non sono presenti crepe significative né distaccamenti, il coating è ben adeso al corpo metallico e spesso, come si può notare dall'ingrandimento in immagine b).

La composizione rilevata in EDS nei vari punti indica basse percentuali Ni, Cr rispetto Al, O, confermando la presenza del coating; le percentuali rilevate di Rodio sono complessivamente coerenti rispetto all'obiettivo, non sono stati rilevati accumuli, per cui se ne conclude che la distribuzione della fase attiva nelle matrici è avvenuta efficacemente via impregnazione. Dai risultati dell'EDS sono però presenti accumuli locali di Cloro, provenienti dalla soluzione di Rh in HCl utilizzata per l'impregnazione.

Caratterizzazione XPS dei catalizzatori ridotti

L'analisi XPS dei catalizzatori ridotti permette di conoscere le specie attive durante reazione. Per ogni catalizzatore sono mostrate in Tabella 4.3 le *binding energy* (BE) degli elementi analizzati e le rispettive percentuali di concentrazione atomica; i valori di C1s sono usati come riferimento.

Per quanto riguarda la fase attiva si attesta la presenza della forma ridotta Rh(0) (76) (69) (70) (71). L'Alluminio è stato rilevato in concomitanza al Nichel, entrambi sotto forma di ossidi (69) (70) (71) (72) (78), infine è presente Cr(III) (69) (70) (71) (73). Quest'ultima informazione conferma la presenza di alcune zone poco coperte della schiuma e coerenti con quanto osservato con le immagini SEM e le analisi EDS effettuate sui catalizzatori calcinati.

Non è stato rilevato Cloro, il trattamento di riduzione ha probabilmente permesso la sua eliminazione.

Campioni	BE (eV)					
	Rh3d 5/2	Al2p-Ni3p	Al2s-Ni3s	Cr2p 3/2	Zn2p	C1s
Rh/Al ₂ O ₃	307,6	75,5	120,2	non rilevato	-	285,6
		68,9	113,4			287,9
Rh/ZnAl ₂ O ₄	307,33	75,9	120,9	578,5	1022,8	286,2
		68,1				288

Tabella 3.3 Sono riportate le BE di picco e le relative percentuali di composizione atomica per le specie rilevate nell'analisi XPS dei catalizzatori.

Prove catalitiche

I catalizzatori sono stati sottoposti a prove di attività catalitica. I risultati ottenuti di conversione di CO₂ e CH₄ e selettività dei prodotti sono mostrati in Figura 4.10.

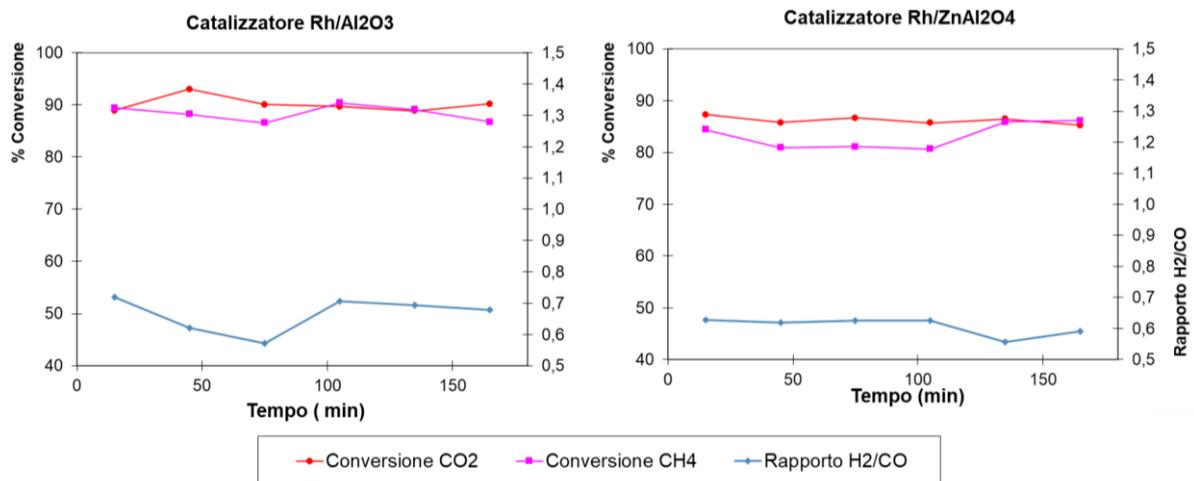


Figura 3.10 Risultati dei test catalitici per i catalizzatori Rh/Al₂O₃ e Rh/ZnAl₂O₄

