

ALMA MATER STUDIORUM - UNIVERSITA' DI BOLOGNA

FACOLTA' DI CHIMICA INDUSTRIALE

Corso di Laurea Magistrale in Chimica Industriale

Classe LM-71- Scienze e Tecnologie della Chimica Industrial

**Produzione di idrogeno mediante
reforming ciclico dell'etanolo**

TESI DI LAUREA SPERIMENTALE

Presentata da:

Massimiliano Mari

Relatore:

Prof. Fabrizio Cavani

Co-Relatore:

Dott. Cristian Trevisanut

II sessione

Anno Accademico 2011/12

Parole chiave

Steam iron Process

Ethanol reforming

Ferrite mixed oxide

Production of hydrogen by means of ethanol cycle reforming

This work deals with a study on the feasibility of a new process, aimed at the production of hydrogen from water and ethanol (a compound obtained starting from biomasses), with inherent separation of hydrogen from C-containing products. The strategy of the process includes a first step, during which a metal oxide is contacted with ethanol at high temperature; during this step, the metal oxide is reduced and the corresponding metallic form develops. During the second step, the reduced metal compound is contacted at high temperature with water, to produce molecular hydrogen and with formation of the original metal oxide. In overall, the combination of the two steps within the cycle process corresponds to ethanol reforming, where however CO_x and H_2 are produced separately. Various mixed metal oxides were used as electrons and ionic oxygen carriers, all of them being characterized by the spinel (inverse) structure typical of Me ferrites: MeFe_2O_4 (Me=Co, Ni, Fe or Cu). The first step was investigated in depth; it was found that besides the generation of the expected CO, CO_2 and H_2O , the products of ethanol anaerobic oxidation, also a large amount of H_2 and coke were produced. The latter is highly undesired, since it affects the second step, during which water is fed over the pre-reduced spinel at high temperature. The behavior of the different spinels was affected by the nature of the divalent metal cation; magnetite was the oxide showing the slower rate of reduction by ethanol, but on the other hand it was that one which could perform the entire cycle of the process more efficiently. Still the problem of coke formation remains the greater challenge to solve.

Sommario

1	Introduzione.....	5
1.1	Energie rinnovabili: una breve panoramica.....	7
1.1.1	La necessità di stoccare l'energia	8
1.1.2	Problemi specifici delle biomasse	9
1.2	L'industria dell'idrogeno	10
1.2.1	Hydrogen-economy : le prospettive future.....	10
1.2.2	Hydrogen-economy: lo stato dell'arte.....	11
1.2.3	L'industria dell'idrogeno attuale	19
1.3	Produzione di idrogeno a basso impatto ambientale	22
1.3.1	Elettrolisi dell'acqua.....	22
1.3.2	Idrogeno dalle biomasse: processi non termici	24
1.3.3	Idrogeno dalle biomasse: processi termici	24
1.3.4	Water splitting fotocatalitico.....	28
1.3.5	Thermochemical water splitting.....	28
1.4	Il processo "Steam iron": un approccio ciclico alla produzione di idrogeno	33
1.4.1	Processo Steam-iron: materiali modificati.....	35
1.5	Scopo della tesi	36
2.	Parte sperimentale	39
2.1	Sintesi dei materiali	39
2.2	Tecniche di caratterizzazione	40
2.2.1	XRD	40
2.2.2	Analisi in programmata di temperatura (TPR/TPO).....	43
2.2.3	Determinazione dell'area superficiale (BET).....	43
2.3	Prove catalitiche.....	45

Introduzione

2.3.1 Micro-impianto di laboratorio	45
2.3.2 Prove catalitiche: parametri e calcoli	49
2.4 Reagenti utilizzati.....	52
3. Risultati e discussione.....	55
3.1 Reattività dell'ossido CoFe_2O_4 (CF)	57
3.1.1 Riduzione della ferrite con etanolo assoluto alla temperatura di 450°C	57
3.1.2 Riossidazione della Co-ferrite con acqua alla temperatura di 450°C, dopo riduzione a 450°C con etanolo assoluto	64
3.1.3 Riduzione della Co-ferrite con etanolo/ H_2O (miscela azeotropica) alla temperatura di 450°C.....	65
3.1.4 Riossidazione della Co-ferrite con acqua alla temperatura di 450°C, dopo riduzione a 450°C con miscela azeotropica	69
3.1.5 Riduzione della Co-ferrite con etanolo/ H_2O (miscela azeotropica) alla temperatura di 400°C.....	69
3.2 Reattività dell'ossido NiFe_2O_4 (NF).....	75
3.2.1 Riduzione della Ni-ferrite con etanolo assoluto alla temperatura di 450°C.....	75
3.2.2 Riduzione della Ni-ferrite con etanolo/ H_2O (miscela azeotropica) alla temperatura di 450°C.....	78
3.3 Reattività dell'ossido Fe_3O_4 (FF).....	82
3.3.1 Riduzione della Fe-ferrite con etanolo assoluto alla temperatura di 450°C.....	82
3.3.2 Riossidazione della Fe ferrite con acqua alla temperatura di 450°C, dopo riduzione a 450°C con etanolo assoluto.	85
3.3.3 Riduzione della magnetite con etanolo/ H_2O (miscela azeotropica) alla temperatura di 450°C.....	86
3.4 Reattività dell'ossido CuFe_2O_4 (CuF)	89

3.4.1 Riduzione della Cu-ferrite con etanolo/H ₂ O (miscela azeotropica alla temperatura di 450°C	89
3.4.2 Riduzione della Cu-ferrite con etanolo/H ₂ O (miscela azeotropica) alla temperatura di 400°C	92
3.5 Caratterizzazione degli spinelli.....	95
3.6 Confronto tra i diversi spinelli.....	103
4 Conclusioni.....	107
5 Bibliografia.....	109
6 Ringraziamenti	113

Introduzione

1 Introduzione

Negli ultimi anni i problemi ambientali come i cambiamenti del clima e l'inquinamento dell'aria sono diventati via via più importanti a causa dei loro effetti sull'uomo e sulle risorse del pianeta, in un'ottica di sostenibilità. È ampiamente conosciuto e scientificamente dimostrato che le attività antropiche contribuiscono in maniera determinante a questi problemi; principalmente a causa dell'elevato consumo di energia che il nostro stile di vita richiede.

Attualmente la produzione di energia è uno dei principali problemi per i cambiamenti climatici, a causa soprattutto del preminente utilizzo di derivati dei combustibili fossili, questo implica l'emissione di CO₂ (considerata il gas maggior responsabile dell'effetto serra) e, inoltre, l'utilizzo di tecnologie a bassa efficienza termodinamica, un classico esempio sono i motori a combustione interna, tipicamente utilizzati nei trasporti.

Il continuo aumento della richiesta di energia unito alle questioni sopra esposte rendono necessario un nuovo approccio per soddisfare le richieste energetiche globali. Molte proposte sono state avanzate sia dal mondo scientifico che dalla politica, ma il principale ostacolo alla loro applicazione risiede essenzialmente nell'elevato costo di applicazione delle nuove tecnologie. Per ovviare a questo inconveniente si sono mossi alcuni organismi sovranazionali, imponendo sanzioni ai paesi che non avessero incentivato adeguatamente le nuove tecnologie.

Oltre a questo le soluzioni scientifiche proposte si possono dividere in varie categorie:

- Riduzione dei consumi energetici, sia durante la produzione che l'utilizzo dell'energia (es. riduzione delle perdite termiche dagli edifici)
- Riduzione delle emissioni di gas serra diminuendo l'utilizzo di combustibili fossili

Introduzione

- Utilizzo di fonti di energia rinnovabili e nuove tecnologie ad esse dedicate.

Il primo miglioramento, anche il più facile da applicare, sta già funzionando, più o meno bene a seconda del contesto politico delle varie nazioni. Uno dei migliori esempi di queste misure di “pronto soccorso” è la Germania, in cui negli ultimi dieci anni, sono stati costruiti molti micro impianti di cogenerazione ad elevata efficienza, specialmente in zone rurali dove è più difficile la distribuzione dell’energia. In seconda istanza anche il miglioramento dell’isolamento termico delle abitazioni già esistenti ha portato un buon contributo al risparmio energetico.

Per una soluzione di portata più ampia, ma comunque non risolutiva uno degli argomenti più importanti, soprattutto nell’agenda politica è la costruzione di nuovi impianti nucleari. La tecnologia è ben conosciuta ma richiede comunque 20-30 anni per la costruzione di nuovi impianti. I grandi investimenti necessari e le problematiche riguardanti la sicurezza (Es. Fukushima 2011), ha posto tutti i paesi di fronte ad una scelta complicata, la tendenza attuale, almeno nel mondo occidentale va verso l’abbandono di questa tecnologia.

L’unica soluzione risolutiva in ogni prospettiva è l’utilizzo di fonti energetiche rinnovabili (o comunque a basso impatto ambientale) legate anche allo sviluppo di nuove tecnologie per utilizzarle. La comunità scientifica ha accettato questa sfida anche perché per alcune applicazioni la tecnologia è già disponibile anche a livello commerciale, fornendo così la possibilità di ottenere successi a breve-medio termine. Pensando nel lungo termine invece, la quantità di energia ottenibile dalle forme rinnovabili è illimitata(come suggerisce il nome) , così da poter abbandonare completamente la produzione di energia da combustibili fossili¹.

1.1 Energie rinnovabili: una breve panoramica

Le “energie rinnovabili” possono venir suddivise in cinque categorie:

- Energia solare
- Energia eolica
- Energia idroelettrica
- Energia da biomasse
- Energia geotermica

Il termine rinnovabile a volte viene usato impropriamente al posto di energie a basso impatto ambientale, ad esempio l’energia solare non si può definire “rinnovabile” nel vero senso del termine, è più corretto definirla come “inesauribile” e senza rilevante impatto sull’ambiente. Lo stesso discorso è valido anche per l’energia eolica e quella geotermica.

Considerando invece le biomasse e l’energia idroelettrica il termine rinnovabili è completamente corretto, in quanto si sfrutta un ciclo naturale per la produzione di energia, in questo caso quello del carbonio e quello dell’acqua.

Attualmente l’utilizzo di queste fonti e le relative tecnologie sono ben sviluppate, questa è la ragione per cui sono già stati fatti grossi investimenti, soprattutto nei settori solare ed eolico, finalizzati alla produzione di energia elettrica. La tecnologia del settore idroelettrico è anch’essa molto consolidata ma talvolta i bilanci energetici ed economici per la costruzione delle grosse infrastrutture necessarie non è sempre così vantaggioso.

Le biomasse sono una categoria molto ampia e variegata, includono molte risorse differenti provenienti sia dal regno vegetale che da quello animale. Lo stato dell’arte dell’utilizzo delle biomasse per la produzione di energia è molto frammentario, dipende soprattutto dal tipo di biomassa utilizzata e dalla tecnologia impiegata. Questo rende l’utilizzo delle biomasse un argomento di ricerca molto interessante per la comunità scientifica, i rami principali di questa ricerca sono due:

Introduzione

- Biomasse come fonte di energie(coinvolge discipline come ingegneria, biologia e chimica)
- Biomasse come fonte di building block(principalmente chimica)

Il secondo è stato l'obiettivo più perseguito dalle industrie chimiche negli ultimi dieci anni, ma a livello mondiale l'emissione di gas serra dovuta alla produzione di sostanze chimiche è molto ridotta rispetto ai problemi causati dalla produzione di energia.

1.1.1 La necessità di stoccare l'energia

Il problema di utilizzare le risorse prima elencate non è relativo allo sviluppo delle tecnologie, ma deriva da alcune caratteristiche intrinseche delle fonti:

- Densità di energia, l'energia necessaria per far funzionare una macchina, riscaldare/condizionare un ambiente ecc... non può essere prodotta dalle fonti rinnovabili solamente nel momento in cui è richiesta
- Irregolarità delle fonti, è impossibile avere il vento o il sole disponibili ad ogni momento del giorno o dell'anno.

La soluzione è l'accumulo dell'energia, per averne disponibilità in ogni momento. Le soluzioni proposte da vari campi di ricerca sono:

1. Accumulo elettrico

Grazie all'utilizzo di enormi parchi batterie viene stoccata l'energia quando sono disponibili le fonti rinnovabili per poi utilizzarla nel tempo. È necessario convertire tutti gli utilizzatori finali per un funzionamento ad energia elettrica. I problemi derivano dalla dipendenza dagli assetti politici di determinate zone, in cui sono localizzate le fonti di minerali per la produzione di batterie (Es. il litio per la costruzione di alcuni tipi di batterie è quasi totalmente concentrato in Bolivia).

2. Accumulo chimico

Utilizzo di molecole che possono venir facilmente prodotte, e sviluppando una tecnologia ad alta efficienza per l'utilizzazione di questi "vettori energetici" (Es. economia basata sull'idrogeno collegata allo sviluppo di automobili a fuel-cell).

3. Uso diretto di biocarburanti

Attualmente vengono già utilizzati, basti pensare all'uso di biodiesel in Europa o all'etanolo da fermentazione di canna da zucchero in Brasile e Stati Uniti. La percentuale è abbastanza bassa perché si possono usare in motori tradizionali senza effettuare nessuna modifica, nel caso di un utilizzo esclusivo andrebbe rivisto completamente il motore.

1.1.2 Problemi specifici delle biomasse

Per un utilizzo massivo delle biomasse si altri problemi di varia natura che vanno analizzati:

- Problemi etici

L'utilizzo di biomasse appositamente prodotte, come mais per produzione di energia invece che per fini nutrizionali solleva problemi di natura etica soprattutto pensando ai problemi di malnutrizione nei paesi del terzo mondo e al costo della vita nelle altre nazioni. Il vero successo delle biomasse deriva però principalmente dalla possibilità di utilizzare scarti agricoli, industriali e civili a bassissimo costo piuttosto che da colture dedicate, questo soprattutto in paesi dove il suolo è già ampiamente sfruttato.

- Variabilità chimica

La quantità e la composizione delle biomasse talvolta è strettamente legata all'andamento stagionale o del mercato, questo è il motivo per cui lo sviluppo di nuovi processi è molto complicato e costoso perché necessitano di una tecnologia molto versatile.

La soluzione a questi problemi è già stata ricercata; l'introduzione di una industria delle biomasse di seconda generazione basata sull'utilizzo di scarti

alimentari e biomassa dedicata ma non alimentare (biomasse ligno-cellulosiche) possono risolvere i problemi etici. L'elevata variabilità delle biomasse pone grossi problemi solo in pochi casi, questo ha decretato il successo di processi come la fermentazione della canna o processi di pirolisi e gassificazione, molto robusti e versatili. I problemi più grossi dell'irregolarità delle materie prime ricadono sui processi biologici (Es. produzione di biogas da rifiuti urbani) e sui processi di separazione.

1.2 L'industria dell'idrogeno

1.2.1 Hydrogen-economy : le prospettive future

Come già esposto nei precedenti paragrafi, uno dei problemi più pressanti è il bisogno di un vettore energetico; a questo proposito la chimica può aiutarci a trovare nuovi mezzi e tecnologie per lo stoccaggio dell'energia ottenuta con fonti rinnovabili. La chimica dovrà inoltre puntare a migliorare le tecnologie per la trasformazione delle biomasse, finalizzate sia alla produzione diretta di biocarburanti che alla scelta del miglior carrier energetico.

La soluzione più studiata per conservare l'energia prodotta è l'utilizzo dell'idrogeno come vettore energetico, questo in virtù di svariati motivi. Prima di tutto è ampiamente disponibile, basti pensare alle immense quantità che sono immobilizzate nell'acqua presente sulla terra; secondariamente, i dispositivi per l'utilizzo dell' H_2 come carburante sono ben conosciuti e sviluppati: le fuel-cell.

Ovviamente in un ottica di sostenibilità la produzione di idrogeno "pulito" implica l'utilizzo di fonti rinnovabili, sia per l'energia che per le materie prime, appunto per questo la produzione di idrogeno da acqua è una delle più grosse sfide da affrontare. Attualmente la produzione di H_2 è totalmente basata sull'utilizzo del metano come fonte; questo non porta ad annullare i problemi ambientali prima esposti e rende necessari nuovi sviluppi.

È comunque necessario puntualizzare che l'uso di idrogeno prodotta da metano, sia per quanto riguarda le materie grezze che per l'energia, è già un

passo avanti rispetto ai problemi di inquinamento dell'aria e di effetto serra. Infatti la maggior parte dell'inquinamento atmosferico deriva dall'uso di combustibili fossili in piccoli motori, come nelle auto o nelle case; concentrando la produzione di energia in grossi impianti si aumenta l'efficienza di queste trasformazioni, riducendo la richiesta di energia. Nei grossi impianti di produzione energetica, sarebbe inoltre possibile introdurre sistemi di cattura della CO₂ per diminuire le emissioni di gas serra (tecnologia CCS). Per raggiungere questi traguardi sarà necessario modificare il comportamento delle grosse compagnie produttrici di energia, di tutto il sistema economico nonché le infrastrutture distributive nell'ottica di una economia all'idrogeno.

Un'altra importante considerazione riguarda la tecnologia: come discusso nei prossimi paragrafi, le fuel-cells sono considerate il miglior dispositivo per un utilizzo efficiente dell'idrogeno, ma il loro costo è ancora alto. Per ovviare a questo problema sono stati studiati sistemi per utilizzare l'H₂ nei sistemi tradizionali (motori a combustione interna, caldaie...); in questo caso non si raggiungerebbe l'obiettivo della riduzione del consumo di energia, ma comunque sarebbe già un primo passo verso la riduzione dell'impatto ambientale.

A seguito di queste analisi preliminari, molti studi economici hanno definito quella che potrebbe essere il futuro nell'applicazione della tecnologia dell'idrogeno nella vita quotidiana; ragionevolmente tutti gli studi concludono che questo tipo di tecnologia comincerà ad affermarsi a partire dal 2020 e in un periodo di 20-30 anni si avrà la dismissione completa delle tecnologie ora utilizzate².

1.2.2 Hydrogen-economy: lo stato dell'arte

Lo sviluppo di un sistema energetico basato sull'idrogeno è strettamente correlato ai requisiti tecnologici e al tempo necessario a costruire le infrastrutture richieste. Infatti lo sviluppo di questa nuova tecnologia/economia è uno dei settori in cui si riscontrano più interessi

Introduzione

trasversali, sono coinvolti l'economia, i politici, ingegneri civili, meccanici ed elettrici, chimici, fisici e molti altri.

Riguardo alla distribuzione capillare dell'idrogeno la decisione da prendere sarà il miglior compromesso tra problemi di natura ambientale, economica, politica e di sicurezza che si potranno affrontare con le tecnologie disponibili.

La comunità scientifica si trova ora a dovere affrontare entrambi i problemi correlati agli utilizzatori finali: lo stoccaggio per le applicazioni quotidiane e gli strumenti per utilizzarlo (fuel-cells o motori a combustione)

1.2.2.1 Stoccaggio dell'idrogeno

Il problema dello stoccaggio è la seconda barriera per importanza (dopo il costo di produzione) che si oppone ad un'ampia commercializzazione dei veicoli a idrogeno; l'industria dell'automobile è un settore nel quale la tecnologia pone sfide di alto livello: è necessario soddisfare varie richieste, a volte anche contrastanti, una bassa pressione di esercizio e un'alta autonomia insieme a vincoli di peso e di dimensioni, un buon rapporto costi/sicurezza e non ultimo delle performance comparabili a quelle attuali. Secondariamente è necessario sviluppare una rete capillare di stazioni di rifornimento, rapide ed economiche.

L'idrogeno stoccato è molto più facile da utilizzare quando il serbatoio non deve essere movimentato e i problemi di spazio sono relativi; per esempio un serbatoio per uso domestico può essere alloggiato nelle vicinanze dell'edificio, ma non necessariamente all'interno, inoltre incrementando l'uso di dispositivi elettrici si può quasi azzerare la necessità di consumare l'H₂ in situ.

Le grosse problematiche poste dall'industria dell'automobile sono comunque la forza trainante per molte ricerche focalizzate sui problemi di stoccaggio^{3,4}.

I principali requisiti per applicazioni automobilistiche vengono mostrati in un grafico in cui la densità energetica, in peso e in volume sono riportate sugli assi, l'obiettivo da raggiungere è superare un valore stabilito di entrambe così da avere un sistema di stoccaggio con prestazioni paragonabili ai serbatoi per diesel e benzina classici; Oltre a questi parametri negli studi più recenti vengono analizzati anche caratteristiche differenti come i costi e il volume del serbatoio ⁵.

Sono state percorse varie strade per il raggiungimento di questi obiettivi e possono essere suddivise in due classi: stoccaggio chimico e fisico.

Stoccaggio Chimico: Idruri metallici, carboidrati, idrocarburi di sintesi, ammoniaca, complessi ammino boranici, acido formico, imidazolo, liquidi ionici.

Stoccaggio fisico: Idrogeno liquido, H₂ crio-compresso, nanotubi di carbonio, strutture metallorganiche, clatrati idrati, capillari e microsferi di vetro.

Nel 2010 Ahuwalia et al, dell' Argonne National Laboratory hanno presentato i risultati aggiornati ottenibili con i vari approcci⁶: per la prima volta il CcH₂ (Cryo-compressed hydrogen) ha raggiunto gli obiettivi posti per il 2015, mentre il MOF-177 (Molecular Organic Framework) ha raggiunto gli obiettivi fissati per il 2010, aprendo così nuove prospettive per lo sviluppo di veicoli a idrogeno.

1.2.2.2 Fuel-cell

Le fuel-cell furono scoperte intorno alla metà del XIX secolo, ma lo sviluppo è ancora in corso: Ovviamente negli ultimi anni i finanziamenti ai progetti di ricerca su questo tipo di celle sono diventati molto rilevanti appunto in vista di una applicazione a breve.

Una Fuel cells è un dispositivo elettrochimico in grado di generare una corrente elettrica convertendo l'energia chimica immagazzinata nei reagenti. Differisce da una batteria sia per le reazioni coinvolte ma soprattutto per il

Introduzione

fatto che è alimentata da un flusso di reagenti quindi non necessita di un ciclo di carica e scarica ma può funzionare in continuo.

Nelle pile a combustibile la reazione solitamente impiegata per fornire energia è l'ossidazione dell'idrogeno per formare acqua:

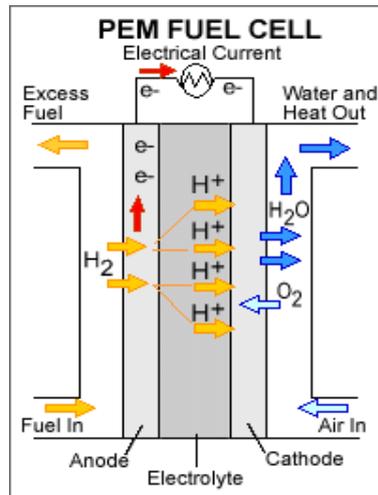


Il potere calorifero superiore di questa reazione è di 285.8KJ/mol quindi dalla reazione si forma anche calore nella misura di 48.6KJ/mol che quindi andrà sottratto per far funzionare la fuel cell in condizioni stazionarie e potrà essere utilizzato per co-generare altra energia elettrica; tuttavia non tutta l'energia disponibile viene utilizzata per produrre energia elettrica ma una parte viene dispersa come calore a causa dell'inefficienza delle membrane e a causa delle resistenze interne⁷.

Come una normale batteria una fuel cell sfrutta la separazione dei comparti catodici e anodici in cui avvengono le reazioni di riduzione e ossidazione per sfruttare il flusso di elettroni che così si forma in un circuito esterno per fornire potenza ad una qualsiasi applicazione. Così parallelamente al ponte salino per mantenere l'elettroneutralità della soluzione permettendo lo spostamento di cariche positive nelle celle elettrolitiche, anche nelle fuel cell deve essere presente un dispositivo in grado di tenere separate le due celle ma allo stesso tempo permettere il transito di cariche (positive se transitano dall'anodo verso il catodo o negative se il transito avviene nel senso opposto) per bilanciare quelle negative che passano nel ponte esterno e mantenere così l'elettroneutralità.

Nelle fuel cells questo dispositivo è tipicamente una membrana che deve permettere il passaggio degli ioni derivanti o dall'ossidazione dell'idrogeno (H^+) o dalla riduzione dell'ossigeno (O^-). La tipologia di queste membrane che differenzia e caratterizza una fuel cell da un'altra.

i. PEMFC Proton exchange membrane fuel cells



In questo tipo di fuel cell la separazione è posta in essere da una membrana a scambio ionico dove i protoni vengono trasportati dal gradiente naturale verso il comparto catodico nel quale saranno presenti gli ioni O^- ridotti dagli elettroni che intanto sono circolati nel circuito esterno formando così l'acqua prodotto di reazione.

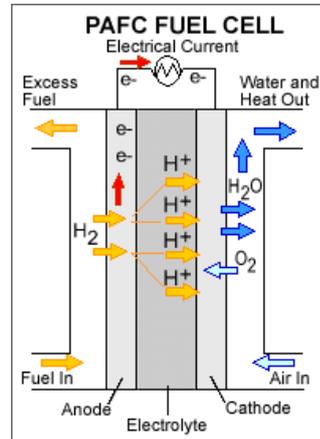
Questa cella lavora ad una temperatura di circa $80^\circ C$ perché la membrana è un polimero persolfonico (il più famoso è il Nafion prodotto dalla DuPont) che trattiene al suo interno delle nano gocce di acqua che riescono a condurre i protoni come H_3O^+ , quindi la temperatura non può salire sopra ai $100^\circ C$ a meno di non pressurizzare adeguatamente la cella altrimenti la membrana perde la sua prerogativa di conduttore ionico. IN generale le PEMFC rientrano nella classe delle FC con elettrolita allo stato solido.

Gli elettrodi sono di materiale poroso sul quale viene depositato il catalizzatore solitamente a base di in questo caso platino, scelta obbligata dalle basse temperature in gioco; questo comporta un svantaggio molto oneroso dovuto alla altissima sensibilità dell'elettrodo nei confronti del CO che obbliga ad un utilizzo di H_2 come combustibile di elevatissima purezza ($CO < 1ppm$). La realizzazione della carcassa della FC non presenta particolari problemi perché non sono presenti nè sostanze particolarmente corrosive né temperature molto alte e quindi sono solitamente fatte di

Introduzione

metallo. Nelle PEMFC non è presente la cogenerazione a causa della bassa temperatura di funzionamento e l'efficienza generalmente è inferiore al 40%.

ii. PAFC Phosphoric acid fuel cell



L'elettrolita che caratterizza questa cella è appunto l'acido fosforico che trasporta i protoni dal comparto anodico a quello catodico, svolge anche la funzione di separare le due celle perché è presente come liquido immobilizzato su di un setto con porosità di calibro ben definito.

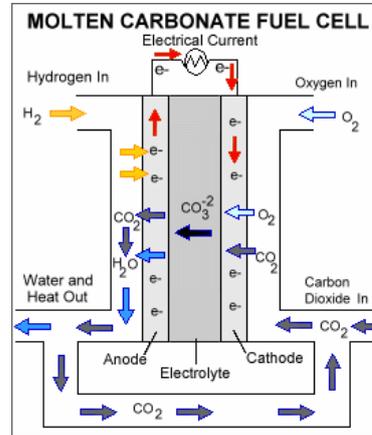
La cella lavora tra 150°C e 200°C perché con l'acido fosforico non ci sono i problemi di ebollizione dell'acqua che si presentano nelle celle con membrana a scambio protonico ma come rovescio della medaglia c'è il fatto che l'acido solidifica a 40°C quindi la cella una volta spenta ha bisogno di un certo tempo per ritornare in funzione e di un circuito esterno di riscaldamento a differenza delle celle del primo tipo che appena messe in funzione possono funzionare e riscaldarsi autonomamente con il calore cogenerato.

Il catalizzatore come per le celle di tipo precedente è il platino e questa cella può sopportare concentrazioni di CO fino al 1.5% a differenza della precedente.

L'acido fosforico a queste temperature e ad elevate concentrazioni crea problemi di corrosione ai metalli quindi la carcassa della cella è costruita in grafite con il conseguente aumento di costi.

La temperatura permette di ottenere una cogenerazione ma di scarsa qualità e il rendimento complessivo è del 40-45%.

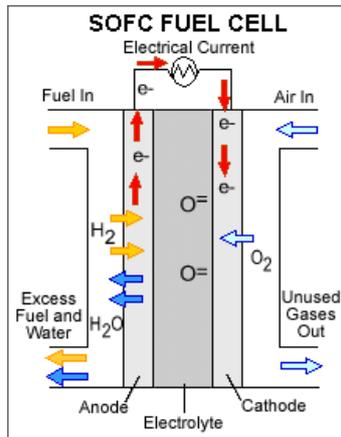
iii. MCFC Molten carbonates fuel cells



Nelle celle a carbonati fusi sono le cariche negative degli O⁻ che vengono trasportate attraverso la membrana ma la specie che attraversa il setto sono i CO₃⁻ che si formano quando la CO₂ reagisce con l'ossigeno ridotto dagli e⁻ che arrivano dal circuito.

Gli ioni sono in grado di muoversi appunto perché il carbonato è fuso quindi le cariche diventano mobili; come per la cella precedente c'è quindi bisogno di riscaldarla dall'esterno prima di iniziare a produrre energia elettrica con la differenza che si raggiungono temperature ben più elevate, dell'ordine di 650°C. L'alta temperatura fa sì che la cogenerazione sia molto vantaggiosa e si ottengano rendimenti dal 60 all'80%. Le sostanze in gioco e le temperature non creano particolari problemi nell'utilizzare acciaio inox per realizzare la carcassa mentre il catalizzatore in questo caso è Nichel (l'alta temperatura permette l'utilizzo di un catalizzatore meno attivo rispetto ad altri metalli quali Pt e altri). Nella costruzione di queste celle che lavorano ad alte temperature bisogna prestare attenzione ai coefficienti di dilatazione termica che devono essere simili per il carbonato e per il supporto poroso per evitare rotture del setto in fase di accensione o spegnimento.

iv. SOFC Solid oxide fuel cells



In questo tipo di celle l'elettrolita è solido ed è un materiale ceramico, tipicamente un ossido di calcio o zirconio, questa proprietà rende molto più maneggevole l'elettrolita ma complica la costruzione della cella che deve essere di materiale ceramico anche viste le temperature di esercizio di circa 1000°C. Dato che le temperature di funzionamento sono così elevate la cella può funzionare anche alimentata direttamente con un carburante idrocarburico o simile perché avviene spontaneamente il reforming, creandosi però altri inconvenienti non secondari come il deposito di coke nella cella di alimentazione e la sinterizzazione del nichel. Anche in questo caso le elevate temperature fanno sì che la cogenerazione di calore ed elettricità sia di elevata qualità. Queste celle hanno un rendimento circa del 60%.

Dai paragrafi appena visti si nota come la tecnologia sia già disponibile, l'unico problema ancora irrisolto rimangono i costi di produzione e di esercizio, i costi di produzione verranno automaticamente ridotti quando inizierà una produzione in gran serie, solamente per un'economia di scala. I costi di esercizio invece sono più problematici da ridurre perché sono causati in gran parte dalla breve durata delle membrane, gli studi più recenti, volti alla riduzione dei costi, stanno perseguendo questa strada cercando di aumentare fino 2/3 volte la durata della membrana riducendone la degradazione, questo oltre a portare ad una riduzione dei costi porterà anche

ad un allungamento degli intervalli di manutenzione a tutto vantaggio del consumatore finale.

