

SCUOLA DI SCIENZE  
Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

## **Chimica Industriale**

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

# Elettrosintesi di catalizzatori Rh-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> su schiume FeCrAl per la produzione di syngas

Tesi di laurea sperimentale

### **CANDIDATO**

Giacomo Meriggi

### **RELATORE**

**Prof.** Giuseppe Fornasari

### **CORRELATORE**

**Dott.ssa.** Patricia Benito Martin

**Dott.** Marco Monti

**Prof.** Angelo Vaccari

**Sessione II**

---

**Anno Accademico 2014-2015**

---



## **Parole chiave**

1. Catalizzatori strutturati;
2. Schiume metalliche a cella aperta;
3. Ossidazione parziale catalitica (CPO) del metano;
4. Elettrosintesi;
5. Rodio;
6. Allumina;
7. Cella in flusso;

## Abstract

La preparazione di catalizzatori attivi nella reazione di ossidazione parziale catalitica del metano a base di Rh, è stata condotta utilizzando tecniche di sintesi elettrochimiche su schiume metalliche a base di FeCrAlY. Sono stati depositati precursori a base di Rh/Al ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e successivamente comparati ai catalizzatori a base idrotalcitica Rh/Mg/Al, precedentemente studiati. La precipitazione dei composti di Al ed idrotalciti sono stati ottenute tramite la tecnica di elettrogenazione di basi. Sono state svolte prove di Linear Sweep Voltammetry (LSV) in soluzioni di  $\text{KNO}_3$  per determinare i potenziali ai quali si ottiene la riduzione dei nitrati, individuando il potenziale di sintesi a -1,2V. Tramite la tecnica potenziostatica (CronoAmperometria, CA) è stato possibile ottenere indicazioni sulle correnti in gioco durante la riduzione dei nitrati per tutto il tempo di reazione. Sono state eseguite successivamente cronoamperometrie in soluzione di  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  0,06M nelle condizioni -1,2V per tempi variabili, per poter determinare il grado di ricoprimento e l'adesione dei rivestimenti in ossidrossido di alluminio su differenti supporti, partendo da geometrie semplici, come lamine metalliche in lega FeCrAlY, e passando mano a mano a geometrie più complesse, come fibre metalliche e schiume dello stesso materiale. La sintesi dei precursori catalitici è stata ottenuta su schiume di FeCrAlY in cronoamperometria utilizzando come specie in soluzione i nitrati dei metalli da depositare sottoforma di osso idrossidi. la sintesi viene effettuata successivamente su una cella in flusso più innovativa che da risultati migliori sia di ricoprimento che sulle percentuali di Rh depositato. Le schiume ottenute sono state successivamente caratterizzate, tramite analisi SEM-EDS, per poi essere calcinate a  $900^\circ\text{C}$  e provate, per determinarne l'attività nella reazione di ossidazione parziale catalitica del metano ad una temperatura di  $750^\circ\text{C}$ .

Scopo.....	6
Introduzione .....	7
1.1 Idrogeno e syngas.....	7
1.2 Produzione di Syngas e idrogeno .....	9
1.2.1 Elettrolisi dell'acqua .....	9
1.2.2 Produzione da fonti rinnovabili.....	11
1.2.3 Syngas da fonti non rinnovabili .....	14
1.2.3.1.Steam Reforming.....	14
1.2.3.2 Ossidazione parziale omogenea .....	18
1.2.3.3 Autothermal Reforming .....	19
1.2.4 Ossidazione Parziale Catalitica .....	21
1.2.4.1 Meccanismi di reazione.....	21
1.2.4.2 Catalizzatori .....	24
1.2.4.3 Meccanismi di disattivazione .....	26
1.2.4.4 Profili termici ed effetto della pressione .....	28
1.3 Catalizzatori Strutturati .....	33
1.3.1 Geometrie e strutture .....	34
1.3.2. Trasferimento di calore .....	37
1.3.3. Preparazione di catalizzatori strutturati.....	39
1.4 Elettrosintesi.....	44
Parte sperimentale .....	51
2.1. Sintesi di catalizzatori per via elettrochimica.....	51
2.2. Celle elettrochimiche.....	53
2.2. Cella in flusso.....	54
2.3. Caratterizzazione dei catalizzatori.....	55
2.4. Prove catalitiche .....	57
Risultati e discussioni.....	61
3.1. Prove per la determinazione dei potenziali e dei tempi di sintesi .....	61
3.2. Prove in cronoamperometria in $\text{KNO}_3$ .....	66
3.3. Prove cronoamperometriche con $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ .....	67
3.4. Sintesi in cella convenzionale, caratterizzazione e prove catalitiche su schiume 60ppi. .	77
3.5.Sintesi in cella convenzionale, caratterizzazione e prove catalitiche su schiume 80ppi. .	91
3.6. Sintesi in cella in flusso, caratterizzazione e prove catalitiche su schiume 60ppi.....	100
Conclusioni .....	114
Bibliografia .....	116

## Scopo

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è di preparare catalizzatori attivi nella reazione di ossidazione parziale catalitica per la produzione di syngas, utilizzando tecniche di sintesi elettrochimiche su schiume metalliche a base di FeCrAlY. Sono stati preparati composti a base di Rh/Al ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e comparati ai catalizzatori a base idrotalcitica Rh/Mg/Al, precedentemente studiati.

La precipitazione dei composti di Al ed idrotalciti sono stati ottenuti tramite la tecnica di elettrogenazione di basi. Il pH sulla superficie del catodo viene variato, permettendo la precipitazione di idrossidi di alluminio ed idrotalciti sul catodo. La generazione di ioni idrossile è stata ottenuta tramite la tecnica di riduzione dei nitrati.

Prove di Linear Sweep Voltammetry (LSV) sono state effettuate in soluzioni di  $\text{KNO}_3$  per determinare i potenziali, ai quali si ottiene la riduzione dei nitrati, e per individuare le condizioni di sintesi. Il comportamento delle correnti durante le sintesi è stato successivamente determinato su soluzioni contenenti  $\text{KNO}_3$ , così da vedere il contributo dei nitrati, tramite tecniche potenziostatiche (CronoAmperometria: CA) nelle condizioni determinate in precedenza con la tecnica LSV.

Sono state eseguite successivamente cronoamperometrie in soluzione di  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  per determinare il grado di ricoprimento e l'adesione dei rivestimenti in ossidrossido di alluminio su differenti supporti, partendo da geometrie semplici, come lamine metalliche in lega FeCrAlY, e passando mano a mano a geometrie più complesse, come fibre metalliche e schiume dello stesso materiale.

Per la preparazione dei precursori catalitici a base di Rh ed ossidrossido di alluminio si inizia utilizzando le tecniche più tradizionali, come l'impiego di una cella elettrochimica a comparto singolo, passando poi all'impiego della cella in flusso per migliorare il ricoprimento.

Le schiume ottenute sono state successivamente caratterizzate, tramite analisi SEM-EDS, per poi essere calcinate e provate, per determinarne l'attività nella reazione di ossidazione parziale catalitica del metano ad una temperatura di  $750^\circ\text{C}$ .

# Introduzione

## 1.1 Idrogeno e syngas

Idrogeno e gas di sintesi (syngas), miscela gassosa composta prevalentemente da CO e H<sub>2</sub>, sono indispensabili per l'industria chimica, petrolchimica ed energetica (Fig.1.).

Nell'**industria chimica**, sono infatti building block importanti e vengono utilizzati come reagenti per la produzione di alcuni prodotti. Le applicazioni del syngas dipendono dalla sua composizione, la quale è correlata sia al tipo di fonte dalla quale si ottiene, sia al processo impiegato per la trasformazione. Le miscele con alto quantitativo di idrogeno, dopo processi di arricchimento e di separazione, sono destinate alla produzione di ammoniaca e gas riducenti (idruri), mentre miscele più ricche di CO, sono impiegate per la produzione di metanolo e per ottenere molecole più complesse come oli combustibili, attraverso la reazione di Fischer-Tropsch, o dimetil etere.

Nelle **raffinerie** l'idrogeno viene utilizzato per ottenere carburanti puliti, tramite la reazione di idro desolforazione catalitica ed idrocracking. La sempre minore qualità del petrolio, e l'aumento della domanda energetica, tenderanno ad aumentare la richiesta per tale tipo di reazione (1).

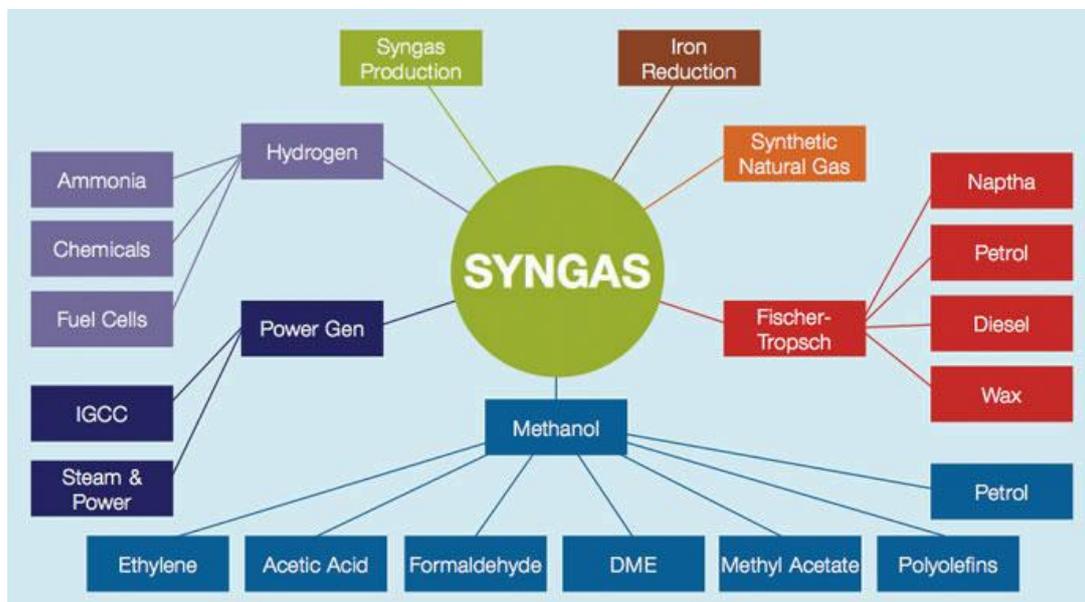


Fig. 1. Applicazioni del syngas in industria.

Nel campo **energetico** gli sviluppi nel processo IGCC (Integrated Gasification Combined Cycle), dove si gassifica il carbone a syngas, dal quale si rimuovono le impurezze prima della combustione, o nelle fuel cell, dove avviene l'ossidazione dell'idrogeno, hanno portato alla necessità di convertire i combustibili tradizionali,

come carbone e gas naturale, ad idrogeno e syngas, allo scopo di ottenere una produzione sempre più efficiente di energia.

La necessità di sviluppare carburanti “verdi” per l’industria dei **trasporti**, ha portato alla ricerca di fonti alternative di combustibili. Le fonti energetiche tradizionali come: gas naturale, carbone e biomassa, sono dei buoni candidati per fare ciò. Risulta possibile ottenere syngas da queste materie prime, e, mediante reazione di Fischer-Tropsch, è possibile poi sintetizzare idrocarburi liquidi. Esistono tecnologie che permettono di ottenere syngas da tali fonti primarie di energia, quali: gas to liquid (GTL), coal to liquid (CTL), biomass to liquid (BTL) (1).

I metodi di produzione energetica odierna non sono sostenibili sotto molti aspetti, ed uno di questi è l’abbondanza di rifiuti prodotti. Tutti gli idrocarburi fossili sono risorse non rinnovabili e risulta quindi importante sviluppare nuove modalità più efficienti per sfruttare tali risorse e per poterle anche rimpiazzare. La ricerca e lo sviluppo per la produzione di idrogeno e syngas, la loro purificazione ed utilizzo (nelle fuel cell o come combustibili), si muovono in questo senso, e rappresentano una delle sfide della ricerca odierna nel settore energetico. Si cerca di rispettare tre obiettivi principali in tale campo:

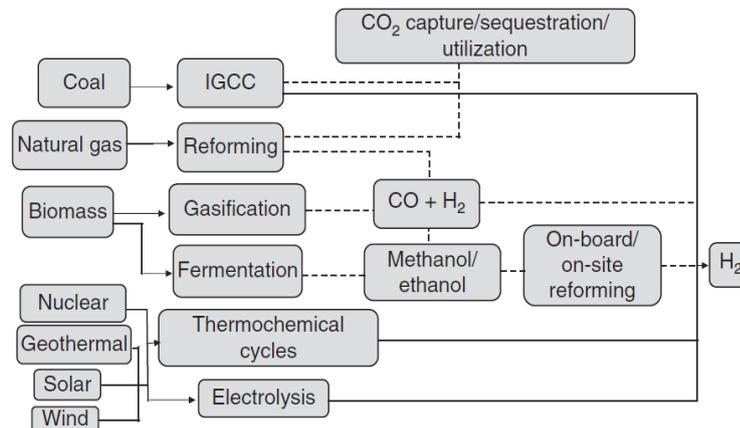
1. Fornire sempre maggiori quantità di combustibile pulito, per soddisfare la domanda energetica crescente (combustibili liquidi, gassosi ed elettricità);
2. Aumentare l’efficienza nell’utilizzo dei carburanti e nella produzione di elettricità;
3. Abbassare le quantità degli inquinanti all’interno dei carburanti.

L’esempio più rappresentativo di tali obiettivi è la produzione energetica nelle fuel cell.  $H_2$  è infatti un combustibile ultrapuro e la sua combustione permette una sensibile riduzione di emissioni, ed una massimizzazione energetica (1; 2). Anche nella sintesi di idrocarburi da syngas via Fisher Tropsch, i carburanti liquidi ottenuti hanno la minima quantità di agenti inquinanti al loro interno. La loro derivazione da reagenti ultrapuri permette di avere assenza, in alte concentrazioni, di inquinanti azotati o zolfo in varie forme all’interno del combustibile stesso.

Dal punto di vista dell’industria sostenibile il syngas è un’ottima risorsa per il futuro, ed è per questo che i metodi per ottimizzare la sua produzione vengono ancora studiati.

## 1.2 Produzione di Syngas e idrogeno

Il syngas e l'idrogeno possono essere prodotti da diverse materie prime contenenti alte quantità di carbonio e idrogeno. Si può ottenere da carbone, gas naturale, acqua e biomassa (fonti rinnovabili) tramite svariati processi chimici e non come rappresentato nella figura sottostante (Fig.2).

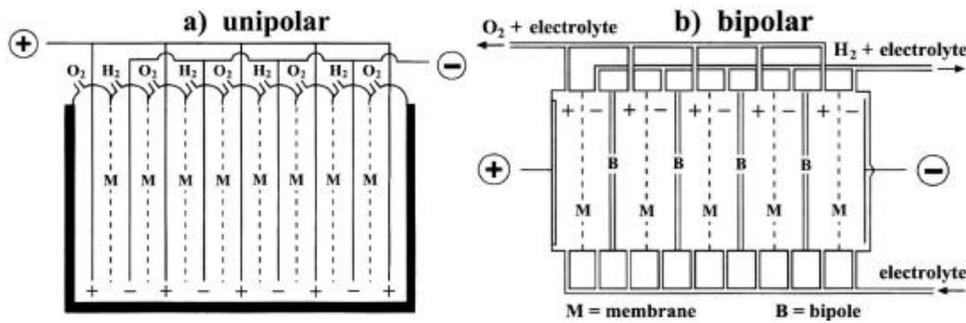


**Fig.2.** Opzioni tecnologiche per la produzione di idrogeno da varie alimentazioni contenenti carbonio. IGCC, Integrated Gasification Combined Cycle.

### 1.2.1 Elettrolisi dell'acqua

L'idrogeno può essere prodotto tramite elettrolisi dell'acqua facendo passare una corrente tra due elettrodi in acqua. Le molecole di H<sub>2</sub>O vengono separate producendo O<sub>2</sub> all'anodo ed H<sub>2</sub> al catodo.

Esistono essenzialmente tre metodi per produrre idrogeno tramite elettrosintesi. Due di queste tecnologie, denominate elettrolisi alcaline, impiegano una soluzione acquosa di KOH, la quale viene utilizzata per la sua alta conducibilità. L'unità di processo che permette l'elettrolisi viene chiamata elettrolizzatore, il quale può essere sia unipolare che bipolare (Fig.3.). L'elettrolizzatore unipolare è un reattore che ha elettrodi connessi in parallelo. Una membrana tra questi separa O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> gassosi mentre vengono prodotti, ma permette comunque il passaggio degli ioni. Il design bipolare assomiglia ad un filtro pressa con celle connesse in serie e con l'idrogeno che viene prodotto da un lato di ogni cella, mentre l'ossigeno viene generato nella parte opposta. Differentemente dal monopolare ogni cella ha al suo interno due elettrodi. Anche in questo caso una membrana separa gli elettrodi, e permette la separazione dei due gas in maniera analoga a quella spiegata in precedenza. (3)



**Fig.3.** Elettrolizzatori con configurazione di cella a) unipolare e b) bipolare

Il terzo tipo di elettrolisi si avvale di un'unità in cui l'elettrolita è una membrana solida conduttiva, differentemente dalle soluzioni alcaline precedentemente spiegate, ed è composta da polimero solido (SPE, Solid Polymer Electrolyte). Questa permette agli H<sup>+</sup> di passare dall'anodo al catodo dove vengono ridotti per formare idrogeno gassoso, mentre all'anodo si genera ossigeno. La membrana non funziona solo da elettrolita, ma permette la separazione di ossigeno ed idrogeno gassoso, in quanto li produce su due fronti differenti. (3)

Qualsiasi tecnologia che produca elettricità può dare vita ad un processo di elettrolisi per la produzione dell'idrogeno. Grazie all'enorme potenziale dell'energia solare ed eolica il processo di elettrolisi sembra possa produrre l'idrogeno necessario alla società del futuro. (4)

L'elettrolisi richiede il contributo mutuale di calore ed elettricità, per esempio a 25°C vi è abbastanza calore nell'ambiente e il voltaggio richiesto per tale sintesi è 1,23V. Risulta quindi possibile giocare su queste due variabili per la produzione di idrogeno, aumentando la temperatura è infatti possibile abbassare il voltaggio necessario. Tali sistemi, che producono idrogeno direttamente da fonti rinnovabili come luce solare ed acqua, offrono molteplici possibilità di aumentare l'efficienza del processo solar to hydrogen, ed abbassare così i costi capitali del sistema (5). Il limite principale di tale tecnica è che, per raccogliere l'energia solare necessaria per una produzione a livello industriale, serve ampia disponibilità di terreni per il fotovoltaico. Un altro aspetto limitante è il gran quantitativo di acqua necessaria per una produzione sostenibile di idrogeno, la quale deve essere distillata per garantire una buona riuscita del processo. Alcuni sistemi in via di sviluppo potrebbero permettere l'uso di acqua marina come alimentazione più economica piuttosto di quella distillata, permettendo un abbattimento dei costi notevole, fattore ancora limitante in tale processo (4).