Entrambi i catalizzatori sono attivi e stabili per il tempo di reazione. La conversione del catalizzatore Rh/Al₂O₃ presenta una conversione della CO₂ attorno al 90%, il rapporto H₂/CO inizialmente decresce fino a 0,6, per poi aumentare e stabilizzarsi a 0,7.

Il catalizzatore Rh/ZnAl₂O₄ mantiene andamenti più stabili del catalizzatore Rh/Al₂O₃, tuttavia la conversione dei reagenti e la selettività all'H₂ sono mediamente più basse del 5%, con il rapporto tra i prodotti H₂/CO che è stabile attorno a 0,6. La presenza di Zinco sembra quindi peggiorare le prestazioni, anche se favorisce maggiormente la conversione della CO₂ rispetto al CH₄ almeno inizialmente.

Considerando i dati di caratterizzazione SEM-EDS dei catalizzatori calcinati e gli XPS dei ridotti, la minor attività del catalizzatore a base di Rh/ZnAl rispetto a quello Rh/Al può essere dovuta a un coating più fragile e maggiori zone scoperte forse dovute ai trattamenti subiti per la successiva aggiunta di zinco al catalizzatore, oppure, indipendentemente dal coating la presenza di zinco peggiora le prestazioni.

Rispetto ai catalizzatori elettro depositati, il catalizzatore Rh/Al ha mostrato risultati migliori presentando una conversione maggiore dei reagenti, del 5% rispetto alla CO₂ e del 10% rispetto al CH₄, e un rapporto H₂/CO migliore, 0,7 rispetto allo 0,65 degli elettro depositati, mentre il catalizzatore Rh/Zn fornisce risultati peggiori.

È da considerare che le schiume Rh₃ contengono un quantitativo di Rh minore (da 0.4 a 0.6% w/w), mentre le schiume Rh contengono un quantitativo maggiore (da 1.0 a 1.7% w/w), rispetto ai catalizzatori Rh/Al e Rh/ZnAl dove il contenuto è dell'1% w/w circa.