1.2.3 L'industria dell'idrogeno attuale

Attualmente la totalità dell'idrogeno prodotto viene utilizzato da processi chimici. L'utilizzo come vettore energetico è ancora in fase di studio quindi sono stati installati solo alcuni impianti dimostrativi (per esempio il progetto HyCologne⁸)

1.2.3.1 Produzione dell'idrogeno

La produzione annuale di H₂ si è attestata a più di 65 milioni di tonnellate (dati 2007)⁹ e deriva praticamente per intero da combustibili fossili¹⁰, 96% della produzione, il restante 4% viene prodotto per elettrolisi dell'acqua ed è destinato ad utilizzi in cui è necessaria una elevata purezza.

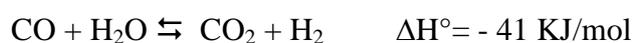
Le risorse utilizzate per la produzione possono essere suddivise in 4 categorie principali, come mostrato di seguito (dati 2006)

Dal grafico si possono capire le difficoltà che si incontrano nel convertire la produzione verso le biomasse. L'elettrolisi è l'unico processo a basso impatto ambientale che potrebbe essere facilmente scalato per un'applicazione di massa. Un ulteriore sviluppo per la produzione di H₂ completamente "green" è l'utilizzo di energia elettrica da fonti rinnovabili.

L'idrogeno da fonti fossili è prodotto utilizzando i processi ora descritti.

- **Steam reforming di metano + reazione di Water Gas Shift**

La produzione dell'idrogeno su vasta scala viene effettuata per steam-reforming di metano e altri idrocarburi leggeri con successiva reazione di Water gas shift (96% del mercato mondiale)



La prima reazione (endotermica) viene condotta a temperature dai 500°C ai 900°C con catalizzatori a base di Ni supportato su materiali ceramici in

Introduzione

reattori riscaldati. Industrialmente si lavora con pressioni di 20-30 bar per ragioni cinetiche anche se un'analisi termodinamica suggerirebbe di lavorare a pressioni più basse. A queste temperature l'inconveniente maggiore è la disproporzione del CO (reazione di Boudouard) che causa la deposizione di coke sulla superficie del catalizzatore con conseguente perdita di attività; per ovviare a questi problemi si cerca di regolare il rapporto tra vapore e metano per minimizzare questa deposizione. Il reattore per lo steam-reforming è un reattore tubolare in acciaio al carbonio contenuto in una fornace per raggiungere le alte temperature necessarie

Per ridurre il consumo energetico si utilizzano anche altre strategie, ad esempio si alimenta anche aria al reattore, così da fare avvenire anche la reazione di combustione, fortemente esotermica, in modo da non dover fornire calore dall'esterno; il processo così modificato viene chiamato reforming autotermico.

La seconda viene effettuata a temperature tra i 230 e i 350°C in reattori adiabatici con catalizzatori a base di ossidi misti di Fe/Cr/Mg. Solitamente lo stadio di WaterGasShift è diviso in due reattori diversi a temperatura decrescente in maniera da spostare l'equilibrio verso i prodotti di reazione, il secondo utilizza catalizzatori a base di ossidi di Cu/Zn; questo permette il raggiungimento di concentrazioni di CO anche inferiori al 0,1%.

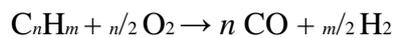
La purezza dell'H₂ necessaria per le fuel cell (Es PEM-FC) è comunque superiore a quella ottenuta con lo steam reforming quindi sono state proposte tre soluzioni:

- Reattori a membrana, l'idrogeno viene concentrato sfruttando la sua migliore permeabilità attraverso materiali specifici rispetto agli altri gas della corrente in uscita.
- PSA (pressure swing adsorption) si separa l'H₂ dagli altri gas grazie all'adsorbimento selettivo su di un solido ad elevate pressioni.
- Reazioni PrOx (preferential oxidation) si fa avvenire una reazione di ossidazione in presenza di ossigeno in cui il CO diventa CO₂ senza

ossidare l'idrogeno. In questo caso la concentrazione residua di CO può essere ridotta fino a pochi ppm.

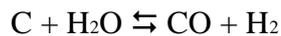
- ***Ossidazione parziale termica o catalitica di combustibili derivati del petrolio***

La reazione viene condotta con un rapporto aria/combustibile al di sotto dello stechiometrico



Il processo può essere sia termico che catalitico con catalizzatori a base di nichel, il rapporto tra C e H nel combustibile è importante perché influenza la composizione del syngas che si ottiene. Il principale vantaggio di questo processo sta nell'utilizzo di materie prime a basso costo.

- ***Gassificazione del Coke***



La reazione è endotermica, quindi così come per il reforming autotermico si alimenta anche O₂ in modo da sfruttare il calore della combustione. Si possono utilizzare sia reattori a letto fluido che fisso che trascinato, la differenza principale tra i tre tipi sta nelle temperature di esercizio. I problemi del processo derivano dalle impurità del coke che portano alla formazione di sottoprodotti come NO_x, SO_x e ceneri volatili, pertanto si rende necessario uno stadio di purificazione abbastanza spinto prima dell'utilizzo finale. Proprio a causa delle impurezze presenti nel carbone questo processo diventa economicamente vantaggioso solo in paesi in cui il prezzo del metano è molto elevato o in cui il carbone è disponibile a prezzi bassissimi (Es. Cina).

1.2.3.2 Utilizzi dell'idrogeno

Attualmente molti processi utilizzano idrogeno come reagente, ma praticamente tutta la produzione mondiale viene assorbita da tre di questi:

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

Introduzione

Il processo dell'ammoniaca è alla base dell'industria dei fertilizzanti.

- Hydro-trattamento del petrolio (>20-30%)

L'hydro-trattamento del petrolio è diventato di fondamentale importanza per l'industria petrolifera e dei carburanti, la desolforazione è uno degli step fondamentali per la produzione di carburanti con basse emissioni di SO_x.

- Produzione di metanolo (10-20%)

Il metanolo è uno dei composti chimici più importanti a causa della sua elevata reattività e delle sue caratteristiche fisiche; attualmente è allo studio anche il suo uso come combustibile

Questi dati dimostrano che l'idrogeno non è solo importante in ottica futura, ma anche attualmente è un gas tecnico di notevole importanza per l'industria petrolchimica.

1.3 Produzione di idrogeno a basso impatto ambientale

In questo paragrafo verranno esposti alcuni metodi per produrre idrogeno a partire da materie prime ed energia rinnovabile, approccio necessario per parlare di un'economia basata sull'idrogeno in un'ottica di sostenibilità. Bisogna comunque puntualizzare che altre tecnologie sono attualmente allo studio.

1.3.1 Elettrolisi dell'acqua

L'elettrolisi è l'unica tecnologia per la produzione di idrogeno ad elevata purezza già utilizzata industrialmente.

Grazie ad una semplice corrente elettrica si provoca la dissociazione dell'acqua in idrogeno ed ossigeno

Per migliorare il processo si è affinata anche la cinetica, elementi che possono accelerare il processo vengono depositati sulle superfici degli elettrodi; così il catodo è di Ni ricoperto di Pt, mentre l'anodo è di Ni o Cu, questi elettrodi accelerano la combinazione dei due atomi di idrogeno o

ossigeno sulla loro superficie, lo step che risultava determinante per il processo.

Altri progressi sono stati ottenuti aumentando la temperatura e la pressione operativa e utilizzando una cella con una geometria più adatta.

Le tecnologie più utilizzate per far avvenire l'elettrolisi sono tre: elettrolisi alcalina, elettrolisi ad alta temperatura in fuel cell ad ossidi solidi ed elettrolisi in fuel cell a membrana polimerica a scambio di protoni.

1.3.1.1 Elettrolisi alcalina

È il sistema più utilizzato, l'elettrolita è KOH con una concentrazione di circa il 30%_w, il catodo è di Pt su Ni, il processo opera a 80°C. L'inconveniente principale è la corrosione causata dall'elevata basicità della soluzione. Tipicamente ha un'efficienza dell'80% e una densità di corrente di circa 6÷10kA/m².

1.3.1.2 Elettrolizzatore con membrana a scambio protonico

Le conoscenze tecniche derivano dalle fuel cell, in questo caso invece di sfruttare la reazione di H₂ e O₂ per generare elettricità si fa avvenire il processo inverso. I problemi del processo derivano dagli elevati costi del Nafion utilizzato come elettrolita, dall'elevata purezza dell'acqua necessaria e dai costi elevatissimi del Pt utilizzato come catalizzatore.

A dispetto degli alti costi di questa tecnologia l'ampliamento del mercato delle fuel cell e le conseguenti economie di scala ne stanno favorendo la diffusione.

1.3.1.3 Elettrolizzatori a ossidi solidi

Come per il tipo prima descritto la tecnologia deriva dalle analoghe fuel cell, il vantaggio di questo processo deriva dal fatto che l'efficienza massima teorica è del 95% a causa delle elevate temperature di esercizio che influenzano la termodinamica. Per questo motivo si utilizzano temperature fino a 1000°C necessarie anche a favorire la diffusione dell'ossigeno attraverso la membrana. Le temperature in gioco rendono vantaggioso

l'utilizzo di questo processo solo in accoppiamento ad altri impianti in cui normalmente si raggiunge questo range di temperature, come ad esempio negli impianti nucleari.

1.3.2 Idrogeno dalle biomasse: processi non termici

La produzione è composta da due step principali, nel primo, per via fermentativa si trasformano le biomasse in una miscela di sostanze adatte all'alimentazione dei microorganismi che nel secondo step si occupano della produzione di bio-idrogeno.

Le ultime ricerche, sia focalizzate sulla fotofermentazione che sulle fermentazioni che non necessitano di luce solare sono mirate alla modificazione genetica dei microorganismi o degli enzimi (tutti derivati dal gruppo delle alghe) al fine di massimizzare la produzione di H₂. Per esempio il progetto HYVOLUTION finanziato dall'unione europea e iniziati nel 2006¹¹ è finalizzato alla combinazione di due fermentazioni, quella termofila del primo step con quella fotoetrotrofica del secondo.

Un altro approccio utilizza una serie di enzimi artificiali per aumentare la produttività dei processi fermentativi di sola origine biologica.¹²

Infine l'ultima applicazione di tipo bio-chimico per la produzione di idrogeno è l'utilizzo di microorganismi acquatici per l'elettrolisi nelle "fuel cell microbiche".¹³

1.3.3 Idrogeno dalle biomasse: processi termici

Anche al giorno d'oggi le biomasse sono la fonte energetica rinnovabile più utilizzata. Nel 2010 circa il 10% del consumo mondiale di energia derivava dalle biomasse¹³ (più della metà delle energie ricavate da fonti rinnovabili, 16%). Questo a causa delle semplicità delle tecnologie necessarie per lo sfruttamento (per esempio la combustione delle biomasse per ottenere elettricità e/o calore) e del bassissimo costo delle materie prime nonché della loro elevata disponibilità, stimata in 220 miliardi di tonnellate all'anno di residui.¹⁵

Le biomasse per i trattamenti termici si possono suddividere in due categorie: biomasse umide e secche a seconda del contenuto di acqua. Il costo del trasporto della materia prima e il consumo di energia sono i due parametri fondamentali da analizzare per ottenere un bilancio energetico di un processo, il trasporto è influenzato solo dall'acqua perchè aumenta al pero a parità di energia trasportata mentre nel processo l'acqua entra in gioco direttamente perchè all'inizio è richiesta molta energia per farla evaporare.

Attualmente la tecnologia più utilizzata per lo sfruttamento delle biomasse è ancora la combustione (anche se ha solamente un efficienza del 20-40%), la gassificazione e la pirolisi sono considerati i processi con più futuro, soprattutto in vista di un aumento del prezzo del petrolio che renderà competitivo ricavare dei building blocks dalle biomasse. Per le biomasse umide il discorso è più complicato in quanto la gassificazione idrotermale è ancora ad uno stadio di ricerca e la sua commercializzazione è prevista solo nel medio-lungo periodo.

L'altro importante processo per la sintesi di idrogeno per via termica è il reforming di materie prime di origine "bio", questa tecnica non può essere applicata direttamente alle biomasse a causa della loro elevata variabilità di composizione. Per questa ragione le ricerche sul reforming vengono poratte avanti solo per cinque tipi di bio-materiali:

- Bio-gas
- Bio-Glicerolo
- Bio-Diesel
- Bio-Etanolo
- Bio-Metanolo

Nel primo caso è solamente uno sviluppo del reforming del metano, vanno considerati eventuali sottoprodotti della fermentazione che possono avvelenare il catalizzatore.

Introduzione

Gli sviluppi sul Bio-Diesel non sono particolarmente interessanti, in quanto, ad esempio in Europa, è già utilizzato tal quale negli odierni motori a combustione interna.

Il Glicerolo diventa interessante in questa ottica per il reforming perchè è il coprodotto della transesterificazione degli acidi grassi per la produzione di biodiesel, questo fa sì che negli ultimi anni il costo del glicerolo grezzo sia sceso quasi a zero a causa della sovrabbondanza sul mercato. La sua trasformazione in building blocks o in idrogeno è pertanto diventata una delle tematiche di ricerca più importanti, La trasformazione in H_2 , è comunque meno interessante della trasformazione in composti C_3 come ad esempio acroleina, acido acrilico, acido glicerico e glicidolo.

Etanolo e Metanolo sono i materiali di partenza "bio" più studiati per la produzione di idrogeno.

E' necessario puntualizzare che l'etanolo è già utilizzato come bio-carburante (specialmente in Brasile e USA), in miscela con la normale benzina. Il metanolo invece può venire disidratato per via catalitica per dare DME (dimetiletere) che ha ottime proprietà per essere utilizzato nei motori a ciclo diesel o per l'utilizzo in miscela con GPL. Il bio-metanolo viene prodotto dal syngas ottenuto dalla gassificazione diretta della biomassa, a volte si preferisce produrre direttamente idrogeno dal syngas sfruttando anche la reazione di water gas shift. Più spesso si preferisce stoccare il syngas prodotto sottoforma di metanolo, perchè durante il reforming si coproduce CO_2 che ne rende possibile l'utilizzo direttamente nelle fuel cell. Contrariamente a quanto esposto nel paragrafo precedente il bio-etanolo e il bio-metanolo sono considerati le due materie prime di partenza migliori per la produzione/stoccaggio di idrogeno, a causa dell' elevato rapporto atomico H/C, della facilità di trasporto e della loro produzione di massa^{16,17}.

1.3.3.1 Gassificazione di biomassa secca

La gassificazione può avvenire utilizzando molti composti ossidativi come ossigeno, aria, vapore, anidride carbonica e miscele di questi. i prodotti della

parziale ossidazione sono una miscela di gas contenente idrogeno, CO, metano e CO₂, in percentuali diverse a seconda dei parametri di reazione.¹⁸

Utilizzando aria si ha l'inconveniente dell'elevata concentrazione di azoto nel syngas ottenuto e di un conseguente basso potere calorifico, utilizzando ossigeno puro si ovvia a questo inconveniente ma si aumentano i costi del processo.¹⁹

Anche alimentando vapore si ottiene una miscela finale con un buon potere calorifico ma la reazione con acqua è endotermica, per ovviare a questo inconveniente si alimenta una miscela di vapore e aria o ossigeno, il processo così condotto viene chiamato reforming autotermico.

Il reforming secco è il processo che usa CO₂ come ossidante, la peculiarità è la ridotta capacità ossidante dell'anidride carbonica, pertanto il catalizzatore è ancora allo studio. I processi più promettenti utilizzano catrame, peci e metano come materie prime con un catalizzatore a base di Ni/Al .

I reattori per la gassificazione possono essere di vari tipi: letto fisso (o semovente), letto fluido e letto trascinato.²⁰ La prima tecnologia è già utilizzata da almeno 10 aziende in Germania, la seconda ha varie tecniche di applicazione (uno o due step), un reattore è funzionante in Austria e altri sono in fase di test.^{19,21}

Il syngas così ottenuto può avere molteplici usi, come la produzione di metano o di carburante con il processo Fischer-Tropsch, le uniche applicazioni che fin ora sono state prese in considerazione dal punto di vista economico sono però la produzione diretta di idrogeno tramite WGSr¹⁹ e la produzione di metanolo come precursore dell'idrogeno.

Nei processi di pirolisi non viene utilizzato nessun tipo di ossidante, pertanto la composizione dei prodotti è strettamente correlata alla velocità di riscaldamento e alla massima temperatura raggiunta, solitamente per gli scarti agricoli si arriva a 450°C-550°C. Tipicamente si formano bio-olii e miscele gassose mentre peci e catrame sono sottoprodotti indesiderati, il

Introduzione

processo è endotermico e il calore necessario viene spesso fornito dalla combustione della stessa biomassa da pirolizzare, molti studi sono focalizzati sull'utilizzo di scarti agricoli per evitare il costo del loro smaltimento e per evitare competizione con coltivazioni alimentari.²²

1.3.4 Water splitting fotocatalitico

La scissione dell'acqua nei suoi elementi costitutivi si può ottenere sia termicamente ($T > 2500^\circ\text{C}$) che per via elettrolitica, ma i costi per questi processi sono troppo elevati per un'applicazione su larga scala.

L'obiettivo della fotocatalisi è di coprire interamente la differenza di energia che c'è tra quella necessaria allo splitting e quella ottenibile da fotoni UV o di luce visibile. Si utilizza un materiale fotoattivo in grado di catturare i fotoni di energia sufficiente per fare avvenire la reazione. Tipicamente si utilizzano materiali semiconduttori a base di TiO_2 che assorbono i fotoni e creano una separazione di cariche con energia sufficiente per fare avvenire la reazione.^{23,24}

Le ultime ricerche sono focalizzate sulla scoperta di nuovi materiali e co-catalizzatori; alcuni materiali utilizzati per questa applicazione sono: Pt/TiO_2 ²³, NaTaO_3La ²⁵, $\text{K}_3\text{Ta}_3\text{B}_2\text{O}_{12}$ ²⁶, $(\text{Ga}_{0.82}\text{Zn}_{0.18})(\text{N}_{0.82}\text{O}_{0.18})$ ²⁷ Sistemi a base di cobalto²⁸, e leghe GaN-Sb.^{29,30}

1.3.5 Thermochemical water splitting

Alcuni dei sistemi più promettenti per la produzione di idrogeno, non ancora industrializzati, prendono il nome di Thermochemical cycle, sono stati studiati a partire dagli anni '70 durante la crisi petrolifera per poi perdere interesse durante gli anni '80 e '90 a causa dei bassi prezzi del greggio; hanno ripreso importanza dopo la ratificazione del protocollo di Kyoto a causa della loro elevata efficienza, spesso superiore al 50%, nel convertire l'energia disponibile come quella rinnovabile o nucleare in carrier chimici di energia.

Storicamente sono stati promossi studi dal settore dell'energia nucleare per diversificare l'utilizzo dell'energia termica disponibile, attualmente con la

perdita d'interesse del nucleare sono venute alla ribalta altre sorgenti di alta temperatura come i concentratori di radiazioni solari. Proprio a causa delle elevate temperature necessarie per fare avvenire le reazioni di questi cicli gli studi più recenti sono indirizzati alla ricerca di cicli o catalizzatori che possano abbassare le temperature di funzionamento che sono al limite anche della tecnologia nucleare.

Ogni ciclo è composto di due o più reazioni per tornare a dare il composto di partenza e la reazione complessiva è sempre quella di splitting dell'acqua. Una delle prerogative più interessanti ed utili di questi cicli è la possibilità di far avvenire lo sviluppo di H₂ (riduzione) e quello di O₂ (ossidazione) in due tempi e/o in due luoghi separati evitando così i costi di separazione che insieme a quelli energetici influiscono maggiormente sul prezzo finale dell'idrogeno.

Nella tabella seguente vengono elencati i cicli termochimici maggiormente oggetto di studio.

	Step	Tmax(°C)	Efficienza(%)
Sulphur cycles			
Hybrid sulphur (Westinghouse,ISPR Mark 11)	2	900 <i>(1150 senza cat.)</i>	43
S-I cycle (General Atomics,ISPR Mark 16)	3	900 <i>(1150 senza cat.)</i>	38
Hybrid copper-chloride	4	530	49
Zn/ZnO	2	1800	45
Iron oxide	2	2200	42
Cerium oxide	2	2000	68
Ferrites	2	1100-1800	43

Di seguito verranno analizzati i cicli più importanti.

1.3.5.1 Hybrid sulphur cycle

E' il ciclo allo zolfo maggiormente studiato e come la maggior parte dei cicli a base di zolfo anche questo processo si basa sulla scissione dell'acido solforico a SO₂ e O₂ e H₂O

- $H_2SO_4 \rightarrow H_2O + SO_3$ 450°C
- $SO_3 \rightarrow SO_2 + \frac{1}{2} O_2$ >850°C con cat
1150°C senza cat
- $H_2O + SO_2 \rightarrow H_2SO_4 + H_2$ elettrolisi, 80°C

Nell'Hybrid Sulfur Cycle è comunque presente uno step elettrolitico ma il vantaggio sta nell'efficienza che è maggiore di quella ottenibile nell'elettrolisi dell'acqua; quella dell'intero processo è circa del 40%. Gli elettrodi per l'ossidazione dell'SO₂ ad acido solforico sono di carbone ricoperti di platino e la cella è formata da materiale ceramico (ad esempio il carburo di silicio che ha una buona resistenza alla corrosione).

Il catalizzatore per la riduzione dell'anidride solforica è a base di ossido di ferro e permette di avere una buona velocità di scomparsa dell'SO₃ anche a temperature di 850°C.

Ci sono già delle analisi dei costi per un impianto che sfrutta questa tecnologia per produrre 100000Nm³/h di H₂ e il prezzo dell'energia si aggira intorno agli 8.4 US\$/GJ.

1.3.5.2 Sulphur-Iodine cycle

È il secondo ciclo allo zolfo per importanza, anch'esso era stato studiato per scindere l'acqua utilizzando le alte temperature degli impianti nucleari.

I tre step sono i seguenti





Tutte e tre le reazioni vengono condotte in diverse sezioni dell'impianto, la reazione di Bunsen (reazione 1) e la reazione (2) vengono condotte in parallelo per evitare lo stoccaggio della SO_2 .

La fattibilità di ogni step è stata ampiamente dimostrata in laboratorio con reattori in vetro, quarzo e teflon. L'efficienza del processo è stata calcolata del 42% a 850°C e del 52% a 950°C . A queste temperature la decomposizione di H_2SO_4 e specialmente di HI pone dei gravi problemi di corrosione.

Il ciclo zolfo-iodio è stato molto studiato anche a partire dal 2000 ma i problemi più gravi come le temperature necessarie per ottenere una resa competitiva e la corrosione non sono ancora stati risolti quindi le valutazioni economiche non hanno dato risultati migliori di quelli degli ultimi 20 anni pertanto non sono in progetto ulteriori sviluppi.

1.3.5.3 FeO/Fe₃O₄

Dopo lo studio di cicli con sostanze quali l'acido solforico quindi con correnti in fase liquida o gassosa, si è cercato di studiare dei cicli utilizzando sostanze solide in previsione di un impianto molto più semplice dal punto di vista costruttivo perché basta un comune reattore a letto fisso.

La ricerca ne ha sviluppati una decina ma il più importante dal nostro punto di vista è uno solo e il suo diretto sviluppo. Come base ha appunto gli ossidi di ferro ed è considerato il più realizzabile a livello industriale e commerciale, a causa dell'elevata versatilità e del basso prezzo del materiale. E' stato proposto da Nakamura³¹ alla fine degli anni '70, le reazioni coinvolte sono le seguenti:



Introduzione

L'efficienza complessiva del ciclo di Carnot ideale è stimata tra il 50.7 e il 62.5% e dipende dal concentratore solare e dalle temperature che permette di raggiungere. Per ottenere temperature quindi efficienze di quest'ordine è necessario un fattore di concentrazione dei raggi solari in un intervallo 5000-10000 quindi ottenibili solo con un complicato sistema di ottiche secondarie. Il limite per la loro applicazione è un limite di rendimento annuale perché non durante tutto il periodo dell'anno, alle nostre latitudini, i raggi solari sono così intensi da raggiungere i 1600°C.

Lo sviluppo più interessante di questa tecnologia è un processo basato su ferriti miste di formula $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{O}_4$, in cui M è un metallo come Manganese, Cobalto o Nichel. Questi materiali hanno la possibilità di ridursi a temperature minori di quelle necessarie agli ossidi di Ferro puri.

Se nello spinello si sostituiscono gli ioni Fe^{2+} con ioni della stessa valenza di un altro metallo si possono modulare le caratteristiche redox del materiale.

In letteratura vengono proposti molti ossidi misti con l'obiettivo di ridurre la temperatura di riduzione, l'inconveniente si presenta però durante la reazione di ossidazione con acqua viene resa possibile solo a temperature maggiori rispetto alla magnetite. la Figura 1 mostra come le energie libere delle due reazioni del ciclo termodinamico di Co_3O_4 , Mn_3O_4 e Fe_3O_4 siano strettamente correlate.

Si può inoltre vedere come il materiale che mostra una temperatura di riduzione più bassa (Co_3O_4) abbia anche delle limitazioni termodinamiche per la riossidazione con acqua. Al contrario le caratteristiche di Fe_3O_4 sono inverse, a una elevata temperatura di riduzione corrisponde una buona ossidabilità.

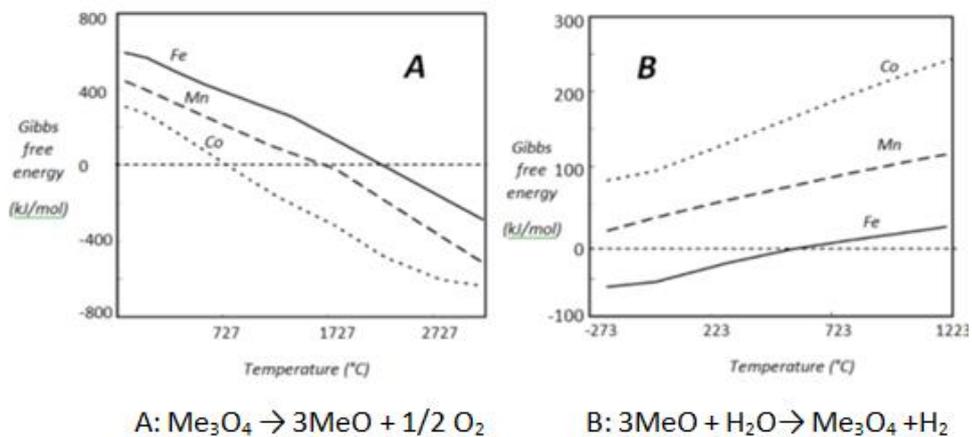


Figura 1. Energie libere di Gibbs per le reazioni di ossidazione e riduzione degli spinelli in funzione della temperatura.¹

Non vengono però solo trattati gli ossidi puri ma anche quelli misti con struttura di spinello, i più importanti e più studiati sono quelli a base di ferro, chiamati appunto ferriti con formula generica, $\text{A}^{[2+]}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Altre ricerche di recente sviluppo dimostrano anche come la supportazione di questi materiali permetta l'abbassamento della temperatura di riduzione spontanea.

1.4 Il processo "Steam iron": un approccio ciclico alla produzione di idrogeno

Gli studi sui cicli termochimici sono finalizzate principalmente alla ricerca di materiali con una minore temperatura di riduzione, per ottenere questo obiettivo sono state proposte anche altre strade, la più promettente utilizza una fonte di carbonio nel primo step per ridurre il materiale. Il processo risultante può quindi assumere varie denominazioni come Reforming Termochimico, Reforming a due stadi, o a volte Reforming Ciclico (Chemical Looping Reforming, CLR). Il denominatore comune di questi processi è il sistema di scambio dell'ossigeno tra l'acqua e il riducente che, in questo caso, è mediato da un solido, pertanto il solido non funge solamente da catalizzatore ma entra direttamente nella reazione e funziona da vettore di ossigeno.

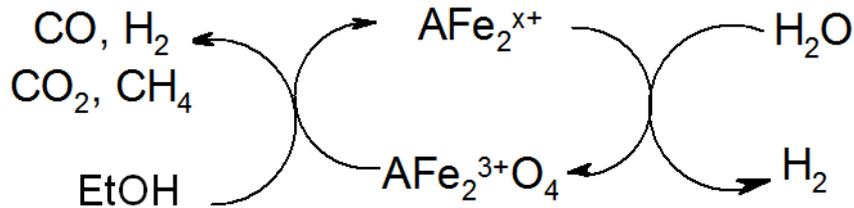


Figura 2. Reforming ciclico termochimico

Tipicamente questo approccio prevedeva l'utilizzo di ossigeno nel secondo stadio per ottenere la riossidazione del materiale senza formare idrogeno (Chemical looping combustion, CLC). I materiali più studiati per questo processo sono ossidi di metalli di transizione (Ni, Fe, Cu e Mn).

Come si può dedurre facilmente anche dalla figura 2 la termodinamica di questo processo è nettamente diversa da quella del reforming tradizionale. In questo caso la caratteristica principale necessaria è la capacità del materiale di riossidersi con acqua, nettamente in contrasto con l'abbassamento della temperatura di riduzione (vedi paragrafo precedente). Per raggiungere questo compromesso è stata ampliata la ricerca ad altri elementi.³²

A seguito dei risultati di questi test il ferro è ancora il materiale più studiato per questi cicli a causa del basso costo che compensa la perdita di attività, della disponibilità e della presenza di altre applicazioni industriali che lo utilizzano e quindi del conseguente know-how.

Il primo studio di un processo utilizzante un riducente chimico su di un ossido di ferro, seguito dall'ossidazione con acqua per la produzione dell'idrogeno risale all'inizio del '900³³, in questo caso veniva utilizzato come riducente il cosiddetto "gas di città" derivante dalla gassificazione del carbone; ampiamente disponibile all'epoca, di basso costo ed elevato potere calorifico. Si conoscono applicazioni di questo processo che risalgono al 1907, quando fu utilizzato per produrre l'idrogeno necessario a riempire gli aerostati che parteciparono alla coppa Gordon-Bennet a St. Louis. Questo processo fu ampiamente utilizzato fino alla seconda guerra mondiale, come dimostra un articolo del 1939,³⁴ sebbene già nel 1923 era stato scoperto dalla BASF il processo di steam reforming del metano. Successivamente

l'interesse per il processo andò scemando fino alla crisi petrolifera degli anni settanta, dopo cui si ebbe una ripresa delle ricerche, come dimostrano alcuni brevetti depositati alla fine degli anni '70.^{35,36}

Alla fine della crisi degli anni settanta, con l'abbassarsi del costo del petrolio il processo steam-iron uscì dai progetti di ricerca delle grandi industrie, per rientrarvi solo negli ultimi tempi a causa dell'elevata purezza dell'idrogeno ottenibile (quando non si ha deposizione di coke durante la riduzione). Tutto questo nell'ottica di un'integrazione con le fuel-cell, ipotesi molto attrattiva anche dal punto di vista ambientale a causa delle elevate rese energetiche di entrambe le tecnologie.

Sono possibili varie classificazioni per distinguere tutte le variazioni sul tema del processo steam-iron, la principale si basa sulla natura del flusso di riducente utilizzato, che può essere molto vario, andando da correnti di idrogeno, gas di sintesi, bio-carburanti, olio di pirolisi e molti altri. È interessante notare come utilizzando una corrente di riducente composta principalmente da idrogeno l'intero ciclo possa essere visto come una sorta di purificazione.