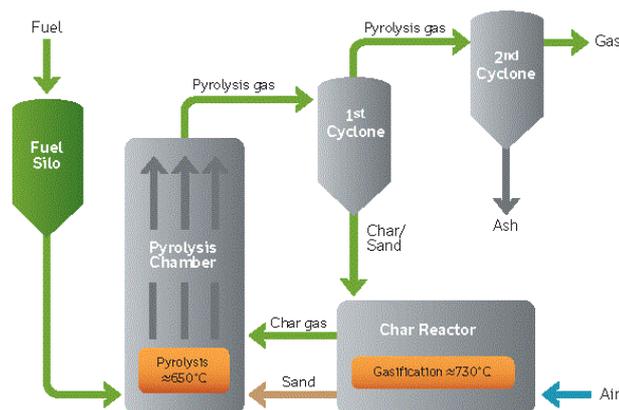
### 1.2.2 Produzione da fonti rinnovabili

La biomassa è una materia rinnovabile che contiene al suo interno una buona quantità di idrogeno, ossigeno e carbonio. Questa risulta disponibile in una vasta gamma di risorse come: rifiuti urbani, residui dei raccolti, legno, rifiuti cartacei, cereali, e molti altri. Questa è una riserva energetica ed esistono varie vie per poterla sfruttare. Può essere convertita direttamente in calore ed energia, oppure, dopo processi opportuni, in prodotti solidi o liquidi (carbone, bio-olio, metanolo, etanolo) e combustibili gassosi (syngas,  $H_2$ ,  $CH_4$ ). Esistono vari tipi di biomassa, le quali vengono classificate a seconda della loro provenienza:

- Biomasse di prima generazione (amido, canne e barbabietole da zucchero, oli vegetali o animali)
- Biomasse di seconda generazione (rifiuti agricoli derivanti da coltivazioni, materiali lignocellulosici, rifiuti solidi urbani);
- Biomasse di terza generazione (etanolo, metano o idrogeno sintetizzati da microrganismi tramite digestione anaerobica delle biomasse) (6; 7).

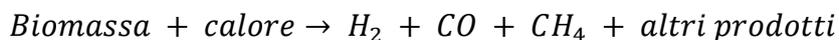
I processi di combustione, non sono facilmente utilizzabili per la produzione energetica, in quanto a bassa efficienza (10-30%) e con emissioni inquinanti come sottoprodotti (8). Occorre quindi trovare un modo per massimizzare l'efficienza delle biomasse, convertendo un materiale di scarto contenente carbonio ed idrogeno, come una biomassa o glicerolo, ad un gas ricco in  $H_2$ . Infatti la biomassa contiene un'elevata quantità di H, O e C, ed essendo un materiale largamente disponibile sarebbe l'ideale per la valorizzazione energetica e chimica.

I metodi più usati per la produzione di syngas dalle biomasse, sono i così detti processi termochimici: pirolisi e gassificazione (8; 9).



**Fig.4.** Rappresentazione schematica di un impianto integrato per pirolisi e gassificazione.

La pirolisi (Fig.4.) avviene per riscaldamento della materia organica (biomassa) in assenza di ossigeno. Si ottengono prodotti liquidi (oli pesanti e leggeri), solidi (carbone o char) e gassosi (idrogeno, metano e CO), in rapporti differenti in funzione delle condizioni di esercizio utilizzate. I parametri che permettono di controllare la composizione dei prodotti uscenti dal reattore sono: le temperature utilizzate, tra i 400-600°C e il tempo di residenza nel reattore (sia del gas che del solido-liquido). Esistono due tipologie di pirolisi: lenta, nella quale la temperatura è minore (400°C) e non si produce idrogeno, e veloce, nella quale la biomassa scaldata a temperature maggiori (600°C) forma liquido, solido e gas. Il gas uscente da tale processo è una fonte di syngas si ottiene da idrocarburi o biomassa secondo le seguenti reazioni:



Talvolta in tali processi vengono usati anche catalizzatori (Nichel-Ox) per aumentare la conversione della biomassa a gas, ovvero aumenta la quantità di incondensabili (Tab.1) (9).

La gassificazione è un processo che può essere definito come una parziale combustione della biomassa. È una alternativa alla combustione che permette di abbassare la quantità di CO<sub>2</sub>. Infatti per aumentare l'efficienza del processo di combustione è stata introdotta la gassificazione di biomasse.

Process	Biomass	Reactor	Catalytic	Products
Gasification	Glycerol lignocellulosic	withFixed Bed	-	Syngas
Gasification and Pyrolysis	Pine sawdust	Tubular	Nickel	Syngas
Gasification	Sawdust	Fluidized Bed	Fe/CaO	-
Gasification and Pyrolysis	Rubber	Tubular	-	Hydrogen and Syngas
Gasification	Lignocellulosic materials	Tubular	-	Hydrogen
Gasification	Wood	-	-	Syngas
Gasification	Glycerol	Fluidized Bed	-	Syngas
Gasification and Pyrolysis	Food waste	Tubular	-	Syngas
Gasification	Refuse fuels	Fixed Bed	-	Syngas
Gasification and Pyrolysis	Pine sawdust	Fluidized Bed	Dalomite and Nickel	Syngas

**Tab.1.** Esempi di catalizzatori e reattori per processi di gassificazione e pirolisi

Questa tecnologia permette di ottenere un prodotto quasi completamente gassoso e si differenzia dalla pirolisi secondo due aspetti: la temperatura di esercizio, intorno agli 800-1300°C, e la presenza di un agente ossidante (ossigeno, aria e/o vapore) durante l'esercizio.

La miscela gassosa così ottenuta è composta da H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, idrocarburi a catena corta, tar, ed altri contaminanti. Lo svantaggio della gassificazione è la bassa efficienza termica del processo perché molta dell'energia utilizzata è destinata all'eliminazione dell'umidità di cui la biomassa è molto ricca. Per tale ragione si usano biomasse con percentuali di umidità minori del 35%. Essendo un processo complessivamente endotermico esistono tecnologie che permettono l'utilizzo di minori quantità di calore, ed ottenere un processo in parte auto termico. I gassificatori di biomassa hanno diverse configurazioni (Tab 1), infatti a seconda della tipologia di biomassa, e delle temperature di esercizio, si usano reattori differenti (10; 11). La gassificazione a bassa temperatura avviene a circa 900°C in un letto fisso o fluido, mentre la gassificazione ad alta temperatura, che viene condotta sopra i 1300°C, permette di usare un gassificatore trascinato. I Parametri che influenzano maggiormente la composizione dei gas in uscita dal gassificatore, sono: la temperatura, tendenzialmente quanto maggiore e quanto più alta sarà la percentuale di idrogeno, il rapporto vapore/biomassa e la tipologia di gas ossidante (ossigeno, aria/vapore) (1; 9).

Come già accennato in precedenza, i gas in uscita da tali processi derivanti da biomassa non sono composti completamente da syngas, ma vi sono altre specie come idrocarburi a catena corta e tar. Per trasformare quanto più possibile la biomassa nel prodotto desiderato ad esempio si usa associare ai processi di pirolisi o gassificazione un processo di reforming o ossidazione parziale, che saranno esaminati nel capitolo successivo.

### **1.2.3 Syngas da fonti non rinnovabili**

Le fonti non rinnovabili comprendono materie prime come: carbone, petrolio e gas naturale.

Il carbone può essere usato efficientemente in un processo di produzione del syngas tramite gassificazione. Il gas in uscita da tale processo non è composto unicamente da CO e H<sub>2</sub>, ma anche da CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, ed altre impurezze come H<sub>2</sub>S e NH<sub>3</sub>. Occorre quindi purificarlo per poterlo utilizzare nei processi di valorizzazione del syngas.

Il gas naturale è una miscela di idrocarburi leggeri inodore, con alta presenza di metano al suo interno, e può essere usato per le reazioni di ottenimento del syngas, dopo opportune purificazioni.

Si usano anche frazioni di petrolio aromatiche, le quali devono essere sottoposte a processi di deidro ciclizzazione (o de aromatizzazione), prima di procedere alla produzione del syngas.

Gli idrocarburi gassosi e liquidi, come alimentazione, permettono di usare processi come lo steam reforming (SR), l'ossidazione parziale omogenea (POX), e il reforming autotermico (ATR) (1; 12).

La competitività di ogni processo è data da alcuni fattori cruciali, quali: efficienza del catalizzatore, scala di produzione, purezza in H<sub>2</sub> e costo di alimentazione.

#### **1.2.3.1. Steam Reforming**

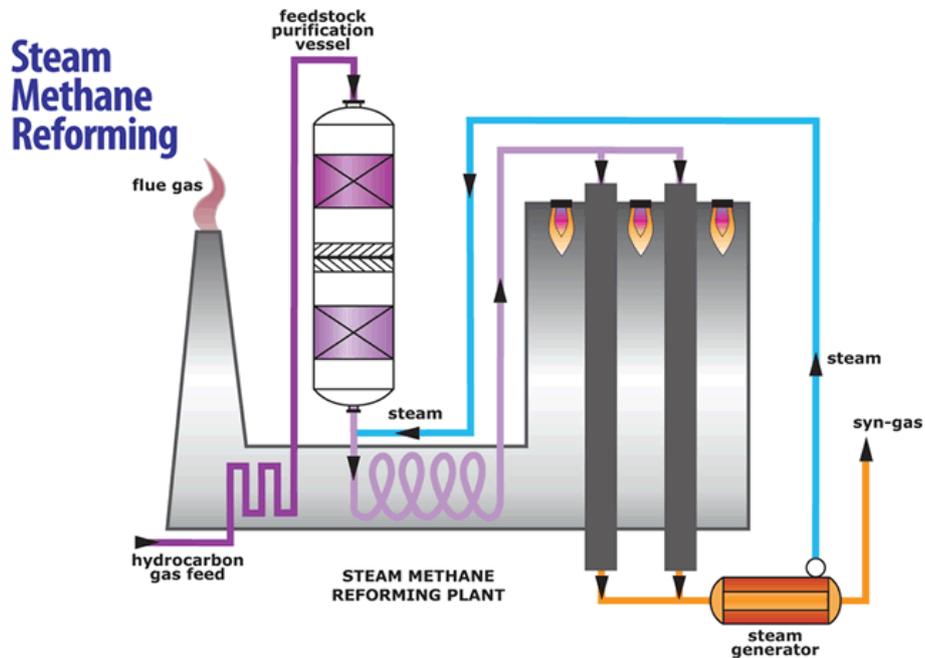
La reazione di steam reforming avviene quando una corrente di idrocarburi e vapore acqueo vengono fatti reagire attraverso un letto catalitico. Per tale tipo di processo si usa principalmente il gas naturale a livello industriale. Questo, reagendo con il vapore in presenza di un catalizzatore permette di produrre syngas. Tale tipologia di reforming è la più apprezzata quando lo scopo è produrre H<sub>2</sub> poiché fornisce il maggior rapporto H<sub>2</sub>/CO dato che una parte di H<sub>2</sub> viene fornita dall'acqua.

Nello steam reforming del metano (SMR) (a) si usa il gas proveniente da differenti zone geologiche, e quindi con composizione differente.

Nonostante la reazione principale sia (a), all'interno del reattore possono avvenire anche altre reazioni secondarie, per esempio: la water gas shift (WGS) (b), la quale avviene sempre nello SR a causa dell'elevata presenza di vapore acqueo, la disproporzione del CO (c), e la decomposizione del metano (d), entrambe fonte di carbonio nel reattore.



Il processo di SR a livello industriale è costituito da diversi stadi come mostrato in Fig.5. Come primo stadio occorre eseguire un pretrattamento sul gas in entrata eliminando lo zolfo, contenuto nella miscela di idrocarburi sottoforma di  $\text{H}_2\text{S}$ . Con tale gas miscelato con la corretta quantità di vapore è possibile effettuare lo SR.

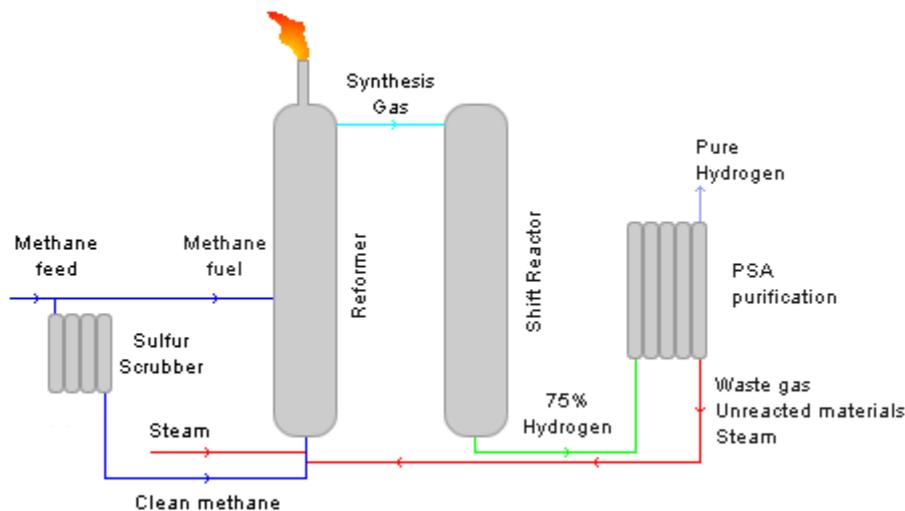


**Fig.5.** Rappresentazione schematica di un impianto di steam reforming del metano

Il reattore per la reazione SMR è tubolare (multi tubolare) con catalizzatore a letto fisso, ed è posto in un forno che somministra il calore necessario affinché la reazione

avvenga. La reazione è fortemente endotermica, e per fare in modo che avvenga occorre lavorare tra i 500 e i 900°C a pressioni inferiori ai 20bar. A livello industriale si opera a 900°C con pressioni di circa 20bar. La reazione sarebbe favorita a pressioni minori, tuttavia, dato che i processi che utilizzano syngas o idrogeno a valle lavorano ad alte pressioni, il reforming viene condotto ad elevate pressioni per diminuire i costi di processo dovuti alla compressione successiva del gas. A livello industriale si usa alimentare il reattore con una percentuale maggiore di vapore rispetto al metano (S/C superiore a 1), in modo da evitare processi di disattivazione del catalizzatore per deposizione di carbone.

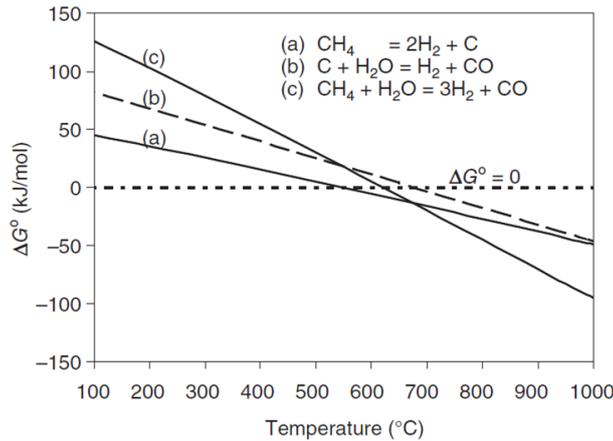
Il gas in uscita da tale processo viene raffreddato ad una temperatura di 350°C e sottoposto a WGS ad alta temperatura in un reattore secondario. Si può pensare di mettere un reattore secondario per una ulteriore WGS a bassa temperatura, 180-250°C, così da ottenere la massima produzione di idrogeno possibile (13). Il processo a valle dei reattori catalitici consiste nella purificazione del gas uscente, spesso separando H<sub>2</sub>, tramite Pressure Swing Adsorption (PSA), per ottenerlo il quanto più puro possibile. Tutto ciò che non è idrogeno (il gas di scarto) viene utilizzato come combustibile per portare in temperatura il reattore. Il processo a livello industriale (Fig.6.) permette di produrre idrogeno con purezza altissima ( $\cong 99,99\%$ ) (12; 14).



**Fig.6.** Rappresentazione schematica di un impianto per la produzione di syngas contenente un'unità di Steam Reforming ed una per la reazione di Water Gas Shift.

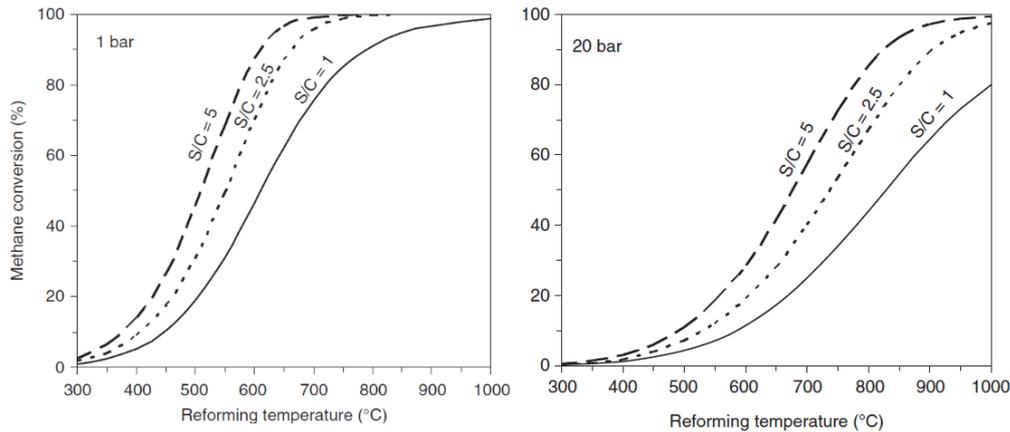
Come visto in precedenza la reazione di SR (a) risulta essere fortemente endotermica. Le condizioni di esercizio di questi reattori possono essere determinate dalla termodinamica delle reazioni che avvengono al loro interno. La fig.7 mostra la

variazione di  $\Delta G$  come funzione della temperatura per tre reazioni rappresentative durante il processo SMR: reforming, decomposizione del metano e gassificazione del carbone.  $\Delta G^\circ$  si abbassa all'aumentare della temperatura e, per tutte e tre le reazioni, si può osservare la natura endotermica di queste. Si vede che le reazioni di reforming e gassificazione del carbone richiedono temperature abbastanza alte per avvenire ( $> 700^\circ\text{C}$ ). Questo fa sì che il trasferimento di calore sia un componente di vitale importanza in questi reattori.



**Fig.7.** Variazione di  $\Delta G$  in funzione della temperatura nel processo SMR

Importante in queste reazioni è anche il rapporto Steam/Carbon (S/C) e la pressione a cui il processo avviene, come accennato in precedenza. La conversione di  $\text{CH}_4$  risulta essere maggiore quanto più alto è il rapporto S/C, in quanto l'equilibrio si sposta verso i prodotti, inoltre si sfavorisce la formazione del carbone. I dati sperimentali mostrano che per ottenere conversioni complete ad 1bar basta utilizzare una temperatura di  $700^\circ\text{C}$ , mentre per pressioni di 20bar occorre lavorare sopra i  $900^\circ\text{C}$ . Le curve dei bilanci di materia mostrano come al variare delle condizioni sopra citate si riesca a giungere a conversioni di circa 100%. (Fig.8.)



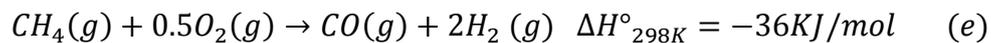
**Fig.8.** Conversione vs Temperatura a pressioni di 1 e 20 bar per differenti rapporti S/C

I catalizzatori utilizzati per tale tipo di processo sono estrusi a base di Ni supportati su allumina refrattaria oppure spinelli, per esempio a base di magnesio ed alluminio. La loro forma a ruota multicanale, permette di avere scambio di calore e materia efficace, permettendo così una stabilità per 50000 ore di lavoro. Tuttavia, se le condizioni non sono ottimali, si possono avere problemi di sinterizzazione del nichel o disattivazione per deposizione di carbone, inibendo così i siti attivi (12; 14).