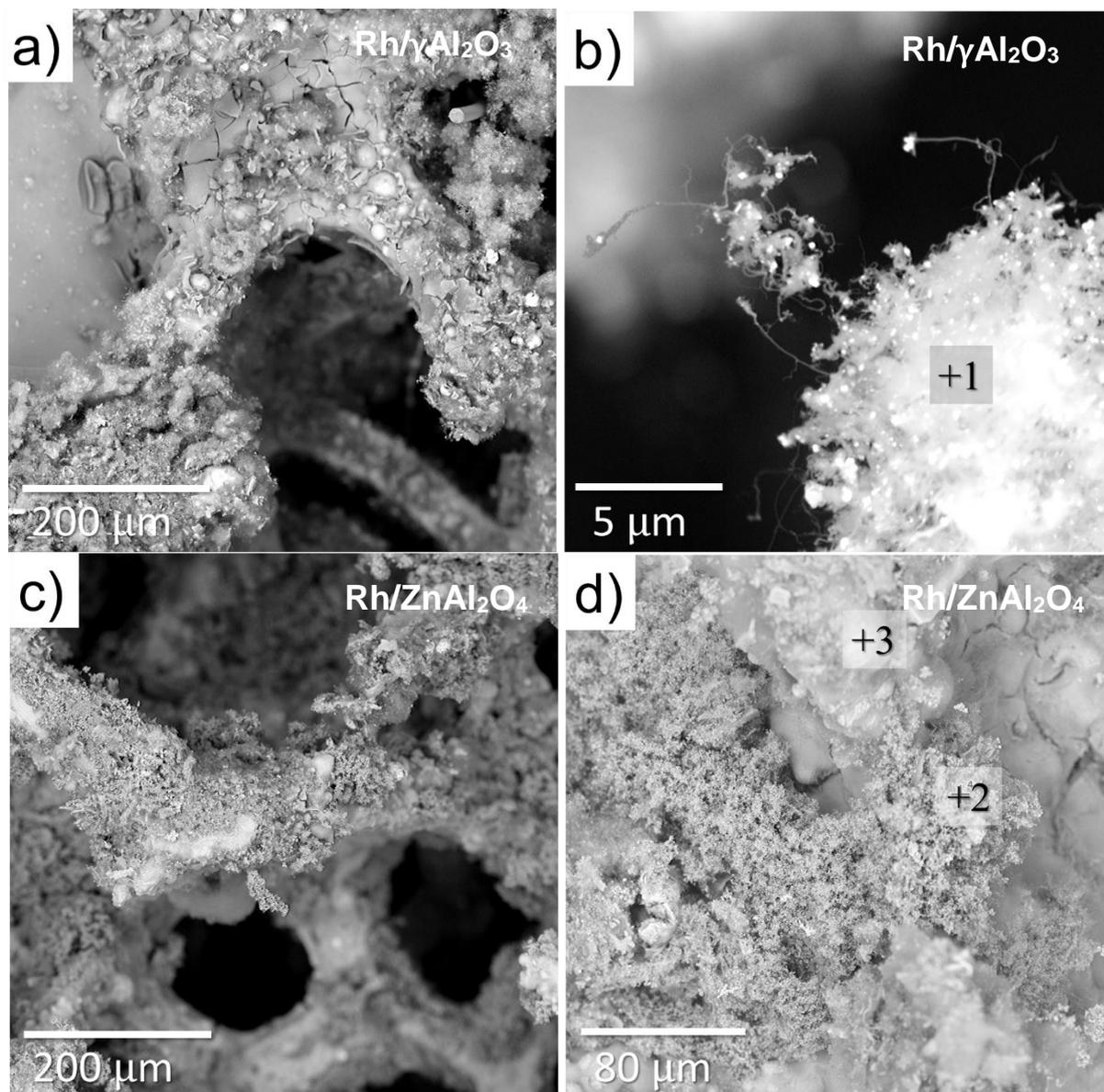
Caratterizzazione dei catalizzatori usati

Le immagini SEM dei catalizzatori usati, in Figura 3.11, mostrano come su entrambi i catalizzatori si sia sviluppato carbone su tutta l'area e parte del coating si sia distaccato.

Le analisi EDS mostrano presenza significativa di carbonio nei punti 1 e 2 rispetto al 3; nell'immagine b) si nota che il carbonio ha forma filamentosa di dimensioni nanometriche e sono presenti accumuli.

La luminosità delle particelle alle estremità dei nano tubi di carbonio indica che si tratta di coating o di nichel e fase attiva staccati dal supporto.

Rispetto ai catalizzatori elettro depositati si riscontrano quindi la medesima formazione massiccia, rottura del coating e morfologia di carbonio.



Element number	Element symbol	Atomic conc. (%)		
		Punto 1	Punto 2	Punto 3
28	Ni	4.86	14.15	5.64
24	Cr	0.48	0.92	7.27
13	Al	4.69	4.54	19.58
45	Rh	-	0.05	-
8	O	32.33	-	64.21
6	C	55.40	80.06	1.53
30	Zn	-	0.28	1.78

Figura 3.11 Immagini SEM BSD e analisi EDS dei catalizzatori usati Rh/Al₂O₃ a) e b), Rh/ZnAl₂O₄ c) e d).

4 Conclusioni

In questo lavoro di tesi sono stati sintetizzati catalizzatori via *dip-coating* e *impregnazione*, quali $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Rh}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$, e dei catalizzatori sintetizzati per *elettrodeposizione*, quali $\text{Rh}_3\text{Ce}_{97}$ e $\text{Rh}_8\text{Ce}_{92}$, al fine di confrontare i metodi di sintesi e valutarne le prestazioni catalitiche, studiando il contributo dei diversi supporti e della quantità di fase attiva.

È stato dimostrato che via elettrodeposizione si riesce a ricoprire efficacemente tutta l'area del supporto in modo omogeneo e con composizione costante, però permane la presenza di crepe.