Un'altra importante classificazione può avvenire in base al materiale utilizzato, quest'ultimo col tempo e il progredire delle ricerche è andato via via complicandosi perchè dall'iniziale ferrite si è passati all'utilizzo di droganti, di co-elementi in elevate percentuali, a ferriti miste e con diversa stechiometria. L'ultima classificazione di una certa rilevanza deriva da studi più ingegneristici finalizzati al miglioramento delle prestazioni globali, quindi è basata su aspetti più riguardanti la parte cinetica e la progettazione delle apparecchiature per un'integrazione con le fuel-cells.^{37,38}

1.4.1 Processo Steam-iron: materiali modificati

La più interessante delle classificazioni prima proposte riguarda la composizione del materiale, in questo paragrafo esamineremo l'effetto di vari elementi in diverse concentrazioni sulla ferrite.

Tutti gli studi su questo argomenti sono portati avanti trascurando l'influenza del riducente e utilizzando una molecola di prova per simulare il

combustibile, uno degli studi migliori in questa direzione fu pubblicato nel 2003 da Otsuka et al,³⁹ nell'articolo venivano comparati gli effetti di 26 elementi utilizzati come promotori in piccola quantità (3% molare) nell'ossido di ferro. L'articolo suddivideva questi elementi in tre classi a seconda dell' effetto provocato

- Elementi che prevengono la disattivazione
Al, Sc, Ti, V, Cr, Y, Zr, Mo e Ce
- Elementi con effetto neutro/negativo sulla stabilità
Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Nb, W and Re
- Elementi che causano un aumento della velocità di ossidazione
Mg, Ca, Ru, Rh, Pd, Ag, Ir and Pt

Sono poi stati studiati sistemi a tre elementi che combinano la ferrite con un elemento della prima e terza classe⁴⁰.

Un approccio differente è l'utilizzo di ferriti miste nelle quali si ha una miglior dispersione ed una quantità molto più elevata degli elementi introdotti. Questo approccio prende lo spunto dai cicli temochimici che appunto utilizzano ferriti miste per abbassare la temperatura di riduzione.

1.5 Scopo della tesi

Il mio lavoro di tesi è focalizzato sullo studio del processo Steam-iron utilizzando etanolo come riducente, come riportato in figura 2. La scelta dell'etanolo è dovuta a varie ragioni:

1. Possibilità di produrlo da molteplici vie sintetiche, da quelle che partono da fonti fossili fino a quelle bio-fermentative.
2. Notevole ottimizzazione del processo di produzione per via fermentativa, che rende possibile l'utilizzo di una vasta ed eterogenea gamma di materie prime, riducendo così i problemi etici e tecnologici in vista di un applicazione su larga scala.
3. Bassa tossicità.
4. Possibilità di utilizzarlo senza aver la necessità di modificare completamente l'attuale rete di distribuzione dei carburanti per autotrazione.

5. Nuovo approccio all'utilizzo dei bio-alcool nel processo steam-iron.

Nella mia tesi, io ho studiato soprattutto lo “stadio di riduzione”, cioè di contatto tra etanolo (o miscela azeotropica) e l’ossido metallico; si tratta ovviamente di una reazione di ossidoriduzione, ma per convenzione viene chiamato “stadio di riduzione”, in riferimento alla trasformazione che avviene nel solido. Pertanto, a maggior ragione il solido è da considerarsi un reagente, e non un catalizzatore.

L'attenzione si è focalizzata principalmente sullo stadio di riduzione perchè è quello durante il quale avviene la deposizione di coke; pertanto minimizzando la deposizione di coke si riduce la produzione di CO_x durante la successiva ossidazione con acqua (produzione di H_2).

Inizialmente si è cercato di capire lo schema di reazione per riuscire a individuare i prodotti più importanti della reazione. Una volta individuati si è messo a punto uno sistema di analisi che riuscisse ad analizzare i vari prodotti.

Una volta ottimizzato il sistema di analisi si è cominciato conducendo varie prove catalitiche sia con etanolo assoluto che con azeotropo (4% di acqua) confrontando vari materiali. Lo scopo di tali prove è appunto uno screening preliminare per la comprensione del comportamento del materiale, anche in presenza di acqua.

2. Parte sperimentale

2.1 Sintesi dei materiali

Le ferriti miste contenenti Cobalto, Nichel e la magnetite sono state sintetizzate tutte per coprecipitazione nel modo descritto di seguito⁴¹.

Coprecipitazione

Una soluzione acquosa, 1M in $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e 0,5M in $\text{Me}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Me = Co, Ni, Cu), è aggiunta lentamente goccia a goccia ad una soluzione 2M di NaOH di volume tre volte superiore a quella dei cationi. Per la sintesi della magnetite (Fe_3O_4), viene utilizzato $\text{Fe}^{\text{II}}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ invece che il nitrato corrispondente come precursore. Durante tutto il periodo di sgocciolamento viene controllato il pH, aggiungendo NaOH 6M si mantiene a valori superiori a 13. La temperatura viene mantenuta costantemente tra 50°C e 60°C e infine il precipitato così ottenuto viene lasciato digerire per un'ora sempre in agitazione costante.

Si recupera il precipitato per filtrazione sottovuoto, viene quindi lavato con almeno 1L di acqua demineralizzata per grammo di solido per eliminare gli ioni Na^+ e NO_3^- .

Trattamenti termici

Nel caso della Co-ferrite e della Ni-ferrite il filtrato viene seccato in aria a 120°C, per la magnetite questa temperatura è ridotta a 80°C per evitare l'ossidazione del Fe^{2+} a Fe^{3+} . Questi composti sono i precursori degli ossidi misti utilizzati e pertanto vengono denominati CFp, NFp e FFp.

Questi precursori vengono quindi calcinati a 450°C in corrente di N_2 , per evitare ogni ulteriore ossidazione, per 8 ore.

Dalla sintesi, dopo la calcinazione si ottengono degli ossidi misti in forma di spinello, la cella elementare può essere vista in Figura 3.

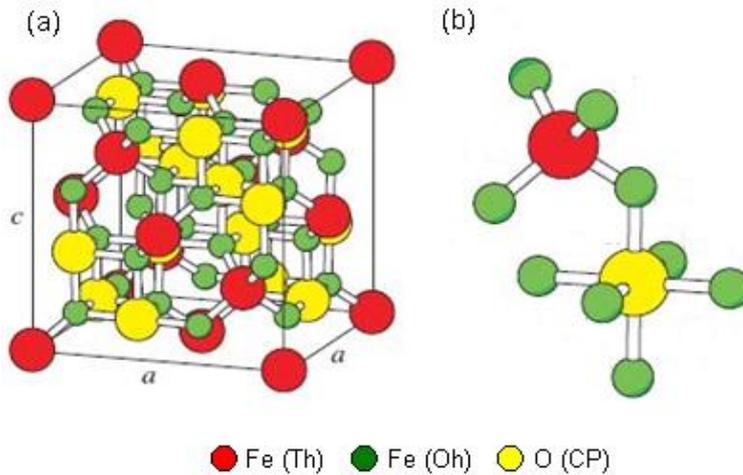


Figura 3.(a) Struttura della magnetite, spinello cubico a facce centrate. (b) Ingrandimento di un tetraedro di un ottaedro adiacente che condivide un atomo di ossigeno⁴².

Il campione così ottenuto viene quindi pellettizzato, per ottenere una forma più maneggevole per caricare il reattore, si pone la polvere in una pressa per campioni IR fino ad ottenere una pastiglia compatta poi si trita e si setaccia sovrapponendo due setacci con le maglie definite in base ai pellet voluti e si tengono quei granuli che rimangono tra i due setacci. In questo caso si utilizzano pellet con una granulometria da 30 a 60 mesh.

2.2 Tecniche di caratterizzazione

Il materiale così sintetizzato è stato sottoposto a varie prove per caratterizzarlo:

- diffrazione dei raggi X (XRD),
- riduzione in programmata di temperatura (TPR),
- misura dell'area superficiale (BET),

2.2.1 XRD

I cristalli solidi consistono in una disposizione ordinata di atomi, ioni o molecole con uno spazio interatomico di circa 100pm. Per far sì che ci sia diffrazione, la lunghezza d'onda della luce incidente deve essere dello stesso ordine di grandezza dello spazio del reticolo; questo significa che è possibile ottenere una diffrazione tridimensionale.

Bragg notò che la diffrazione dei raggi X avveniva solo per riflessione di certi atomi del cristallo e per una specifica orientazione del cristallo rispetto alla sorgente ed al detector.

Quindi, nella diffrazione raggi-X si ha riflessione solo in condizioni di interferenza costruttiva.

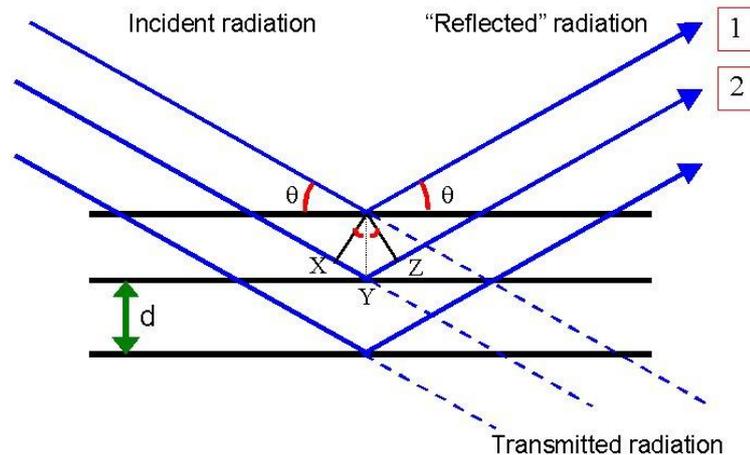


Figura 4. Schema di riflessione raggi X. ⁴³

Da tale schema di riflessione è stata ricavata la legge di Bragg:

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

n = numero intero di lunghezze d'onda

λ = lunghezza d'onda dei raggi X

d = distanza tra i piani del cristallo

θ = angolo in cui si osserva la riflessione del piano

Dai pattern di diffrazione è possibile identificare la fase del cristallo e quindi identificare il composto grazie ad una vasta libreria di pattern di diffrazione.

Una seconda applicazione dei pattern di diffrazione è quella di poter determinare la dimensione dei cristalli dalla larghezza del picco grazie all'equazione di Scherrer:

Parte sperimentale

$$T = K\lambda / B \cos \theta$$

dove

K = fattore di forma

T = spessore del cristallo

λ = lunghezza d'onda dei raggi X

θ = angolo di Bragg

B = larghezza a metà altezza

I diffrattogrammi sono stati ottenuti utilizzando un diffrattometro Philips goniometro verticale PW 1050/81, con catena di conteggio PW 1710. Per le analisi svolte è stato investigato un intervallo di 2θ da 5 a 80°, con una velocità di scansione di 0.05 °/s e un $t_{\text{per step}}=1\text{s}$.

L'analisi sono effettuate su polveri, utilizzando la radiazione Cu $K\alpha$ monocromatizzata mediante un filtro di nichel ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$) (40 kV, 25 mA)

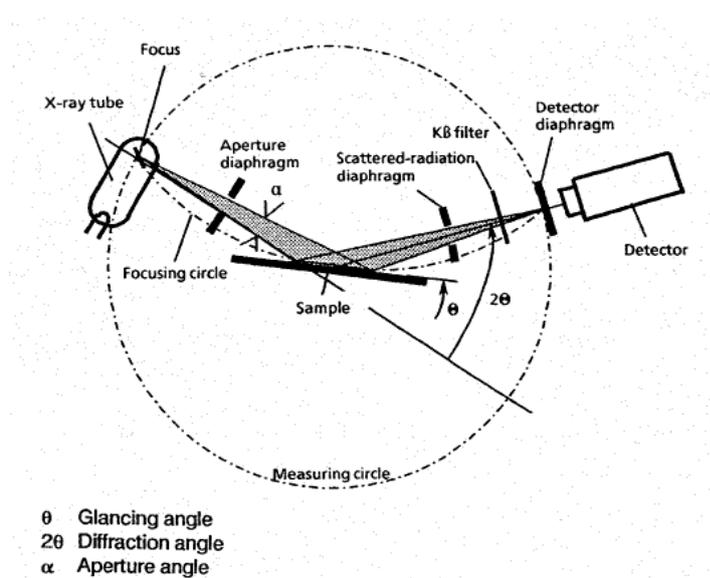
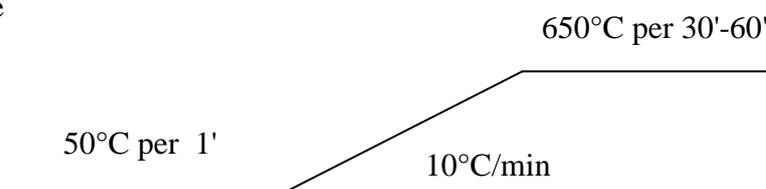


Figura 5. Schema diffrattometro a raggi X

2.2.2 Analisi in programmata di temperatura (TPR/TPO)

Le analisi in programmata di temperatura sono molto comuni in catalisi e vengono utilizzate per lo studio delle proprietà redox dei materiali. Lo strumento utilizzato è un *TPD/R/O 1100 Catalytic surface analyzer* della *Thermo Quest Company*.

L'analisi TPR è una riduzione chimica di un solido ad opera di un gas riducente con un progressivo aumento di temperatura. In questo caso la corrente di gas è H₂ al 5% in Ar e il programma della temperatura è il seguente



Il flusso in ingresso e quello in uscita (dopo essere passato sul materiale nel forno) vengono confrontati utilizzando un detector TCD; quando si ha un consumo di H₂ da parte della riduzione si visualizza un segnale sul grafico che dimostra la presenza di specie riducibili nel materiale.

L'analisi TPO solitamente viene condotta di seguito a quella TPR per ripristinare l'originale stato di ossidazione del materiale; il gas utilizzato è O₂ al 5% in He e la rampa di temperatura è la stessa dell'analisi TPR.

2.2.3 Determinazione dell'area superficiale (BET)

Lo strumento utilizzato per la determinazione dell'area superficiale è un Sorpty 1700 Carlo Erba, che si basa sul modello di adsorbimento B.E.T. (Brunauer Emmet Teller) a singolo punto. Questo è un modello di adsorbimento fisico multistrato e si basa su quattro ipotesi fondamentali:

- Ogni molecola adsorbita può essere nuova superficie di adsorbimento.
- L'adsorbimento di una molecola avviene su un unico sito senza alcuna interazione laterale con i siti adiacenti.

Parte sperimentale

- Il calore di adsorbimento del primo strato è costante.
- I calori di adsorbimento per gli strati successivi al primo sono simile al calore di condensazione del gas adsorbito.

Lo strumento si basa su una soluzione semplificata del modello quella a due incognite, ammettendo che il numero di strati tenda ad infinito:

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

In forma linearizzata l'equazione diventa:

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

Dove P è la pressione, P_s è la tensione di vapore del gas che viene adsorbito, V è il volume di gas adsorbito, V_m è il volume di gas corrispondente ad un assorbimento monostrato e c è una costante che tiene conto della forza dell'interazione tra superficie e gas.

Lo strumento utilizzato effettua un' ulteriore semplificazione del modello: considerando il valore di c sufficientemente grande da poter porre l'intercetta all'origine;

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

e considerando come coefficiente angolare della retta l'inverso del volume del monostrato

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

l'equazione diventa quindi:

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

Lo strumento è definito a un punto perché utilizza un'unica misurazione per determinare il volume del monostato. Il punto consiste in una misurazione del volume e della pressione di adsorbimento .

Una volta ottenuto questo valore lo strumento lo utilizza per valutare il numero di molecole di gas adsorbite direttamente sul solido e da questo numero, sulla base dell'area della molecola (dimensione dell'impronta della molecola sul solido), calcola l'area superficiale.

Operativamente circa 0.5 g del campione solido, posti nell'apposita provetta, sono riscaldati a 200°C sotto vuoto, fino a 2 mbar, per desorbire tutte le impurezze e le molecole di acqua presenti sulla superficie. Il campione è poi termostato in un bagno di azoto liquido ($T = 77 \text{ K}$) e soggetto a pulsioni di azoto, fino a che la pressione di quest'ultimo non resta costante. Dal volume di azoto adsorbito lo strumento ricava direttamente il valore dell'area superficiale (l'area della molecola di N_2 è di $0,162 \text{ nm}^2$).

A causa delle semplificazioni assunte, l'accuratezza dello strumento è del 7%, con una riproducibilità del 3-5% in funzione delle caratteristiche del campione.

2.3 Prove catalitiche

2.3.1 Micro-impianto di laboratorio

Le prove catalitiche sono state condotte in un impianto di laboratorio (bench-scale), il reattore è in vetro mentre tutte le tubature a monte e a valle di questo sono in acciaio AISI 316L con un diametro esterno di 1/8" . Per praticità di descrizione può essere suddiviso in tre macroaree, una di alimentazione, il reattore vero e proprio e la zona di analisi.

Parte sperimentale

Zona I - Alimentazione

Il flusso di azoto è alimentato grazie ad un regolatore di flusso di masse gassose (2) e vengono verificati grazie ad un flussimetro a bolle. Il flusso di metanolo o di acqua a seconda dello step del ciclo che avviene nel reattore viene alimentato da una siringa(6) e da una pompa ad infusione (5) ad alta precisione che si trova a circa 15cm a monte del reattore, in questa zona è presente una fascia di preriscaldamento a 140°C che vaporizza l'alimentazione liquida e la prepara per l'ingresso nel reattore.

Zona II - Reattore

La zona di reazione (8-12), ovvero il cuore dell'impianto, costituita dal reattore tubolare in vetro riscaldato da un forno elettrico, nel reattore il letto catalitico è posto ad un'altezza intermedia nel tratto isoterma del forno.

Zona III - Analisi

La zona di analisi (12-17), il cuore di questa zona è il microGC Agilent 3000° (15), un sistema automatizzato che preleva in linea una quantità definita di miscela di reazione per caricare un loop e sempre autonomamente inietta la miscela in tre colonne differenti e permette di quantificare per via cromatografica i prodotti leggeri (separa C1, C2, C3 e solo i C4 più leggeri).

- Colonna A tipo PlotQ, carrier N₂, separa CH₄, CO₂, H₂O, Etanolo
- Colonna B tipo OV1, carrier N₂, separa CO₂ e prodotti ossigenati C₂ e C₃
- Colonna C tipo Molecular sieve 5 A, carrier Ar, separa H₂, O₂, N₂, CH₄, CO.

Quest'ultima colonna ha anche una pre-colonna di tipo PlotU che serve a bloccare composti come CO₂ e H₂O che la danneggerebbero, ad ogni analisi dopo aver lasciato passare i composti che devono entrare nella seconda colonna la prima viene spurgata invertendo il flusso del carrier (dopo un tempo ben preciso chiamato backflush time) impedendo così l'intasamento.

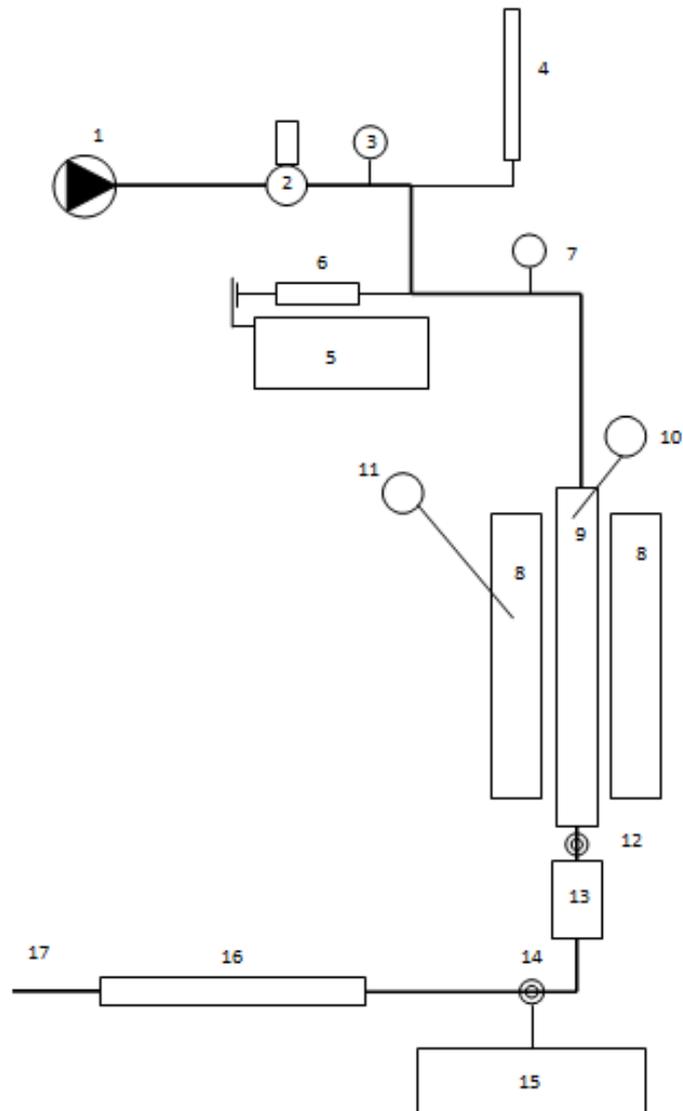


Figura 6. Schema dell'impianto di laboratorio

- | | | | |
|----|--------------------------------------|-----|---------------------------------------|
| 1) | Inert feed | 10) | Temperature indicator of catalyst bed |
| 2) | Mass-flow meter | 11) | Oven temperature indicator |
| 3) | Pressure indicator | 12) | Sampling point |
| 4) | Flow verify with bubble flow meter | 13) | Condensable trap |
| 5) | Infusion pump for liquid feed | 14) | Vapour phase sampling |
| 6) | Syringe for liquid solutions feeding | 15) | microGC |
| 7) | Temperature indicator | 16) | Flow verify with bubble flow meter |
| 8) | Oven | 17) | Vent system |
| 9) | Glass reactor | | |

Parte sperimentale

Durante lo step di riduzione, a causa della formazione di prodotti altobollenti è necessario un gorgogliatore(13) all'uscita del reattore per bloccare tutti i prodotti pesanti formati che, in caso contrario darebbero problemi all'interno del microGC. Il gorgogliatore contiene metanolo(che non da problemi al microGC) e per migliorare l'efficienza della separazione viene mantenuto a -20°C da un bagno di glicole etilenico. La quantificazione di questi prodotti è però importante al fine della comprensione del processo, pertanto a monte del gorgogliatore è presente un setto di campionamento(12) che permette di prelevare la fase gas contenente anche i prodotti più pesanti che vengono così analizzati in un secondo gas-cromatografo (HRGC MEGA series 2, *fisons* che utilizza come carrier He e un rivelatore a ionizzazione di fiamma). Un ulteriore problema dovuto alla presenza della trappola a bassa temperatura è legato alla determinazione dell'acqua, anch'essa formata in buona quantità; verrebbe determinata tranquillamente dal microGC (almeno nelle percentuali ottenibili alle condizioni di reazione) ma viene bloccata nel gorgogliatore. Per quantificarla si procede analogamente ai prodotti pesanti e si inietta la fase gas in un terzo gas-cromatografo *Carlo Erba 4300* che utilizza una colonna impaccata HAYESEP D(2m) con He come carrier e un rivelatore a conducibilità termica (TCD).

Anche durante l'ossidazione è necessario il gorgogliatore ma con diverse finalità; alimentando acqua in elevate percentuali (29.3%vol) nel caso di basse conversioni, tipicamente a riossidazione quasi completa, si hanno problemi di condensazione nel microGC. Quest'acqua viene appunto fermata nella trappola che durante l'ossidazione è riempita con *Drierite* (solfato di Calcio anidro con indicatore al Cobalto). La percentuale di acqua in uscita che così non verrebbe determinata si stima come ammanco dal bilancio all'idrogeno.

2.3.2 Prove catalitiche: parametri e calcoli

Fase di riduzione

Durante lo stadio di riduzione si alimenta la corrente di azoto ed etanolo sul ossido misto, si è scelto di operare con una concentrazione fissata del 15.6%_v di alcool. Il tempo di contatto che si ottiene dalla seguente equazione

$$\tau = \frac{V_{\text{cat}}(\text{ml})}{V'_{\text{tot}}(\text{ml/s})}$$

risulta di 0.27s, uguale a quello utilizzato in precedenza lavorando con metanolo. La scelta è stata fatta per riportarsi nelle condizioni più simili possibile per fare in modo da poter confrontare il comportamento del materiale variando il riducente.

Dal microGC si ottengono i dati espressi come %_{vol} di tutti i componenti uscenti. A causa di questa ragione i dati vengono elaborati con le seguenti formule:

$$Y_{P,A} = \frac{n_{P,\text{out}}}{n_{A,\text{in}}} = \frac{\%_{\text{v}}^{P,\text{out}} * \dot{V}_{\text{tot}}^{\text{out}}}{\%_{\text{v}}^{A,\text{in}} * \dot{V}_{\text{tot}}^{\text{in}}} = \frac{\%_{\text{v}}^{P,\text{out}}}{\%_{\text{v}}^{A,\text{in}}} * F_{\text{vol}}$$

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

* Si considera una reazione generica A → P

Nella formula F_{vol} è il fattore di volume, esprime l'aumento di volume dovuto alla reazione ed è ottenuto sperimentalmente usando N₂ come standard interno.

$$F_{\text{vol}} = \frac{\%_{\text{v}}^{N_2,\text{out}}}{\%_{\text{v}}^{N_2,\text{in}}}$$

L'analisi dei prodotti di reazione è particolarmente complessa, e la messa a punto del metodo analitico, condotto per via gas-cromatografica, ha richiesto moltissimo tempo. Sono stati infatti determinati i seguenti prodotti

della reazione, e di essi ne è stata valutata la resa molare “istantanea” (relativa cioè alle prestazioni catalitiche riconducibili alle caratteristiche del catalizzatore nel preciso istante in cui è stato fatto il campionamento): CO, CO₂, CH₄, acetaldeide, etilene, etilacetato, dietilene, propilene, propano, ed acetone; altri prodotti (o meglio, co-prodotti) sono H₂ ed H₂O. E' stata inoltre determinata la conversione “istantanea”. L'acetaldeide ed i prodotti a 2, 3 e 4 atomi di C vengono definiti “prodotti intermedi”.

La somma delle rese in ogni prodotto (ciascuna normalizzata rispetto al numero di atomi di C) dovrebbe coincidere con la conversione; in realtà, questo non avviene, perché uno dei più importanti prodotti di reazione è il coke. Il coke, però, non è presente nella corrente in uscita dal reattore, ma si accumula sul catalizzatore. La differenza tra conversione e somma delle rese dovrebbe quindi permettere di calcolare la quantità di coke che si è formata in quell'istante. Questo tipo di confronto, tuttavia, non permette di realizzare un vero bilancio sugli atomi di C, perché attribuisce tutto il C mancante al coke che si è formato. Discorso analogo si può fare per un bilancio condotto rispetto agli atomi di O; un confronto tra l'O che entra nel reattore (come etanolo) e quello che esce (nei prodotti contenenti C ed O, ma anche in H₂O) è limitato dal fatto che una certa quantità di atomi di O viene ceduta dall'ossido metallico e contribuisce quindi alla formazione dei prodotti di reazione. L'unico elemento sul quale è possibile fare un bilancio, perché non dà luogo a fenomeni di accumulo (cioè di accumulo positivo, come nel caso del coke, o di accumulo negativo, come nel caso dell'O), è l'idrogeno: tutti gli atomi di idrogeno che entrano nel reattore devono ritrovarsi nella corrente in uscita, o nell'etanolo non convertito o nei prodotti (contenenti H) della reazione. Si assume quindi che la quantità di H presente nel coke sia trascurabile.

In definitiva, il metodo di calcolo messo a punto realizza un bilancio sull'atomo di H, confrontando la conversione dell'etanolo con la somma delle rese nei prodotti contenenti H. Nel momento in cui il bilancio all'H “chiude”, allora è possibile realizzare un bilancio sul C e sull'O, assumendo

che non vi siano prodotti non identificati che contengono C o O (e che ovviamente contengono anche H). In questo modo, la mancanza al bilancio sul C può essere attribuito completamente al coke, e l'eccesso di O calcolato dal bilancio all'O può essere attribuito esclusivamente agli atomi di O ceduti dal solido; in pratica, questo permette di calcolare il grado di riduzione del catalizzatore (per ogni ione O^{2-} ceduto, il solido riceve 2 elettroni dall'etanolo).

Data la notevole mole di dati, a causa della rapidità dell'analisi al microGC, e la necessità di calcoli iterativi per la normalizzazione dei bilanci si è creato un programma Visual Basic per accelerare la trattazione dei dati.

Oltre ad elaborare i dati, il programma provvede anche a graficare i parametri più importanti in modo da ottenere un andamento istantaneo della reazione; i grafici più importanti sono descritti di seguito:

- 1) Conversione e resa dei prodotti in funzione del tempo di reazione (TOS, time on stream).
- 2) Resa dei prodotti intermedi durante il TOS.
- 3) Bilancio all'ossigeno e grado di riduzione del materiale: la riduzione del materiale è stata calcolata con la seguente formula:

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

- 4) F_{vol} in funzione del TOS.
- 5) Valori integrali

Valori di resa integrale nei diversi prodotti e di conversione dell'etanolo, calcolati integrando i valori ottenuti sull'intero arco di tempo dell'esperimento (o su tempi inferiori a questo). In pratica, questo valore serve per avere una stima della resa media che si otterrebbe in un processo ciclico, in cui lo stadio di riduzione con etanolo fosse portato avanti per un tempo determinato.

Fase di ossidazione

In questa fase si alimenta acqua sul solido precedentemente ridotto, la percentuale è fissata anche in questo caso (29.3%) ed è identica a quella utilizzata in precedenza sullo stesso processo utilizzando metanolo (sempre per poter confrontare più agevolmente i dati ottenuti). Come già descritto prima si elimina l'acqua a monte del sistema di analisi per evitare malfunzionamenti alla strumentazione, pertanto il primo passo per elaborare i dati è ricavare le effettive composizioni della corrente uscente (in presenza dell'acqua)

$$Conc^{vol,i} = \%_{GC}^{vol,i} * \frac{\%_{in}^{vol,N_2}}{\%_{GC}^{vol,N_2}} \quad (\text{con } i = \text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2, \text{CO}, \text{CH}_4)$$

$$Conc^{vol,H_2O} = 100 - Conc^{vol,H_2} - \%_{in}^{vol,N_2}$$

$$\%_{real}^{vol,j} = \frac{Conc^{vol,j}}{\sum Conc^{vol,j} + \%_{in}^{vol,N_2}} \quad (\text{con } j = \text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2, \text{CO}, \text{CH}_4)$$

Una volta risaliti alle concentrazioni effettive si calcolano rese e conversione e si ricavano tre grafici principali

- 1) Composizione della corrente uscente in funzione del TOS.
- 2) Rese in H₂ e CO₂ in funzione del TOS.
- 3) Rese in prodotti secondari come CO e CH₄

2.4 Reagenti utilizzati

Di seguito si riportano tutti i reagenti utilizzati (sia per le sintesi che per le prove di reattività) e le relative indicazioni di sicurezza

- NaOH, pellet, >99%, ACS Reagent, K<0.02%, *Sigma-Aldrich*
- $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%, Ni<0.001%, ACS Reagent, *Sigma-Aldrich*
- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%, *Acros organics*
- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 98%, ACS Reagent, *Sigma-Aldrich*
- $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 99.5%, per analisi, ACS Reagent, *Merck*
- $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$, >99.8%, ACS Reagent, *Fluka*
- $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$, 96%, laboratory reagent, *Sigma-Aldrich*

NaOH

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

Cobalto nitrato esaidrato

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

Nichel nitrato esaidrato

Al pari degli altri nitrati è un ossidante quindi è necessario fare attenzione quando entra in contatto con sostanze riducenti. Alle disposizioni di sicurezza per il nitrato di cobalto vanno aggiunte quelle dovute alla cancerogenicità del nichel. Gli ioni di nichel sono inoltre tossici per gli organismi acquatici.