Lo steam reforming del metano assicura bassi costi di produzione e rese maggiori di idrogeno rispetto alle altre tecnologie, tuttavia, a causa degli alti costi di investimento e degli impianti di grosse dimensioni, non risulta essere una tecnologia adatta per certi tipi di applicazioni in cui si vuole un impianto ridotto ed una facilità maggiore nell'abbattimento dei costi.

### 1.2.3.2 Ossidazione parziale omogenea

L'ossidazione parziale è una reazione esotermica (e), che può avvenire sia in presenza che in assenza di un catalizzatore.



L'ossidazione parziale omogenea (POX) è una reazione non catalizzata che serve per produrre syngas da gas naturale o idrocarburi liquidi, a temperature e pressioni elevate. In tale reazione il catalizzatore non è richiesto, poiché la temperatura alta, prodotta nell'area di diffusione della fiamma nel reattore, promuove la reazione chimica in fase omogenea. Come gas ossidanti vengono utilizzati: aria, aria arricchita o ossigeno. Si usa spesso ossigeno puro in modo tale da avere un'unità di pulizia del syngas ridotta. Solitamente il reattore per POX è seguito da uno per la reazione di WGS per

massimizzarne la produttività di idrogeno. I reattori POX su grande scala vengono utilizzati anche per la produzione di idrogeno da scarti di raffineria derivanti da operazioni generali.

Le parti più importanti dell'impianto per il processo di ossidazione parziale sono: l'iniettore d'alimentazione ed il bruciatore. Infatti se questi due sono interfacciati correttamente, permettono una buona miscelazione di O<sub>2</sub> e combustibile, così da prevenire formazione di hotspots, evitando la formazione di carbone ed eventuali esplosioni.

Uno dei vantaggi di tale processo è che, sia per reattori a bassa scala, che per quelli a scala maggiore, si può utilizzare una vasta tipologia di combustibili, per esempio: metano, etanolo, metanolo ed idrocarburi a catena più lunga. I reattori su grande scala raggiungono temperature intorno ai 1150-1500°C, con pressioni comprese tra 25-80bar. L'efficienza è minore ad un processo di SR, con valori che si aggirano tra il 70-80%.

Tuttavia le condizioni di utilizzo di tali reattori risultano essere dispendiose; sia per le alte pressioni utilizzate che per l'uso di ossigeno puro nella reazione. (15)

### **1.2.3.3 Autothermal Reforming**

L'autothermal reforming (ATR) è il processo che combina la reazione di gas naturale o di idrocarburi liquidi con vapore acqueo ed ossigeno, ad alte temperature e pressioni per la produzione del syngas. Nell'ATR prima avviene una reazione di ossidazione parziale non catalitica, seguita da un processo di steam reforming. Nel reattore tali processi avvengono rispettivamente nella zona di combustione, nella zona termica ed in quella catalitica. (1)

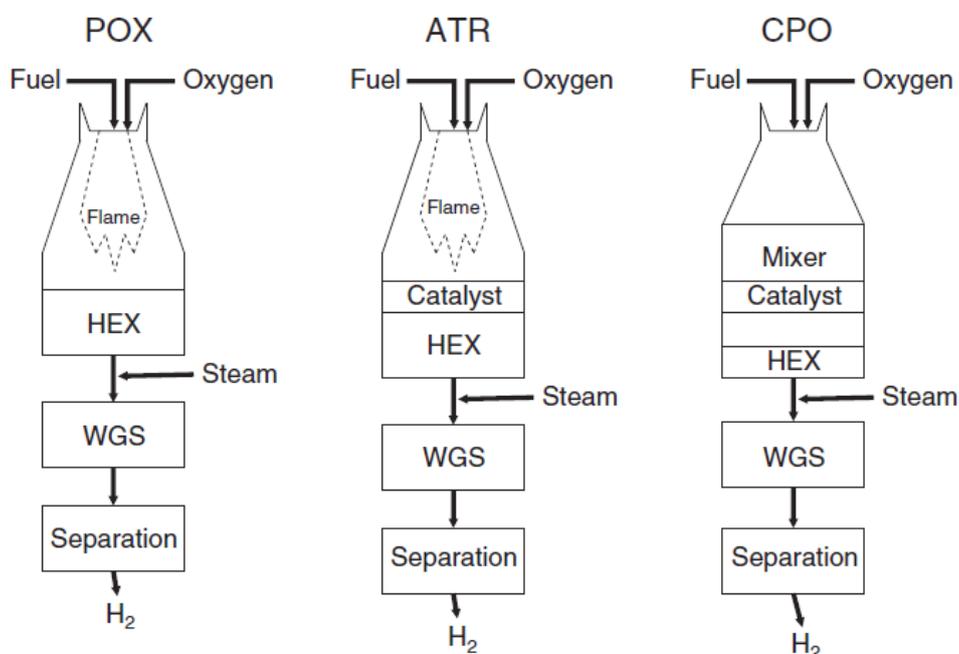
L'ATR usa un alto rapporto in entrata di S/C in modo tale da facilitare le reazioni di steam reforming e water gas shift, producendo così maggiori quantità di idrogeno. Come ossidante viene utilizzata aria, aria arricchita con ossigeno o ossigeno puro, in funzione del tipo di syngas richiesto nel processo a valle. L'impianto per tale reazione è composto da un reattore per autothermal reforming, uno per WGS e un purificatore di idrogeno.

Il profilo termico dell'ATR parte da una zona di ossidazione parziale che sviluppa temperature di circa 2300°C nella prima parte del reattore, mentre nella zona catalitica, dove avviene la reazione di steam reforming, la temperatura si abbassa fino a 1300-

1400°C. Il profilo di temperatura mostra che la prima reazione non necessita di una combustione controllata, come avviene nella POX, ma l'elevata quantità di calore che si genera viene consumata nello stadio successivo.

Il processo avviene ad una pressione compresa tra 1 e 80 bar, inferiore a quella del POX. L'ATR combina alcune delle migliori caratteristiche dei SR, POX ed ossidazione totale (Fig.9.). Con tale tecnologia è possibile ottenere sistemi compatti, di minore dimensione rispetto ad impianti di SR, senza così dover usare bruciatori, ed eliminando il problema di deposizione del coke sul catalizzatore.

Questo produce un syngas con un rapporto  $H_2/CO$  molto favorevole, tale da poter essere utilizzato nella sintesi chimica. Di grande importanza per tale processo sono le composizioni dei gas entranti e le tipologie di catalizzatore. Con la giusta miscela in entrata al reattore, l'ossidazione parziale fornisce tutto il calore per la reazione endotermica di steam reforming. In tale modo l'ATR non necessita di calore proveniente dall'esterno (1; 16). Il limite economico, sia nell'ATR che nella POX, è relativo all'impiego di  $O_2$  che per essere ottenuto puro richiede costose unità di separazione.

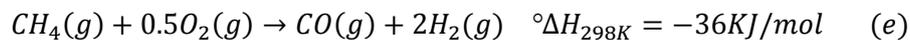


**Fig.9.** Rappresentazione schematica delle unità di ossidazione parziale (POX), autothermal reforming (ATR), e ossidazione parziale catalitica (CPO) seguiti da uno stadi di purificazione dell'idrogeno. HEX è lo scambiatore di calore.

### 1.2.4 Ossidazione Parziale Catalitica

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

Tale processo si basa sulla reazione del gas naturale (metano), o di idrocarburi liquidi, con gas ossidante, ad alte velocità spaziali su un catalizzatore solido, per produrre syngas. Le caratteristiche principali della CPO sono: la completa conversione dell'ossigeno e la quasi completa conversione del metano all'interno del letto catalitico. La reazione avviene secondo (e):



Il catalizzatore, il supporto e l'ottimizzazione delle condizioni operative sono gli aspetti tecnologici chiave del processo. Come per la reazione in fase omogenea gli ossidanti usati possono essere aria, aria arricchita o ossigeno. Studi sperimentali mostrano che la produzione di syngas è favorita a bassi tempi di contatto (SCT-CPO), piuttosto che a tempi di contatto maggiori, caso in cui la produzione di CO sarebbe in competizione con quella di CO<sub>2</sub>, ovvero, si avrebbe il tempo per l'ossidazione totale (16; 17).

Questo processo è oggetto di studi da molti anni (dal 1992-1994 ad oggi), ma solo recentemente (2014) si è riusciti ad effettuare il passaggio da laboratorio ad industria (18). Il processo CPO è visto come il processo che potrebbe sostituire lo steam reforming a livello industriale, o comunque si presenta come una valida alternativa per la produzione di idrogeno su piccola e media scala. Tanto ottimismo è dovuto alla tipologia di catalizzatori usati, i quali non danno solo maggior controllo, ma anche maggiori selettività e rese di idrogeno. Oltre a ciò, il design relativamente compatto dei reattori ivi utilizzati, potrebbe abbassare le spese di investimento e fornire rapidi guadagni rispetto allo SR.

#### 1.2.4.1 Meccanismi di reazione

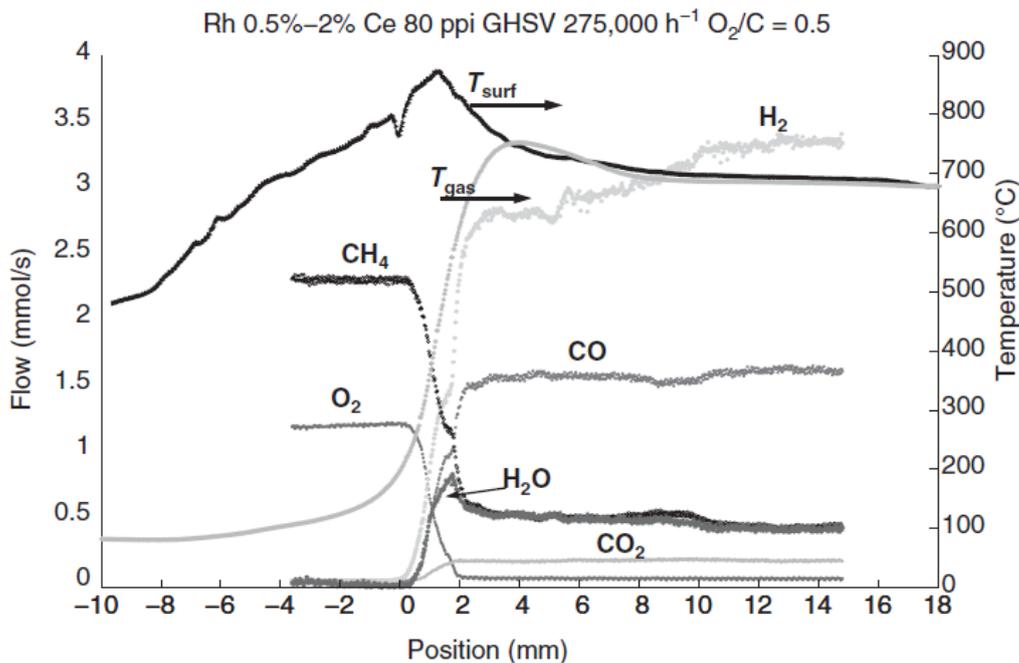
Il meccanismo globale secondo il quale il CH<sub>4</sub> diviene gas di sintesi nel processo di ossidazione parziale a contatto con un catalizzatore, viene spesso messo in discussione.

In passato si pensava che il meccanismo avvenisse secondo due studi, i quali consistevano in: un'ossidazione totale del metano, altamente esotermica, all'inizio del letto catalitico (figura) (f), seguita da reazioni di reforming endotermiche, steam reforming (a) e dry reforming (g).



Altri autori, osservando che la selettività in gas di sintesi aumenta al diminuire del tempo di contatto, sostengono che nel reattore avvenga solo la reazione di ossidazione parziale diretta (e). (19)

Studi successivi hanno mostrato che, nel processo CPO, non avviene solo la reazione di ossidazione parziale. Negli anni sono stati effettuati varie prove per determinare, non solo la composizione del gas uscente dal reattore, ma anche quella lungo il letto catalitico, così da poterle associare al profilo termico ed ipotizzare i meccanismi di reazione. Le tecniche utilizzate per questi due scopi sono molteplici. Lyvhosky (1) ed altri hanno discusso l'applicazione di schermi microlitici per la determinazione di composizione e temperatura lungo il letto catalitico, mentre altri (20) hanno preso in considerazione tecniche di campionamento capillare. Queste tecniche, associate a sistemi di misurazione della temperatura, come termocoppie o, come nelle prove di Donazzi ed altri (21), di un pirometro a fibra ottica scala sub millimetrica, portano ad una buona analisi del sistema. Il profilo del letto catalitico estrapolato da tali prove è quello mostrato in figura (Fig.10.).



**Fig.10.** Profili di temperatura e composizione per un tipico letto catalitico per la reazione di CPO. 0mm indica l'inizio del catalizzatore, mentre 10mm è la fine. Prima e dopo l'intervallo 0-10mm ci sono due monoliti inerti che fungono da schermi di calore (heat shields).

Grazie a tali dati si può ipotizzare l'andamento della reazione sul letto catalitico. La Fig.10 mostra i profili termici e di concentrazione lungo il letto del catalizzatore per CPO. Prendendo 0mm come faccia frontale del catalizzatore si possono evidenziare due tipologie di comportamenti. Nei primi pochi millimetri ( $\cong 2$ mm), corrispondenti al primo 20% del letto catalitico, vi è la zona di ossidazione veloce (simile ad una POX), dove si avviene il consumo di quasi tutto l'ossigeno e metano secondo la reazione (e). La temperatura aumenta fino a 1000-1250°C, dipendendo dal rapporto  $O_2/C$  e si produce CO,  $H_2$ ,  $CO_2$  e  $H_2O$ . Lungo il resto del catalizzatore vi è un abbassamento della temperatura fino a valori di circa 800°C, dovuto ad una lunga zona endotermica, nella quale avvengono le reazioni di WGS (a) e SMR (b). Le temperature decrescono lentamente lungo il catalizzatore, e ciò permette alla reazione di raggiungere quasi l'equilibrio prima di uscire dal letto catalitico. (22)



L.E. Basini ed altri hanno osservato che la collisione dei gas sul catalizzatore avviene per pochi millisecondi su una superficie estremamente calda. La chimica veloce e la selettività del processo ha origine nella zona di interfase che circonda le particelle di catalizzatore (<1mm). Il tempo di contatto di una singola molecola sul catalizzatore è di  $10^{-6}$ s a temperature comprese tra i 600 e i 1200°C. Le alte temperature ed il catalizzatore favoriscono la formazione di prodotti dell'ossidazione parziale, limitando il contributo dell'ossidazione totale. (18)

#### **1.2.4.2 Catalizzatori**

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

I reattori per la CPO sono a letto fisso. Le caratteristiche desiderate per tali catalizzatori sono le seguenti:

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

I metalli della prima serie di transizione (Ni, Co e Fe) e i metalli nobili (Ru, Rh, Pd, Pt e Ir) sono stati riportati come catalizzatori attivi per l'ossidazione parziale. Il nichel è stato il più studiato negli anni passati a causa del suo basso costo. Tuttavia questo metallo tende a disattivarsi lentamente per la deposizione di carbonio sulla superficie e la sua successiva dissoluzione nel metallo ad alte temperature di esercizio. I metalli nobili, invece, resistono alla dissoluzione del carbonio al loro interno e mostrano le proprietà adatte per essere catalizzatori stabili nella CPO (1). Oltre a ciò una maggior resa, giustifica, in termini di investimento, l'utilizzo di metalli preziosi come catalizzatori per la CPO.

Nei primi anni di studio di tali catalizzatori l'attenzione venne focalizzata su Ru. Rabe ed altri (23) arrivarono alla conclusione che il catalizzatore dovesse essere preventivamente ridotto prima di alimentare i gas per la reazione di ossidazione parziale. Tornianen e collaboratori (24) presero in considerazione catalizzatori a base di

Rh, Pt, Ir, Ru, Pd e Re su schiume di  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  per identificare quale fosse il migliore. Tali metalli furono infatti messi a confronto nelle medesime condizioni di ossidazione parziale con metano a GHVS di  $100000\text{h}^{-1}$ . Rh, Pt e Ir mostrano prestazioni simili durante tutta la durata dell'analisi. In letteratura Pt e Rh vengono indicati come i catalizzatori più attivi e stabili per la CPO, con il platino che risulta avere minor resa di idrogeno ed anche minor attività rispetto al rodio (1; 23; 24).

Il supporto della fase attiva è solitamente una superficie inerte depositata sul substrato, la quale permette la dispersione del catalizzatore metallico. I supporti usati per un metallo come il Rh sono ceramici singoli, come  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , e  $\text{MgO}$  o misti, come cordierite,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  oppure ossidi riducibili come  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$  (25). Inoltre alcuni lavori mostrano come, supporti ceramici non ossidici come  $\text{SiC}$ , possano essere utilizzati nella reazione di CPO, grazie alla loro inerzia termica e chimica. (26)

L' $\text{Al}_2\text{O}_3$  si può usare per la CPO grazie alla sua stabilità chimica e fisica. Tuttavia la bassa area specifica e la bassa interazione con il precursore della fase attiva, rendono le particelle di metallo molto sensibili alla sinterizzazione. Invece i supporti a base di  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  risultano essere migliori in quanto possiedono alta area superficiale specifica, permettendo una buona stabilità e dispersione della fase attiva. (27; 28; 29) Il problema di tale tipologia di supporto è che la presenza di siti acidi sulla sua superficie porta spesso alla formazione di carbone, abbassando così l'attività catalitica. Inoltre la sua bassa stabilità ad alte temperature può portare a processi di sinterizzazione. La piccola aggiunta di droganti, come metalli alcalini o alcalino terrosi, Na, K o Mg, minimizzano la sinterizzazione, aumentano la dispersione della fase attiva e rimuovono il carbone dalla superficie (29).

La ricerca nell'ambito della CPO ha portato negli ultimi anni all'utilizzo di varie tipologie di catalizzatori per migliorare le prestazioni del processo, passando da catalizzatori in pellet a quelli strutturati. I catalizzatori generalmente utilizzati, e che soddisfano le condizioni richieste nella reazione di ossidazione parziale catalitica, possono essere strutturati a base ceramica o metallica. La maggior parte dei catalizzatori a base di metalli nobili, come Rh e Pt, sono stati depositati su diversi supporti strutturati come cordierite, leghe in ferro cromo, honeycomb microfer (lega di nichel e cromo), reattori microchannel e schiume di  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o leghe in FeCr. Le prestazioni dei catalizzatori strutturati dipendono sia dalle caratteristiche del supporto che del ricoprimento. Per esempio la forma o la natura del substrato possono modificare il

trasferimento di calore, oppure, nel caso del coating, un supporto di  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a che ha come fase attiva il Rh può favorire la dispersione. (30) Utilizzando materiali con una elevata conducibilità termica è possibile migliorare il trasferimento di calore nel sistema. Nella CPO tali accorgimenti sono in grado di superare problematiche come formazione di hot spots e perdite di carico, favorendo anche, nel caso di substrati metallici, un trasferimento di calore nella zona inferiore in cui avviene il reforming (31).