Invece, i ricoprimenti realizzati via *dip-coating* sono maggiormente coesi però mal distribuiti: il materiale si deposita principalmente nelle zone più cave della schiuma, mentre sul corpo della schiuma si formano coating sottili.

Il controllo dello spessore e della riproducibilità risultano più semplici via *dip-coating* e *impregnazione*, in quanto dipendente dalla concentrazione e numero di immersioni nel gel precursore; ciononostante l'elevato numero di passaggi della tecnica allunga i tempi di sintesi rispetto all'elettrodeposizione, che avviene in un passaggio solo.

Infatti, se via elettrodeposizione è stato possibile precipitare simultaneamente fase attiva e supporto, i catalizzatori rivestiti via *dip-coating* col supporto, richiedono una successiva *impregnazione* per la fase attiva.

L'immediatezza dell'elettrodeposizione è però compensato dal lungo studio preliminare necessario a identificare i parametri operativi.

Si conclude quindi che per quanto riguarda i supporti utilizzati l'elettrodeposizione è risultata più adatta.

Dallo studio effettuato sulla reazione di *Dry Reforming del Metano* i campioni sono risultati cataliticamente attivi. Le prove realizzate sulle parti costituenti il catalizzatore ha permesso di identificarne meglio i singoli contributi.

È risultato poco influente il contributo del solo supporto NiCrAl nonostante la presenza del metallo attivo alla reazione Ni(0) rilevata dalle analisi XPS.

L'aggiunta di Ceria al supporto ha favorito un incremento dell'attività e stabilità catalitica rispetto alla CO_2 , che però si pensa più legato alla reazione di RWGS piuttosto che al DRM, essendo la conversione di metano e il rapporto H_2/CO calanti.

La stabilità nella conversione di metano e al rapporto H_2/CO è stato visto in tutti i catalizzatori contenenti Rodio; in particolare nel catalizzatore ridotto Rh_3Ce_{97} dall'analisi XPS la fase attiva consiste in $Rh(0)$. Per quanto riguarda i catalizzatori Rh/Ce si è dimostrato che un aumento della quantità di fase attiva non influisce significativamente sulle prestazioni.

Il catalizzatore $Rh/Allumina$ ha presentato prestazioni catalitiche in linea con i catalizzatori $Rh/Ceria$, ricordiamo che la metodologia di sintesi utilizzata della γ -allumina era appositamente studiata per ridurre l'acidità, così da avere un supporto adatto alla reazione di reforming. L'aggiunta di Zinco ha invece sfavorito le prestazioni catalitiche.

Indifferentemente dalla tecnica di sintesi utilizzata, dall'ossido di supporto, dalla quantità di fase attiva, è stato rilevato dalle analisi SEM-EDS che si sono sviluppate massicce quantità di carbonio filamentoso di dimensioni nanometriche, che ha portato alla disgregazione dei coating. Tuttavia, si sono riscontrate formazioni minime di carbonio sul solo supporto $NiCrAl$ e sulla schiuma ricoperta solo di $Ceria$.

Bibliografia

1. M. Grasso. Oily politics: A critical assessment of the oil and gas industry's contribution to climate change. Aprile 2019. Vol. 50, pp. 106-115.
2. IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change. Assessment reports First. 1990.
3. *BP Statical Review of World Energy*. B. Dudley. June 2018.
4. NASA. Vital Signs of the Planet. *Global Climate Change*. [Online] 2019. <https://climate.nasa.gov/>.
5. Assesment Report 1.5°C Special. *Intergovernmental Panel on Climate Change*. 2018.
6. Rising Global Temperatures and CO₂. *Climate Central*. [Online] November 2018. <https://www.climatecentral.org/gallery/graphics/co2-and-rising-global-temperatures>.
7. Ministero de Ambiente y Desarrollo Sustentable Presidencia de la Nacion. *Inventario Nacional de Gases de Efecto Envernadero*. 2017.
8. *The growing role of methane in anthropogenic climate change*. M Saunio, R B Jackson, P Bousquet, B Poulter, J G Canadel. 2016, Environmental Research Letters, Vol. 11.
9. Global Methane Budget 2016. *Global Carbon Project*. [Online] <https://www.globalcarbonproject.org/methanebudget/>.
10. *Identifying the Characteristics of Promising Renewable Replacement Chemicals*. W. Wu, C. T. Maravelias. 2019, iScience, Vol. 15, pp. 136-146.
11. Federchimica, Confindustria. *RUOLO E PRIORITÀ DELLA CHIMICA DA BIOMASSE IN ITALIA*.
12. *Recycling of Food Waste into Chemical Building Blocks*. V. Kumar, P. Longhurst. 2018, Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry.
13. *A Technological Overview of Biogas Production from Biowaste*. Spyridon Achinas, Vasileios Achinas, Gerrit Jan Willem Euverink. s.l. : ELSERVIER, Giugno 2017, Engineering, Vol. 3, pp. 299-307.
14. Zero Waste Europe. [Online] <https://zerowasteurope.eu/>.