Ferro(III) nitrato nonaidrato

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

Ferro solfato eptaidrato

Non è un combustibile ma, eccessi di calore possono causare la liberazione di SO_2 gassosa ed irritante. Il materiale è blandamente irritante per gli occhi

Parte sperimentale

e la pelle ma è relativamente non tossico e non crea grandi rischi in situazioni di emergenza.

Ossidi di ferro

Gli ossidi così sintetizzati sono generalmente non tossici, l'unico che ha una certa pericolosità è la nichel ferrite a causa del contenuto di nichel cancerogeno, è necessario utilizzare una maschera contro le polveri soprattutto se si utilizza in forma polverulenta.

Etanolo

Sia il liquido che i vapori sono facilmente infiammabili, pertanto bisogna lavorare lontano da fonti di calore, scintille, fiamme libere e superfici riscaldate (ULF e LFL di 19%_{vol} e 3.3%_{vol}, Flash point 14.0°C in vaso chiuso, temperatura di autoaccensione 363.0°C).

Tossicità acuta, LD50 Orale-ratto 7060 mg/kg, CL50 inalazione-ratto 10h-20000ppm, può causare leggera irritazione agli occhi e alle vie respiratorie.

3. Risultati e discussione

Per capire meglio il comportamento del materiale e vedere anticipatamente i possibili problemi derivanti dalla formazione di sostanze pesanti a partire da etanolo, si è effettuata una prima prova caricando un catalizzatore che fornisse una resa in prodotti “intermedi” né troppo elevata né troppo bassa. A tal scopo, si è scelto di utilizzare la cobalto ferrite, in base all'esperienza fatta precedentemente sullo stesso processo, utilizzando però metanolo come riducente in alimentazione. Si è quindi alimentato etanolo assoluto e si sono accumulati i prodotti intermedi nel gorgogliatore, riempito con metanolo; questa soluzione contenente i prodotti solubili in metanolo è stata poi iniettata in un GC-MS.

Durante questa prova preliminare si è fatta variare la temperatura di reazione entro un intervallo coincidente con quello utilizzato nel corso delle prove fatte alimentando metanolo (400°C-450°C).

Da questa prova sono emersi risultati abbastanza sorprendenti, perché oltre ai prodotti già elencati (capitolo 2.3.2), per i quali è abbastanza facile comprenderne il meccanismo di formazione, se ne ottengono altri per i quali ipotizzare un meccanismo è senz'altro più difficile. I principali prodotti intermedi aventi più di 4 atomi di C (“pesanti”) ottenuti sono i seguenti:

- Buteni
- Benzene
- 2-pentanone
- 4-penten-2-one e isomeri
- Xileni
- C₈ e C₉ aromatici

La loro formazione può avvenire mediante un serie di reazioni di condensazione aldolica, seguite da riduzioni e disidratazioni, come schematizzato in Figura 7⁴³. Tuttavia, una più accurata determinazione ha permesso di evidenziare che le rese in questi prodotti sono molto basse.

Pertanto, si è scelto di tralasciare questi prodotti e non determinarne il valore di resa.

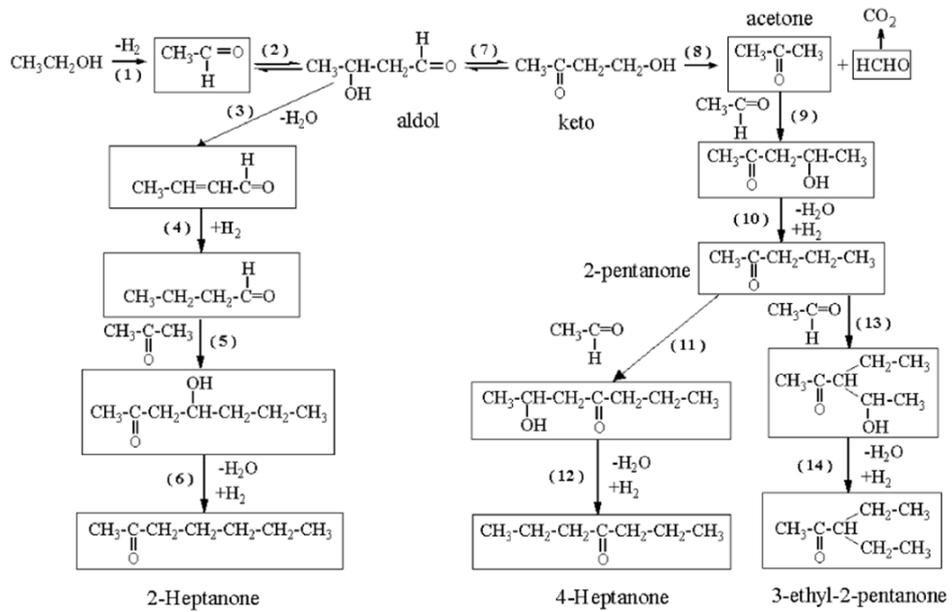


Figura 7. Schema di formazione dei prodotti “pesanti” a partire da etanolo⁴³

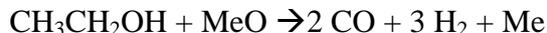
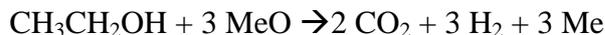
3.1 Reattività dell'ossido CoFe_2O_4 (CF)

3.1.1 Riduzione della ferrite con etanolo assoluto alla temperatura di 450°C

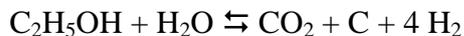
In Figura 8 vengono riportati i valori di resa nei prodotti e di conversione dell'etanolo in funzione del tempo, alla temperatura di 450°C . Si nota una continua variazione delle rese nei prodotti in funzione del tempo, riconducibile alla continua variazione delle caratteristiche del solido, che viene via via ridotto dall'etanolo alimentato in continuo.

E' possibile fare le seguenti osservazioni, in relazione ai valori di resa iniziale nei prodotti (ottenuti cioè per tempi di reazione brevi):

- a) Si ottiene fin da subito conversione totale dell'etanolo, con elevata formazione di CO , CO_2 , H_2 , ma anche di coke. Questo suggerisce un contributo importante delle reazioni che portano alla formazione di tali prodotti, cioè:



Considerata la formazione di H_2O in quantità relativamente elevate, non si può escludere anche un contributo della reazione di reforming dell'etanolo:



che al contrario delle prime tre reazioni non comporta la riduzione del solido.

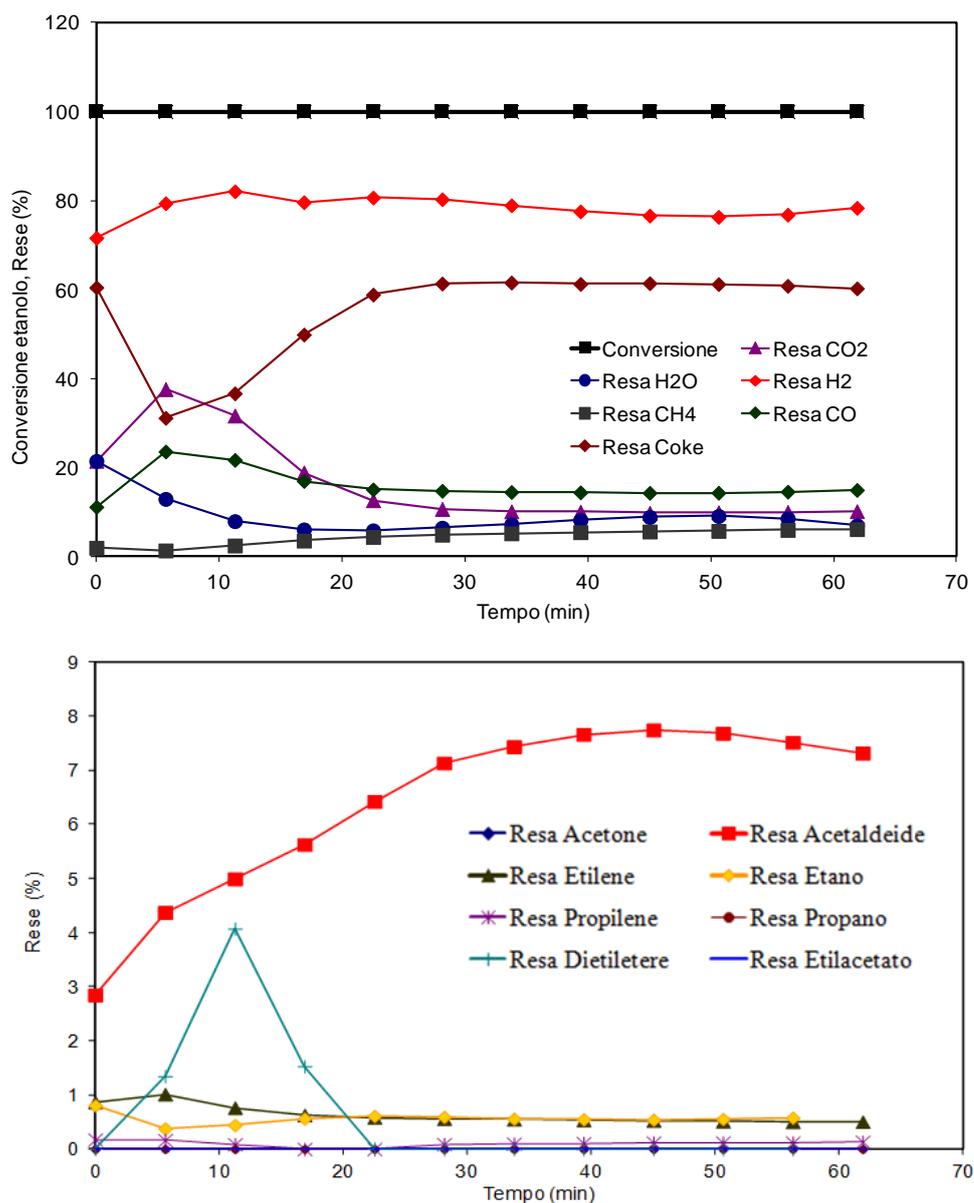
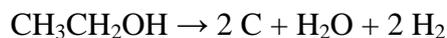
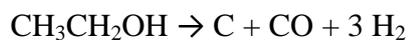


Figura 8. Andamento della conversione di etanolo e delle rese nei prodotti in funzione del tempo di reazione. Temperatura 450°C; alimentazione etanolo assoluto.

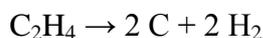
- b) Per quanto riguarda la formazione di coke, è elevata fin dai primi istanti della reazione; essa avviene per deidrogenazione e deossigenazione totale dell'etanolo (oltre che tramite la reazione sopra indicata):



L'elevata resa in idrogeno è quindi anche dovuta alla formazione del coke. La formazione di coke può anche derivare dalla reazione di disproporzione del CO (reazione di Boudouard):



Nell'ambito della catalisi acida, la formazione di coke viene tuttavia ricondotta principalmente alla oligomerizzazione + ciclizzazione + deidrogenazione di olefine. L'etilene è in effetti uno dei prodotti della reazione, e quindi è possibile che il precursore del coke sia l'etilene, anche se nel caso del solido da noi utilizzato è difficile identificare siti con forza acida sufficiente da catalizzare le reazioni suddette.



- c) Per quanto riguarda gli altri prodotti, oltre all'etilene, il prodotto principale è costituito da acetaldeide. La formazione di acetaldeide avviene mediante deidrogenazione o deidrogenazione ossidativa dell'etanolo:

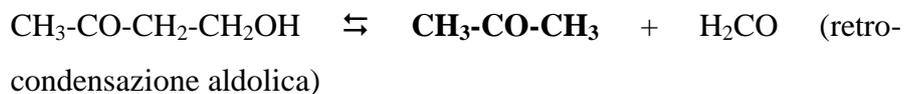
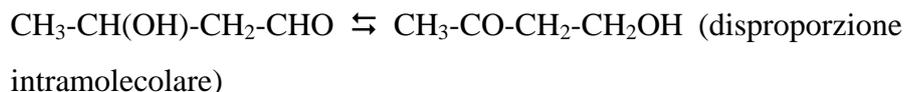


Si osserva inoltre la formazione di dietilere in quantità non trascurabili.

Altri prodotti, ottenuti però in quantità molto basse, sono etilacetato, acetone, propano ed etano; tuttavia, in determinate condizioni questi prodotti si formano in maniera rilevante (si vedano i risultati ottenuti con alimentazione costituita dall'azeotropo etanolo/acqua, a bassa temperatura).

Un aspetto interessante è l'aumento progressivo nel tempo della resa in acetaldeide; questo suggerisce che la reazione che maggiormente contribuisce alla sua formazione è la deidrogenazione; infatti, un aumento del grado di riduzione del solido nel tempo deve necessariamente portare ad una diminuzione della capacità ossidante e ad un aumento della capacità deidrogenante.

- d) L'acetone si forma probabilmente secondo una successione di reazioni a partire dall'acetaldeide:



Si tratta di reazioni reversibili, dove però i vari equilibri potrebbero essere spostati verso la formazione di acetone in conseguenza della decomposizione di formaldeide a CO e H₂:



Per cui la reazione globale, cioè la stechiometria della reazione che porta alla formazione di acetone a partire da etanolo, è la seguente:



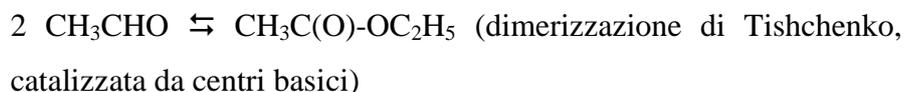
E' quindi possibile calcolare la resa in (acetone + CO), rispetto alla concentrazione dell'etanolo entrante, moltiplicando la concentrazione dell'acetone nella corrente in uscita dal reattore per il fattore 2. La resa in CO, ottenuta dalle altre reazioni, e calcolata dividendo per 2 la sua concentrazione nella corrente in uscita, dovrebbe quindi essere espressa sottraendo il contributo di formazione derivante dalla formazione di acetone.

In alternativa, se si tiene conto esclusivamente del bilanciamento degli atomi, la trasformazione di etanolo ad acetone può essere scritta nella forma di equazione:

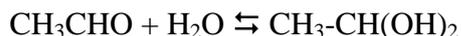


Pertanto, ai soli fini del bilancio atomico sugli atomi di C, si può esprimere la resa in acetone moltiplicando la sua concentrazione per 3/2. La formazione di CO (co-prodotto della reazione) verrebbe in tal caso inclusa nella resa in CO. Nei grafici riportati, la resa in acetone è stata espressa in questo modo.

L'etano è ottenuto per accoppiamento di CH₃ adsorbiti sul materiale⁴⁴. Infine, l'etilacetato si può formare mediante diverse vie:

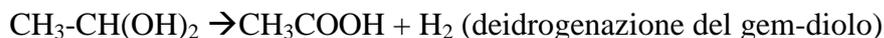


Oppure attraverso la formazione di acido acetico:



$\text{CH}_3\text{-CH(OH)}_2 + \text{MeO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{Me}$ (deidrogenazione ossidativa del diolo geminale)

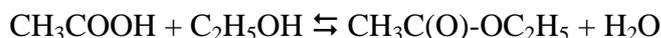
oppure



oppure

$2 \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (disproporzione di Cannizzaro, catalizzata dai siti basici del catalizzatore)

La formazione di acido acetico (che però non è stato rilevato tra i prodotti) verrebbe poi seguita dalla reazione di esterificazione:



Oppure, l'etilacetato potrebbe formarsi attraverso l'emiacetale:

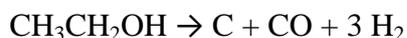


$\text{CH}_3\text{CH(OH)(OC}_2\text{H}_5) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{C(O)-OC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$ (deidrogenazione dell'emiacetale)

- e) All'aumentare del tempo di reazione si notano i seguenti effetti: le rese in CO e CO₂ raggiungono un valore massimo, in corrispondenza del minimo in coke, e successivamente diminuiscono progressivamente; in concomitanza, la resa in coke e, in minor misura, quella in metano, aumentano. La resa in H₂O diminuisce progressivamente, mentre quella in idrogeno inizialmente aumenta, ma poi rimane nel complesso sostanzialmente stabile.

Questi risultati possono essere interpretati assumendo una continua diminuzione del potere ossidante del solido, che implica una minor produzione di CO, CO₂ ed H₂O tramite quelle reazioni che portano a riduzione del solido.

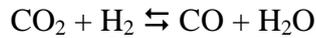
- f) Dopo circa 30 minuti, le concentrazioni dei prodotti rimangono stabili, e quindi da questo punto in poi il solido si comporta da catalizzatore, in quanto mostra un comportamento stazionario. Il prodotto principale è il coke, alla cui formazione è attribuibile buona parte della co-formazione di H₂.



Risultati e discussioni



La presenza di H_2O è dovuta o alla deossigenazione dell'etanolo (reazione che porta alla formazione di coke), o alla reazione di Reverse-WGS:



In Figura 9 viene riportato l'andamento relativo al grado di riduzione del solido (rispetto al valore teorico di riduzione totale allo stato metallico), calcolato dal bilancio sull'atomo di ossigeno. In Figura 10 viene invece riportato il grafico delle selettività calcolate dalle rese integrali (integrate cioè sull'intero intervallo di tempo della reazione), relative ad alcune dei prodotti della reazione, e della conversione integrale dell'etanolo. Il grado di riduzione del catalizzatore aumenta progressivamente, fino al raggiungimento di un valore pari a circa il 60% nel giro di 25 min. Per quanto riguarda i valori di selettività, mostrati in Figura 10, si conferma quanto affermato in relazione ai risultati delle prove mostrati in Figura 8: i prodotti prevalenti sono costituiti da H_2 e da coke.

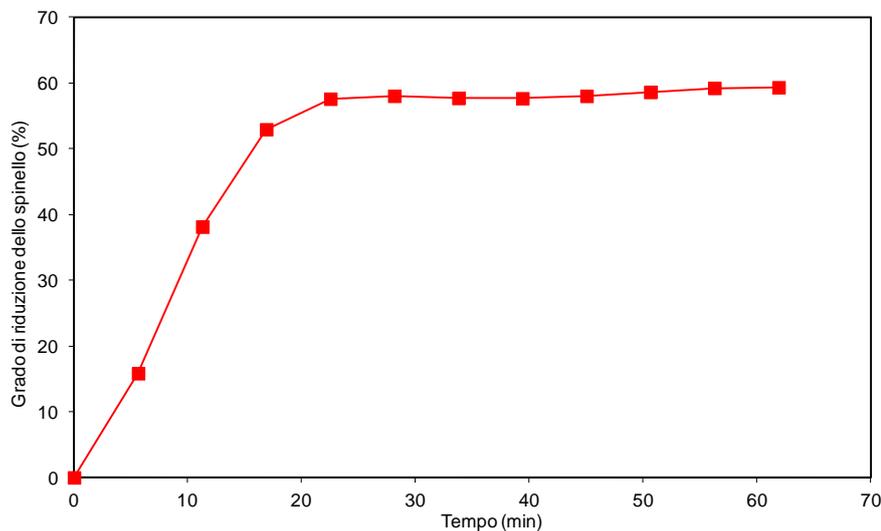


Figura 9. Grado di riduzione % della ferrite (rispetto al valore massimo teorico) in funzione del tempo di reazione. Temperatura 450°C. Alimentazione etanolo assoluto.

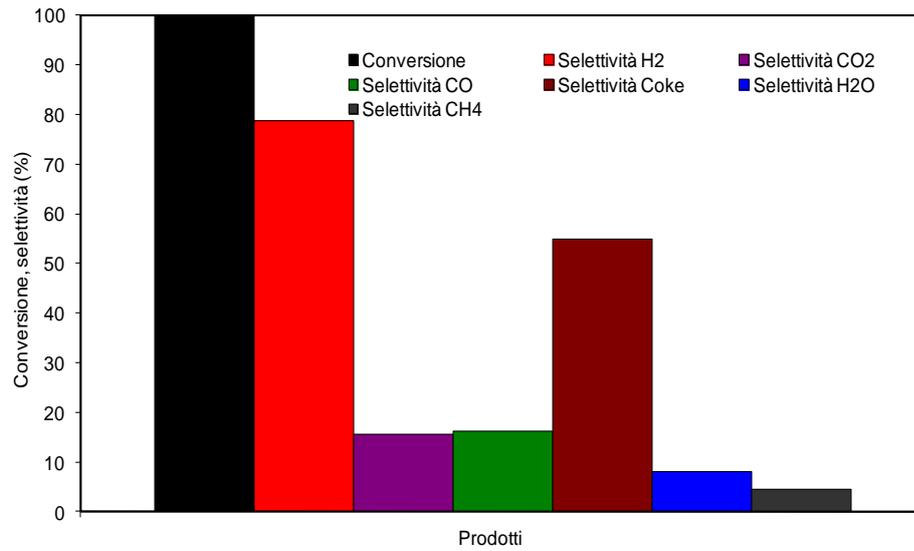
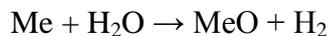


Figura 10. Valori di conversione integrale e selettività (calcolata dai valori di resa integrale) nei diversi prodotti della reazione. L'integrazione dei valori "istantanei" è stata fatta tra tempo 0 min e tempo 60 min. Le selettività in H₂ e H₂O sono riferite all'atomo di H entrante nel reattore (presente nell'etanolo); le altre all'atomo di C. Temperatura 450°C, alimentazione etanolo assoluto.

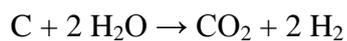
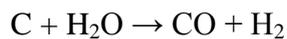
3.1.2 Riossidazione della Co-ferrite con acqua alla temperatura di 450°C, dopo riduzione a 450°C con etanolo assoluto

In Figura 11 vengono riportati i valori di resa in H₂, CO e CO₂ (calcolate rispetto alla percentuale molare di acqua in alimentazione), e le rese in CO e CO₂ (calcolate rispetto agli atomi di ossigeno entranti con la corrente di vapor d'acqua), durante lo stadio di riossidazione con acqua dello spinello pre-ridotto con etanolo assoluto. I risultati evidenziano che:

- a) Oltre all'idrogeno, prodotto desiderato, si osservano anche CO e CO₂, che si ottengono dal reforming del coke depositato durante lo stadio di riduzione.
- b) Dopo un ritardo iniziale dovuto al sistema di alimentazione si osserva una elevata resa in H₂, dovuta a due contributi, la riossidazione del materiale (si indica genericamente Me in riferimento a Fe e Co allo stato metallico; tuttavia, i due elementi potrebbero essere presenti ancora in forma parzialmente ossidata, come evidente dalla Figura 9):



e la gassificazione del coke che avviene seguendo le seguenti reazioni:



- c) Si arriva ad una resa massima in H₂ pari al 70% circa; successivamente, la resa diminuisce rapidamente, come pure diminuiscono le rese in CO e CO₂, e la conversione dell'acqua. Dopo un tempo di reazione pari a circa 70-80 minuti la conversione dell'acqua diventa bassissima, e le rese nei vari prodotti diventano pressoché nulle.

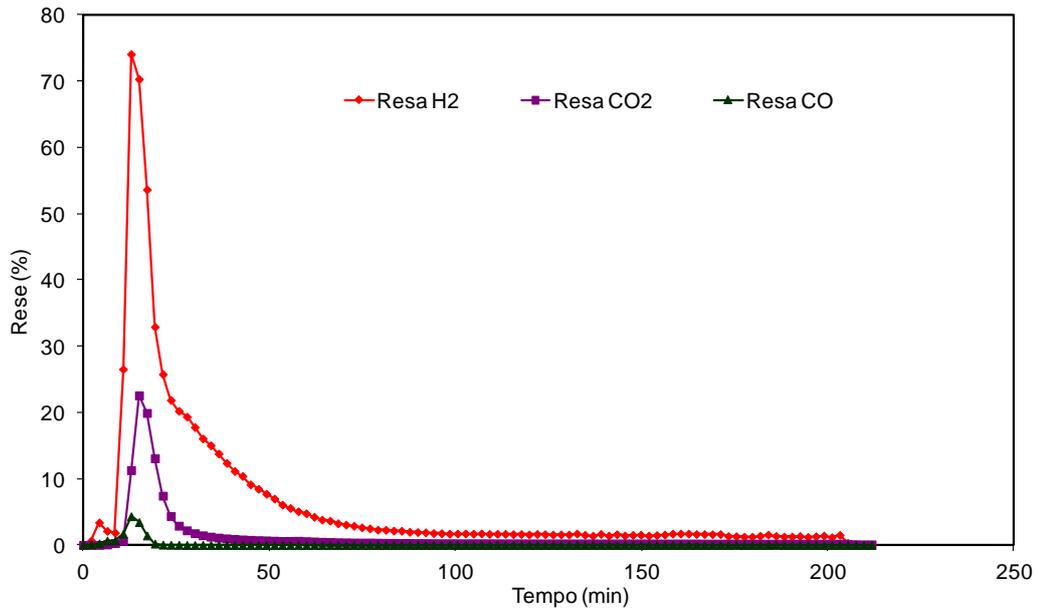
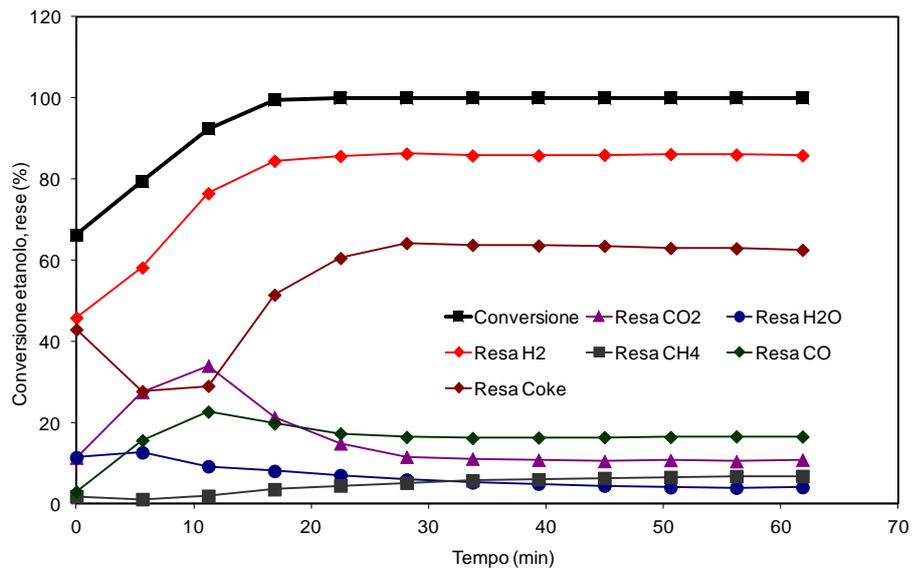


Figura 11. Rese nei prodotti durante lo stadio di riossidazione; temperatura 450°C, alimentazione 29% vol, H₂O in N₂. Preriduzione condotta a 450°C con etanolo assoluto, per 60 min.

3.1.3 Riduzione della Co-ferrite con etanolo/H₂O (miscela azeotropica) alla temperatura di 450°C

In Figura 12 vengono riportati i valori di resa nei prodotti e di conversione dell'etanolo in funzione del tempo, alla temperatura di 450°C, con alimentazione costituita dall'azeotropo etanolo/H₂O.



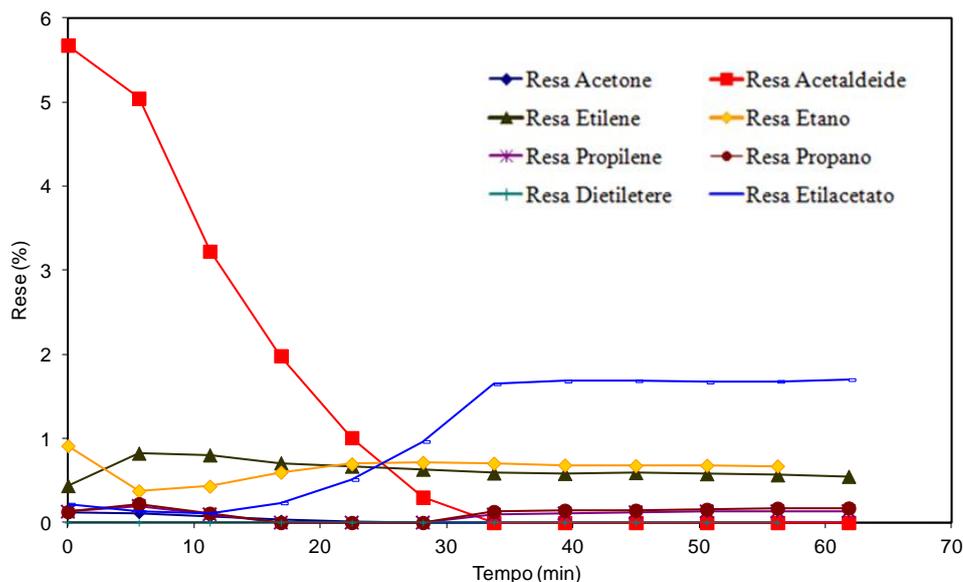


Figura 12. Andamento della conversione di etanolo e delle rese nei prodotti in funzione del tempo di reazione. Temperatura 450°C, alimentazione miscela azeotropica. La resa in H₂O è calcolata sottraendo l'H₂O che entra in co-alimentazione.

Il confronto con i risultati ottenuti alimentando etanolo assoluto (Figura 8) permette di fare le seguenti considerazioni:

- a. La conversione dell'etanolo iniziale è inferiore rispetto a quella ottenuta alimentando con etanolo assoluto; si raggiunge conversione totale dopo 20 minuti. E' importante notare che un aumento della conversione nel tempo implica che la progressiva riduzione dello spinello porta alla formazione di ioni più attivi nella trasformazione dell'etanolo, rispetto ai corrispondenti ioni metallici ossidati. Gli andamenti delle rese nei prodotti non sono sostanzialmente differenti da quelle osservate con etanolo assoluto, anche se è necessario tenere conto del fatto che l'aumento iniziale delle rese in CO e CO₂ è riconducibile all'aumento della conversione dell'etanolo. La minore conversione iniziale osservata con la miscela azeotropica è difficilmente spiegabile; potrebbe essere dovuta al fatto che la presenza di vapor d'acqua favorisce le reazioni di reforming dell'etanolo rispetto a quelle che portano a riduzione del solido, per cui la reattività iniziale coincide con quella **catalitica** di reforming. Soltanto nel momento in cui il solido comincia a ridursi, a causa del

contributo delle reazioni che coinvolgono il solido, si ha aumento dell'attività, dovuto al fatto che il solido cambia le proprie caratteristiche.

- b. Per quanto riguarda i prodotti C₂ e C₃, si osservano due differenze importanti: la resa in acetaldeide diminuisce nel tempo invece di aumentare, e alla sua diminuzione corrisponde un aumento della resa in etilacetato. Questo sembra indicare che l'acetaldeide tende a rimanere adsorbita sul catalizzatore, e il suo progressivo accumulo favorisce la reazione bimolecolare di condensazione ad etilacetato. Il ruolo dell'H₂O (presente nella corrente in alimentazione) potrebbe essere quello di favorire la trasformazione dell'aldeide in diolo geminale o emiacetale dell'etanolo, entrambi possibili precursori della formazione di etilacetato.