### 1.2.4.3 Meccanismi di disattivazione

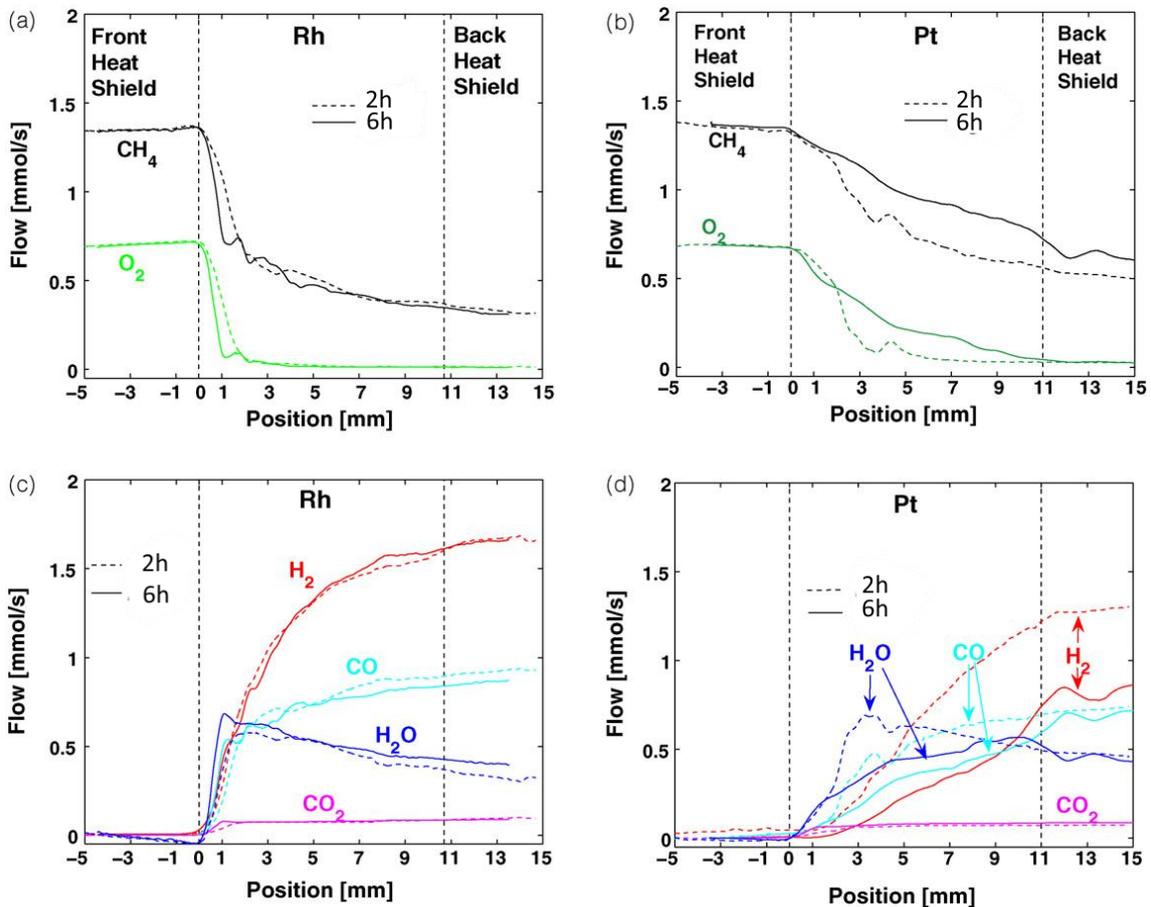
Le modalità secondo le quali le fasi attive dei catalizzatori si disattivano sono molteplici, queste sono state studiate nel corso degli anni e possono variare da: tipo di supporto, natura della fase attiva e condizioni operative. La disattivazione è un processo importante in quanto si parla della scelta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

- **Deposizione di carbone sulla superficie del catalizzatore.** Nei catalizzatori a base di nickel su supporti non riducibili, come allumina, la disattivazione avviene secondo un meccanismo diretto di deposizione del carbone. Questa avviene con la copertura della fase attiva, data dal carbonio inglobato in superficie. Tuttavia la deposizione del carbonio può avvenire senza causare disattivazione diretta. In alcuni casi nel Ni metallico, una volta che viene formato del carbone sulla superficie, questo può diffondere all'interno del metallo sottoforma di specie contenenti carbonio. La saturazione di tali specie porta alla condensazione di carbonio, il quale, accumulandosi nella parte inferiore del metallo, può formare fibre (whiskers) e sollevare il metallo attivo dal supporto, causando talvolta anche la rottura della struttura monolitica (32). Si può, drogando il nichel con altri metalli (solitamente Pt e Rh), oppure utilizzando ossidi riducibili ( $\text{CeO}_2$  o  $\text{ZrO}_2$ ) evitare tale processo di disattivazione. La disattivazione diretta può essere osservata anche sui catalizzatori a base di Pd, in maniera più spinta, e Pt, sopra i quali si possono osservare disattivazioni da deposizione di carbone se il rapporto C/O all'interno della miscela gassosa risulta essere troppo alto. Anche nei supporti a base di  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  i siti acidi dell'allumina favoriscono la formazione di carbone in superficie, promuovendo la disattivazione. (1; 33; 34)

- **Avvelenamento dei siti attivi.** Studi fondamentali sono stati svolti per capire l'influenza di vari contaminanti nella CPO. Lo zolfo risulta avere un effetto estremamente limitante sui catalizzatori. Tale comportamento è stato studiato da Schmidt ed altri (35), i quali hanno determinato i profili spaziali di concentrazione in presenza di zolfo durante la CPO. L'effetto osservato è che questo elemento risulta essere avvelenante ed è più incisivo nella zona di steam reforming, limitata dallo zolfo adsorbito. Mentre l'ossidazione parziale diretta nella prima parte del letto catalitico risulta molto meno influenzata. Basta anche una quantità di S abbastanza ridotta all'interno della miscela di reazione (100-250ppm) che si abbassano conversione e selettività del processo. Tuttavia l'avvelenamento da zolfo è reversibile, in quanto il catalizzatore ripristina le sue proprietà originali una volta tolto lo S nel gas entrante. Questo è vero per tutti i catalizzatori della CPO poiché limita la diffusione superficiali di H(s) e/o O(s), causando un abbassamento delle proprietà catalitiche. (1)
- **Sinterizzazione.** I catalizzatori con fasi attive come Rh o Pt, se sottoposti ad elevati flussi di alimentazione ed alte temperature, possono diminuire la propria attività per sinterizzazione della fase attiva. Un maggior flusso porta ad un rilascio maggiore di calore, il quale favorisce un aumento della temperatura e porta a tale processo. Veser ed altri (36) ritengono possibile una vaporizzazione del metallo dal supporto, come accade per il Ru metallico, il quale si ossida a RuO<sub>4</sub> ed è volatile. In altri casi avviene solo il distacco della fase attiva. Per abbassare l'effetto dell'esotermicità della reazione è possibile mandare al reattore un inerte, come volano termico, assieme alla miscela di reazione. Tale accorgimento previene la disattivazione per sinterizzazione, senza però influire sulla selettività e la conversione della reazione (35; 37). Alcuni studi effettuati mostrano che risulta essere possibile abbassare la temperatura nella zona di reazione anche grazie all'aggiunta di vapore alla miscela in entrata al reattore. Questo infatti si comporta da riduttore energetico assorbendo il calore sviluppato ad alte pressioni e temperature, riducendo i limiti di infiammabilità (38). Petersen (39) ed altri hanno dimostrato che il meccanismo di reazione viene rallentato dalla presenza di vapore.

Molti autori hanno riportato che il Rh ed il Pt sono tra i catalizzatori più stabili ed attivi per la CPO. Studi effettuati da Bitsch ed altri (35), mostrano che il Rh risulta un catalizzatore stabile per tutto il tempo di investigazione nelle varie prove sperimentali

(circa 30h di lavoro). Nei grafici dei profili di temperatura riportati in Fig.11, effettuati a 2 e 6 ore di lavoro, si vede che, a differenza del Rh (a, c), che rimane pressappoco inalterato, il Pt (b, d) tende a disattivarsi più facilmente. Le cause possono essere: il rapporto C/O troppo alto, il quale favorisce la formazione di carbone sulla superficie, oppure, una maggiore presenza di hotspots favorite dal platino rispetto al Rh, in una conseguente disattivazione del catalizzatore (forse dovuta alla sinterizzazione del metallo) (40). Tale disattivazione non è continua nel tempo, ma raggiunge uno stato stazionario dopo 6h, probabilmente dovuto ad uno stato di equilibrio molto stabile del catalizzatore in temperatura. (35)



**Fig.11.** Profili di concentrazione su catalizzatori per la CPO con Rh e Pt come fase attiva, a tempi di 2 e 6h di utilizzo.

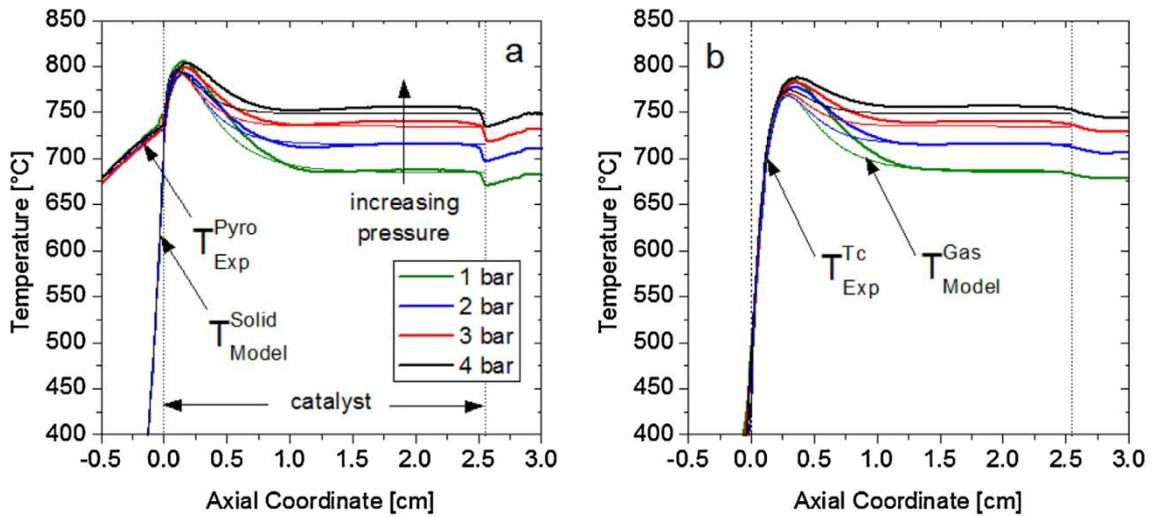
#### 1.2.4.4 Profili termici ed effetto della pressione

Gli studi effettuati sulla SCT-CPO del metano hanno mostrato che la pressione ha un effetto negativo sulla reazione, ed in particolare sulla conversione del metano, la quale decresce all'aumentare della pressione stessa. In linea con il comportamento

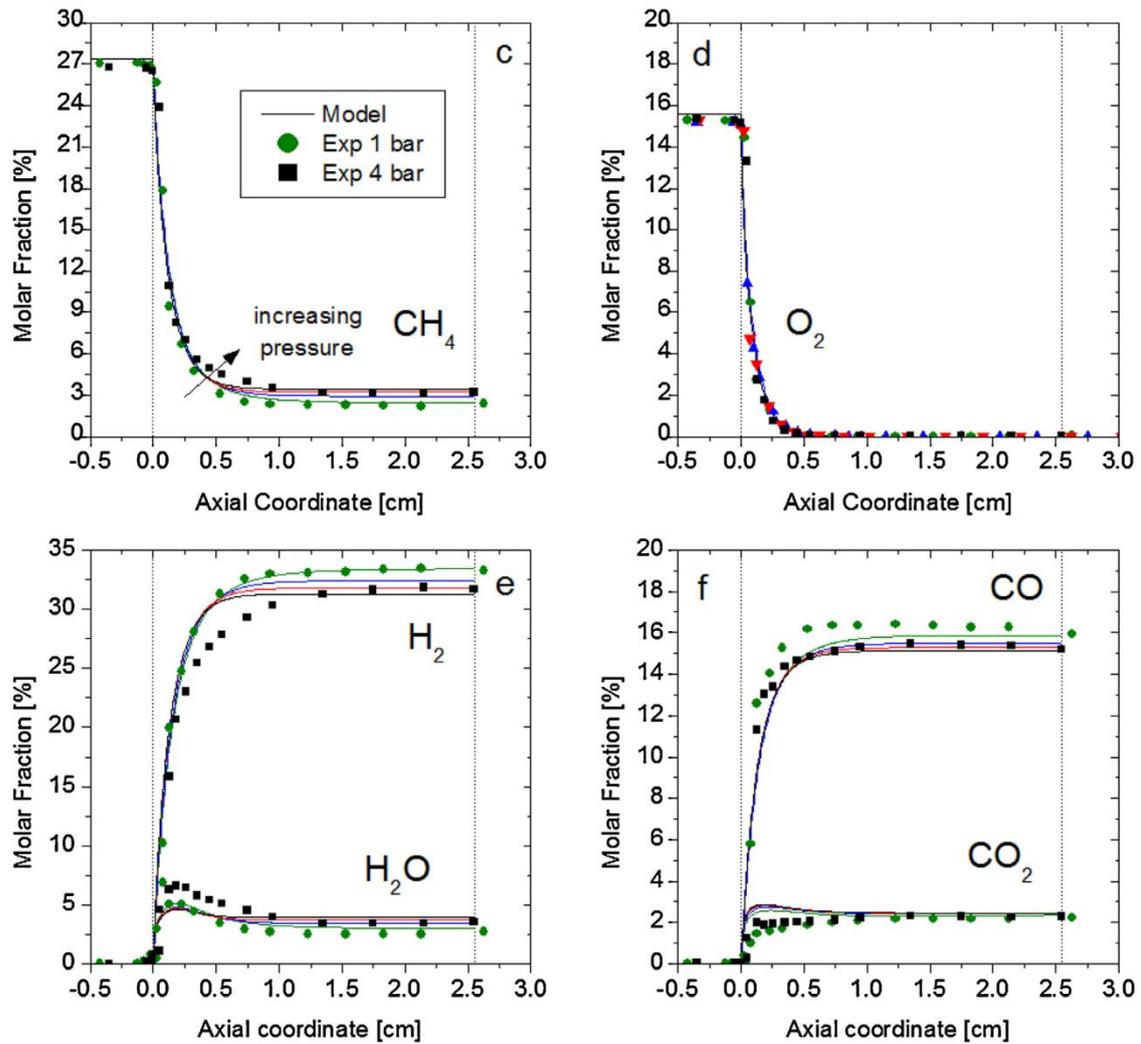
termodinamico sulle reazioni di reforming, la diminuzione di conversione è accompagnata da un aumento della temperatura in uscita e da una minore selettività in syngas, le quali sono più o meno favorite dalle condizioni sperimentali (es: perdita di calore dal reattore, caratteristiche geometriche del supporto). L'effetto peggiorativo della pressione risulta mantenuto anche con maggiori rapporti di  $O_2/C$ , anche se risulta ridotto. La zona del letto catalitico che risente maggiormente di tale effetto è quella in cui avvengono le reazioni endotermiche di SR (Fig.12.). Risulta infatti che, ad una minore sottrazione del calore, è accompagnata una diminuzione nella produzione di syngas.

Anche le proprietà di trasporto di materia vengono modificate a diverse pressioni. Esperimenti effettuati a flussi costanti e diverse pressioni indicano che le portate volumetriche dei gas tendono a diminuire con l'aumento di questa, e di conseguenza i tempi di contatto aumentano. Maggiori quantità in uscita dal reattore di  $CH_4$ ,  $CO_2$  e  $H_2O$  mostrano l'effetto sulla selettività e conversione del metano.

A. Donazzi ed altri hanno studiato l'effetto della pressione su un catalizzatore honeycomb a base di Rh. I test sono stati effettuati con pressioni da 1 a 4bar. Tali prove rivelano che i profili di temperatura e concentrazione alle varie pressioni sono in linea con quelli a pressione atmosferica.  $O_2$  e  $CH_4$  (Fig.13.c,d) vengono consumati nella prima zona del letto catalitico, con formazione di syngas e combustione, seguiti poi dal consumo di metano dovuto alla steam reforming, come evidenziato dal massimo nel profilo di concentrazione dell'acqua (Fig.13.e,f). Il profilo termico segue l'andamento classico dell'hot spot seguito da una zona endotermica (limite adiabatico). Nonostante il profilo rimanga tendenzialmente identico in quasi tutto il letto catalitico, con solo piccole variazioni nella parte iniziale, le differenze più significative sono nella zona finale del letto catalitico. Le maggiori pressioni portano le temperature a passare da 680 a 757°C, con una conseguente diminuzione della produzione di syngas e consumo di metano, accompagnato da una minor selettività in  $H_2/CO$ . Tale risultato mostra che non è la cinetica della reazione ad essere influenzata maggiormente dalla pressione, ma la termodinamica di questa. (21; 20)



**Fig.12.** Profili termici di letti catalitici honeycomb a base di Rh, con pre riscaldamento (a) e non (b) del flusso in entrata in funzione della pressione 1-4bar. Il letto catalitico inizia a 0mm e termina a 2,5mm.