15. K. McKenzie Primerano. *Catalytic Reforming of Biogas for Syngas Production*. 2012. Doctor of Philosophy in the Graduate School of Arts and Sciences.
16. BioMether. Biometano Emilia-Romagna. 2018.
17. CNR Bologna, Legambiente. Seconda Conferenza Nazionale - L'era del Biometano. *Il ruolo del biometano verso l'obiettivo di decarbonizzazione al 2050*. ottobre 11, 2018.
18. *Biogas and Biomethane in Europe: Denmark, Germany, Italy lead*. M. A. E. Mazzega, C. Mathieu. 2019.
19. *Combination of Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson and microkinetic approaches for simulation of biogas dry reforming over a platinum-rhodium alumina catalyst*. B.Sawatmongkhon, K.Theinnoi, T.Wongchang, C.Haoharn, A.Tsolakis. 2017, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 42, pp. 24697-24712.
20. *A review of heterogeneous catalysts for syngas production via dry reforming*. M.A.A. Aziz, H.D. Setiabudi, Teh L.P., N.H.R. Annuar, A.A. Jalil. August 2019, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, Vol. 101, pp. 139-158.
21. Cahill Energy Technology. *Cahill Energy* . [Online] <https://www.cahill-energy.com>.
22. *Ni, Co, Fe supported on Ceria and Zr doped Ceria as oxygen carriers for chemical looping dry reforming of methane*. Jesús Guerrero-Caballero, Tanushree Kane, Noura Haidar, Louise Jalowiecki-Duhamel, Axel Löfberg. s.l. : Elsevier, 2019, Catalysis Today, Vol. 333, pp. 251-258.
23. S. C. Palmira Maina. Catalizadores Metálicos Soportados para la obtención de Gas de Síntesis mediante Reformado Seco de Metano. *Tesis de Doctorado en Ingeniería Química*. 2016.
24. Doan Pham Minh, Tan Ji Siang, Dai-Viet N.Vo, Thanh Son Phan, Cyrille Ridart, Ange Nzihou, Didier Grouset. Chapter 4 - Hydrogen Production From Biogas Reforming: An Overview of Steam Reforming, Dry Reforming, Dual Reforming, and Tri-Reforming of Methane. *Hydrogen Supply Chains Design, Deployment and Operation*. s.l. : ACADEMIC PRESS, 2018, pp. 111-166.
25. *Catalyst design for dry reforming of methane: Analysis review*. Nicolas Abdel Karim Aramouni, Jad G. Toum, Belal Abu Tarboush, Joseph Zeaiter, Mohammad N. Ahmad. 2018, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 82, pp. 2570–2585.