Per quanto riguarda l'andamento del grado di riduzione (Figura 13), si raggiunge un valore massimo pari a circa il 60%, simile a quello ottenuto con etanolo assoluto; anche i valori di selettività calcolati dalle rese integrali (Figura 14) sono simili. Dalla Figura 13 si osserva in realtà una diminuzione del grado di riduzione, una volta raggiunto il valore massimo, questo andamento potrebbe essere legato al fatto che non vengono quantificati tutti i prodotti della corrente uscente, ad esempio pentanone ed eptanone, che contengono ossigeno; quindi il bilancio all'ossigeno non si stabilizza a valori del 100%, ma a valori leggermente inferiori a questo. Si è scelto di non quantificarli perché hanno un peso limitato rispetto ai prodotti principali e per non appesantire eccessivamente la trattazione dei dati.

Risultati e discussioni

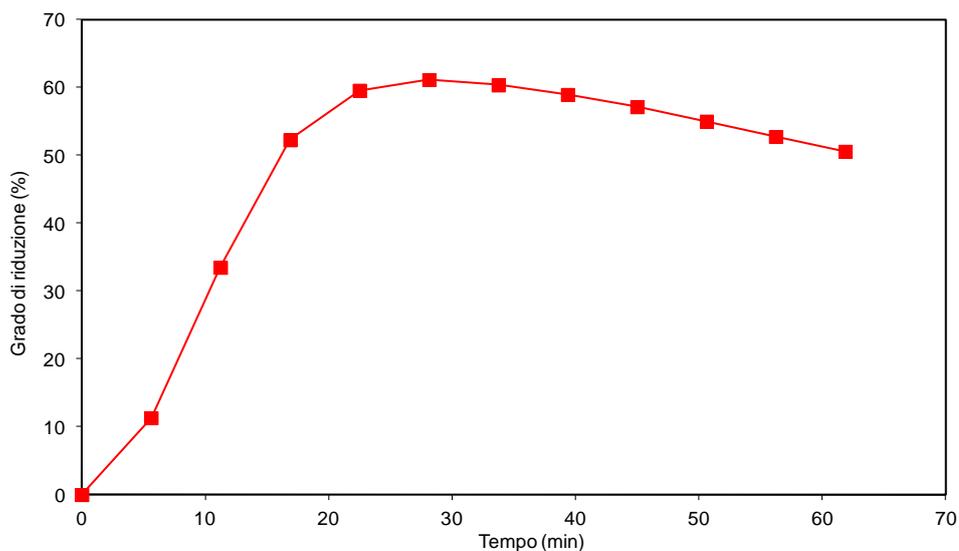


Figura 13. Grado di riduzione % della ferrite (rispetto al valore massimo teorico) in funzione del tempo di reazione. Temperatura 450°C, alimentazione miscela azeotropica.

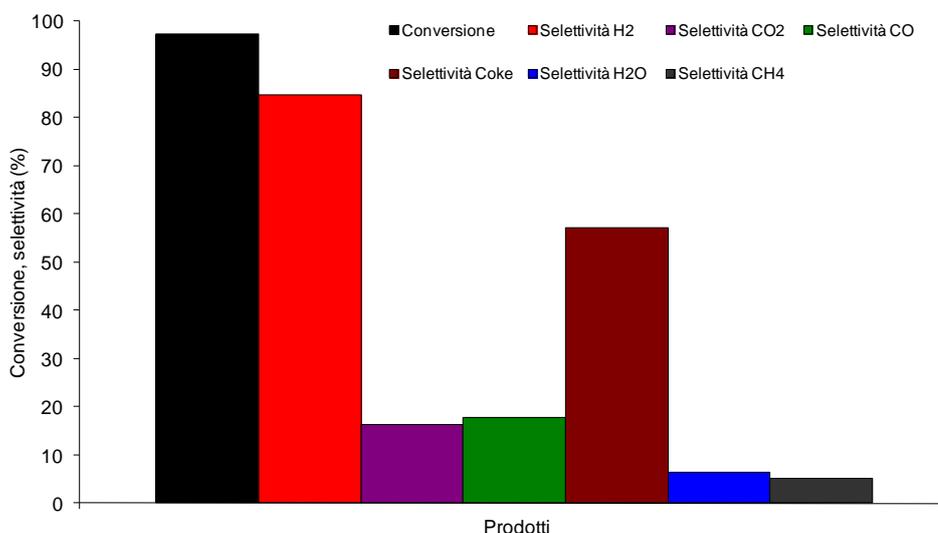


Figura 14. Valori di conversione integrale e selettività (calcolata dai valori di resa integrale) nei diversi prodotti della reazione. L'integrazione dei valori "istantanei" è stata fatta tra tempo 0 min e tempo 60 min. Le selettività in H₂ e H₂O sono riferite all'atomo di H entrante nel reattore (presente nell'etanolo); le altre all'atomo di C. Temperatura 450°C, alimentazione miscela azeotropica.

3.1.4 Riossidazione della Co-ferrite con acqua alla temperatura di 450°C, dopo riduzione a 450°C con miscela azeotropica

In Figura 15 vengono riportati i risultati delle prove di riossidazione con H₂O, alla temperatura di 450°C, successivamente allo stadio di riduzione con miscela azeotropica.

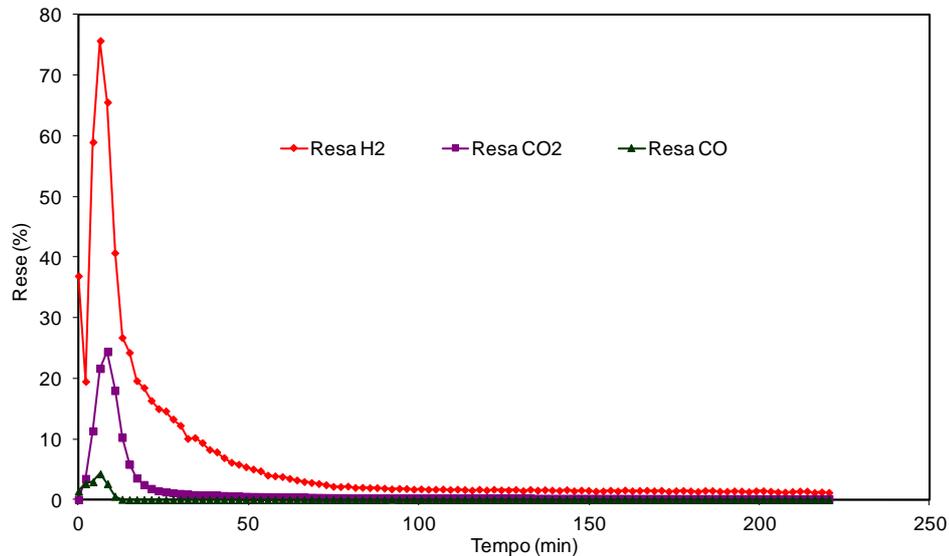


Figura 15. Rese nei prodotti durante lo stadio di riossidazione; temperatura 450°C, alimentazione 29% vol, H₂O in N₂. Preriduzione condotta a 450°C con miscela azeotropica, per 60 min.

Rispetto ai dati riportati in Figura 11, relativa all'ossidazione del materiale preridotto con etanolo assoluto, non si notano particolari differenze. L'unica nota di rilievo consiste nel fatto che la reazione mostra un "tempo di induzione" più breve.

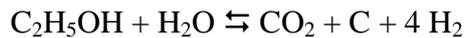
3.1.5 Riduzione della Co-ferrite con etanolo/H₂O (miscela azeotropica) alla temperatura di 400°C

Quando lo stadio di riduzione viene condotto a 400°C (Figura 16), si osservano differenze importanti rispetto alla reazione condotta a 450°C:

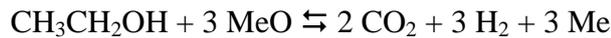
- a) Anche in questo caso la conversione dell'etanolo aumenta nel tempo, ma sono necessari circa 40 min per raggiungere la conversione totale dell'etanolo. In pratica, il solido tende a ridursi molto più lentamente, probabilmente a causa di una cinetica di reazione più lenta. Inoltre, a bassa T è più favorito uno stato di

ossidazione più elevato del solido, perché nel ciclo redox coinvolto nella reazione di reforming, la riossidazione del solido da parte dell'H₂O (reazione esotermica reversibile) è più favorita.

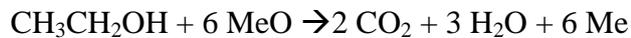
- b) Anche in questo caso, l'aumento di conversione corrisponde ad un aumento delle rese in CO, CO₂, H₂ e, anche se meno rapidamente, di coke. È importante notare come nei primi minuti di reazione la selettività in coke è relativamente bassa. Aspetti importanti sono l'assenza di H₂O (in altre parole, la concentrazione di H₂O in uscita è uguale a quella entrante con la miscela azeotropica, pertanto non si ha termine generativo per l'acqua), e la bassa resa in CO. Questo porterebbe ad ipotizzare che la reazione più importante che avviene inizialmente è:



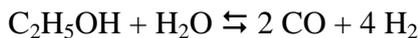
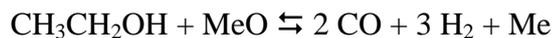
oppure



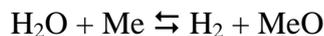
e ad **escludere** alcune reazioni che portano alla formazione di H₂O:



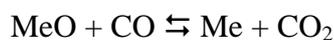
o che portano alla formazione di CO:



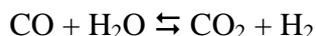
Tuttavia, non si può escludere che l'H₂O eventualmente formatasi in realtà possa reagire con Me per dare MeO ed H₂; tale reazione è infatti esotermica, e potrebbe quindi essere più favorita a 400°C che a 450°C:



Per quanto riguarda la bassa resa iniziale in CO, è possibile che il CO agisca da riducente nei confronti dell'ossido metallico, dando luogo alla formazione di CO₂. In altre parole, nello stesso modo in cui l'H₂O può agire da ossidante nei confronti dell'ossido ridotto, così il CO potrebbe agire da riducente:

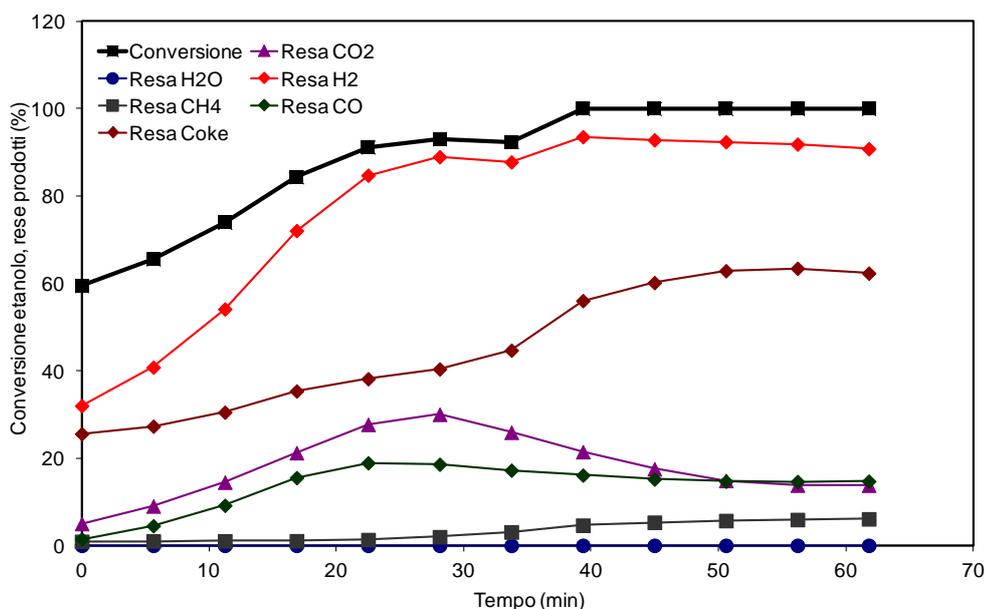


La somma delle due reazioni corrisponde alla reazione di Water-Gas-Shift, che infatti coinvolge un ciclo redox dell'ossido:



Tale reazione è debolmente esotermica e reversibile, favorita a basse temperature (quindi più favorita a 400 che a 450°C), e in questo caso favorita anche dalla presenza di H₂O in alimentazione, e potrebbe quindi spiegare la bassa concentrazione di CO (e H₂O) tra i prodotti di reazione nei primi istanti della reazione.

- c) I prodotti di reazione principali ottenuti con lo spinello ossidato (cioè in corrispondenza dei tempi di reazione brevi) sono **acetaldeide ed acetone**. All'aumentare del tempo, le rese in entrambi i prodotti diminuiscono fino a diventare nulle. Altri prodotti che si formano, ma in bassa resa, sono etilene, etano ed etilacetato. Basse temperature favoriscono reazioni che portano a condensazioni aldoliche. Questo deriva dal fatto che a 400°C la riduzione del solido è più lenta che a 450°C, e quindi il solido mantiene per un certo periodo di tempo le proprie caratteristiche basiche riconducibili alla presenza di ioni O²⁻ alla superficie.



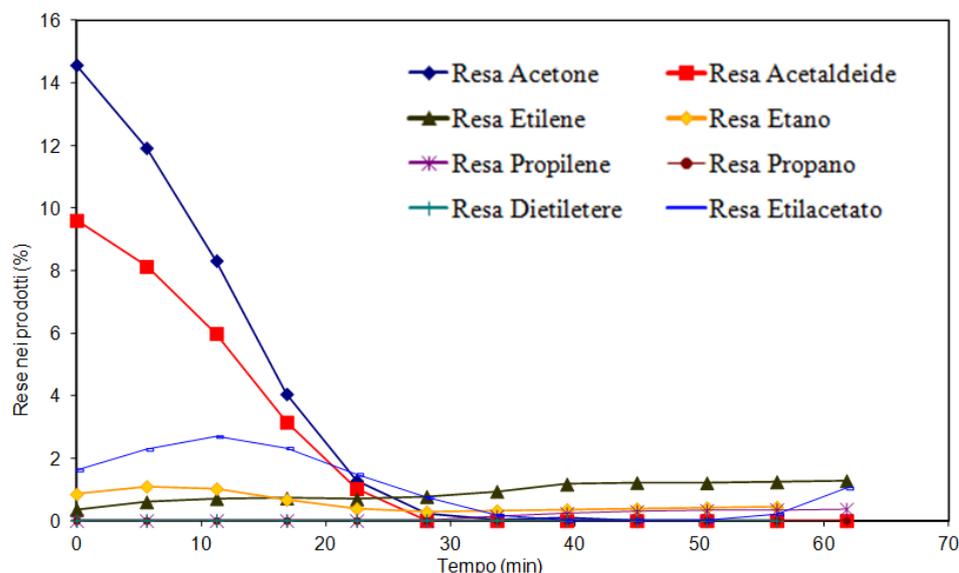
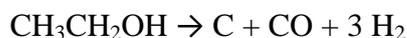
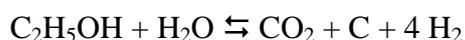


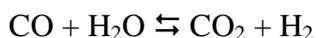
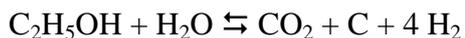
Figura 16. Andamento della conversione di etanolo e delle rese nei prodotti in funzione del tempo di reazione. Temperatura 400°C, alimentazione miscela azeotropica.

Nell'intervallo di tempo 30-60 minuti, in corrispondenza del raggiungimento della conversione totale, si osserva un livellamento della resa in H₂ e CO, un aumento della resa in coke, una diminuzione della resa in CO₂ e un aumento della resa in metano. Tra i prodotti a 2 atomi di C, rimane solo l'etilene. Dopo circa 50 minuti il solido mostra un comportamento stabile, in cui le reazioni preponderanti sono quelle che non portano alla riduzione del solido:



In Figura 17 viene riportato l'andamento relativo al grado di riduzione del solido (rispetto al valore teorico di riduzione totale allo stato metallico), calcolato dal bilancio sull'atomo di ossigeno. In Figura 18 viene invece riportato il grafico delle selettività calcolate dalle rese integrali, relative ad alcuni dei prodotti della reazione, e della conversione integrale dell'etanolo.

In relazione al grado di riduzione della ferrite, si può notare che esso rimane sostanzialmente invariato nei primi minuti della reazione; questo significa che il contributo delle reazioni che coinvolgono atomi di ossigeno e ioni metallici del solido è piccolo. Questo è in accordo con quanto ipotizzato, in merito al tipo di reazioni che portano alla formazione di CO₂, H₂, coke, acetaldeide ed acetone (tra i prodotti principali ottenuti inizialmente):



Tuttavia, nel momento in cui le reazioni che coinvolgono il solido come reagente cominciano a ridurre sensibilmente l'ossido, perché l'etanolo è alimentato in eccesso rispetto all'H₂O stechiometrico per il reforming, allora il grado di riduzione aumenta velocemente. Infine, dopo circa 40 min di reazione, il grado di riduzione raggiunge un plateau, perché da questo punto in poi le reazioni coinvolte non avvengono con utilizzo di ossigeno da parte della ferrite; il solido ha cioè raggiunto il suo massimo grado di riduzione ottenibile in quelle condizioni.

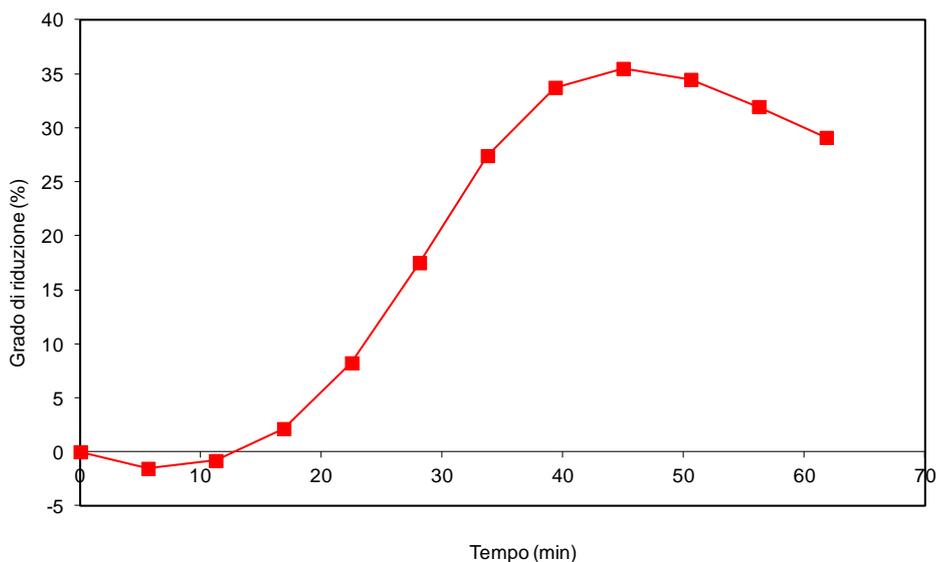


Figura 17. Grado di riduzione % della ferrite (rispetto al valore massimo teorico) in funzione del tempo di reazione. Temperatura 400°C, alimentazione miscela azeotropica.

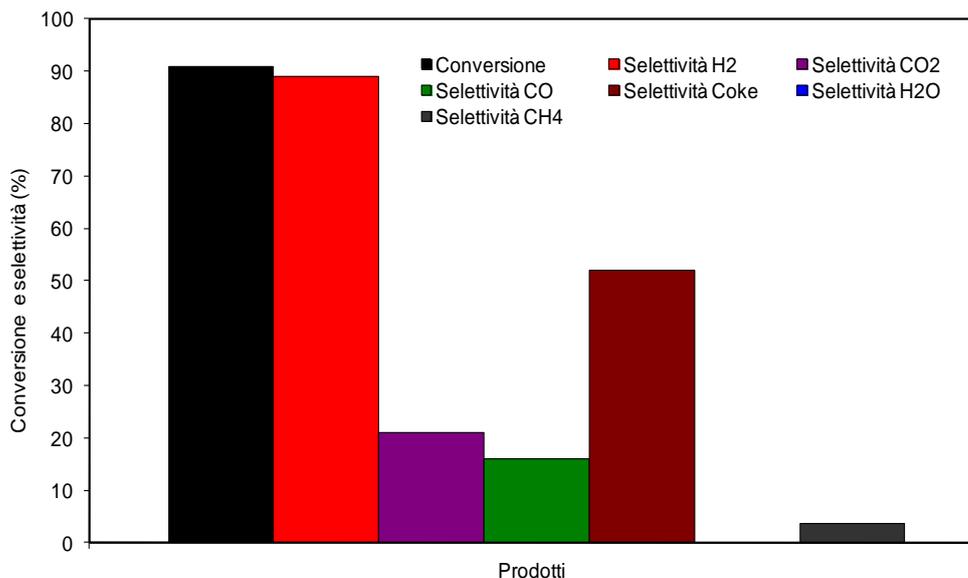


Figura 18. Valori di conversione integrale e selettività (calcolata dai valori di resa integrale) nei diversi prodotti della reazione. L'integrazione dei valori "istantanei" è stata fatta tra tempo 0 min e tempo 60 min. Le selettività in H₂ e H₂O sono riferite all'atomo di H entrante nel reattore (presente nell'etanolo; la loro somma è comunque inferiore a 100% perché l'atomo di H è contenuto anche nel metano); le altre all'atomo di C. Temperatura 400°C, alimentazione miscela azeotropica.

3.2 Reattività dell'ossido NiFe₂O₄ (NF)

3.2.1 Riduzione della Ni-ferrite con etanolo assoluto alla temperatura di 450°C

In Figura 19 vengono riportati i valori di resa e conversione dell'etanolo in funzione del tempo, alla temperatura di 450°C, con alimentazione costituita da etanolo assoluto.

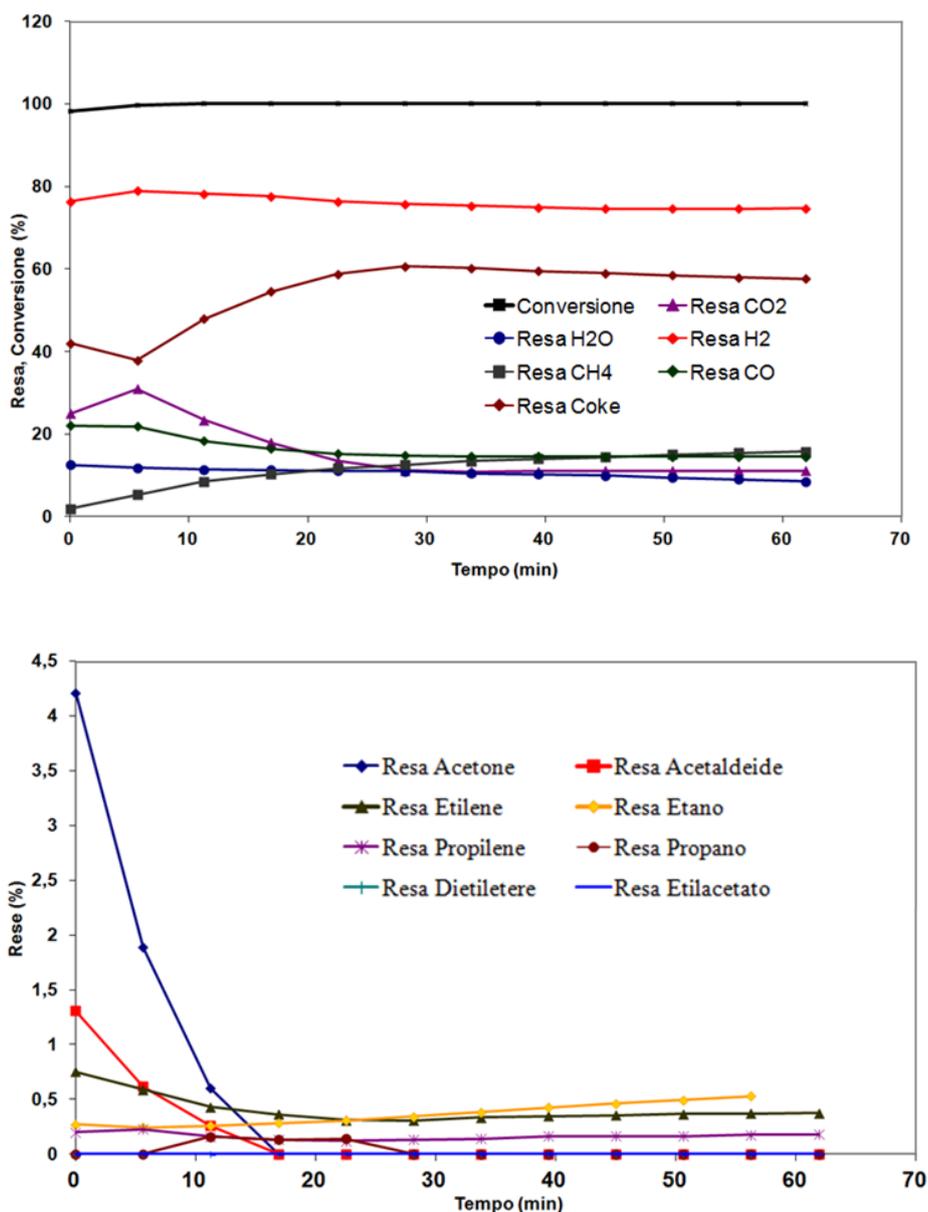


Figura 19. Andamento della conversione di etanolo e delle rese nei prodotti in funzione del tempo di reazione. Temperatura 450°C; alimentazione etanolo assoluto.

- a) Dal primo grafico di Figura 19 si nota che l'ossido ha una elevata attività (conversione quasi totale dell'etanolo fin dall'inizio), con resa elevata in prodotti ossigenati, CO, CO₂ e H₂O; al crescere del carattere metallico del solido (all'aumentare del grado di riduzione), aumenta la resa in metano.
- b) I prodotti intermedi C₂, C₃ e C₄si formano in quantità apprezzabili solo nei primi minuti di reazione; in seguito diventano preponderanti le reazioni di reforming dell'etanolo rispetto a quella di deidrogenazione, primo step verso la produzione di intermedi (per le reazioni coinvolte si veda il paragrafo 3.1.1).

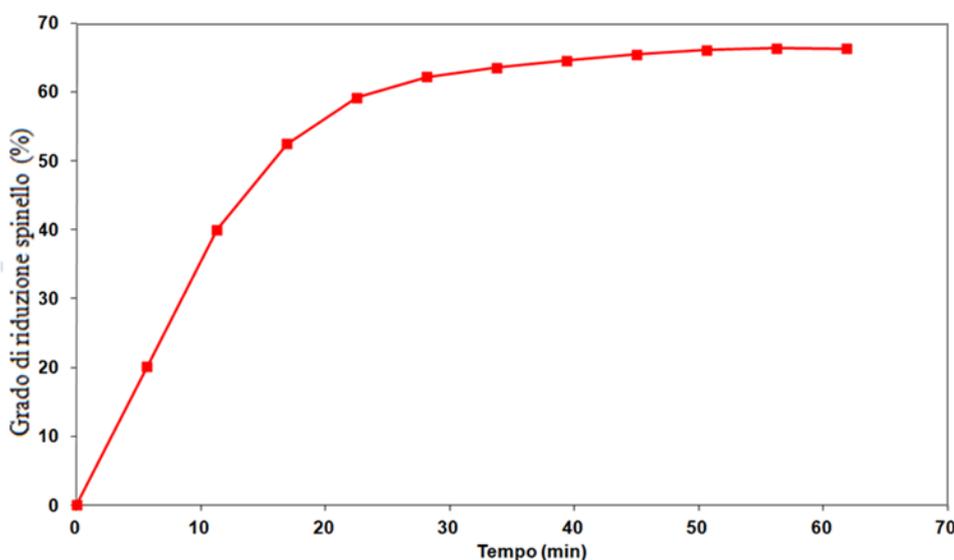


Figura 20. Grado di riduzione % della ferrite (rispetto al valore massimo teorico) in funzione del tempo di reazione. Temperatura 450°C. Alimentazione etanolo assoluto.

Dalla Figura 20 si può vedere che il solido raggiunge un grado di riduzione relativamente elevato. Il valore finale si stabilizza in corrispondenza di un grado di riduzione pari al 65%, e non presenta diminuzioni; questo indica che NF ha poca propensione a formare intermedi ossigenati pesanti che, non venendo quantificati, potrebbero falsare il bilancio all'ossigeno.

Dalla Figura 21 si possono trarre conferme in relazione a quanto affermato; il materiale ha una elevata capacità ossidante, infatti mostra una elevata selettività a CO₂ e H₂O.

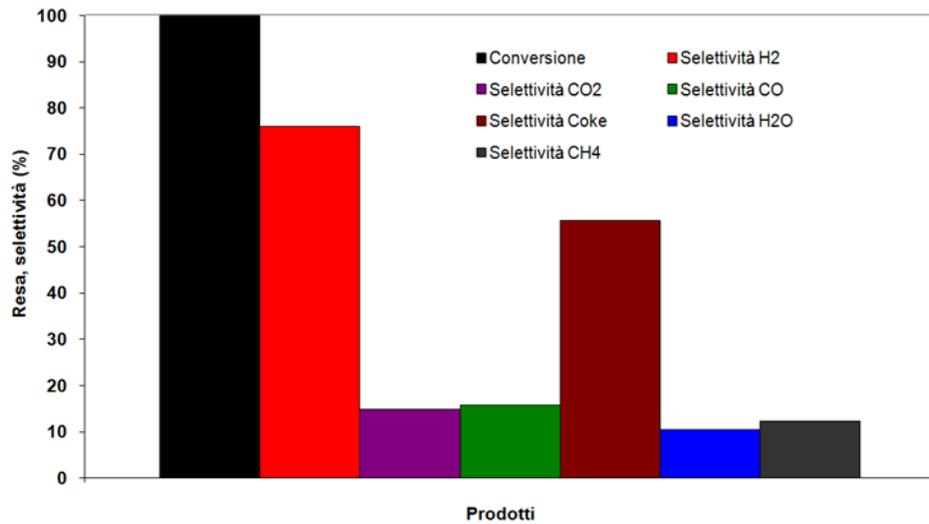


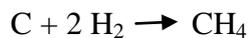
Figura 21. Valori di conversione integrale e selettività (calcolata dai valori di resa integrale) nei diversi prodotti della reazione. L'integrazione dei valori "istantanei" è stata fatta tra tempo 0 min e tempo 60 min. Le selettività in H₂ e H₂O sono riferite all'atomo di H entrante nel reattore (presente nell'etanolo); le altre all'atomo di C. Temperatura 450°C, alimentazione etanolo assoluto.

3.2.2 Riduzione della Ni-ferrite con etanolo/H₂O (miscela azeotropica) alla temperatura di 450°C

In Figura 22 vengono riportati i valori di resa e conversione dell'etanolo in funzione del tempo, alla temperatura di 450°C; l'alimentazione è costituita dalla miscela azeotropica.

Il confronto tra questa prova e quella fatta con CF nelle stesse condizioni (Figura 12), permette di fare le seguenti considerazioni:

- a) La conversione iniziale dell'etanolo con NF è maggiore, e dopo solo 5 minuti la conversione è pressoché totale; questo è dovuto alla maggiore attività del Nichel nella reazione di ossidazione/reforming dell'etanolo. Nei primi istanti si nota anche una maggior resa in acqua e coke; questo fa ipotizzare una maggiore attività verso la disidratazione dell'etanolo per dare etilene (precursore del coke) ed acqua.
- b) Durante tutta la reazione inoltre si ha un aumento della resa in metano; pertanto, all'aumentare del grado di riduzione, e quindi della quantità di siti con caratteristiche metalliche, aumenta l'attività nella reazione di metanazione. Il metano può derivare dal coke (che si forma effettivamente in quantità elevate), o di CO/CO₂; in questo caso si dovrebbe però osservare un aumento nella formazione di H₂O.