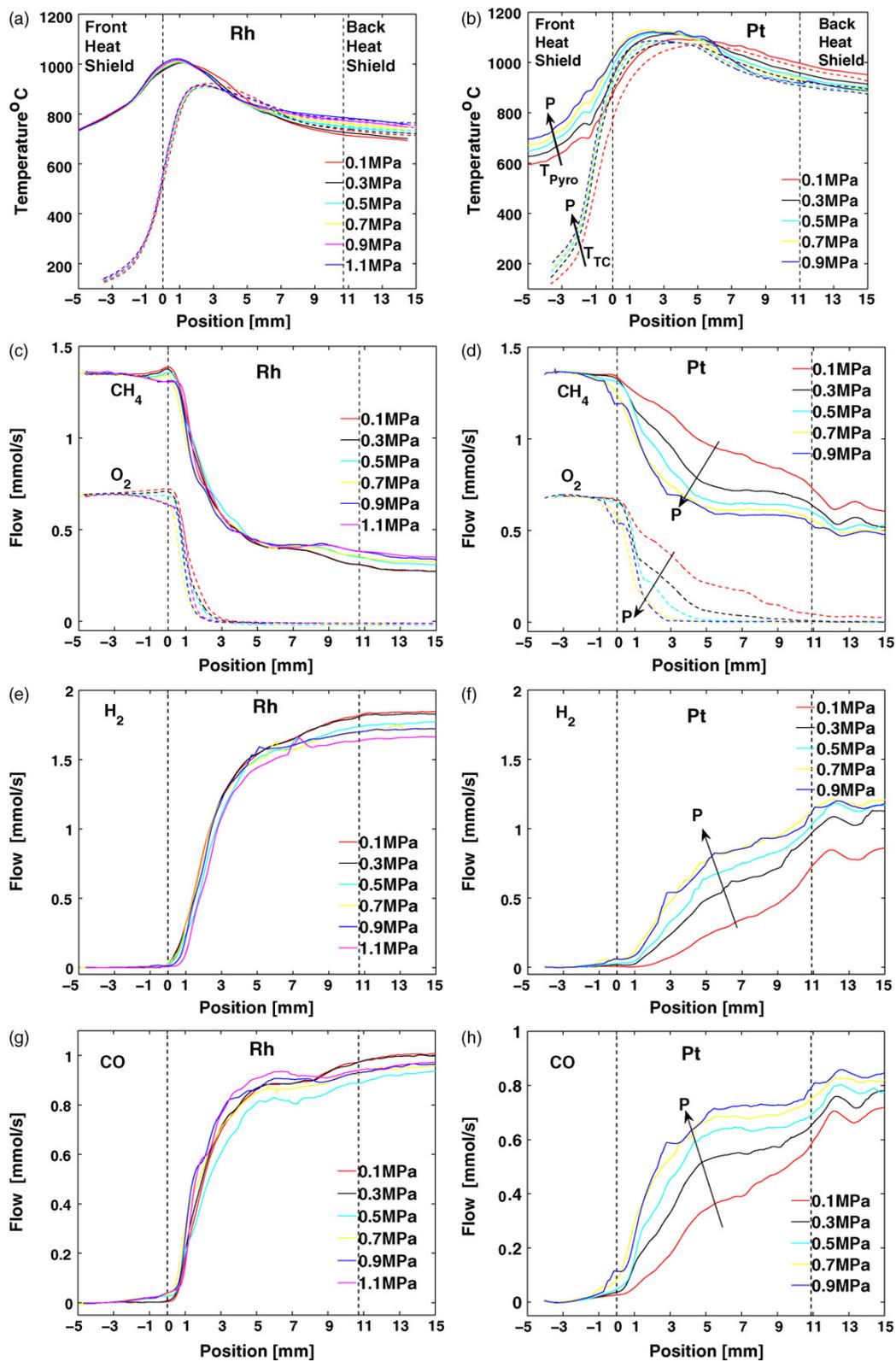


**Fig.13.** Frazioni molari dei reagenti in entrata (c; d) e dei prodotti e sottoprodotti in uscita (e; f) in funzione della pressione da 1-4bar (come in fig.12). Condizioni operative:  $CH_4 = 27.4\%$ ,  $O_2/C = 0.57$ ,  $T_{IN} = 40^\circ C$ , flow rate = 10 N l/min

Bitsch e Larsen (35) hanno effettuato alcune prove su differenti catalizzatori variando la pressione da 1 ad 11bar. Per una reazione SCT-CPO del metano hanno preso in considerazione schiume ceramiche ad 80ppi ricoperte dal 5% di Rh o di Pt.

Il letto catalitico ricoperto con Rh mostra una zona di ossidazione di circa 1-2mm, seguita da una più lunga di steam reforming, dove viene consumata acqua. Nella zona di ossidazione CO, H<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O aumentano all'incirca con lo stesso andamento, assieme con piccole quantità di CO<sub>2</sub>. Nella zona di steam reforming H<sub>2</sub>O e CH<sub>4</sub> vengono consumati per produrre CO e H<sub>2</sub>, ma non sono osservati cambiamenti in CO<sub>2</sub>. Per il Pt la zona di ossidazione si estende più a lungo nel letto catalitico e la zona di reforming è meno pronunciata.

- Nella Fig.14.(a,c,e,g) si vede l'effetto della pressione sui prodotti per un catalizzatore a base di Rh. In realtà non vi sono grossi cambiamenti in temperatura (a) e concentrazione (c,e,g), anche se il tempo di residenza è aumentato di un ordine di grandezza, da 1 ad 11bar. La T<sub>max</sub> non cambia molto (circa 15°C) ed il massimo coincide in modo spaziale agli altri profili, mentre è la parte finale del letto catalitico in cui si osservano variazioni dal punto di vista della temperatura (come visto nelle prove di Donazzi ed al. (21)).
- La colonna di destra della Fig.14 (b,d,f,h) mostra l'effetto della pressione su un catalizzatore a base di Pt. La zona di ossidazione iniziale risulta essere più estesa rispetto a quella osservata nel Rh (b), e tende a diminuire la sua estensione spaziale all'aumentare della pressione, accompagnato da lieve un aumento delle rese a syngas (Fig.13.d,f,h). A causa dell'accrescimento della pressione il massimo di temperatura nel letto catalitico si sposta sempre più vicino alla faccia frontale del catalizzatore (b).



**Fig.14.** Profili di temperatura e composizione attraverso il catalizzatore misurate dal pirometro ( $T_{pyro}$ ) e da una termocoppia ( $T_{TC}$ ). Composizione dei gas misurata da 1 a 11bar a flussi costanti. Il catalizzatore sulla sinistra contiene il 5% di Rh su  $Al_2O_3$  mentre quello di destra il 5% di Pt sempre su  $Al_2O_3$ . Prove svolte su schiume di 80ppi di  $Al_2O_3$  con  $C/O=1/4$  e  $GHSV\ 164000h^{-1}$

### 1.3 Catalizzatori Strutturati

Come accennato in precedenza i catalizzatori strutturati (Fig.15.) consistono in substrati ceramici ( $Al_2O_3$ , SiC, cordierite) o metallici (acciaio inox, Al, Cu o leghe FeCrAl) formati come strutture 3D continue, sopra alle quali la fase attiva o un catalizzatore contenente essa sono depositate. Le morfologie più utilizzate sono: honeycomb (a nido d'ape), foams (schiume) e fibre. Tali catalizzatori grazie al loro livello di vuoto, abbassano le perdite di carico rispetto ai più tradizionali catalizzatori a letto impaccato (packed bed) o pellets. Inoltre hanno un'elevata resistenza meccanica ed alta superficie geometrica. (41; 42)



**Fig.15.** Esempi di catalizzatori strutturati, pellettizzati ed estrusi

La loro diffusione nell'industria chimica è piuttosto ridotta in quanto è difficile abbandonare la tecnologia dei pellet per alcune ragioni:

- Il carico della fase catalitica sul supporto è minore in un monolita ricoperto per washcoating rispetto ai pellet. È uno svantaggio per le reazioni che sono controllate dalla cinetica, più utilizzate nell'industria chimica, più che per quelle controllate dalla diffusione.
- I monoliti tradizionali con canali paralleli possono essere definiti come adiabatici, e ciò è limitante nei processi eso ed endotermici dove lo scambio di calore è un fenomeno importante.

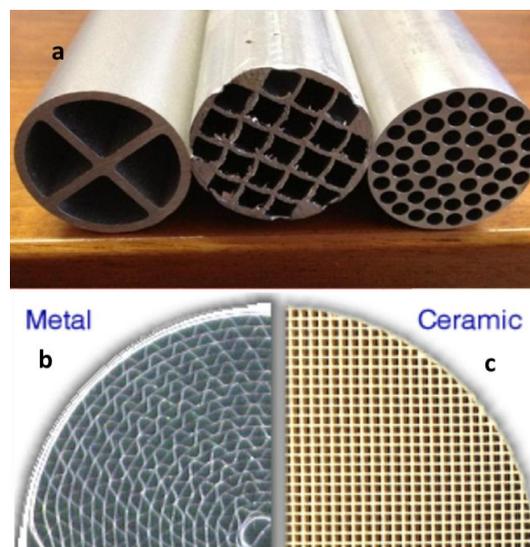
Altre motivazioni sono di natura più pratica rispetto a quelle citate sopra:

- I catalizzatori pellettizzati utilizzati in industria sono spesso frutto di lunghi e costosi sviluppi. Questi rispondono alle richieste specifiche dei processi, tipicamente in maniera abbastanza soddisfacente, ed il rimpiazzo di tale tecnologia con quella dei monolitici richiede dei benefici significativi.
- Sono difficili da giustificare gli sforzi di ricerca dedicati, e gli investimenti, per sviluppare sistemi monolitici con intrinseche proprietà catalitiche simili a quelle di sistemi convenzionali.
- I catalizzatori strutturati sono più costosi rispetto ai catalizzatori in pellet. (41)

### 1.3.1 Geometrie e strutture

I substrati monolitici più ampiamente utilizzati sono: honeycomb e schiume, in particolare quelle a pori aperti (open cell foams).

Gli honeycomb sono composti da canali paralleli che si ripetono, e nei quali le miscele di gas di reazione si immette. La caratteristica fisica più importante di tali supporti è la dimensione dei canali, per definire la densità si adotta il sistema CPSI (cell per square inch). Gli honeycomb metallici (Fig.16.) sono solitamente prodotti usando due tecniche: 1) produzione per estrusione, 2) arrotolamento di lamiere, piegate e lisce disposte in maniera alternata.



**Fig.16.** Esempi di catalizzatori strutturati monolitici. Metallici, prodotti per estrusione (a) i corrugati (b) e honeycomb ceramici (c).

L'estrusione permette di ottenere monoliti con strutture termicamente connesse. Nell'estrusione il monolita viene prodotto forzando il passaggio di un materiale allo

stato plastico attraverso una matrice (filiera), la quale riproduce la forma del pezzo che si vuole ottenere. Tale tecnica, consolidata per la produzione degli honeycomb ceramici, è ancora molto impegnativa per quelli metallici, al punto che sono disponibili solo poche soluzioni commerciali al momento, e solo pochi prototipi sono stati prodotti con materiali come Al, Fe o Cu. Gli honeycomb ottenuti per arrotolamento di lamiere metalliche (monoliti corrugati), piegate e lisce, disposte in ordine alternato, (Fig.16.b.) sono più diffusi rispetto agli estrusi sopra citati. Questi sono stati molto studiati in letteratura e portano a superfici molto più complesse rispetto a quelle degli estrusi. Tuttavia tali strutture hanno lo svantaggio di perdere la loro continuità lungo la sezione della matrice solida, anche quando sono tra loro saldate, abbassando così la conducibilità radiale ( $K_{e,r}$ ). Questo diventa un problema importante quando il trasferimento di calore limita il processo catalitico (42; 43).

Le schiume a cella aperta (open cell foams) sono monoliti con struttura cellulare e con proprietà meccaniche più o meno isotrope.

Le schiume possono essere sia ceramiche che metalliche (Fig.17.). Le prime vengono prodotte polimerizzando un monomero organico all'interno di una dispersione ceramica, la quale viene asciugata e calcinata. Durante tale processo la struttura ceramica è stabilizzata e viene prevenuto il collasso dei pori più piccoli.



**Fig.17.** Sulla sinistra differenti applicazioni per foam metalliche. Sulla destra la struttura di una cella della foam con la nomenclatura.

Uno dei metodi più utilizzati prevede l'impiego di una stampa poliuretanicca immersa in uno slurry di materiale ceramico. Successivamente il tutto viene essiccato e calcinato in condizioni dipendenti dalla reologia dello slurry utilizzato. (44)

Le schiume metalliche vengono ottenute in maniera diversa. Si possono ottenere direttamente dal metallo fuso tramite ausilio di un calco a celle aperte, oppure per chemical vapour deposition, utilizzando un calco in polimero, eliminato successivamente per trattamento termico a bassa temperatura. Solitamente il processo CVD viene seguito da un trattamento termico, volto a favorire la sinterizzazione ed aumentare la densità del materiale. (45)

Gli spazi delle schiume sono riempiti da filamenti (struts) che formano una rete (network) che racchiude cavità (celle) tra loro interconnesse dai pori. La cella unitari è solitamente un poliedro (Fig.17.), il quale ha un diametro di cella medio caratteristico. I braccetti (struts) di tali schiume possono essere sia cavi che non, e ciò dipende dal processo di ottenimento di tali schiume. La densità dei pori è definita come PPI (pores per linear inch). Le schiume offrono vantaggi simili a quelle offerte dai monoliti honeycomb ed includono: alta porosità, alto rapporto superficie/volume, che porta ad un'alta attività per unità di volume, riduzione notevole delle perdite di carico in esercizio (pressure drop), alta resistenza meccanica, che permette il design di componenti rigidi e leggeri e impatto limitante sulla resistenza al trasferimento di massa. (42)

Le leghe ferritiche con alluminio possono essere usate come materiali per catalizzatori strutturati. Queste, se ossidate, producono coating di  $Al_2O_3$  compatti i quali non fungono solo da protezione per il metallo sottostante, ma permettono l'ancoraggio della fase contenente il catalizzatore. La scelta per una lega metallica da utilizzare come substrato deve soddisfare tre caratteristiche fondamentali:

- Mantenere le proprie caratteristiche nelle condizioni operative (proprietà meccaniche, stabilità termica e resistenza chimica).
- Permettere un efficace adesione del coating catalitico.
- Essere saldabile e lavorabile (ciò è vero soprattutto per gli impieghi nei monoliti corrugati).

Una lega ferritica con ottima resistenza ad alta temperatura è quella composta da FeCrAlY. Tali leghe ferrose, addizionate con Cr (17-22%) ed Al (5-8%), promuovono la formazione di ossidi protettivi a base di  $Al_2O_3$ . Tuttavia è grazie all'ittrio (<0,3%), il quale permette una compattezza del film d'ossido formatosi, che tale protezione risulta essere efficace. Lo strato protettivo in allumina, permette, anche a spessori molto sottili,

di sopportare le alte temperature e condizioni corrosive. L'utilizzo di alluminio in percentuali elevate permette di avere all'interno della lega una riserva di metallo, la quale forma uno strato di  $Al_2O_3$  fino al suo completo consumo. Occorre non aumentare troppo la quantità di Al, poiché, per percentuali superiori al 5%, rendono fragile la lega, e quindi difficilmente lavorabile. (42)

### 1.3.2. Trasferimento di calore

In alcuni processi, per esempio quelli che utilizzano alti flussi di gas, risulta importante lo scambio di calore, in quanto aiuta a prevenire hot spots, a contrastare il runaway termico, la sinterizzazione del catalizzatore e permette maggiore selettività della reazione. Nei monoliti lo scambio di calore è più efficiente rispetto ai letti impaccati, ma non sufficiente. I pellets scambiano calore per convezione, costringendo, per necessità di scambio maggiore, ad aumentare i flussi. Tuttavia l'aumento del flusso porta ad avere alte perdite di carico dovute alla natura del catalizzatore stesso. Gli honeycomb tradizionali (ceramici) non hanno un contributo di trasferimento del calore radiale elevato, tuttavia, per gli elevati flussi al loro interno, viene raggiunta una maggiore conducibilità globale (conducibilità assiale) rispetto al letto impaccato. L'equazione 1 calcola la conducibilità assiale del materiale preso in considerazione ( $K_{e,a}$ ) in funzione del grado di vuoto  $\varepsilon$  e della conducibilità intrinseca del materiale ( $K_s$ ).

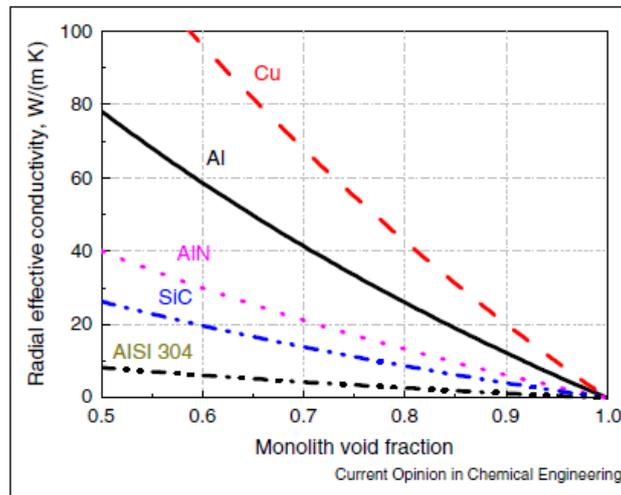
$$K_{e,a} = K_s(1 - \varepsilon) \quad eq. 1$$

La conducibilità radiale tuttavia risulta essere l'aspetto fondamentale del trasferimento di calore ed è direttamente proporzionale alla conducibilità intrinseca del materiale e del numero di vuoti al suo interno. L'adozione di materiali termicamente molto conduttivi (metallici), e di design specifici (schiume), massimizza lo scambio di calore radiale all'interno dei monoliti. L'equazione 2 calcola la conducibilità radiale ( $K_{e,r}$ ) del supporto preso in considerazione, e mette in evidenza che tale conducibilità è legata in maniera più intima a quella del materiale rispetto alla precedente ( $K_{e,a}$ ) (41).

$$K_{e,r} = K_s \frac{1 - \varepsilon}{1 + \varepsilon} \quad eq. 2$$

Si possono usare, per massimizzare lo scambio termico, supporti a base metallica (Fig.18.). I materiali più utilizzati per tale scopo sono: alluminio, rame, ottoni e leghe di ferro contenenti alluminio (FeCrAlY), o acciai inox con nichel e cromo ( AISI 304). La scelta del metallo e della lega è effettuata in base alle proprietà meccaniche, termiche e

chimiche in funzione delle condizioni di processo e della coesione dello strato catalitico da depositare.



**Fig.18.** Effetto delle proprietà del materiale e del grado di vuoto sulla conducibilità termica radiale effettiva di monoliti honeycomb con canali quadrati. Basate sull'eq.2.

Come catalizzatori strutturati è possibile utilizzare schiume, le quali offrono alti carichi di fase catalitica, alte porosità e basse perdite di carico, mantenendo sempre una grossa interazione tra reagenti e catalizzatore sulla superficie della schiuma. Queste vengono considerate per processi a veloce diffusione (come CPO) dove trasferimento di calore e massa sono importanti. L'alta interconnessione della matrice solida permette una migliore miscelazione dei flussi entranti, cosa che non è presente nei monoliti corrugati. Differentemente dai monoliti honeycomb, le schiume hanno velocità di trasferimento di calore solido-gas molto maggiori, ma maggiori perdite di carico, grazie al flusso turbolento del fluido attraverso la struttura della schiuma. (42)

I progressi negli ultimi anni nello studio delle proprietà di trasporto nelle schiume, hanno dimostrato che scambio di materia e calore all'interfaccia sono molto maggiori in queste rispetto ai tradizionali packed bed. Queste risultano essere più vantaggiose anche rispetto agli honeycomb, nei quali non è possibile una miscelazione radiale, a causa dei canali separati, che invece risulta essere possibile nelle schiume per l'interconnessione tra i suoi pori. Tutte queste proprietà permettono di avere un supporto che limiti i gradienti di temperatura, cold ed hot spots in processi fortemente eso o endotermici, e previene la distribuzione non uniforme dei reagenti nella sezione del reattore (46; 47)

Se le schiume sono in materiale metallico, l'uso di un materiale conduttivo, combinato con le loro strutture continue e termicamente connesse, offre un buon potenziale per l'aumento della conducibilità radiale. Tale proprietà di trasporto del calore può abbassare i gradienti di temperatura radiali ed assiali, minimizzando hot e cold spots. I modelli matematici per la previsione della diffusione del calore si basano sugli stessi meccanismi dei monoliti tradizionali, tuttavia il loro comportamento non risulta il medesimo, ed è ancora difficile descrivere e prevedere il trasferimento globale di calore (47).