26. *Biogas upgrade to syn-gas (H₂eCO) via dry and oxidative reforming.* C.S. Lau, A. Tsolakis, M.L. Wyszynski. 2011, International journal of hydrogen energy, Vol. 36, pp. 397-404.
27. *Low temperature catalytic methane steam reforming over ceria–zirconia supported rhodium.* M.H.Halabi, M.H.J.M.de Croon, J.van der Schaaf, P.D.Cobden, J.C.Schouten. s.l. : Elsevier, 2010, Applied Catalysis A: General, Vol. 389, pp. 68-79.
28. *Study of the performance and stability in the dry reforming of methane of doped alumina supported iridium catalysts.* Silvia C.P.Maina, Adriana D.Ballarini, Julieta I.Vilella, Sergio R.de Miguel. 2018, Catalysis Today.
29. *Solubility and diffusivity of carbon in metals.* R. T. Yang, P. J. Goethel, J. M. Schwartz, C. R. F. Lund. 1990, Journal of catalisys, Vol. 122, pp. 206-210.
30. W. J. Arnoult, R. B. McLellan. The solubility of carbon in rhodium, ruthenium, iridium, rhenium. *Scripta metallurgica.* 1972, Vol. 6, pp. 1013-1018.
31. *Modification of carbon solubility in metals at preparation of graphene from the metal/SiC structure.* P. Machac, T. Hebicek. 2017.
32. *Coke Formation over a Nickel Catalyst under Methane Dry Reforming Conditions: Thermodynamic and Kinetic Models.* J. M. Ginsburg, J. Piña, T. El Solh, H. I. de Lasa. 14, 2005, Industrial and Engeneer Chemical Research, Vol. 44, pp. 4846-4854.
33. *Enhanced ceria nanoflakes using graphene oxide as a sacrificial template for CO oxidation and dry reforming of methane.* Shawn C.Rood, Huseyin B.Ahmet, Anais Gomez-Ramond, Laura Torrent-Murciano, Tomas R. Reina, Salvador Eslava. s.l. : ELSEVIER, March 2109, Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 242, pp. 358-368.
34. *Catalytic steam reforming of methane over Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-x}.* E.Ramírez-Cabrera, A.Atkinson, D.Chadwick. 2004, Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 47, pp. 127-131.
35. *Cerium oxide nanoparticles prepared in self-assembled systems.* A. Bumajdada, J. Eastoe, A. Mathew. 2009, Advances in Colloid and Interface Science, Vol. 147, pp. 56-66.
36. B. T. Kilbourn. *Cerium and Cerium Compounds.* 2003.

37. *Dry reforming of methane in the presence of ruthenium-based catalysts*. Author links open overlay panel Maryam Safariamin, Lucette H.Tidahy, Edmond Abi-Aad, Stéphane Siffert, Antoine Aboukaïs. 2009, *Comptes Rendus Chimie*, Vol. 12, pp. 748-753.
38. *Catalytic aluminas I. Surface chemistry of eta and gamma alumina*. D.S.MaciverH.H.TobinR.T.Barth. 6, 1963, *Journal of Catalysis*, Vol. 2, pp. 485-497.
39. *An infrared study of pyridine adsorbed on acidic solids. Characterization of surface acidity*. Parry, E. P. 5, 1963, *Journal of Catalysis*, Vol. 2, pp. 371-379.
40. *Rod-shaped porous alumina-supported Cr₂O₃ catalyst with low acidity for propane dehydrogenation*. X. Q. Gao, W. D. Lu, S. Z. Hu, W. C. Li, A. H. Lu. 2019, *Chinese Journal of Catalysis*, Vol. 40, pp. 184-191.
41. *The Growth of Well-ordered Ultra-thin Al₂O₃ Films on Cu-Al Alloy*. M. Yoshitake, S. Bera, Y. Yamauchi,W. Song. 2003.
42. *Dry reforming of methane over CeO₂-ZnAl₂O₄ supported Ni and Ni-Co nano-catalysts*. A. Movasati, S. M. Alavi, G. Mazloom. 2019, *Fuel*, Vol. 236, pp. 1254-1262.
43. *Synthesis and characterization of monolithic ZnAl₂O₄ spinel with well-defined hierarchical pore structures via a sol-gel route*. Xingzhong Guo, Pengan Yin, Wei Lei, Hui Yang, Kazuyoshi Kanamori, Kazuki Nakanishi. 2017, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 727, pp. 763-770.
44. *Structural, elastic, thermophysical and dielectric properties of zinc aluminate (ZnAl₂O₄)*. N.J.van der Laag, M.D.Snel, P.C.M.M.Magusin, G.de With. 2004, *Journal of European Ceramic Society*, Vol. 24, pp. 2417-2424.
45. *Luminescence characteristics of blue emitting ZnAl₂O₄: Ce nanophosphors*. M. Kumar, M.Mohapatra, V.Natarajan. 2014.
46. *Electrochemical synthesis of novel structured catalysts for H₂ production*. F. Basile, P. Benito, G. Fornasari, V. Rosetti, E. Scavetta, D. Tonelli, A. Vaccari. s.l. : Elsevier, 2009, *Applied Catalysis B: Environmental*.
47. *Coating of FeCrAlloy foam with Rh catalysts: Optimization of electrosynthesis parameters and catalyst composition*. P. Benitoa, M. Montib, I. Bersania, F. Basilea, G. Fornasaria, E. Scavettab, D. Tonellib, A. Vaccaria. s.l. : Elsevier, 2012, *Catalysis Today*, Vol. 197, pp. 162-169.