- c) In relazione ai prodotti C₂, C₃ e C₄, si nota un forte aumento della resa in acetaldeide, dovuta alla maggiore attività del Nichel nella deidrogenazione; tuttavia, contrariamente a quanto osservato nel caso della CF, non si osserva un aumento della resa in etilacetato. Confrontando i due grafici di Figura 22, si nota che in corrispondenza del tempo di reazione pari a 30 minuti, contemporaneamente alla scomparsa dell'acetaldeide si ha un aumento di resa in H₂ e coke; questo indica che il solido aumenta il proprio potere deidrogenante, conseguenza dell'aumento di concentrazione dei siti metallici.

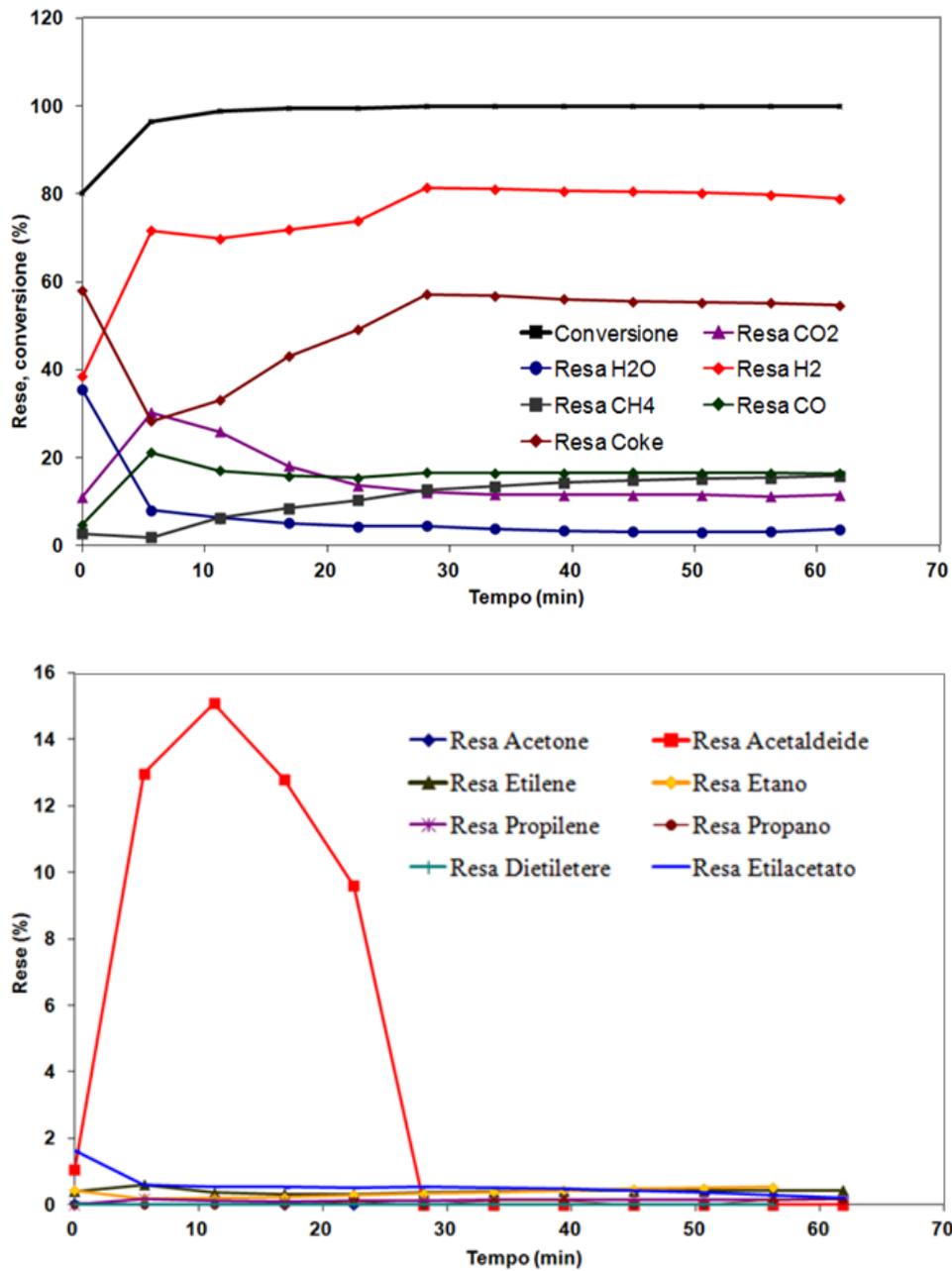


Figura 22 Andamento della conversione di etanolo e delle rese nei prodotti in funzione del tempo di reazione. Temperatura 450°C, alimentazione miscela azeotropica. La resa in H₂O è calcolata sottraendo l'H₂O che entra in co-alimentazione.

Per quanto riguarda l'andamento del grado di riduzione (Figura 23), si raggiunge un valore massimo pari a circa il 52%, leggermente inferiore a quello ottenuto per la CF, ma con andamento simile nei due casi.

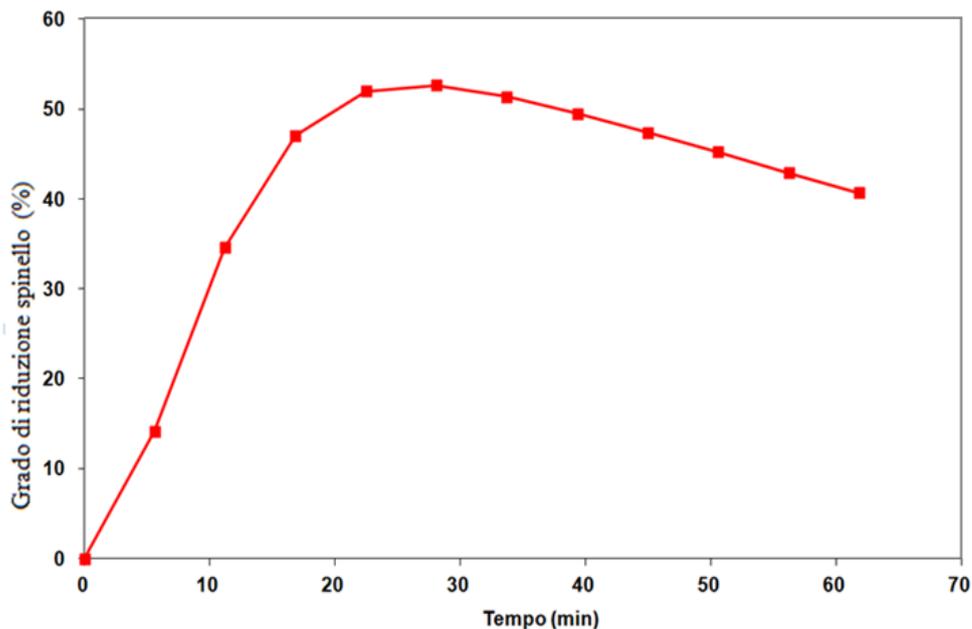


Figura 23. Grado di riduzione % della ferrite (rispetto al valore massimo teorico) in funzione del tempo di reazione. Temperatura 450°C, alimentazione miscela azeotropica.

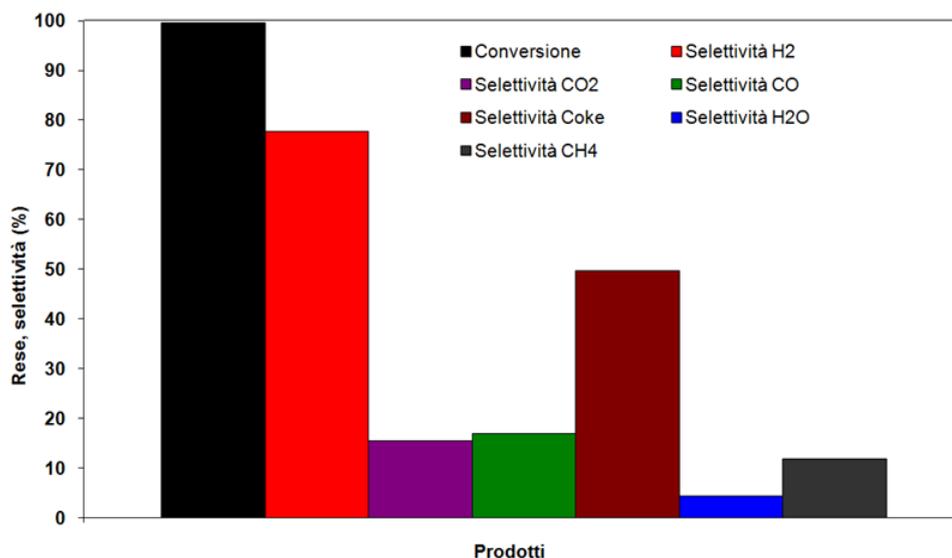


Figura 24. Valori di conversione integrale e selettività (calcolata dai valori di resa integrale) nei diversi prodotti della reazione. L'integrazione dei valori "istantanei" è stata fatta tra tempo 0 min e tempo 60 min. Le selettività in H₂ e H₂O sono riferite all'atomo di H entrante nel reattore (presente nell'etanolo); le altre all'atomo di C. Temperatura 450°C, alimentazione miscela azeotropica.

Dal confronto del grafico di Figura 24 con l'analogo grafico per la CF (Figura 14) si può notare che la conversione integrale è praticamente totale in entrambi i casi; la CF mostra una maggiore selettività in idrogeno e coke,

mentre la NF è più selettiva in CH₄ e acetaldeide (quest'ultima non è riportata nel grafico).

3.3 Reattività dell'ossido Fe₃O₄ (FF)

3.3.1 Riduzione della Fe-ferrite con etanolo assoluto alla temperatura di 450°C

In Figura 25 vengono riportati i valori di resa e conversione dell'etanolo in funzione del tempo, alla temperatura di 450°C.

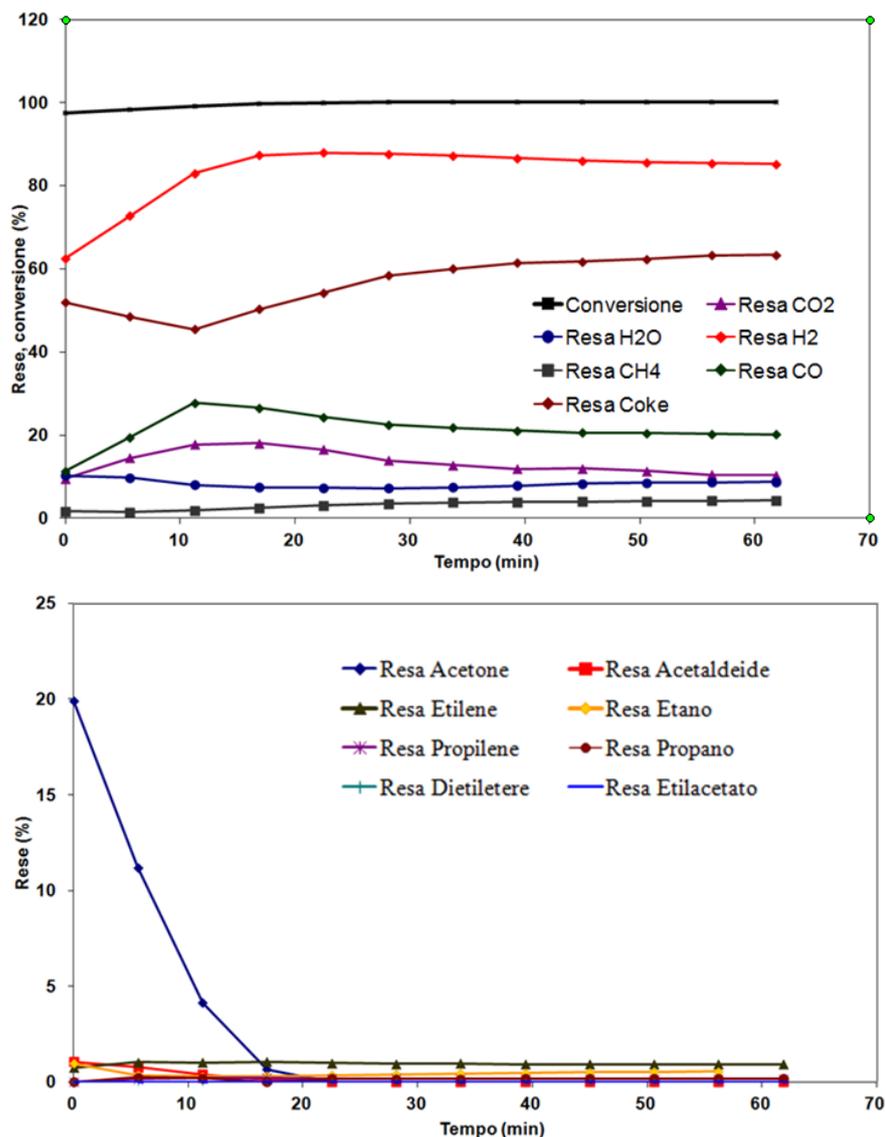


Figura 25. Andamento della conversione di etanolo e delle rese nei prodotti in funzione del tempo di reazione. Temperatura 450°C; alimentazione etanolo assoluto.

Dal confronto dei due grafici con quello di Figura 8 (analoghe condizioni di reazione per CF) si possono trarre le seguenti conclusioni:

- a) Si nota che in questo caso la conversione non è totale da subito, indice di una minore attività del solido. Confrontando gli andamenti di CO e CO₂ si nota come nel caso della FF il materiale abbia un minore potere ossidante rispetto alla NF; infatti in questo caso la resa in CO₂ è sempre inferiore a quella in CO. Si osserva anche una maggiore resa in coke, e una minore formazione di metano.
- b) Dal secondo grafico di Figura 25 si nota come tutti gli intermedi abbiano concentrazioni abbastanza basse, ad eccezione dell'acetone che risulta addirittura il terzo prodotto per importanza (dopo H₂ e CO₂), almeno nella prima parte della reazione. Questo porta ad ipotizzare un forte adsorbimento del prodotto di condensazione aldolica dell'acetaldeide che favorisce la successiva disproporzione intramolecolare e la retrocondensazione aldolica che porta alla formazione di acetone. Quando aumenta il grado di riduzione del solido, il materiale perde progressivamente le proprie caratteristiche basiche, responsabili della reazioni di condensazione.

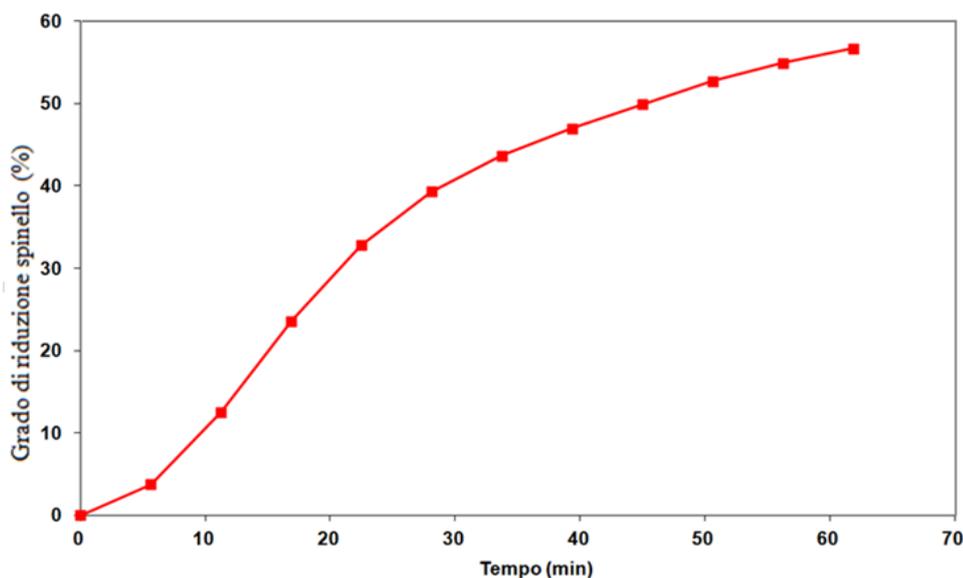


Figura 26. Grado di riduzione % della ferrite (rispetto al valore massimo teorico) in funzione del tempo di reazione. Temperatura 450°C. Alimentazione etanolo assoluto.

Dal grafico di figura 26, confrontato con l'analogo grafico per CF (Figura 9), si vede come dopo un'ora di reazione la riduzione non sia ancora arrivata

ad un plateau; infatti anche da Figura 25 si vede che la resa nei vari prodotti non è ancora stabile, a indicare che il catalizzatore si comporta ancora da reagente. Dopo 1 h di reazione, la riduzione ha raggiunto un valore pari al 56% e si nota una certa stabilizzazione anche nelle rese dei vari prodotti. Questo grafico ci permette di dire che la riduzione della magnetite è più lenta di quella delle altre ferriti.

Il grafico di Figura 27 permette di dire che, escludendo la minor velocità di riduzione, il materiale si comporta nello stesso modo delle altre ferriti.

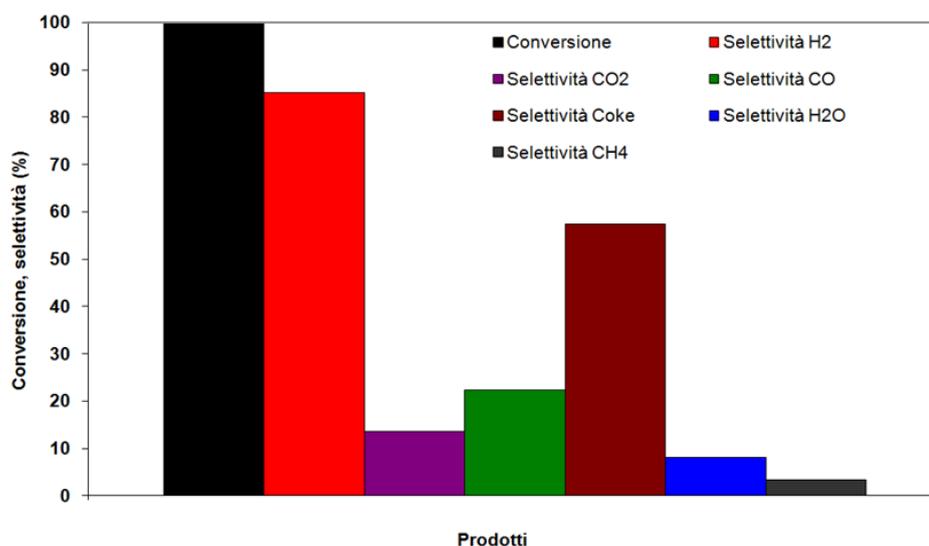


Figura 27. Valori di conversione integrale e selettività (calcolata dai valori di resa integrale) nei diversi prodotti della reazione. L'integrazione dei valori "istantanei" è stata fatta tra tempo 0 min e tempo 60 min. Le selettività in H₂ e H₂O sono riferite all'atomo di H entrante nel reattore (presente nell'etanolo); le altre all'atomo di C. Temperatura 450°C, alimentazione etanolo assoluto.

3.3.2 Riossidazione della Fe ferrite con acqua alla temperatura di 450°C, dopo riduzione a 450°C con etanolo assoluto.

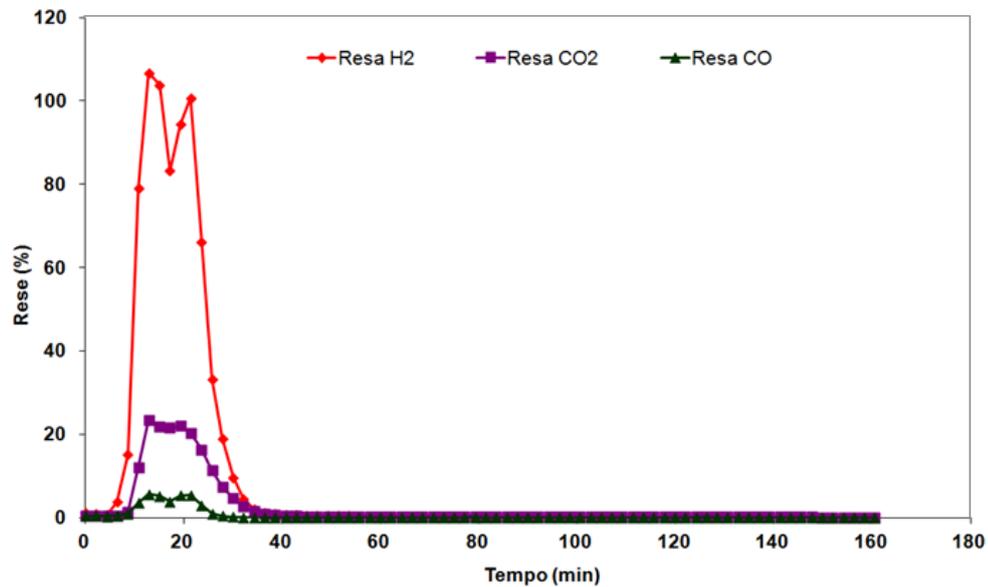


Figura 28. Rese nei prodotti durante lo stadio di riossidazione; temperatura 450°C, alimentazione 29% vol, H₂O in N₂. Preriduzione condotta a 450°C con etanolo assoluto, per 60 min

Confrontando il grafico di Figura 28 con quelli analoghi per gli altri materiali, si nota un maggior valore di resa in H₂, che in certi momenti raggiunge anche il 100%. Valori così alti di resa indicano una conversione pressoché totale dell'acqua entrante, ulteriore conferma della facile riossidabilità del ferro.

3.3.3 Riduzione della magnetite con etanolo/H₂O (miscela azeotropica) alla temperatura di 450°C.

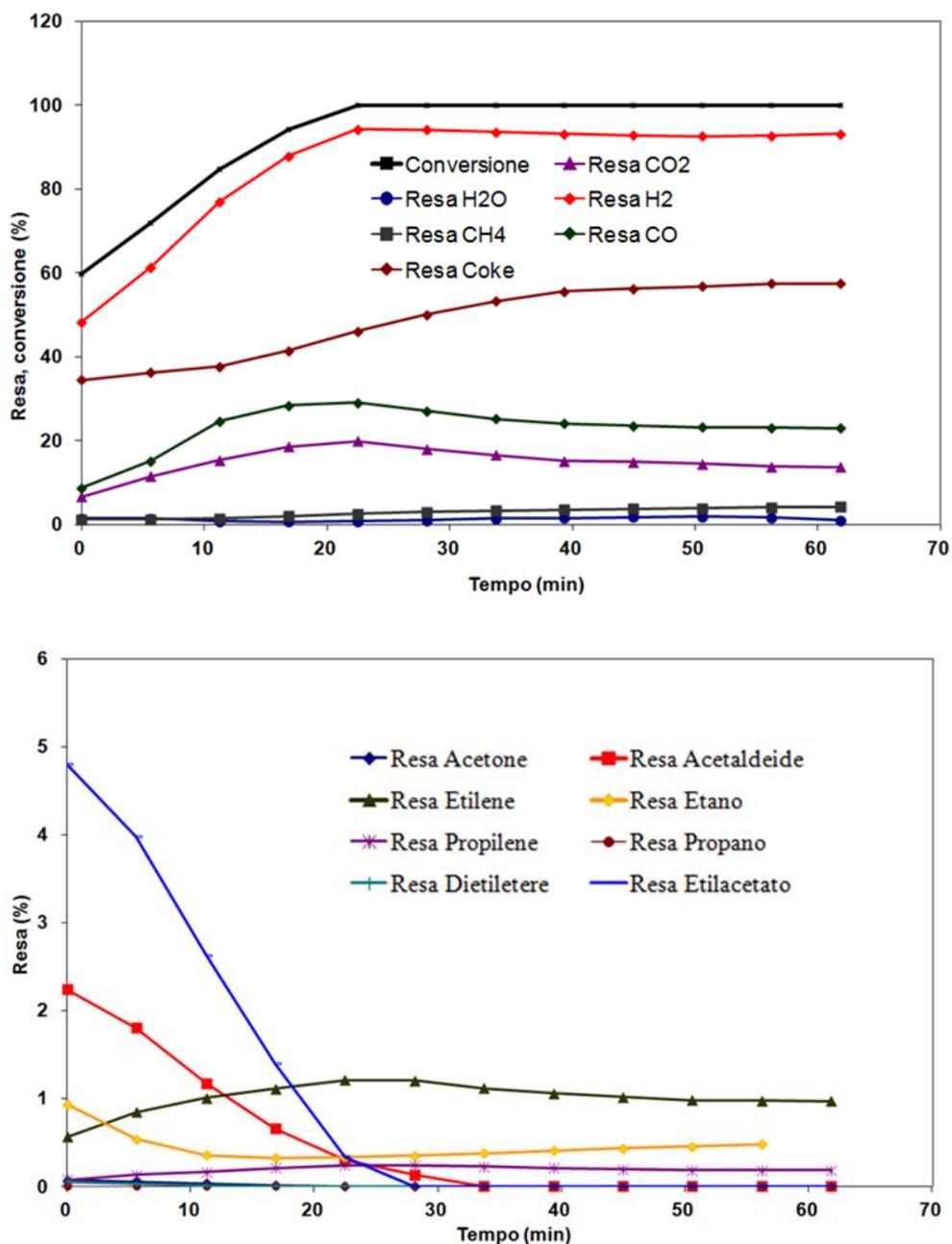


Figura 29. Andamento della conversione di etanolo e delle rese nei prodotti in funzione del tempo di reazione. Temperatura 450°C, alimentazione miscela azeotropica

Confrontando i grafici di Figura 29 con quelli ottenuti nelle analoghe condizioni per CF ed NF (figg. 12 e 22) si arriva alle seguenti conclusioni:

- a) La FF è la meno attiva tra i tre campioni: infatti la conversione iniziale ha valori nettamente inferiori; per quanto riguarda il potere ossidante del solido, valgono le stesse considerazioni fatte per la prova precedente condotta con etanolo assoluto.
- b) Un discorso a parte meritano gli andamenti dei prodotti C₂, C₃ e C₄; il ferro è meno attivo degli altri verso la deidrogenazione (primo stadio per la formazione degli intermedi), pertanto essi si formano in minore quantità. In questo caso la formazione di etilacetato è contemporanea a quella di acetaldeide (si veda il caso contrario in fig 5; per le reazioni coinvolte si veda il paragrafo 3.1.1) . Una volta che il catalizzatore inizia a ridursi, diventa più attivo nelle reazioni che non implicano la riduzione del solido (come il reforming dell'etanolo), e la deidrogenazione (ossidativa) ad acetaldeide è meno importante; quindi si formano meno prodotti intermedi.

Per quanto riguarda l'andamento del grado di riduzione (Figura 27), si raggiunge un valore di circa il 45%, inferiore ai valori ottenuti con gli altri ossidi. Questo è dovuto al fatto che nel caso della magnetite per motivi termodinamici lo stato di ossidazione ridotto è più sfavorito rispetto allo stato di ossidazione più alto, in presenza di H₂O (la riossidazione con H₂O di Fe metallico è reazione esotermica reversibile).

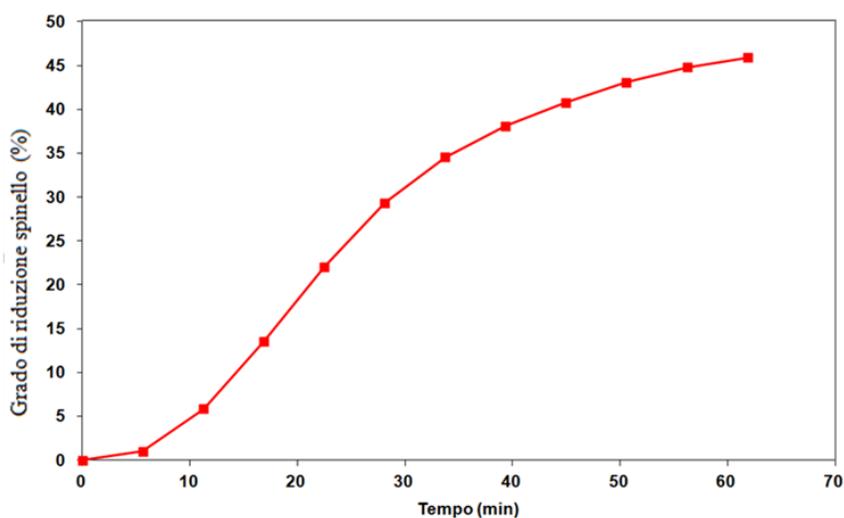


Figura 30. Grado di riduzione % della ferrite (rispetto al valore massimo teorico) in funzione del tempo di reazione. Temperatura 450°C, alimentazione miscela azeotropica.

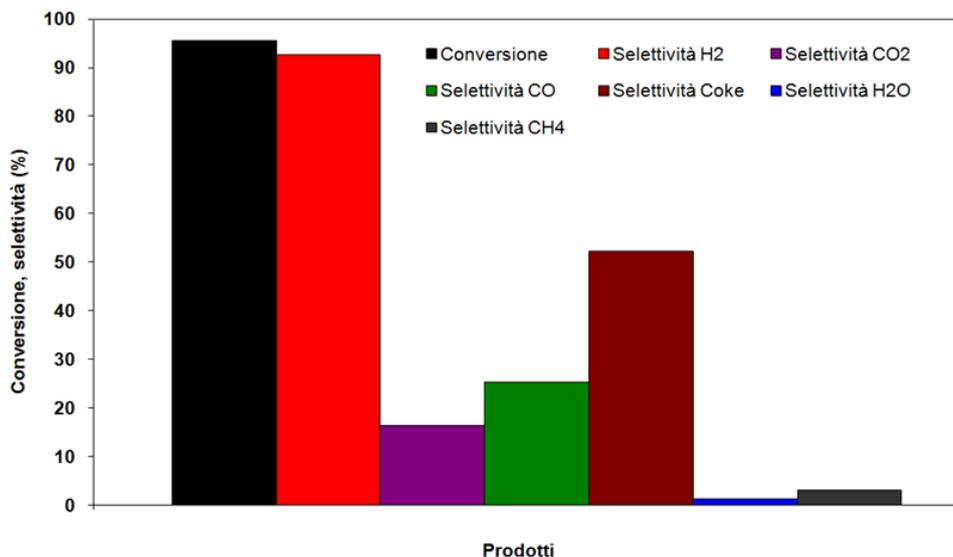


Figura 31. Valori di conversione integrale e selettività (calcolata dai valori di resa integrale) nei diversi prodotti della reazione. L'integrazione dei valori "istantanei" è stata fatta tra tempo 0 min e tempo 60 min. Le selettività in H₂ e H₂O sono riferite all'atomo di H entrante nel reattore (presente nell'etanolo); le altre all'atomo di C. Temperatura 450°C, alimentazione miscela azeotropica.

Il grafico di figura 31 non aggiunge informazioni particolari, se non una conferma a quanto affermato prima: una minor forza ossidante del solido FF, che causa una maggiore selettività in H₂ a scapito dell'acqua.