Bianchi ed altri (48) hanno studiato il trasferimento di calore con una singola fase gassosa (N<sub>2</sub>) su schiume a base di leghe in FeCr a differente porosità. Facendo coincidere la distribuzione sperimentale di T con quella pseudo omogenea classica, sono riusciti ad ottenere stime realistiche di K<sub>e,r</sub>. I risultati mostrano che la conducibilità attraverso la matrice solida (intrinseca della materia: K<sub>s</sub>) è il contributo maggioritario alla diffusione del calore, diventando anche il parametro controllante. Il valore calcolato per la conducibilità radiale è espresso nell'eq.3.

$$K_{e,r} = K_s \frac{1 - \varepsilon}{3} \text{ eq. 3}$$

Tali studi hanno anche osservato che le schiume con maggior numero di celle unitarie per pollice (ppi) sono quelle che permettono la maggiore quantità di calore trasferito, e tale trasferimento viene poco modificato variando la velocità del flusso. (48)

### 1.3.3. Preparazione di catalizzatori strutturati

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

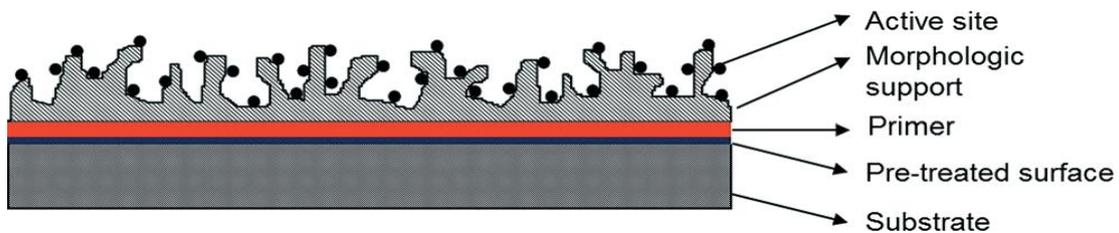


Fig.19. Sezione della superficie di un catalizzatore strutturato.

I catalizzatori strutturati possono essere: ricoperti, ovvero la fase attiva viene depositata su un supporto inerte (Fig.19.), o incorporati, nei quali la fase attiva viene dispersa in un supporto (fase attiva nell'impasto da estrarre).

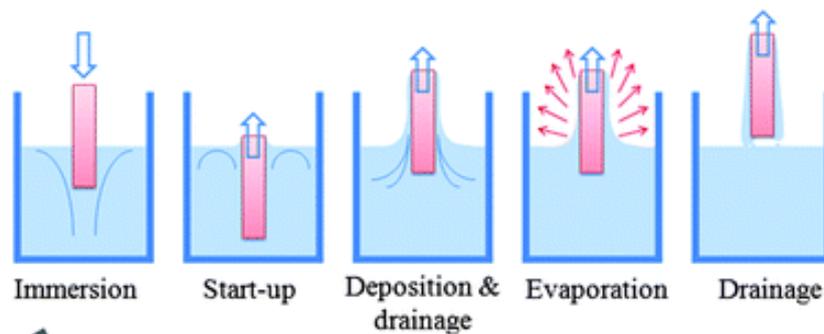
I supporti strutturati possono essere pretrattati per modificare le proprietà superficiali, sempre con l'obiettivo di migliorare l'aderenza supporto-film. I pretrattamenti utilizzati possono essere:

- **Ossidazione anodica** (su leghe a base di alluminio), nelle quali viene fatto ossidare il metallo in un processo galvanico, applicando un campo elettrico al substrato in un elettrolita acido, così da poter aumentare la rugosità della superficie.
- **Trattamento termico**, ossidazione superficiale in temperatura che porta ad una modifica della morfologia dello strato esterno, aumentando l'area superficiale. Lo strato d'ossido previene sia le perdite del coating ad alte temperature, dovute a coefficienti di espansione termica differenti fra substrato e ricoprimento, che la progressiva corrosione del substrato metallico.
- **Trattamento chimico**, immersione del supporto in soluzioni acide che permettono un aumento di area e ruvidità, e, su substrati di alluminio, di formare uno strato di ossido.
- **Deposizione di un primer**, in cui viene depositato uno strato intermedio di idrossido (per esempio bohemite,  $\text{AlOOH}$ ) tra supporto strutturato e fase attiva o materiale catalitico. Si utilizza tale tecnica quando, anche se un supporto è pretrattato, l'adesione tra questo e la fase attiva risulta essere insufficiente e questo permette di superare la non adesione sulla superficie del supporto (42; 49)

Successivamente ai processi di pretrattamento dei monoliti supporti strutturati, occorre effettuare una deposizione di un supporto del materiale catalitico. I metodi per ottenere questo sono diversi, qui verranno riportati solo alcuni esempi:

**Wet coating:** tali tecniche sono le più versatili e semplici per la produzione di ricoprimenti, mediante la deposizione di un precursore sospeso in un liquido su un substrato, che poi viene convertito nel materiale desiderato attraverso trattamenti successivi. Tra le metodologie di ricoprimento il dip coating (Fig.20.) è una delle più utilizzate, anche nel campo dei supporti a base metallica. Il primo stadio è quello di

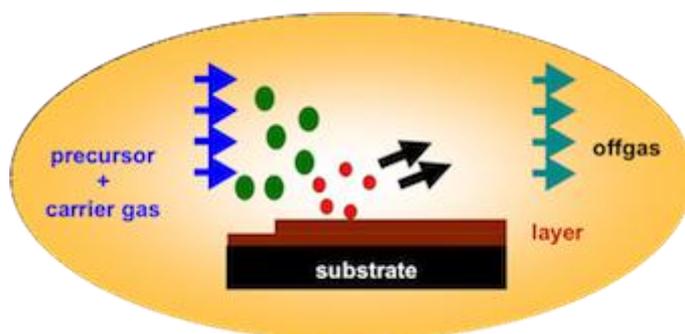
riempire i vuoti del substrato con un materiale simil liquido, solitamente una sospensione di polveri (slurry) o un sol gel, per immersione. Nel caso dello slurry si usa una sospensione di un solido in un liquido. La tecnica è abbastanza usata nella preparazione dei catalizzatori strutturati, e può essere applicata a tutti i supporti. Solitamente lo slurry è composto da una polvere di dimensioni adeguate con: un legante (pseudo boehmite o water glass), che permette miglior adesione al supporto, ed un disperdente (es: acido nitrico, acido acetico o tensioattivo), il quale garantisce una distribuzione uniforme delle particelle. In un secondo tempo occorre ritirare il substrato dal liquido ad una velocità controllata. Lo spessore del film depositato, e le sue proprietà, dipendono dal bilancio tra la viscosità del fluido e la velocità alla quale si estrae il substrato. Le forze in gioco che si contrastano sono: la viscosità, che permette l'adesione dello strato catalitico al supporto, e la forza gravitazionale, la quale permette la fuoriuscita del liquido dalle cavità. Per geometrie più complesse (spirali, honeycomb monolitici o open cell foams), la forza capillare all'interno del substrato può contrastare la fuoriuscita del fluido all'esterno per il semplice effetto della forza gravitazionale. In questi casi occorre rimuovere il fluido in eccesso centrifugando o applicando uno sforzo tramite aria compressa attraverso un ugello (42; 49).



**Fig.20.** Rappresentazione schematica della tecnica dip coating

Nel caso del sol-gel si parte solitamente da una dispersione colloidale di un precursore chimico del materiale da depositare. La procedura tipica per ricoprire il monolita è quella di preparare la dispersione, partendo dai precursori inorganici o metallorganici (es. pseudo boehmite, diluita in acido nitrico come precursore di  $Al_2O_3$ ). Occorre cercare l'adatta composizione ed invecchiamento del sol per controllare la peptizzazione del gel, e di conseguenza la viscosità della dispersione. Una volta che il colloide risulta pronto per la deposizione, il monolita viene inserito in soluzione e, come nello slurry, estratto ad una velocità controllata. (42)

**Chemical Vapour Deposition (CVD):** questa è una tecnica molto costosa per la deposizione sul supporto del materiale catalitico. Per effettuare la CVD occorre porre il monolito all'interno di una camera di reazione, nella quale sono presenti dei gas, come il precursore per il supporto, un gas inerte ( $N_2$ ) e a volte  $O_2$ . Il precursore in fase gas è lo stesso utilizzato nel metodo sol-gel (alcossido di un metallo). La reazione chimica che ha luogo tra le sorgenti gassose porta ad un materiale solido, che si deposita come uno strato molto sottile su tutta la superficie del supporto (Fig.21.). Per massimizzare la deposizione si usano basse pressioni ed alte temperature. Ad esempio è possibile depositare ossido di alluminio poroso (con microchannel) e successivamente impregnarlo con precursori metallici (es: Pt). (42)



**Fig.21.** Rappresentazione schematica della tecnica CVD (chemical vapour deposition)

Una volta applicato il supporto del materiale catalitico sul substrato occorre renderlo attivo. A questa categoria appartengono le tecniche di deposizione del precursore della fase attiva.

**Impregnazione:** sono processi nei quali vi è un contatto fisico tra il supporto da impregnare, ed una soluzione liquida contenente la fase attiva catalitica. Grazie ad interazioni chimico fisiche tra supporto e fase attiva, viene favorita la migrazione della soluzione all'interno del supporto. La wet impregnation viene utilizzata nell'industria per ricoprire i pellets, mentre in laboratorio può essere anche usata per ricoprire supporti strutturati. Dopo l'immersione il liquido in eccesso viene soffiato fuori dai pori con l'ausilio di aria pressurizzata. Durante il processo di asciugatura, quando il substrato è ancora bagnato, occorre mantenerlo in posizione orizzontale e ruotarlo continuamente, per poter prevenire maldistribuzioni dovute a forze gravitazionali. Un metodo di

impregnazione più controllato è la incipient wetness impregnation, o dry impregnation. In questa tecnica, una quantità di soluzione contenente la fase attiva, con medesimo volume dei pori del supporto che verrà impregnato, viene fatta sgocciolare su di esso fino al riempimento di tutto il volume. Tale tecnica permette la deposizione di tutta la fase attiva presente in soluzione, senza nessuna perdita. Tuttavia risulta facilmente applicabile se il supporto da attivare è in forma di polvere o pellet, poiché, per permettere una deposizione uniforme della fase attiva, è possibile mantenerli in agitazione, anche se alcuni lavori sono stati pubblicati in cui tale tecnica viene applicata a catalizzatori strutturati. Per entrambi i metodi di impregnazione la temperatura della soluzione risulta un parametro importante, infatti questa influenza la solubilità e viscosità del precursore, e di conseguenza il tempo di bagnabilità e l'efficacia del ricoprimento.

**Deposizione - precipitazione:** in tale processo il precursore della fase attiva può essere trasferito dalla soluzione al supporto tramite una precipitazione controllata. Il vantaggio di tale metodo consiste nel riuscire a depositare un sale insolubile come risultato di uno stadio di precipitazione, e che tale strato non cambi composizione tramite trattamenti termici successivi. I processi che si susseguono sono la precipitazione dalla soluzione in bulk o dal fluido all'interno dei pori, e l'interazione con il supporto. La precipitazione di un sale insolubile è dovuta all'aggiunta di un agente precipitante (solitamente una base). Il rischio maggiore è che la precipitazione avvenga dal bulk sulla superficie, e possa occludere i pori, e quindi si ottenga un catalizzatore poco attivo. Per avere una precipitazione maggiore sulla superficie piuttosto che nel bulk, come agente basificante si usa urea, la quale permette un rilascio graduale degli OH. (42)

**Accrescimento in situ della fase attiva:** in tali metodi la fase attiva e/o il suo precursore sono fatti accrescere direttamente sul supporto. Il maggior vantaggio è quello di poter dare alla fase attiva la possibilità di crescere direttamente sul substrato, senza avere occlusioni da leganti, i quali portano ad una minor accessibilità dei reagenti alla fase attiva. Tra le tecniche utilizzabili le più comunemente usate sono deposizione elettrochimica e CVD.

**Deposizione elettrochimica (electrochemical deposition ECD):** tra le tecniche di accrescimento in situ questa è una delle più rilevanti, e viene utilizzata solitamente per ottenere ricoprimenti mediante l'azione di una corrente elettrica. La deposizione è ottenuta facendo muovere gli ioni metallici presenti in soluzione, carichi positivamente,

verso l'elettrodo carico negativamente (catodo), il quale risulta anche il substrato da ricoprire. Una volta arrivati sul catodo i cationi si riducono dando vita ad uno strato metallico. Composizione e forma del film dipendono dalle condizioni di sintesi utilizzate. (42; 49)

**Processi di consolidamento degli strati:** dopo la deposizione si effettuano solitamente alcuni trattamenti volti a consolidare e fissare lo strato di copertura in genere sono asciugatura. La prima consiste nell'eliminazione del solvente dai pori, fase fondamentale poiché, se effettuata nel modo sbagliato, l'asciugatura può portare al distacco del materiale catalitico dal substrato. La calcinazione invece è un trattamento termico successivo all'asciugatura, e viene effettuato a T superiori a quelle raggiunte durante le reazioni di processo, così da essere sicuri che durante l'esercizio non vi siano variazioni strutturali. Le rampe di temperatura (riscaldamento e raffreddamento), e le temperature di stazionamento sono importanti per evitare shock termici sul supporto.

Spesso i metalli depositati sul supporto (es. per impregnazione) sottoforma di nitrati o ossidi idrolizzati, divengono ossidi metallici e risultano chimicamente e meccanicamente più stabili rispetto alle specie precedenti.

## 1.4 Elettrosintesi

L'elettrosintesi, o deposizione per via elettrochimica, è un metodo consolidato per produrre in situ ricoprimenti metallici e a base di composti ossidici/idrossidici. Questa tecnica prevede l'applicazione di una corrente elettrica o di un potenziale ad un materiale conduttivo, impiegato come catodo (substrato) immerso in una soluzione, contenente i sali del metallo da depositare. La sintesi avviene all'interfaccia elettrodo-elettrolita, dove avvengono una serie di reazioni elettrochimiche che portano alla deposizione del materiale desiderato. Solitamente la cella elettrochimica impiegata è a singolo compartimento e prevede l'utilizzo di tre elettrodi (50), un elettrodo di lavoro o catodo (WE), il contro elettrodo (CE), che chiudendo il circuito elettrico garantisce un flusso continuo di corrente all'elettrodo lavorante, e l'elettrodo di riferimento (RE), che è necessario per la misura del potenziale dell'elettrodo. Controllando le condizioni di sintesi è possibile depositare film sottili di ossidi o idrossidi sul materiale conduttivo. La composizione, la morfologia e la struttura possono essere modificate tramite la variazione di parametri sperimentali come potenziale o densità di corrente (a seconda

della tecnica impiegata), tempo di sintesi, composizione e pH della soluzione di lavoro. (51; 52)

In una tipica elettrosintesi i reagenti, solitamente disciolti con un elettrolita in acqua, sono depositati come prodotti solidi. L'elettrolita favorisce il passaggio della corrente attraverso la soluzione, tuttavia la sua presenza non è strettamente necessaria, infatti in alcune soluzioni il passaggio di corrente risulta essere comunque favorito. Se il reagente consumato funge anche da elettrolita, la corrente sarà sempre minore procedendo con la reazione. I parametri che determinano la reazione sono la corrente ed il potenziale. A seconda del parametro tenuto costante si definiscono due tipi di sintesi differenti, galvanostatica e potenziostatica. (53)

Nella sintesi galvanostatica può essere effettuato un controllo preciso sulle condizioni di reazione, in particolare mantenendo costante la corrente passante tra CE e WE. Questo porta alla deposizione con buona adesione e morfologia controllata. Il potenziale di cella varia al decrescere dell'attività dei reagenti, in modo da mantenere un flusso di elettroni costante. La variazione di potenziale tuttavia può portare alla formazione di molteplici prodotti con diversi potenziali di riduzione (53).

Nella sintesi potenziostatica si polarizza l'elettrodo di lavoro ad un potenziale desiderato misurato rispetto all'elettrodo di riferimento. In tal caso la corrente di cella decade velocemente al procedere della reazione a causa del veloce consumo delle specie all'interfaccia. Questo è dovuto sia al basso coefficiente di diffusione delle molecole dal bulk all'elettrodo, sia alla minore attività dei reagenti stessi durante la sintesi. Successivamente viene raggiunto un valore di corrente costante il quale coincide con il raggiungimento dello stato stazionario, nel quale vi è un equilibrio tra diffusione dal bulk e riduzione dei nitrati sulla superficie elettrodica. (52; 51)

Come accennato precedentemente diversi processi di riduzione che avvengono sulla superficie del catodo permettono di precipitare ossidi e idrossidi metallici. Queste reazioni elettrochimiche producono infatti ioni idrossile sulla superficie dell'elettrodo, aumentando di conseguenza il pH locale. La deposizione del solido desiderato avviene quando il pH all'interfaccia è sufficientemente elevato da permettere la precipitazione della fase desiderata. I materiali più comunemente depositati tramite tale metodo sono ossidi e idrossidi mono metallici ( $ZnO$ ,  $AlO(OH)$ ,  $Ni(OH)_2$ ) (50; 54) oppure composti inorganici contenenti più elementi ( $BaTiO_3$ ). Le riduzioni di differenti specie, come

ossigeno, acqua, idrogeno o nitrati, sono quelle che permettono un controllo del pH all'interfaccia elettrodo (substrato) – soluzione. Le prove effettuate da Nobial (55) ed altri mostrano che, per soluzioni in cui non sono presenti nitrati ed altre molecole riducibili, la formazione di  $\text{OH}^-$  è dovuta alla riduzione dell'acqua, e dell'ossigeno disciolto, secondo le seguenti reazioni.



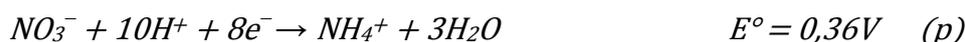
Per esempio la riduzione di ossigeno disciolto produce  $\text{OH}^-$  e un pH massimo di 10,4 in assenza di metalli in soluzione. Formando l'idrossido vi è un consumo di ioni idrossile sulla superficie dell'elettrodo, che causa una diminuzione del pH durante il tempo di precipitazione. Quindi l'elettrogenazione di basi a partire solo da ossigeno disciolto permette di depositare osso idrossidi di metalli come l'Al, i quali precipitano a valori di pH di poco superiori a 4, ma è limitante per le specie che richiedono pH maggiori per precipitare, come per esempio Zn o Zr.(32). In questo ultimo caso occorre produrre una quantità più elevata di  $\text{OH}^-$ , con la necessità o di favorire ulteriormente i processi di riduzione di  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{O}_2$  o di sommare a questi la riduzione di altre specie che portino alla produzione di ioni idrossilici sulla superficie dell'elettrodo. Tuttavia  $\text{H}_2\text{O}$  non è un buon candidato per tale forzatura, poiché le bolle di idrogeno provocate dalla sua riduzione (reazione l), non risultano essere appropriate per la formazione di un precipitato omogeneo, in quanto la loro evoluzione è spesso seguita da un distacco dello strato depositato. (50)

Un'altra possibilità per generare pH maggiori è l'aggiunta di ossigeno fino alla saturazione della soluzione, il quale permette di raggiungere valori di pH pari a 12, tuttavia il limite applicativo è evidente (56). Per mantenere la concentrazione di  $\text{O}_2$  massima e costante, occorre infatti farlo gorgogliare in maniera continua nella soluzione, portando a turbolenze che possono sfavorire la deposizione e l'adesione del precipitato al substrato.