48. Phuoc Ho Huang. Open-cell metallic foams coated by electrodeposition as structured catalysts for energy and environmental applications. May 2018.

49. *Coprecipitated-like hydrotalcite-derived coatings on open-cell metallic foams by electrodeposition: Rh nanoparticles on oxide layers stable under harsh reaction conditions*. Phuoc Hoang Ho, Wout de Nolf, Francesca Ospitali, Angela Gondolini, Giuseppe Fornasari, Erika Scavetta, Domenica Tonelli, Angelo Vaccaria, Patricia Benito. 2018, Vols. Applied Catalysis A, General.

50. *Hydrotalcite-Type Materials Electrodeposited on Open-Cell Metallic Foams as Structured Catalysts*. Phuoc Hoang Ho, Erika Scavetta, Domenica Tonelli, Giuseppe Fornasari, Angelo Vaccari ID. 2018, inorganics, p. 8.

51. A. D. Ballarini. Catalizadores metálicos soportados para la deshidrogenación selectiva de parafinas livianas y pesadas. *Tesis de doctorado en química*. 2009.

52. *A novel electrochemical route for the catalytic coating of metallic supports*. F. Basile, P. Benito, G. Fornasari, M. Monti, E. Scavetta, D. Tonelli, A. Vaccari. s.l. : Elsevier, 2010. 10th International Symposium "Scientific bases for heterogeneous Catalysis".

53. *One-step electrodeposition of Pd–CeO₂ on high pore density foams for environmental catalytic processes*. P. H. Ho, M. Ambrosetti, G. Groppi, E. Tronconi, J. Jaroszewicz, F. Ospitali, E. Rodríguez-Castellón, G. Fornasari, A. Vaccaria, P. Benito. 2018, Catalysis Science and Technology.

54. I. A. Neacșu, B. Ș. Vasile. Inorganic micro- and nanostructured implants for tissue engineering. [book auth.] *Nanobiomaterials in Hard Tissue Engineering*. 2016.

55. S. K. Sahoo, N. Sivakumar. *Perovskite Photovoltaics*. 2018.

56. J.E. ten Elshof. Chemical solution deposition techniques for epitaxial growth of complex oxides. *Epitaxial Growth of Complex Metal Oxides*. 2015.

57. *Electrodeposition of CeO₂ and Pd-CeO₂ on small pore size metallic foams: selection of deposition parameters*. Phuoc Hoang Ho, Matteo Ambrosetti, Gianpiero Groppi, Enrico Tronconi, Giuseppe Fornasari, Angelo Vaccari, Patricia Benito,. s.l. : Elsevier, 2019, Catalysis Today.

58. *Electrodeposition of CeO₂ and Pd-CeO₂ on small pore size metallic foams: Selection of deposition parameters*. Phuoc Hoang Hoa, Matteo Ambrosetti, Gianpiero

Gropi, Enrico Tronconi, Phuoc Hoang Ho, Matteo Ambrosetti, Gianpiero Gropi, Enrico Tronconi, . 2019, Vol. Catalysis Today.

59. Mangan, Tisian. Catalizzatori strutturati a base di Ni su schiume metalliche per la produzione di CH₄ da CO₂. *Tesi di laurea magistrale*. 2018.

60. Ho, Phuoc Hoang. Open-cell metallic foams coated by electrodeposition as structured catalysts for energy and environmental applications. May 2018. Doctoral Thesis.