3.4 Reattività dell'ossido CuFe_2O_4 (CuF)

3.4.1 Riduzione della Cu-ferrite con etanolo/ H_2O (miscela azeotropica alla temperatura di 450°C)

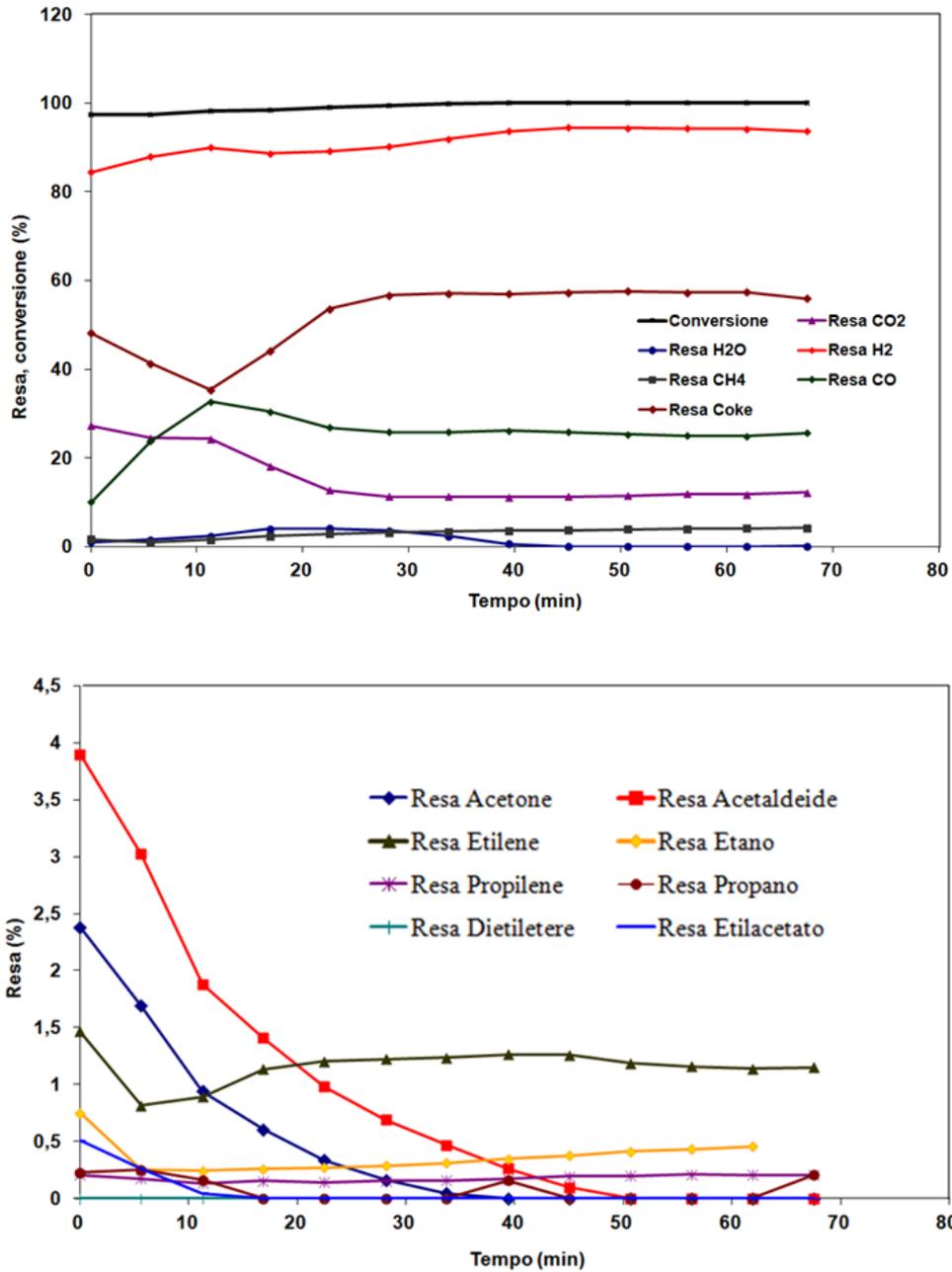


Figura 32. Andamento della conversione di etanolo e delle rese nei prodotti in funzione del tempo di reazione. Temperatura 450°C ; alimentazione miscela azeotropica.

Confrontando gli andamenti dei grafici di figura 29 con quelli analoghi per CF, NF ed FF (figg. 19,29,36) si nota che:

- a) CuF è l'ossido più attivo; infatti la conversione è praticamente totale fin dall'inizio; inoltre la resa in H₂ è relativamente elevata.
- b) Per quanto riguarda i prodotti C₂, C₃ e C₄, si può notare la formazione di acetaldeide ed acetone, ma non di etilacetato.
- c) In seguito all'accentuarsi del carattere metallico del materiale, l'attività catalitica di reforming diventa preponderante.

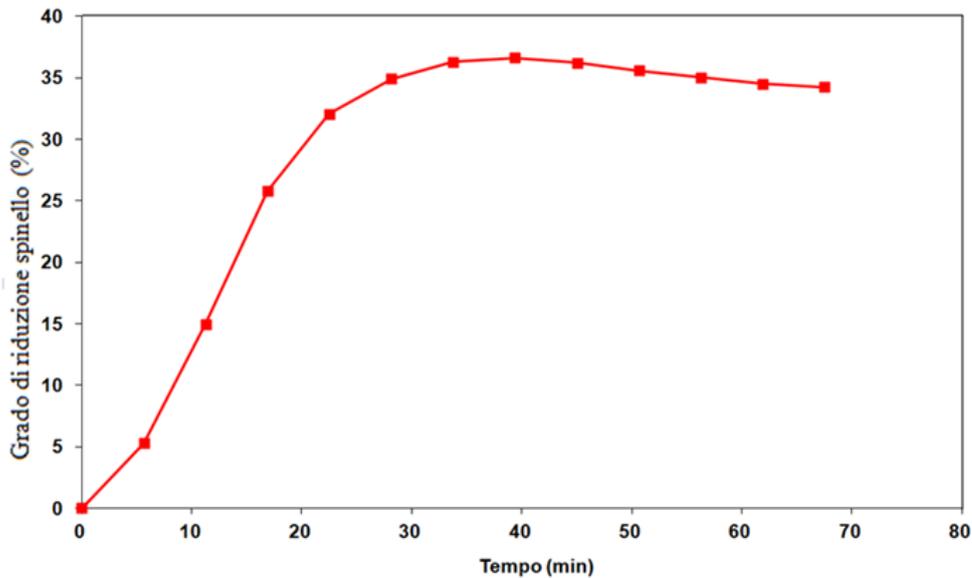


Figura 33. Grado di riduzione % della ferrite (rispetto al valore massimo teorico) in funzione del tempo di reazione. Temperatura 450°C, alimentazione miscela azeotropica.

Dal grafico di Figura 33 si vede che la riduzione massima del materiale è inferiore a quella ottenuta negli altri casi.

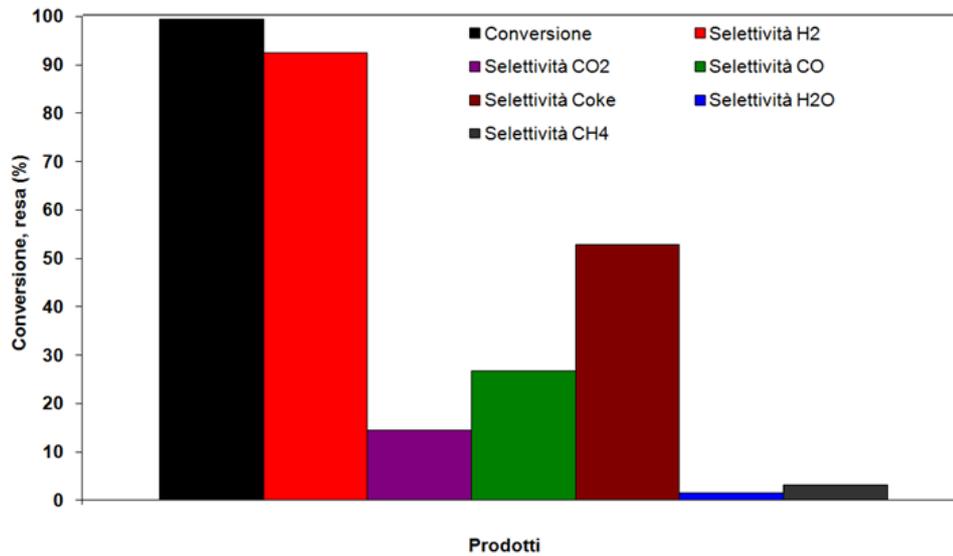


Figura 34. Valori di conversione integrale e selettività (calcolata dai valori di resa integrale) nei diversi prodotti della reazione. L'integrazione dei valori "istantanei" è stata fatta tra tempo 0 min e tempo 60 min. Le selettività in H₂ e H₂O sono riferite all'atomo di H entrante nel reattore (presente nell'etanolo); le altre all'atomo di C. Temperatura 450°C, alimentazione miscela azeotropica.

Il grafico di Figura 34 conferma quanto già osservato in relazione alla Figura 32.

3.4.2 Riduzione della Cu-ferrite con etanolo/H₂O (miscela azeotropica) alla temperatura di 400°C

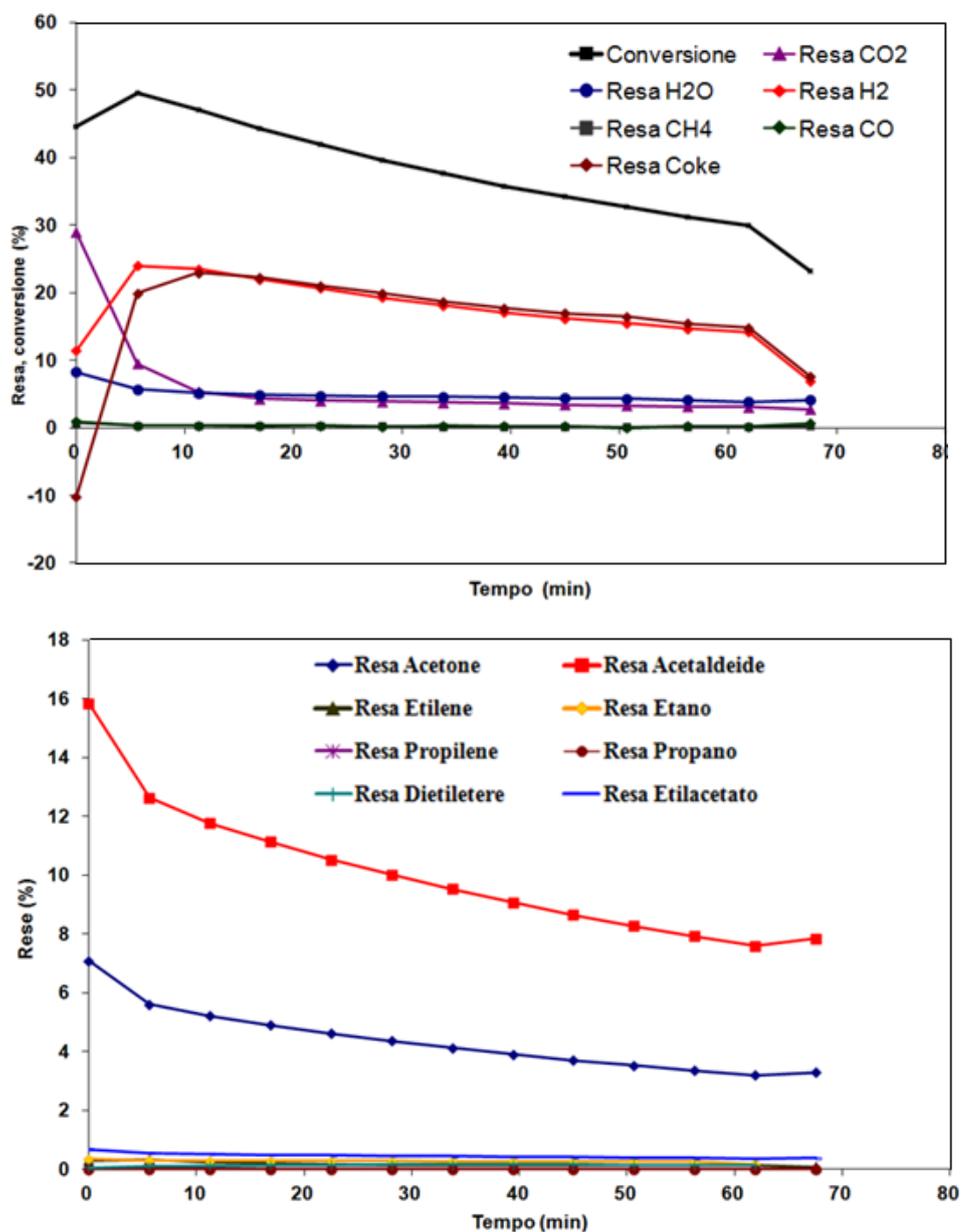
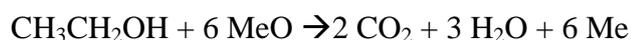


Figura 35. Andamento della conversione di etanolo e delle rese nei prodotti in funzione del tempo di reazione. Temperatura 400°C, alimentazione miscela azeotropica.

Il comportamento catalitico alla temperatura di 400°C (Figura 35), risulta completamente diverso da quello dello spinello Co ferrite. Si osserva infatti una progressiva diminuzione della conversione di etanolo (il primo punto è probabilmente sbagliato, come anche dimostrato dal valore del bilancio al

C, che risulta nettamente superiore al 100%). Il prodotto principale, per tempi di reazione brevi, è costituito da CO₂, e vi è anche una elevata resa in H₂O; la resa in CO è praticamente nulla, e quella in H₂ è relativamente bassa; infine, la resa iniziale in coke è probabilmente nulla. Immediatamente dopo la prima prova, la resa in CO₂ cala, mentre quelle in coke e H₂ aumentano considerevolmente. Pertanto, nonostante la bassa temperatura il solido ha una attività iniziale elevata nella combustione di etanolo a CO₂ ed H₂O:



attività che poi diminuisce a favore della reazione di formazione di coke:



(infatti, la diminuzione della formazione di H₂O è più contenuta rispetto alla diminuzione della formazione di CO₂).

Dopo i primi 10 minuti di reazione, in concomitanza con una progressiva diminuzione della conversione di etanolo, si osserva un calo delle rese in coke e idrogeno, mentre le rese in H₂O e CO₂ rimangono pressoché costanti (pertanto, le selettività a questi prodotti aumentano).

I prodotti C₂, C₃ e C₄ principali sono acetone e acetaldeide; le rese diminuiscono all'aumentare del tempo di reazione. Il grado di riduzione (Figura 36.) mostra un aumento iniziale repentino (associato alla reazione di combustione totale dell'etanolo), seguito da un aumento più lento, ma continuo. Per quanto riguarda i valori di conversione integrale e di selettività (Figura 37), si ottengono valori bassi sia di conversione che di selettività ad idrogeno. Si nota che la somma delle selettività in H₂O e H₂ è molto inferiore a 100; questo è dovuto alla elevata resa in prodotti C₂, C₃ e C₄ che contengono idrogeno, ma che non vengono riportati in figura.

Risultati e discussioni

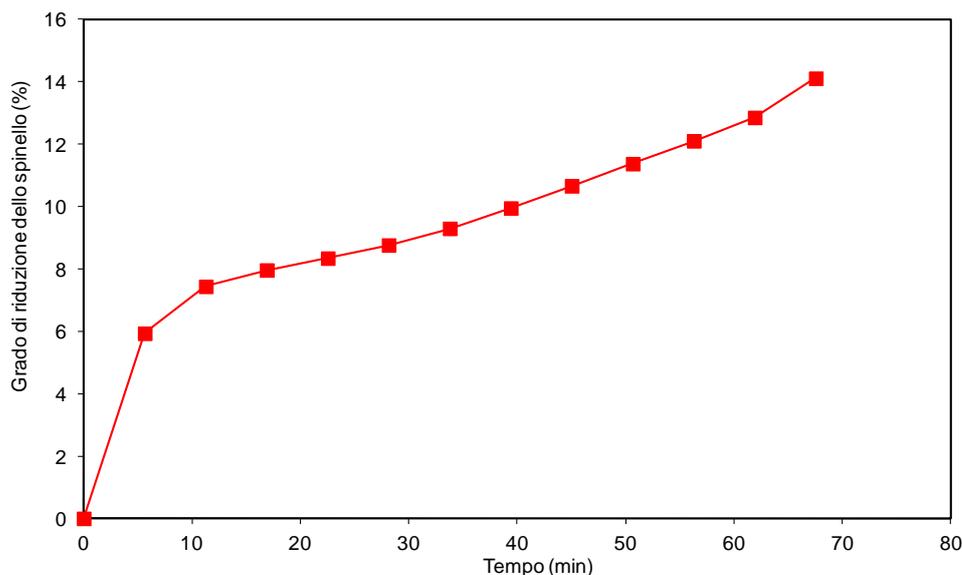


Figura 36. Grado di riduzione % della Cu ferrite (rispetto al valore massimo teorico) in funzione del tempo di reazione. Temperatura 400°C, alimentazione miscela azeotropica.

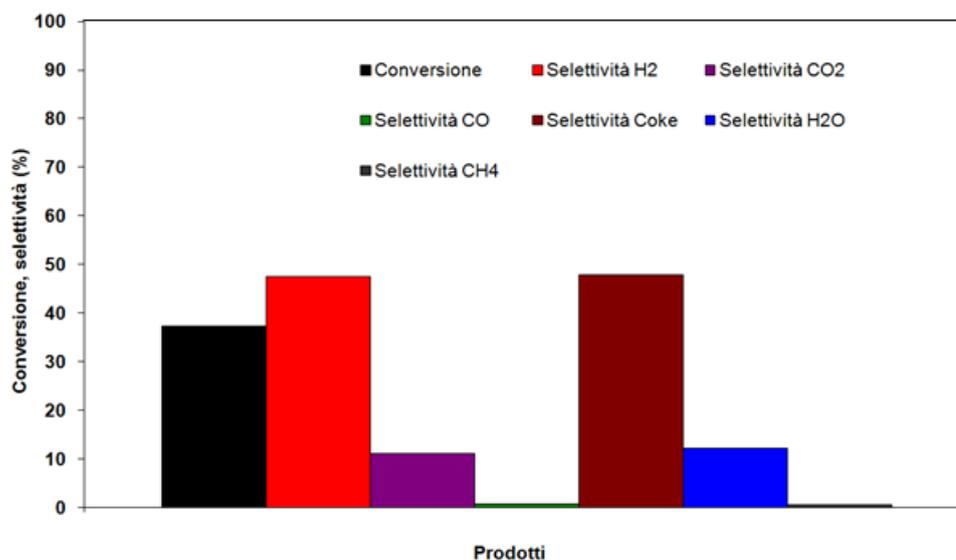


Figura 37. Valori di conversione integrale e selettività (calcolata dai valori di resa integrale) nei diversi prodotti della reazione. L'integrazione dei valori "istantanei" è stata fatta tra tempo 0 min e tempo 60 min. Le selettività in H₂ e H₂O sono riferite all'atomo di H entrante nel reattore (presente nell'etanolo); le altre all'atomo di C. Temperatura 400°C, alimentazione miscela azeotropica.

3.5 Caratterizzazione degli spinelli

Gli spinelli utilizzati per le prove catalitiche sono stati caratterizzati, sia prima di reazione (campioni “freschi” o calcinati), sia dopo reazione.

I pattern di diffrazione ai Raggi X (XRD) dei campioni freschi sono riportati in Figura 38. Presentano tutti la struttura dello spinello inverso; tuttavia, mentre nel caso di ferro, cobalto e nichel, si hanno solo le righe di diffrazione dello spinello, nel caso della Cu-ferrite si vedono dei piccoli picchi dovuti alla presenza di CuO, che segrega durante la sintesi. Questo fenomeno si pensa sia dovuto alle differenze di raggio ionico tra Fe^{2+} e Cu^{2+} , ed anche alle distorsioni di tipo Jan-Teller. Tipicamente questi materiali vengono sintetizzati con condizioni più severe, reazione allo stato solido e temperatura di circa 1000°C .⁴⁴ Si ottengono così materiali cristallini ma con bassa area superficiale. Si è scelto, in collaborazione con IRCELYON (Prof. J.M. Millet), che si è occupato di questa sintesi di non operare in questo modo per non introdurre variabili morfologiche sui materiali. Con la sintesi idrotermale si hanno meno garanzie sul risultato finale ma si ottengono valori di area superficiale e dimensioni dei cristalliti comparabili.

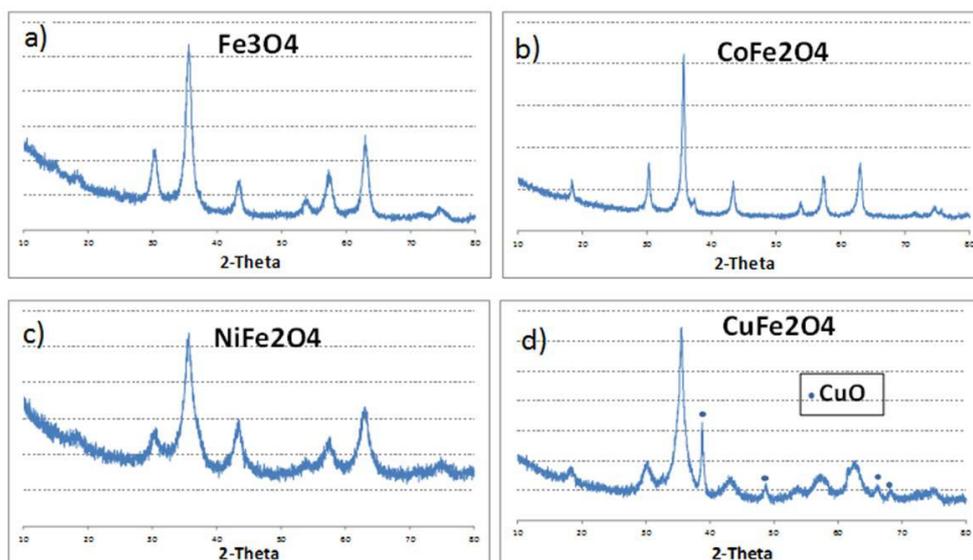


Figura38. Pattern XRD dei campioni freschi (calcinati a 450°C).

Campione	$A_{ss}(m^2/g)$ ($\pm 2m^2/g$)	Dimensione cristalliti (nm)
NF	94	7
FF	85	10
CF	70	12
CuF	75	8

Tabella 1. Principali caratteristiche dei materiali.

Sono state fatte anche le analisi BET, per la misura dell'area superficiale specifica, al fine di evidenziare possibili differenze tra i vari materiali. Dalla tabella 1 si può vedere che le differenze di aree superficiali non corrispondono ad analoghe differenze di attività (si veda la parte successiva di confronto tra i vari spinelli). Pertanto le differenze di reattività sono dovute a caratteristiche intrinseche dei diversi spinelli. Si vede inoltre dalla tabella che ad una diminuzione della dimensione dei cristalliti corrisponde un leggero aumento dell'area superficiale. CuF probabilmente si discosta da questo andamento a causa della segregazione di CuO.

Non sono stati effettuate analisi BET dei campioni ridotti perchè:

- a) Campioni che hanno subito solo la fase di riduzione sono completamente ricoperti di coke; si è tentata una separazione dei metalli dal coke mediante un magnete, ma con scarsi risultati dovuti alla buona adesione del coke alla superficie del metallo.
- b) Anche su campioni dopo ciclo R-O (riduzione con etanolo più riossidazione con acqua), le misure di aree non sono significative, in quanto il coke probabilmente non gassifica completamente.

Sono stati registrati i pattern XRD anche dei campioni ridotti per avere informazioni sia sulle specie formate che sulla morfologia.

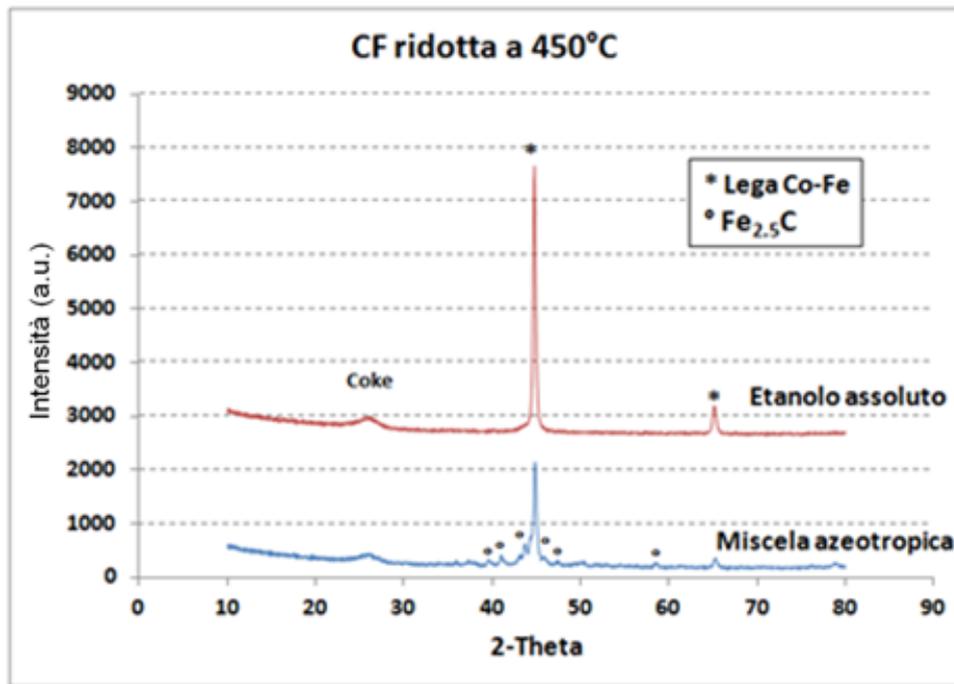


Figura 39. Pattern XRD di CF ridotta con etanolo assoluto e con miscela azeotropica.

Dalla figura 39 si nota come alimentando etanolo assoluto su CF si ottenga una fase pura di lega cobalto ferro mentre nel caso di co-alimentazione di acqua si ottenga sempre la lega ma si formino anche dei carburi, in questo caso di formula $\text{Fe}_{2.5}\text{C}$.

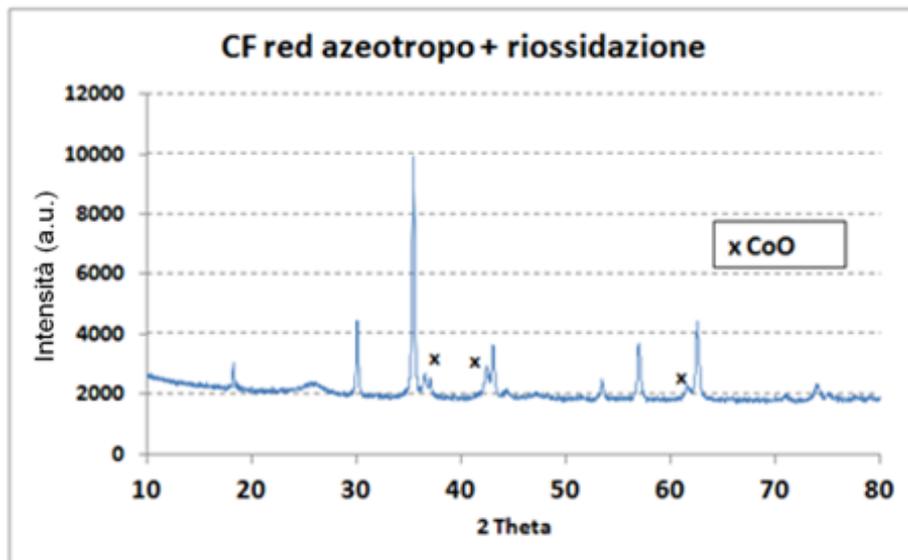


Figura 40. Pattern XRD di CF ridotta con etanolo assoluto a 450°C poi ossidata con acqua sempre a 450°C .

Confrontando Figura 40 con Figura 38(b) si vede come una volta riossidato il campione si ottenga nuovamente la forma spinello, in questo caso però parte del cobalto non rimasto nella struttura ma è segregato sotto forma di CoO. Sempre dal confronto è interessante notare come i picchi di Figura 40 siano molto più definiti, questo ci segnala un aumento della cristallinità dovuto a fenomeni di sinterizzazione.

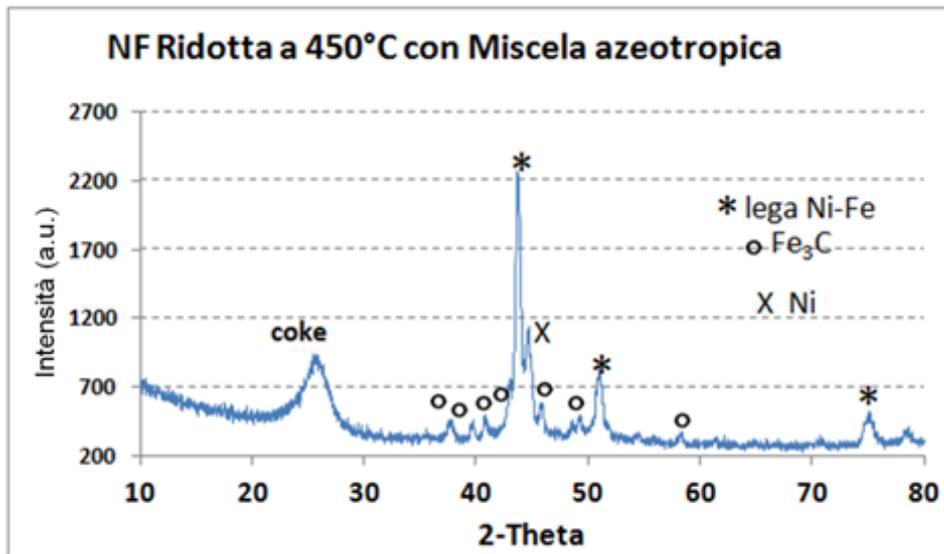


Figura 41. Pattern XRD di NF ridotta a 450°C con miscela azeotropica

Confrontando il pattern di Figura 41 con quello di Figura 39 (relativo alla riduzione con miscela azeotropica) si nota come nel caso di NF si sia formata una terza fase composta da nichel metallico e come la NF abbia una produzione di coke più elevata.

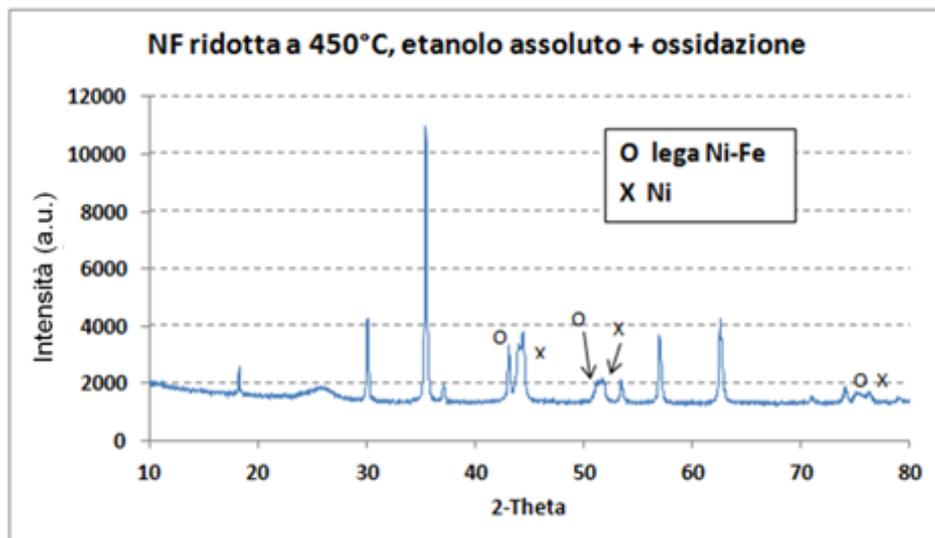


Figura 42. Pattern XRD di NF ridotta a 450°C con etanolo assoluto poi ossidata con acqua sempre alla temperatura di 450°C

Confrontando Figura 42 con Figura 40, relativa a CF sempre dopo un ciclo R-O si può notare come nel caso di NF si riformi comunque lo spinello, la riossidazione in questo caso però non è completa in quanto permangono delle specie come la lega Ni-Fe e nichel metallico segregate mentre nel caso di CF si arrivava all'ossido CoO. Anche in questo caso i fenomeni di sinterizzazione sono notevoli.