Alcuni articoli mostrano che l'aggiunta di nitrati in soluzione è un buon metodo per accrescere il pH locale della soluzione e per controllare le condizioni di deposizione. (57)

La riduzione dei nitrati all'interfaccia è un fenomeno complesso, e prende in considerazione molti meccanismi differenti, con un gran numero di intermedi stabili. (55; 57)

Se si considerano i nitrati come molecola riducibile ad esempio, durante l'applicazione di un potenziale catodico ad un elettrodo immerso in una soluzione hanno luogo una serie di reazioni che passano dal consumo di  $H^+$  (reazioni: m, p,q) alla generazione di  $OH^-$  (reazioni: n, o), portando in entrambi i casi all'aumento del pH. Le reazioni seguenti sono quelle che si pensa avvengano all'interno della soluzione, e nello specifico sulla superficie catodica. (51; 58)



In questo caso il maggiore contributo è dato dalla riduzione dei nitrati. Come si può vedere infatti i potenziali standard di alcune di queste reazioni (reazioni: n, o, p, q) risultano essere più positivi che quelli che coinvolgono acqua od ossigeno (reazioni h, i, l). Applicando quindi un idoneo potenziale negativo al nostro supporto e possibile favorire termodinamicamente la riduzione dei nitrati rispetto a queste ultime, minimizzando i possibili effetti negativi elencati in precedenza. (57; 50)

Portando alla produzione dello ione  $OH^-$  tutte le reazioni sopra mostrate permettono la formazione dell'idrossido dello ione metallico presente in soluzione, all'interfaccia catodo-soluzione, secondo la seguente reazione:



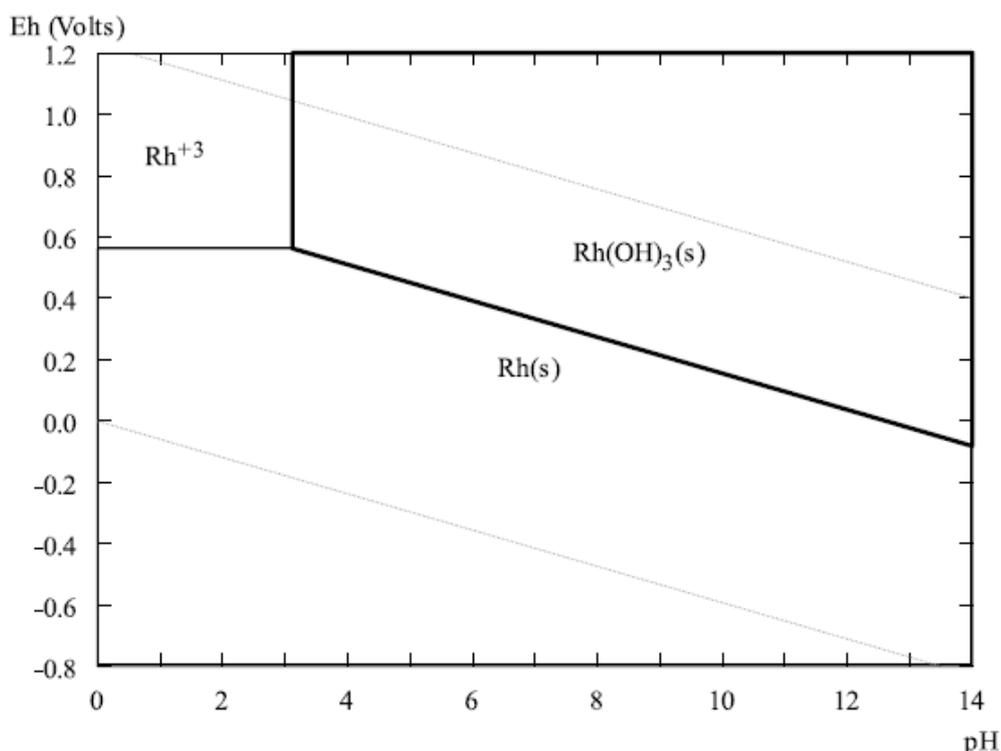
Il potenziale di riduzione dei nitrati ha un valore  $E^\circ$  più positivo, se comparato alla maggior parte delle reazioni di riduzione dei cationi. Di conseguenza i cationi tendono a precipitare sottoforma di idrossidi poiché termodinamicamente gli elettroni presenti sull'elettrodo saranno più disponibili per le reazioni che portano alla formazione di idrossili piuttosto che per la riduzione diretta dei metalli (r). Quest'ultima tuttavia può

diventare competitiva per ioni metallici facilmente riducibili, ovvero che hanno un potenziale di riduzione alto, e molto simile a quello dei nitrati. (58)



Ad esempio un metallo come il Rh, il quale in soluzione si presenta sottoforma di  $Rh^{3+}$ , risulta essere facilmente riducibile direttamente. Infatti, in soluzione acida, il suo potenziale formale di riduzione risulta essere 0,76V, ed il suo valore tende a decrescere all'aumentare del pH, in linea con il diagramma di Pourbaix in Fig.22.

Conseguentemente all'applicazione di un potenziale negativo, come già indicato in precedenza, la reazione con  $E^{\circ}$  più positivo è favorita rispetto alle altre. In questo caso occorre quindi diminuire la tendenza del metallo a ridursi preferenzialmente durante la sintesi. Se ciò accadesse si avrebbe la formazione di cluster metallici sul catodo ed una minore dispersione della fase attiva del catalizzatore (58).



**Fig.22.** Diagramma di Pourbaix per il Rh.

Nel caso della coprecipitazione di  $Rh^{3+}$  assieme con  $Al^{3+}$  e  $Mg^{2+}$  (che a seconda delle condizioni raggiunte possono precipitare anche singolarmente sottoforma di  $Al(OH)_3$  e  $Mg(OH)_2$ ), il pH della soluzione può essere modificato (aggiustato) prima della sintesi, così da garantire su tutta la superficie del catodo la precipitazione simultanea di

supporto e fase attiva. Il pH della soluzione di lavoro viene in questo caso aggiustato fino a valori di 3,8, cioè al valore massimo possibile per evitare la precipitazione di  $\text{Al}(\text{OH}_3)$  in bulk. (58; 51; 55)

Tuttavia, anche queste accortezze sperimentali non assicurano, almeno in alcune zone del catodo, di evitare la precipitazione del metallo e non dell'idrossido. Il trasferimento di corrente risulta non sempre omogeneo per tutti i substrati e materiali, e quindi il pH in superficie risulta non avere un valore costante, portando quindi a diversi gradi di ricoprimento della superficie o anche a composizioni diverse dello strato. L'omogeneità dello scambio di cariche è in parte dovuto alla geometria della cella, cioè delle posizioni relative dei tre elettrodi al suo interno, ma in parte anche alla geometria e alle caratteristiche chimico fisiche del supporto. Zone planari e zone più acuminate, come angoli, punte o imperfezioni, avranno infatti una diversa tendenza ad accumulare cariche sulla loro superficie.

Inoltre, per applicazioni catalitiche, film di alcuni  $\mu\text{m}$  devono essere sintetizzati su elettrodi di grandi dimensioni (di elevata area) solitamente composti da materiali poco conduttivi (es: leghe in FeCr). Per soddisfare tali richieste occorre operare con specifiche accortezze, al fine di minimizzare le resistenze e le sovratensioni che inficerebbero negativamente le caratteristiche del film depositato, dipendenti dalle condizioni di lavoro e dalle caratteristiche del supporto. Nel lavoro di Benito ed altri (54) sono stati ottenuti dei buoni risultati durante la preparazione di precursori idrotalcitici (RhMgAl) e a base di Al/Ni su schiume metalliche in lega FeCr, modificando i parametri di lavoro, come tempo di sintesi e potenziale applicato. In tali studi è stato anche osservato che, modificando il set up della cella elettrochimica, introducendo l'utilizzo di un contro elettrodo che circondi il catodo o l'aumento di numero di punti di contatto tra il potenziostato ed il supporto, si favorisce un migliore scambio di carica ed una migliore applicazione del potenziale. In questo modo è possibile ottenere un rivestimento più uniforme ed omogeneo. (58; 50)

Rispetto alle altre metodologie descritte in precedenza, la deposizione per via elettrochimica ha diversi vantaggi dal punto di vista applicativo:

- il film può essere modificato da 100nm ad alcuni  $\mu\text{m}$  di spessore;
- risulta essere utilizzabile per la copertura di substrati a geometria complessa;

- sono richieste condizioni di reazione più blande rispetto alle altre tecniche di preparazione di film sottili (per esempio CVD);
- non sono necessarie apparecchiature particolarmente costose. (53; 59; 60; 61)

Tuttavia tale tecnica presenta anche alcuni svantaggi:

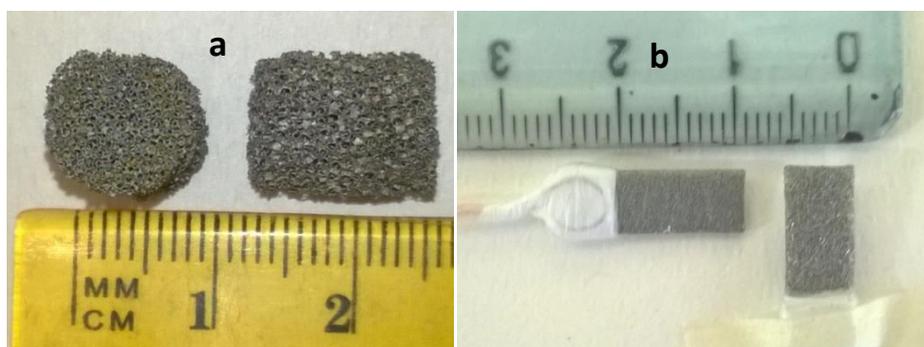
- a temperatura ambiente porta alla formazione di fasi poco cristalline, il che le rende di difficile identificazione;
- è applicabile solo a substrati conduttori. (52)

Riassumendo quindi quanto detto in precedenza, si può concludere che il successo dell'elettrosintesi risiede quindi nell'ottimizzazione delle condizioni operative: la scelta degli elettrodi, la tipologia di cella, la tecnica elettrochimica utilizzata, la composizione e le concentrazioni delle soluzioni di lavoro, la temperatura ed il pH, del quale risulta importante il valore sia in soluzione che quello sviluppato sulla superficie del catodo. (52)

## Parte sperimentale

### 2.1. Sintesi di catalizzatori per via elettrochimica

I catalizzatori studiati in questo elaborato di tesi sono stati preparati utilizzando come substrati cilindri di schiume metalliche di 10mm di diametro e 12mm di altezza, ritagliati da un pannello di schiuma metallica in FeCrAlY, a porosità di 60ppi (Fig.23.a) utilizzando un tubo di ottone delle dimensioni desiderate. Le sintesi sono state effettuate anche su lastre in laminato di FeCrAlY e fibre della medesima forma rettangolare e dimensioni 5x15mm (Fig.23.b).



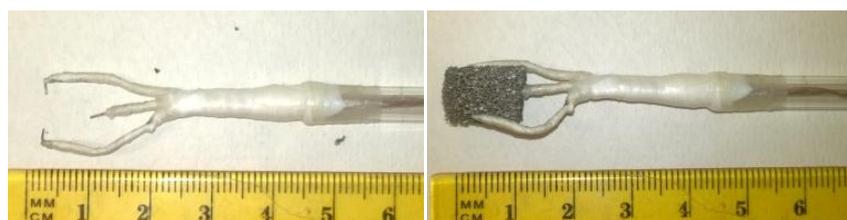
**Fig.23.** (a) Visione superiore e laterale di schiume metalliche (foam) con diametro 10mm ed altezza 12mm. (b) Visione dei laminati con lunghezza ed altezza, collegata al contatto in rame.

Le schiume, prima di essere sottoposte a deposizione elettrochimica sono state lavate, prima in acqua, per eliminare eventuali residui di lavorazione dovuti al taglio, successivamente con acetone, per togliere eventuali residui organici sulla superficie. Dopo un processo di asciugatura in stufa si sono impiegati per l'elettrodeposizione del precursore catalitico, idrossido di alluminio o idrotalciti.

La sintesi viene condotta in una cella elettrochimica a tre elettrodi, che può essere di tipo convenzionale, ovvero dove non si ha un movimento della soluzione, oppure una cella in flusso, nella quale la soluzione è in continuo movimento e gli elettrodi si trovano in comparti separati. I tre elettrodi che compongono la cella sono:

- Elettrodo di riferimento (RE): elettrodo a calomelano saturo (SCE) il quale ha un potenziale stabile e viene usato per la misura del potenziale sull'elettrodo di lavoro;

- Elettrodo di lavoro (Working Electrode; WE), costituito dal substrato utilizzato: nel caso della schiuma metallica questa viene collegata al potenziostato con tre contatti di filo di platino inseriti al suo interno (Fig.24.), mentre nelle prove preliminari, dove sono state usate le lastrine e le fibre in FeCrAlY, il collegamento è stato effettuato tramite un filo di rame opportunamente isolato dalla soluzione. Sulla superficie del WE avvengono le reazioni elettrochimiche che portano all'aumento del pH ed alla deposizione del precursore del catalizzatore;
- Il contro elettrodo (CE), serve per chiudere il circuito elettrico il quale può essere sia un filo che una rete di platino purché con un'adeguata area superficiale, avvolto attorno all'elettrodo di lavoro. La forma circolare attorno all'elettrodo di lavoro è stata utilizzata per permettere il passaggio della corrente il quanto più uniformemente possibile sulla superficie del WE.



**Fig.24.** Sulla sinistra i contatti in Pt collegati alla schiuma sulla destra.

Le sintesi sono state effettuate impiegando un AUTOLAB PGSTAT128N (Metrohm) interfacciato con un PC. Il potenziale catodico all'elettrodo di lavoro viene applicato tramite cronoamperometria, monitorando quindi il passaggio di corrente sulla superficie dell'elettrodo.

La soluzione di lavoro utilizzata durante la sintesi dei precursori è una soluzione acquosa contenente i nitrati dei cationi da precipitare,  $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$  e  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  per i precursori a base di idrossido di alluminio, mentre per quelli a base idrotacitica si usa anche  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ . In queste prove il Rh viene sempre usato al 5% in rapporto atomico, ed i composti a base di Al sono stati indicati come Rh/Al=5/95, mentre quelli a base idrotalcitica Rh/Mg/Al=5/70/25. Le prove sono state effettuate a concentrazione totale dei metalli di 0,06M, ed il pH iniziale aggiustato a 3,8. Il valore ottimale di potenziale utilizzabile per la riduzione dei nitrati risulta essere -1,2V/SCE, per cui tale è il voltaggio utilizzato durante le sintesi potenziostatiche. Questo è stato determinato

tramite studi precedentemente effettuati (50), e riconfermato mediante prove di Linear Sweep Voltametry (LSV), nelle quali, variando il potenziale in funzione del tempo, è possibile determinare il potenziale di riduzione delle specie presenti in soluzione grazie alle variazioni di corrente osservate. Anche il tempo di sintesi è importante, in quanto gli spessori dello strato depositato sono direttamente proporzionali ai tempi di deposizione, e studi effettuati (54) hanno portato alla scelta di un tempo di sintesi pari a 2000s per i precursori a base di idrossidi di alluminio o idrotalcitici. In base a tali determinazioni queste risultano essere le condizioni più favorevoli alla precipitazione del precursori.

Una volta completata la deposizione il substrato ricoperto è stato estratto dalla soluzione rapidamente ma delicatamente, in quanto il pH più acido della soluzione esterna può portare alla dissoluzione dello strato di idrossido appena formatosi. Successivamente le schiume metalliche sono state lavate, immergendole delicatamente in acqua distillata, così da eliminare la soluzione elettrolitica acida in eccesso, che potrebbe portare al ridiscioglimento di parte del deposito. L'asciugatura è stata effettuata in stufa, inizialmente ad una temperatura di 40°C; tuttavia la formazione di un grande numero di crepe negli strati depositati ha portato all'utilizzo di temperature superiori per determinare se, aumentando la velocità di asciugatura, vi fossero differenze. Sono state impiegate temperature nell'intervallo dai 70 ai 130°C. Si è notato che non vi sono miglioramenti sostanziali, se non che alla temperatura di 70°C i rivestimenti sono più omogenei, ma non in maniera drastica.

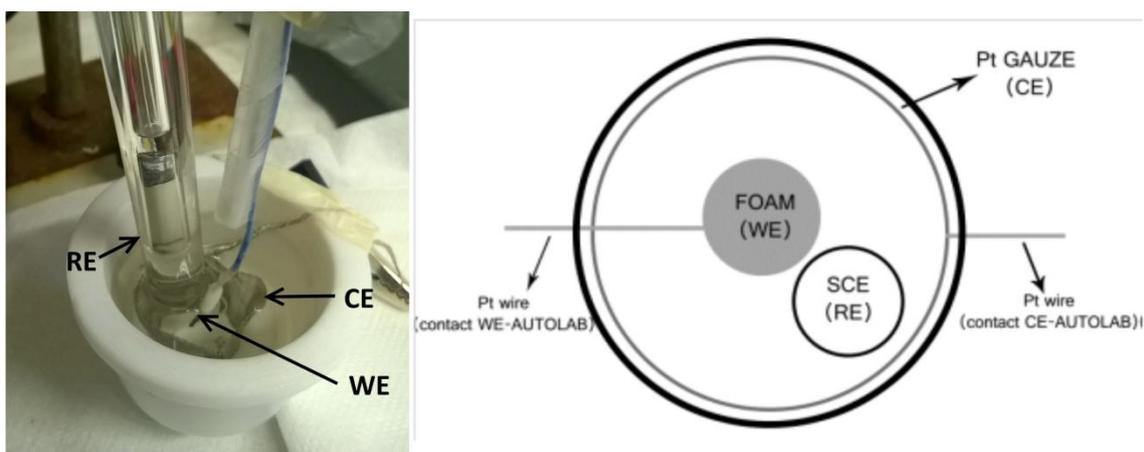
L'ottenimento del catalizzatore vero e proprio avviene trasformando l'ossoidrossido di alluminio in allumina, oppure trasformando l'idrotalcite nell'ossido misto. Ciò avviene tramite un processo di calcinazione secondo una programmata di temperatura, pari a 10°C/min fino a raggiungere un valore di 900°C per 12h.

## **2.2. Celle elettrochimiche**

Per le sintesi sono state utilizzate due celle elettrochimiche differenti, come indicato precedentemente, per confrontare le sintesi in diverse condizioni. Alcune prove sono state effettuate in una cella classica, mentre altre in una cella a flusso continuo, progettata ad hoc per tale tipo di sintesi. Usando la soluzione in flusso si vuole minimizzare l'effetto esclusivamente diffusionale del trasporto delle specie nella cella standard. L'effetto diffusionale limita il raggiungimento della superficie del catodo da parte degli ioni nitrato, il flusso continuo permette, grazie ad un moto più turbolento del

fluido, un maggior scambio di ioni, ed una migliore deposizione del precursore all'interno della schiuma.

Nella cella standard a singolo comparto (Fig.25.) si usa una garza di platino di 18cm<sup>2</sup> come CE che circonda completamente il WE, ad una distanza di circa 0,7cm, mentre l'elettrodo di riferimento (RE) viene posto tra i due. Nei limiti dell'operabilità si cerca di mantenere sempre il WE al centro della cella, evitando sempre ogni contatto tra questo ed il CE, per evitare cortocircuiti.