61. Daniela, Ballarini Adriana. Catalizadores metálicos soportados para la deshidrogenación selectiva de parafinas livianas y pesadas. *Tesis de doctorado en química*. 2009.

62. *Synthesis of a structured material based on compact spheres coated with Zn or Mg spinel*. Sonia Bocanegra, Adriana Ballarini, Osvaldo Scelza, Sergio de Miguel. 2015, Procedia Materials Science, Vol. 9, pp. 69-78. International Congress of Science and Technology of Metallurgy and Materials, SAM – CONAMET 2004.

63. Maina, Silvia Carolina Palmira. Catalizadores Metálicos Soportados para la obtención de Gas de Síntesis mediante Reformado Seco de Metano. *Tesis de Doctorado en Ingeniería Química*. 2016.

64. *A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts*. Devendra Pakhare, James Spivey. February 07, 2014, Chem Soc Rev.

65. *One-step electrodeposition of PdCeO₂ on high pore density foams for environmental catalytic processes*. P. H. Ho, M. Ambrosetti, G. Gropi, E. Tronconi, J. Jaroszewicz, F. Ospitali, E. Rodriguez-Castellon, G. Fornasari, A. Vaccari, P. Benito. 2018.

66. *N.Schiaroli, C.Lucarelli, G.Sanghez de Luna, G.Fornasari, A.Vaccari*. biogas, Ni-based catalysts to produce synthesis gas by combined reforming of clean. 2019, Applied Catalysis A: General, Vol. 582.

67. *Dry reforming of CH₄ on Rh doped Co/Al₂O₃ catalysts*. Zs.Ferencz, K.Baán, A.Oszkó, Z.Kóny, T.Kecskés, A.Erdőhelyi. 2014, Catalysis Today, Vol. 228, pp. 123-130.

68. *Dry reforming of methane over nickel catalysts supported on magnesium aluminate spinels*. J. Guo, H. Lou, H. Zhao, D. Chai, X. Zheng. 2004, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 273, pp. 75-82.
69. C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Mouider, G.E. Muilenberg. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. 1979.
70. XPS: x-ray photoelectron spectroscopy. [Online] <http://www.lasurface.com/xps/>.
71. XPS Element Table. *Thermo Scientific XPS Simplified*. [Online] 2013-2019. <https://xpssimplified.com/periodictable.php>.
72. *Catalytic properties of Ni₃Al foils for methanol decomposition*. D. H. Chuna, Y. Xub, M. Demurab, K. Kishidab, M. H. Ohc, T. Hiranob, D. M. Wee. 2006, *Catalyst Letters*, Vol. 106, pp. 71-75.
73. *Single-phase α-Cr₂O₃ nanoparticles' green synthesis using Callistemon viminalis' redflower extrac*. B. T. Sonea, E. Manikandana, A. Gurib-Fakim, and M. Maaza. 2, 2016, *Green Chemistry Letters and Reviews*, Vol. 9, pp. 85-90.
74. *Insights into coated NiCrAl open-cell foams for the catalytic partial oxidation of CH₄*. P. H. Ho, W. D. Nolf, F. Ospitali, D. Beton, L. Torkuhl, G. Fornasari, A. Vaccari, P. Benito. 10, 2019, *Reaction Chemistry and Engineering*.
75. *Detection limits in XPS for more than 6000 binary systems using Al and Mg Kα X-rays*. Shard, A. G. 2014.
76. *Structural Characterization of Alumina-Supported Rh Catalysts: Effects of Ceriation and Zirconiation by using Metal–Organic Precursors*. A. B. Kroner, M. A. Newton, M. Tromp, A. E. Russell, A. J. Dent, J. Evans. 2013, *Chemphyschem*, Vol. 14, pp. 3606–3617.
77. *Satellites in Ce 3d x-ray photoelectron spectroscopy of ceria*. N. Radutoiu, C. M. Teodorescu. 4, 2013, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, Vol. 8, pp. 1535-1549 .
78. *XRD and XPS studies on the ultra-uniform Raney-Nicatalyst prepared from the melt-quenching alloy†*. H. Lei, Z. Song, X. Bao, X. Mu, B. Zong, E. Min. 2001, *Surface And Interface Analysis*, Vol. 32, pp. 210-213.