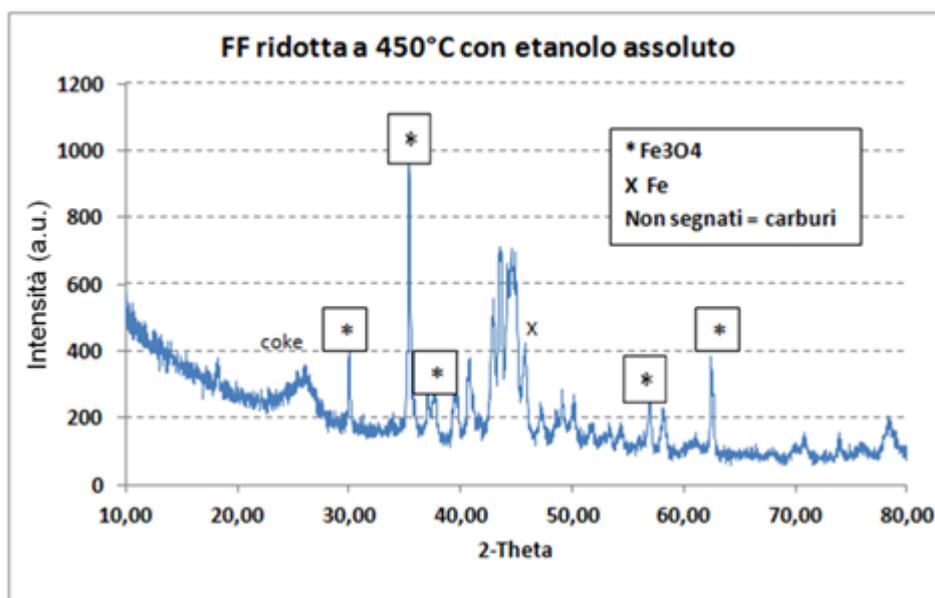


Figura 43 Pattern XRD di FF ridotta a 450°C con etanolo assoluto.

Dalla Figura 43 si osserva come nel caso di FF la riduzione non sia completa come negli altri casi, infatti permane ancora la fase spinello, accanto a questa però si formano una notevole mole di carburi, che complicano notevolmente il pattern a causa della stechiometria molto variabile. Una parte di ferro viene comunque ridotta fino ad arrivare alla fase metallica.

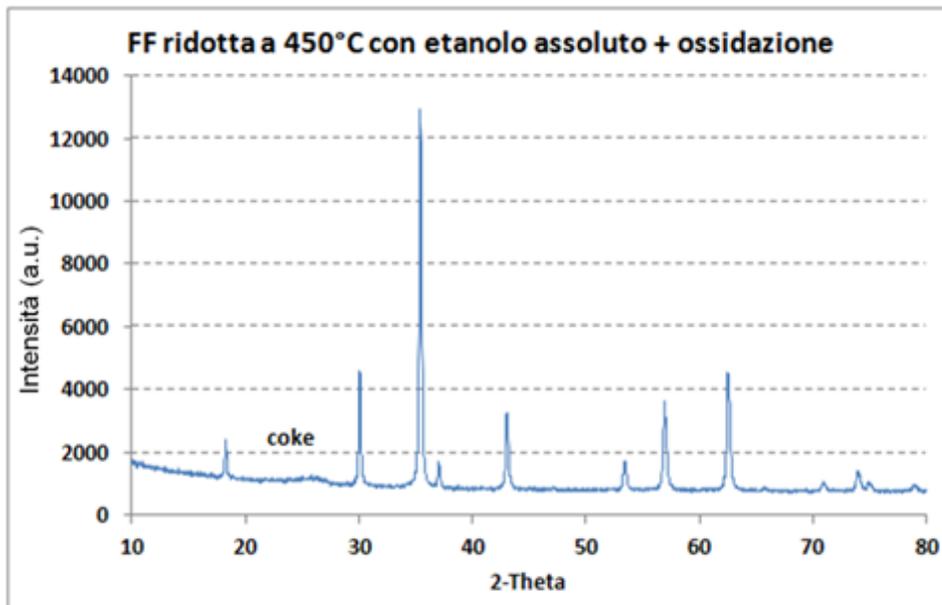


Figura 44. Pattern XRD di FF ridotta a 450°C con etanolo assoluto poi riossidata con acqua sempre a 450°C

Dal pattern di Figura 44 si vede come in assenza di un secondo catione non si abbia la segregazione di una seconda fase ma si riforma totalmente lo spinello di partenza. Confrontando la Figura 44 con Figura 38(a) relativa a FF fresca si nota appunto la stessa struttura ma in questo caso i picchi sono notevolmente più definiti a causa della sinterizzazione.

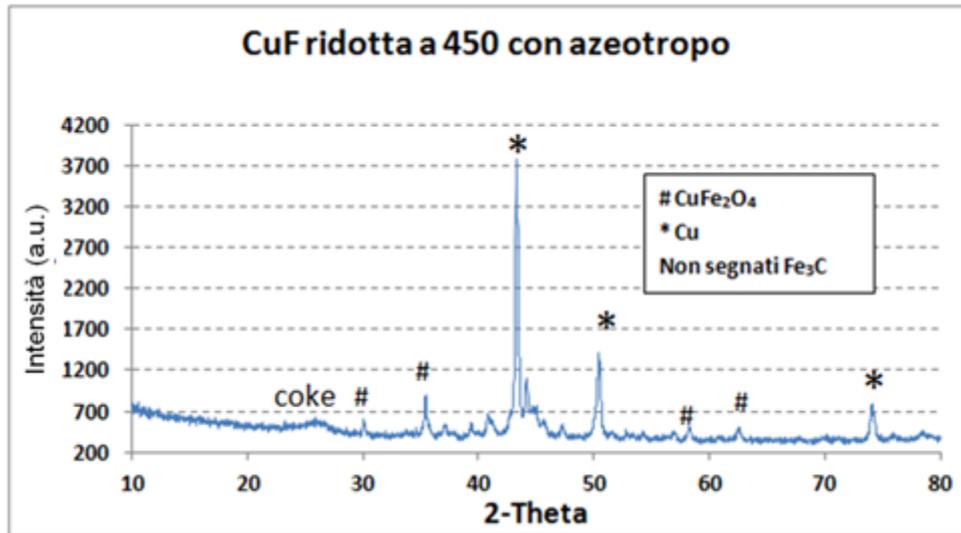


Figura 45. Pattern XRD di CuF ridotta con miscela azeotropica a 450°C.

Nel caso di CuF, si osserva che lo spinello non scompare completamente; si formano carburo di ferro e Cu metallico (che potrebbe derivare dalla riduzione dell'ossido di rame in forma segregata).

E' importante notare che la presenza di ossido residuo (dopo riduzione) è in accordo con il basso grado di riduzione osservato sperimentalmente per lo spinello CuF. Tuttavia, poiché anche nel caso degli altri spinelli si ha un grado di riduzione inferiore al 100% (anche se superiore a quello ottenuto con CuF), l'assenza delle righe di diffrazione attribuibili allo spinello indica comunque che la riduzione degli ioni nello spinello ad uno stato di ossidazione superiore a quello metallico, e la formazione di composti con grado di riduzione "intermedio", di natura amorfa (e quindi non rilevabili mediante XRD).

Su ogni campione fresco è stata fatta l'analisi mediante riduzione in temperatura programmata, TPR, per confrontare le proprietà ossido riduttive. I profili di riduzione con H₂ sono riportati in Figura 46; CuF è l'ossido con la temperatura di riduzione più bassa; questo conferma i dati ottenuti dalle prove di reattività.

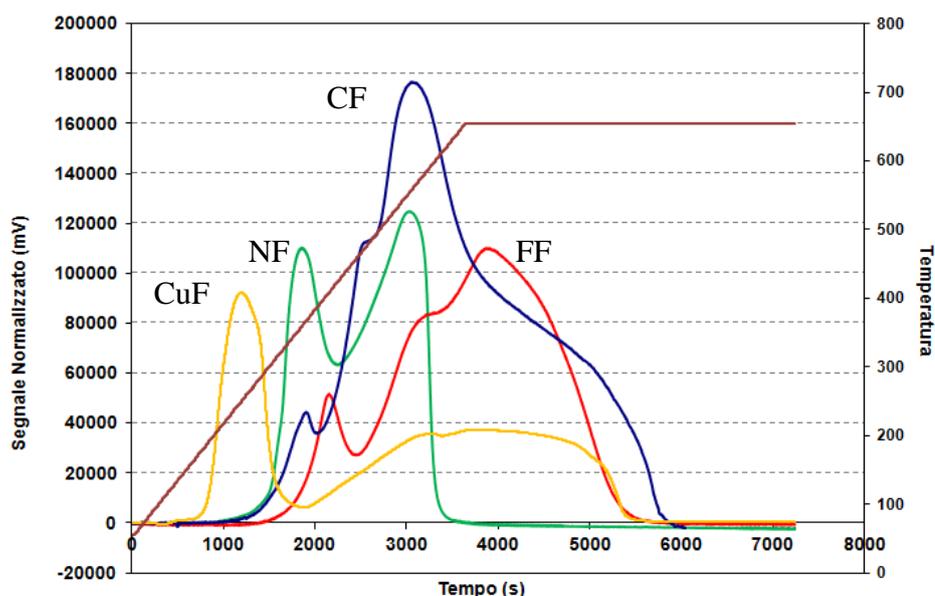
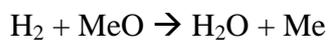


Figura 46. H₂-TPR delle ferriti.

Una osservazione importante è che per tutti i campioni l'idrogeno riduce lo spinello già a temperature pari a 300-350°C (per il CuF anche 200-250°C). Pertanto, quando si conduce la riduzione con etanolo, l'idrogeno coprodotto contribuisce anch'esso alla riduzione dell'ossido, con formazione di H₂O. Questo è un dato sorprendente, perché la reazione:



(cioè la reazione opposta al secondo stadio del processo ciclico), è reazione endotermica favorita ad alta T. La spiegazione per questa apparente contraddizione è legata al fatto che la riduzione dell'ossido è in realtà associata al secondo picco di riduzione (quello che per tutti i campioni inizia ad almeno 400°C; il primo picco di riduzione è riconducibile alla presenza di siti superficiali difettivi, ad elevata reattività, aventi caratteristiche diverse da quelle dell'ossido).

3.6 Confronto tra i diversi spinelli

Viene riportato in Tabella 2 un confronto tra i diversi spinelli utilizzati, ove vengono indicati alcuni parametri che permettono di valutare la reattività dei sistemi utilizzati, soprattutto in relazione allo stadio di riduzione con etanolo.

I parametri sono:

- a) Massimo grado di riduzione raggiunto rispetto al valore teorico di riduzione totale dell'ossido alla forma metallica (Red), e tempo necessario per il raggiungimento di tale valore (t_{red});
- b) Conversione iniziale dell'etanolo (X_{Et}), e resa massima in CO + CO₂ (Y_{COx});
- c) Valore integrale di coke accumulato, espresso come selettività rispetto all'etanolo convertito (S_C , calcolato dalla integrazione dei valori di resa istantanea ottenuti in funzione del tempo di reazione, che corrisponde ad 1 ora).
- d) La natura dei principali prodotti C₂-C₄ ottenuti, e le loro rese massime (di solito ottenute in corrispondenza dei tempi di reazione più bassi).
- e) La selettività in H₂ ottenuta durante lo stadio di riduzione con etanolo (S_{HR}), calcolata integrando il valore di resa istantanea in idrogeno durante il tempo di reazione (1 ora), e la resa massima in idrogeno durante lo stadio di riossidazione con H₂O (Y_{HO}), successiva alla prova di riduzione.

Viene riportato il confronto sia per le prove fatte alimentando etanolo assoluto, sia per quelle fatte con l'azeotropo etanolo/acqua; viene anche indicata la temperatura a cui è stata fatta la riduzione.

Il confronto porta alle seguenti conclusioni:

Risultati e discussioni

- a) Quando si utilizza etanolo per lo stadio di riduzione, le differenze più importanti tra i vari spinelli riguardano: (i) la velocità di riduzione dell'ossido (FF è quello meno attivo nella ossidazione dell'etanolo, e quindi si riduce più lentamente), (ii) la resa massima in CO+CO₂ (CF>NF>FF), (iii) la quantità di idrogeno prodotto sia durante lo stadio di riduzione che nel corso della riossidazione (nettamente più alta per FF rispetto a CF e NF), e (iv) il tipo di prodotti C₂-C₄ ottenuti. Particolarmente significativa è l'elevata resa in acetone osservata con FF; l'acetone si forma probabilmente secondo una serie di reazioni tra loro successive:

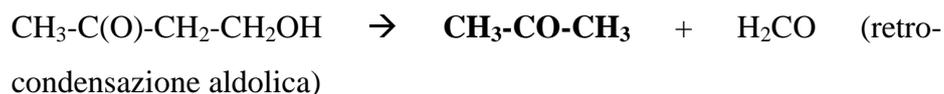
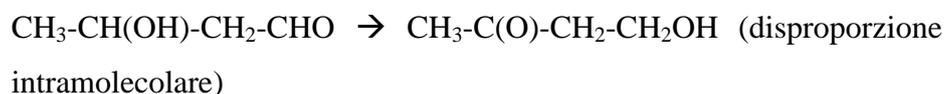


Tabella 2. Confronto dei risultati ottenuti per i diversi spinelli

Spinello, riducente, T (°C)	Red (%), t _{red} (min)	X _{Et} (%), Y _{COx} (%)	S _C (%)	Prodotti C ₂ -C ₄ , Y (%)	S _{HR} , Y _{HO} (%)
CF, etanolo, 450	58, 25	100, 60	55	Acetaldeide (7), dietilere (4)	78, 75
CF, azeotropo, 450	61, 30	67, 56	55	Acetaldeide (6), etilacetato (2)	84, 76
CF, azeotropo, 400	43, 45	60, 47	51	Acetone (15), Acetaldeide (10)	88, Non fatto
NF, etanolo, 450	65, 40	98, 52	55	Acetone (4)	75, Non fatto
NF, azeotropo, 450	52, 30	80, 51	48	Acetaldeide (15)	77, Non fatto
FF, etanolo, 450	56, > 60	97, 46	57	Acetone (20)	84, 100
FF, azeotropo, 450	45, 70	60, 47	52	Etilacetato (5), acetaldeide (2)	91, Non fatto
CuF, azeotropo 450	36, 35	98, 57	52	Acetaldeide (4), acetone (2)	91, Non fatto

Non fatto: la prova di riossidazione con acqua non è stata eseguita.

Questi dati indicano che lo spinello FF è quello meno attivo nella reazione con etanolo, e quindi mantiene più a lungo uno stato di ossidazione elevato; in questo modo, mantiene anche le caratteristiche di basicità associate alla nucleofilicità degli ioni O²⁻ superficiali, che sono in grado di catalizzare le reazioni di condensazione aldolica (sia la diretta che la retro

condensazione), e di portare quindi ad una elevata resa in acetone. D'altra parte, questo permette di ottenere anche una maggiore resa in idrogeno (e una resa in acqua inferiore) durante lo stadio di riduzione.

Sulla base degli indicatori riportati in Tabella, è possibile formulare la seguente scala di attività iniziale, in relazione alla reazione di riduzione dello spinello da parte dell'etanolo (con coinvolgimento cioè delle reazioni che portano a riduzione dei cationi metallici): $CF > NF > FF$. È necessario notare che i tentativi di correlare una reattività sperimentale con le caratteristiche chimico-fisiche degli elementi che costituiscono il solido (si tratti di un catalizzatore o di un solido reagente, come nel nostro caso) è reso arduo dalla complessità del sistema utilizzato. Nel nostro caso, il sistema è ancora più complesso perché la reattività è **non stazionaria**, in quanto associata ad una continua variazione delle caratteristiche dell'ossido stesso, ed è ulteriormente complicato dall'accumulo di coke, e dalla presenza nell'ossido misto sia di ioni bivalenti che di Fe^{3+} (che dovrebbe essere la prima specie a ridursi). Tuttavia, è interessante notare che la scala di attività $CF > NF > FF$ è abbastanza simile alla scala dei potenziali di riduzione standard dei corrispondenti cationi Me^{2+} alla forma metallica: Ni^{2+} ($E^\circ - 0.257$ V) \geq Co^{2+} ($E^\circ - 0.28$ V) $>$ Fe^{2+} ($E^\circ - 0.41$ V).

- b) L'utilizzo della miscela azeotropica, invece dell'etanolo, porta ai seguenti effetti: (i) una diminuzione del massimo grado di riduzione (tranne nel caso di CF), (ii) una netta diminuzione della conversione iniziale dell'etanolo, (iii) una diminuzione della formazione di coke (tranne nel caso di CF), (iv) una drastica variazione nella tipologia di prodotti C_2 - C_4 (tranne nel caso di CF), e (v) un aumento della resa in idrogeno nel corso dello stadio di riduzione. La scala di attività in relazione alla reazione di riduzione dello spinello da parte dell'etanolo è la seguente: $NF > CF > FF$. Ancora una volta, lo spinello FF è quello che dà luogo alla formazione della maggior quantità di idrogeno nel corso dello stadio di riduzione, ed è quello che si riduce più lentamente. Un caso a parte è costituito da CuF: il grado di riduzione che raggiunge è nettamente inferiore a quello degli altri

Risultati e discussioni

campioni, e la resa in idrogeno durante lo stadio di riduzione è elevata, caratteristiche che lo accomunano a FF; d'altro canto, l'attività iniziale è molto grande, con elevata formazione di CO+CO₂ (in accordo con l'elevato potenziale standard di riduzione di Cu²⁺ a Cu⁰). E' importante ricordare che questo campione è costituito anche da CuO, oltre che dallo spinello.

I campioni sono stati caratterizzati mediante diffrazione di raggi X anche dopo lo stadio di riduzione e di ossidazione con acqua. I risultati principali sono riassunti in Tabella 3.

Tabella 3. Caratterizzazione mediante XRD degli spinelli dopo lo stadio di riduzione con etanolo a 450°C, e dopo riossidazione con acqua a 450°C.

Campione e trattamento	Composti cristallini identificati (XRD)
CF, dopo riduzione con etanolo, 450°C	Lega Fe/Co, coke
CF, dopo riduzione con azeotropo, 450°C	Lega Fe/Co, carburo di Fe, coke
CF, dopo riduz azeotropo + ossidazione H ₂ O	Spinello, CoO, coke
NF, dopo riduzione con azeotropo, 450°C	Lega Fe/Ni, Ni, coke, Fe/C
NF, dopo riduz azeotropo + ossidazione H ₂ O	Spinello, Fe/Ni, Ni, coke
FF, dopo riduzione con etanolo, 450°C	Magnetite, Fe/C, Fe, coke
FF, dopo riduz etanolo + ossidazione H ₂ O	Magnetite (coke)
CuF, dopo riduzione con azeotropo, 450°C	Cu, spinello, Fe/C

I risultati indicano che la riduzione porta effettivamente all'ottenimento delle forme metalliche (in generale, leghe Fe/Me oppure Me), di coke e anche di Ferro carburo. La riossidazione con H₂O in certi casi è particolarmente efficace (come nel caso della magnetite), in altri casi porta ad una riossidazione solo parziale, in quanto rimangono sia parte del metallo che parte del coke, oppure si ha la segregazione di MeO (come nel caso del campione CF).

4 Conclusioni

Nel corso del mio lavoro di tesi ho studiato la fattibilità di un processo ciclico di reforming dell'etanolo, con l'obiettivo di produrre idrogeno separatamente da ossidi di carbonio, tramite la riossidazione con H₂O di ossidi misti di tipo spinello pre-ridotti con etanolo.

Lo studio ha evidenziato la presenza di numerosi problemi, che rendono il processo difficilmente applicabile. Il problema principale è costituito dalla formazione di coke in elevata quantità durante lo stadio di riduzione con etanolo. Tra i vari spinelli provati, quello che è in grado di dare luogo al ciclo completo (anche se limitatamente ad un solo ciclo), è la magnetite. Nelle condizioni da noi utilizzate, gli altri spinelli provati, pur essendo riducibili con velocità e grado di riduzione superiori a quelli della magnetite, non sono facilmente riossidabili, perlomeno nelle condizioni da noi utilizzate.

La temperatura a cui condurre lo stadio di riduzione costituisce probabilmente un parametro utilizzabile per diminuire la formazione di coke. Questo però implica una diminuzione della velocità di riduzione dell'ossido, quindi a discapito della produttività.

Per quanto riguarda la prosecuzione del lavoro di ricerca, oltre a continuare lo studio dell'effetto della temperatura sugli stadi di riduzione e riossidazione, verranno studiati sistemi in cui la fase attiva è dispersa su una matrice inerte (per esempio, silice). Questo dovrebbe facilitare l'accesso dell'etanolo all'ossido, permettendo quindi di raggiungere un grado di riduzione più elevato, e probabilmente anche con una cinetica più veloce, in virtù della maggiore dispersione della fase attiva rispetto a quando essa viene utilizzata nella forma di ossido "bulk".

Conclusioni

5 Bibliografia

- ¹ *Hydrogen posture plan*, US Department of Energy and US Department of transportation, December 2006.
- ² *HISTORY partnership*, European commission FP6 program.
- ³ J. Yang, A. Sudik, C. Wolverton and D. J. Siegel, *Che. Soc. Rev.*, 2010, 39, 656-675.
- ⁴ *Targets for Onboard Hydrogen Storage Systems for Light-Duty Vehicles*, US Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy and the FreedomCAR and Fuel Partnership, downloadable from www.eere.energy.gov .
- ⁵ R. K. Ahluwalia, T. Q. Hua, J. K. Peng and R. Kumar, *System Level Analysis of Hydrogen Storage Options*, 2010 DOE Hydrogen Program Review, Washington, DC, June 8–11, 2010.
- ⁶ *Hydrogen and Fuel cells: fundamentals, technologies and applications*, Part 1 —Fuel cell basics, Wiley-VCH, ISBN 978-3-527-32711-9.
- ⁷ *HyCologne project*, <http://www.hycologne.de/> accessed 01/2012.
- ⁸ International Energy Agency, *Energy Technology Essentials*, April 2007, Table n°1.
- ⁹ *Industrial Gases* by the Chemical Economics Handbook, SRI – October 2007.
- ¹⁰ *Hyvolution project*, www.biohydrogen.nl/hyvolution accessed 01/2012.
- ¹¹ Y.-H.Percival Zhang, *Biotech. and Bioeng.*, 2010, 105, pp.663 .
- ¹² Strik, DPBTB, Hamelers, HVM, Snel JFH, Buisman CJN, *Int. J. of Energy Res.*, Volume 32, Issue 9, pp.870–876, July 2008.

Bibliografia

- ¹³ REN21-Renewable energy policy network for the XXI century, "Renewables 2011: Global Status Report, 2011.
- ¹⁴ Ren, Wang, Cao, Xu and Gao, *Biotech. Adv.*, 2009, 27, 1051-1060.
- ¹⁵ S. Zinoviev, F.Müller-Langer, P. Das , N. Bertero, P. Fornasiero, M. Kaltschmitt, G. Centi, S. Miertus, *ChemSusChem*, Vol.3, 2010 pp.1106 – 1133 .
- ¹⁶ G. A. Olah, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44 (2005) 2636-2639.
- ¹⁷ Knoef H., *Handbok of biomass gasification*, Biomass technology group BTG, Enschede, 2005 .
- ¹⁸ Achim Schaadt, Siegfried W. Rapp, Christopher Hebling, *Hydrogen and Fuel cells: fundamentals, technologies and applications - Chapter 15 "Reforming and gasification – biomass"*, Wiley-VCH.
- ¹⁹ Briens Cedric, Piskorz Jan and Berruti, Franco, *Int. J. of Chem. Reactor Eng.*, Vol.6, R2, 2008.
- ²⁰ Hofbauer H., *Necessary conditions for a successful market introduction of gasification technologies – 3rd Conference on application of biomass gasification 2009*, CEP (Clean Energy Power) Stuttgart .
- ²¹ www.nnfcc.co.uk/ - www.fao.org/ (accessed 01/2012).
- ²² Akihiko Kudo and Yugo Miseki, Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 253-278 .
- ²³ Kazuhiko Maeda and Kazunari Domen, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, 1 (18), pp 2655–2661.
- ²⁴ H. Kato, K. Asakura, A. Kudo, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 3082 (2003).
- ²⁵ T. Kurihara, H. Okutomi, Y. Miseki, H. Kato, A. Kudo, *Chem. Lett.*, 35, 274 (2006).

- ²⁶ K. Maeda, K. Teramura, K. Domen, *J. Catal.*, 254, 198 (2008).
- ²⁷ V. Artero, M. Chavarot-Kerlidou, and M. Fontecave, *Ang. Chem. Int. Ed.*, 50, (2011), 7238–7266.
- ²⁸ "Novel Alloy Could Produce Hydrogen Fuel from Sunlight", ScienceDaily LLC 2011-08-30.
- ²⁹ R. Sheetz, E. Richter, A. N. Andriotis, S. Lisenkov, C. Pendyala, M. K. Sunkara, M. Menon, , *Physical Review B* , (2011), Vol.84, 7.
- ³⁰ T. Nakamura, *Solar Energy*, 1977, 19, 467.
- ³¹ A. Aoki, H. Ohtake, T. Shimizu, Y. Kitayama, T. Kodama, *Energy*, 25, 2000.
- ³² The Lane Hydrogen Producer, 1909, available online at <http://www.flightglobal.com/pdfarchive/view/1909/1909%20-%200522.html>.
- ³³ S. Hurst, "Production of hydrogen by the steam-iron method" *Oil & Soap*, 16 (2), 1939.
- ³⁴ P.B. Tarman, D.V. Punwani., *Proc-Intersoc Energy Convers Eng Cont*, 1976, 11(1), pp.286–93.
- ³⁵ P.B. Tarman, R. Biljetina, *Coal Process Technol.*, 1979, 5(1), pp.114–6.
- ³⁶ E. Lorente, Q. Cai, J.A. Peña, J. Herguido, N.P. Brandon , *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 34, Issue 13, July 2009, pp.5554-5562.
- ³⁷ E. Lorente, J. Herguido, Jose Angel Peña , *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 36, Issue 21, October 2011, pp. 13425-13434.

Bibliografia

- ³⁸ K. Otsuka, T. Kaburagi, C. Yamada, S. Takenaka, *J Power Sources*, 2003, 122, pp.111-21.
- ³⁹ S. Takenaka, T. Kaburagi, C. Yamada, K. Nomura, K. Otsuka., *J Catal*, 2004, 228, pp.66-74.
- ⁴⁰ N. Ballarini, F. Cavani, S. Passeri, L. Pesaresi, A.F Lee. and K. Wilson., *Appl. Catal. A.*, 2009, 366, pp.184.
- ⁴¹ <http://www.abdn.ac.uk/~che241/cdiff/index.html>
- ⁴² C. Morris, B.S.a.H.B. *Introduction to X-ray Diffraction (XRD), Basic Theory: Instrument Design*. Available from:
http://www.asdlib.org/onlineArticles/ecourseware/Bullen_XRD/XRDModule_Theory_Instrument%20Design_3.html.
- ⁴³ H. Daiping, D. Yunjie, C. Weimiang, L. Yuan, L. Hongyuan, *Journal of Molecular Catalysis* 226 (2005) 89-92
- ⁴⁴ R. Padilla, M. Benito, L. Rodriguez, A. Serrano, G. Munoz, L. Daza, *International journal of Hydrogen energy* 35, (2010) 8921-8928

6 Ringraziamenti

Per questo lavoro di tesi i ringraziamenti vanno principalmente al prof. Fabrizio Cavani che ne ha reso possibile lo svolgimento, e che con un'opera di convincimento continuo mi ha spinto in un rush finale molto impegnativo.

Volevo ringraziare inoltre tutti i ragazzi del dipartimento di catalisi, che mi hanno sopportato durante questi mesi e che ho tartassato con infinite domande.

Non potevo dimenticare di citare in questi ringraziamenti tutti i miei compagni di corso, innanzitutto per le risate, le serate insieme (non tutte quelle che meritavano in realtà), e per i momenti spensierati in facoltà. I miei compagni hanno anche un altro merito per questa tesi, spesso e volentieri mi sono stati di grande aiuto nello studio, chi passandomi appunti preziosi, chi spiegandomi le modalità di esame e le possibili domande. Hanno inoltre svolto un eccellente lavoro nel ricordarmi tutte le scadenze burocratiche necessarie al fine del compimento del percorso universitario.

Il ringraziamento più grande e sentito va alla mia famiglia che in tutti questi anni mi ha supportato e spronato negli studi, gioendo dei buoni risultati o partecipando sentitamente al mio disappunto quando le cose non andavano come desiderato. Non dovrei essere io a giudicare ma penso abbiano svolto un eccellente lavoro, fornendomi delle solide basi sia a livello di valori che in termini di tranquillità e serenità. Hanno svolto il loro compito in maniera egregia, spingendomi a fare le scelte giuste senza però che mi sentissi costretto a queste scelte.

Dato che non si vive di sola famiglia e lavoro un ringraziamento doveroso va in primis al gruppo Adios: Ciok, Ste, Zac, Fantuz e Miglio per tutte le serate trascorse insieme, da quelle più impegnative con anatre e mustacchi a quelle in polleggio al capanno con tutta la filmografia trash mondiale. Parlando del gruppo Adios non si poteva dimenticare IL PROGETTO che

Ringraziamenti

sta partendo proprio adesso anche se i suoi frutti si vedranno solo nel lungo periodo!!!!

Un grazie particolare va a Mambu e Cri, fedeli compagni di tante sbaraccate, concluse ad orari improponibili dopo ettoltri di benzina consumata...

Non si poteva dimenticare in questa sede Lesy in Festa che dopo tanti anni continua a farci rimanere uniti, con tanti scazzi ma soprattutto con i momenti belli che "riempiono l'anima" ed ogni anno se ne esce esausti ma notevolmente cresciuti.

Dato che la festa non è un entità immateriale ma è fatta soprattutto di persone che ci credono credo sia necessario citarne alcune: la Cioppa che con la sua psicanalisi a zero euro mi ha aiutato tanto a crescere ed essere meno orso ed introverso. Non si poteva dimenticare il PdV che anche se ormai ci vediamo poco considero sempre il nucleo della compagnia...

Non bisogna però dimenticare che non c'è solo la festa ma anche il circolo, pertanto volevo ringraziare di tutto cuore Mauro che come me crede ancora profondamente nel circolo come punto di aggregazione per tutti e la Paola che lo sopporta!!!!

Ho lasciato per ultimo Mauro Sala ma è un ringraziamento per me molto importante, per quello che rappresenta e per tutto quello che mi ha insegnato in questi anni e che continua ad insegnarmi.