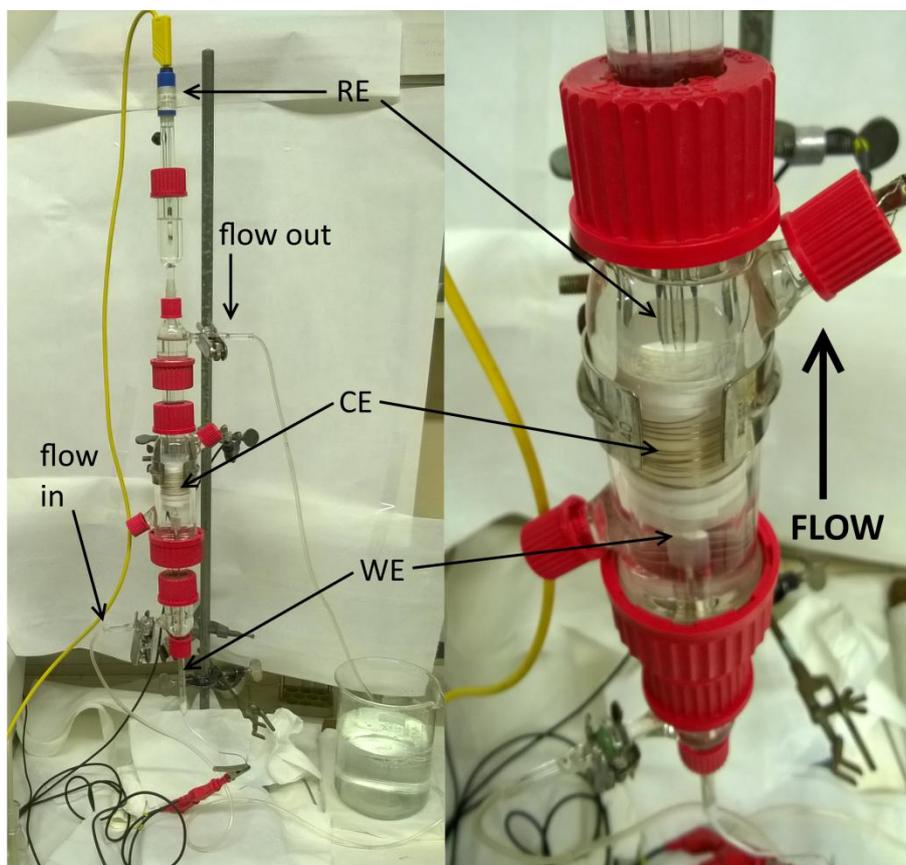
**Fig.25.** Sulla sinistra la cella convenzionale utilizzata durante la sintesi test su un laminato in lega FeCrAl, raffigurata schematicamente nella parte destra con la schiuma come WE, la garza di Pt (CE) e SCE (RE), interfacciati allo strumento AUTOLAB PGSTAT128N (Metrohm).

Le sintesi nella cella convenzionale sono state effettuate in studi precedenti (58) (50), tuttavia in questo studio sono state nuovamente eseguite per confrontare i risultati con quelli ottenuti sulla cella in flusso.

## 2.2. Cella in flusso

La cella in flusso (Fig.26.) non a comparto singolo come quella convenzionale, ma i tre elettrodi sono posizionati in due comparti differenti. Tra WE e CE è collocato un setto poroso cilindrico in allumina, componente centrale di un tubo in vetro appositamente progettato per essere il canale principale di scorrimento della soluzione. Il controelettrodo è inserito in un comparto esterno al setto e lo circonda nelle sue immediate vicinanze. Per tale cella si è utilizzato un filo di Pt di 0,4mm di spessore, arrotolato all'esterno del setto per garantire una migliore distribuzione di carica sul WE. L'elettrodo di riferimento SCE è stato posto sulla parte superiore della cella, e risulta collegato alla parte centrale del tubo tramite l'ausilio di un capillare di Luggin.

L'estremità terminale del capillare è posta nelle immediate vicinanze dell'elettrodo di lavoro, generalmente sopra, per poter controllare al meglio il potenziale di cella.



**Fig.26.** Cella in flusso utilizzata per le sintesi elettrochimiche con indicazioni rispetto al flusso (flow) nella cella ed al collocamento degli elettrodi.

Mediante l'utilizzo di una pompa peristaltica è possibile creare un flusso costante all'interno della cella. La pompa peristaltica permette differenti portate, da 0,01 a 10mL/min, tuttavia i flussi utilizzati nelle prove sono stati di 0 o 2mL/min.

### **2.3. Caratterizzazione dei catalizzatori**

La caratterizzazione morfologica e sulla composizione di tali catalizzatori è stata effettuata tramite microscopia a scansione elettronica (SEM), abbinata ad una sonda a dispersione di energia EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectrometry), la quale fornisce informazioni riguardanti la composizione dei film depositati. Lo strumento impiegato è un EVO 50 EP (ZEISS) con microsonda a dispersione di energia Oxford Instruments INCA ENERGY 350. Le analisi EDS sono gestite tramite software INCA. La caratterizzazione è stata effettuata su tre stadi differenti del ciclo di vita del catalizzatore: dopo deposizione, dopo calcinazione e successivamente alle prove catalitiche nella reazione di CPO.

Il microscopio SEM utilizza per l'osservazione e l'analisi dei campioni un fascio sottile di elettroni ad energia 20kV. Tale fascio elettronico viene focalizzato sulla superficie del campione, posto in una camera ad alto vuoto, così da poterne effettuare un'analisi di tipo morfologico e di composizione. La generazione di tale fascio è ottenuta riscaldando un filamento in tungsteno, che produce un fascio di elettroni, i quali vengono accelerati da una differenza di potenziale. Il fascio elettronico, interagendo con la superficie del materiale, promuove diversi effetti, fra i quali:

- Emissione di elettroni secondari (SE) i quali hanno bassa energia (circa 50eV) e vengono usati esclusivamente per la determinazione della morfologia superficiale.
- Emissione di elettroni retro diffusi (BSE, Back Scattered Electrones). Tale emissione ha energie maggiori di quelle degli elettroni secondari e proviene da zone più profonde. Gli elettroni retro diffusi dipendono dal numero atomico dell'elemento che li emette: maggiore è il numero atomico, maggiore è la quantità di elettroni retro diffusi emessi. Per questo motivo, le immagini in elettroni retro diffusi danno informazioni di tipo qualitativo sulla composizione del materiale: le aree chiare indicano zone composte da elementi più pesanti, le aree scure da elementi più leggeri (contrasto compositivo).
- Emissione di raggi X. Il fascio primario, altamente energetico, è in grado di strappare gli elettroni dai gusci più interni degli atomi, ovvero quelli più fortemente legati. In tale modo si crea una condizione metastabile: infatti l'atomo, privato dell'elettrone, tende a ripristinare le condizioni di equilibrio con il decadimento di un elettrone dai gusci più esterni generando radiazioni X, caratteristiche dell'atomo da cui sono state emesse. L'analisi EDS, si basa proprio su queste emissioni per effettuare analisi semiquantitative degli elementi nel campione. L'identificazione avviene grazie alle energie differenti (KeV) degli elementi, mentre le intensità sono proporzionali alle concentrazioni degli elementi nel campione. (62)

Per campioni da osservare al SEM è importante la fase preparativa. Questi devono essere anidri, o comunque l'acqua al loro interno non deve essere rilasciata nel momento in cui viene creato il vuoto. I campioni devono poi essere incollati ad una base di alluminio tramite un bi adesivo conduttivo a base di grafite, così da garantire al campione di scaricare le cariche elettrostatiche che tendono ad accumularsi in superficie

a causa del fascio elettronico. Microscopi come quello utilizzato non necessitano dell'alto vuoto per operare, è possibile così analizzare campioni non conduttivi senza doverli rendere tali.

## 2.4. Prove catalitiche

La determinazione dell'attività catalitica dei singoli campioni è stata condotta in un impianto sperimentale descritto in Fig.28.

Il reattore utilizzato è tubolare in quarzo con diametro interno di 10mm (Fig.27.). Nella parte finale del reattore si inserisce un monolita spugnoso di  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , il quale serve come supporto per uno strato di lana di quarzo sulla quale viene adagiata la schiuma. Essendo questa del medesimo diametro del reattore tubolare è possibile inserirla perfettamente, evitando bypass del gas durante il passaggio attraverso il letto catalitico.

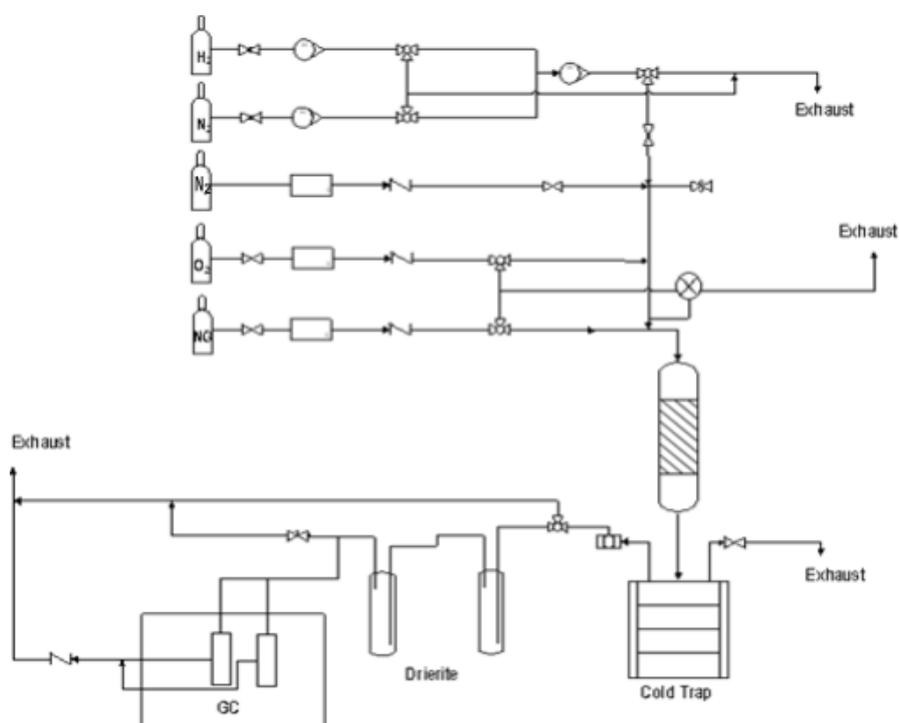
Nelle prove effettuate si inserisce nel reattore una schiuma forata al centro per permettere l'alloggiamento di un porta termocoppia del diametro di 2mm, che le attraversa completamente. In tale modo è possibile determinare i profili di temperatura nel letto catalitico.

Il reattore caricato è inserito quindi in un forno elettrico con potenza erogabile di 500W.

Prima di procedere con le prove catalitiche occorre ridurre il catalizzatore in situ a  $750^\circ\text{C}$  per due ore, utilizzando come gas riducente una miscela  $\text{N}_2/\text{H}_2$  equi molare con un flusso di 7.0L/h.



**Fig.28.** Reattore in quarzo utilizzato per le prove catalitiche, ed alloggiato all'interno del forno.



**Fig.28.** Rappresentazione schematica dell'impianto di laboratorio impiegato nei test catalitici.

Durante le prove catalitiche la temperatura del forno viene mantenuta a  $750^{\circ}\text{C}$ , quella all'interno del letto catalitico varia in funzione dell'esotermicità o endotermicità delle reazioni coinvolte. Mediante l'inserimento della termocoppia attraverso la lunghezza della foam è possibile monitorare le variazioni di temperatura all'interno del letto catalitico, e gli effetti di irraggiamento termico sui gas in entrata al catalizzatore.

Per le prove sono state utilizzate miscele di  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$  a differente composizione, con  $\text{CH}_4$  e  $\text{O}_2$  come gas di reazione, mentre  $\text{N}_2$  risulta essere il gas di diluizione. I rapporti usati nelle prove catalitiche sono  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$  pari a  $2/1/20$  v/v e  $2/1/4$  v/v.

Oltre all'utilizzo di concentrazioni differenti del gas di reazione sono state testate anche velocità spaziali diverse (GHSV), calcolate in funzione del volume totale del supporto di schiuma  $V$  in funzione della portata volumetrica entrante  $\dot{V}$  in condizioni Standard (STP, Standard Temperature and Pressure) secondo l'equazione [1]. Diverse GHSV si ottengono modificando i flussi in entrata al reattore, i quali influiscono sia sui tempi di contatto  $\tau$  [2] che sulla permanenza nel letto catalitico. I tempi di contatto utilizzati sono stati i seguenti:  $125.000\text{h}^{-1}$ ,  $112.000\text{h}^{-1}$ ,  $30.000\text{h}^{-1}$ ,  $23.000\text{h}^{-1}$ . Nella Tab.2. sono inserite le condizioni di reazione utilizzate.

$$GHSV = \frac{\dot{V}}{V} = \frac{1}{\tau} [t^{-1}] [1]$$

$$\tau = \frac{V}{\dot{V}} [t] [2]$$

**Tab.2.** Condizioni operative nelle prove catalitiche della CPO.

Nome	GHSV (h <sup>-1</sup> )	CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> (v/v)
ssd7	125.000	2/1/20
sd7	112.000	2/1/20
d7	30.000	2/1/20
c7	30.000	2/1/4
c7b	23.000	2/1/4

I catalizzatori, per determinare la loro attività nel processo CPO anche a basse temperature, vengono testati a 500°C. In tali prove si usano rapporti di CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> pari a 2/1/20 v/v con differenti tempi di contatto  $\tau$  pari a 29ms (ssd7-ssd5),

I prodotti di reazione sono stati analizzati on line tramite un gas cromatografo Perkin-Elmer Autosistem XL. Tuttavia, prima di raggiungere il GC il gas deve essere privo di qualsiasi traccia d'acqua. Per tale motivo la corrente in uscita viene fatta passare attraverso un refrigerante-condensatore, e successivamente attraverso drierite (CaSO<sub>4</sub> anidro). Una volta raggiunto il GC la miscela gassosa viene suddivisa su due colonne impaccate di tipo carbo sfere seguite da due rivelatori a conducibilità termica (TCD). Una viene utilizzata per la determinazione dell'idrogeno con N<sub>2</sub> come carrier, mentre l'altra, usata per O<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, utilizza He. Le colonne dividono i prodotti secondo programmate di temperatura impostate negli studi precedenti per la separazione più efficace degli analiti.

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

I detector in cui avviene l'analisi di termo conducibilità sono riscaldati a 240°C per il filamento che identifica l'idrogeno, e a 200°C per il filamento che identifica la miscela di gas restante.

La conversione di ossigeno risulta essere completa in tutti i test, e vengono calcolate la conversione del metano, e la selettività in H<sub>2</sub> e CO secondo le seguenti formule:

$$X_{CH_4} = \frac{CH_{4\ in} - CH_{4\ out}}{CH_{4\ in}} \times 100 = \frac{CO_{out} + CO_{2in}}{CO_{out} + CO_{2\ out} + CH_{4\ out}} \times 100$$

$$S_{H_2} = \frac{0,5 \times H_{2\ out}}{CH_{4\ in} - CH_{4\ out}} \times 100$$

$$S_{CO} = \frac{CO_{out}}{CH_{4\ in} - CH_{4\ out}} \times 100$$

I valori da inserire in tali equazioni sono stati ricavati moltiplicando l'area dei picchi del cromatogramma per un fattore di conversione specifico per ogni specie, che converte l'area in un valore di composizione percentuale, determinato con precedenti prove di taratura.

# Risultati e discussioni

## 3.1. Prove per la determinazione dei potenziali e dei tempi di sintesi

I test effettuati per la determinazione delle condizioni ottimali di sintesi, possono essere considerati come una caratterizzazione elettrochimica del supporto nei confronti delle molecole riducibili presenti in soluzione e sono stati effettuati per scegliere il potenziale da applicare durante la deposizione in condizioni potenziostatiche. La geometria e la composizione del materiale elettrodico impiegato possono infatti avere una notevole influenza sulla sovratensione necessaria ad ottenere le medesime condizioni di lavoro su elettrodi diversi.

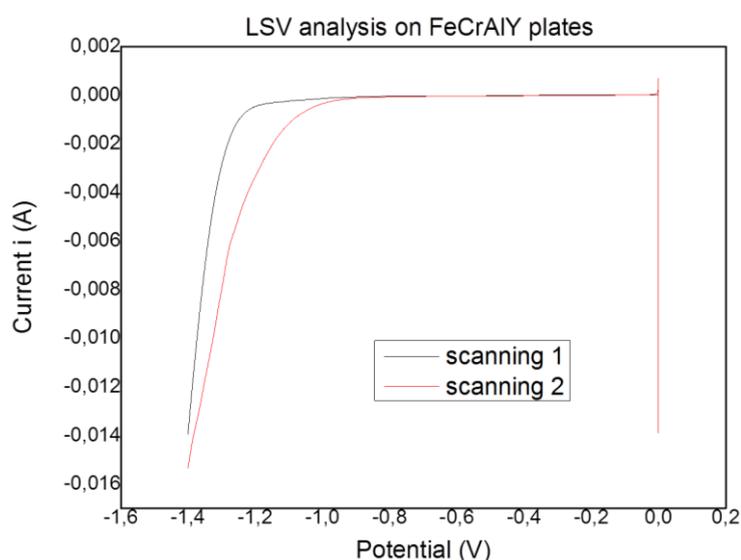
Per l'identificazione del potenziale di riduzione dei nitrati è stata impiegata la tecnica di voltammetria a scansione lineare (Linear Sweep Voltammetry, LSV), la quale consiste nell'applicare una rampa di potenziali decrescenti, da 0 a -1,4V, in funzione del tempo. Monitorando le variazioni di corrente registrate in seguito all'avanzamento della rampa impostata, è possibile determinare i potenziali di riduzione sia delle varie specie sulla superficie dell'elettrodo impiegato, sia dell'elettrodo stesso, se questo tende a ridursi. Le prove effettuate in questo elaborato di tesi sono state svolte in soluzioni di  $\text{KNO}_3$  0,3M o in  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  0,06M, a scanning rate di 0,5mV/s e step di potenziale di 0,45mV, su materiali a base di FeCrAlY. Per ogni WE sono state effettuate due prove in sequenza per determinare se vi fossero differenze di corrente per gli stessi potenziali a due tempi diversi. Tale ulteriore ciclo è stato pensato per determinare le variazioni di corrente su elettrodi in cui è già stato applicato un potenziale di riduzione, valutando quindi la possibilità di riciclare schiume precedentemente impiegate o l'eventualità di un pretrattamento elettrochimico.

In tali prove, se lo scanning rate è abbastanza basso, risulta possibile raggiungere uno stato stazionario prossimo all'equilibrio sulla superficie dell'elettrodo di lavoro. In tal modo è possibile, considerare le condizioni ottenute per ogni potenziale alla superficie dell'elettrodo simili a quelle ottenute tramite un metodo potenziostatico, .

I grafici che si ottengono da tale tipo di analisi mostrano aumenti di corrente (verso valori più negativi) in corrispondenza della riduzione di varie specie all'interno della soluzione. In questo caso si osserva un aumento della corrente catodica a potenziali compresi tra -0,9V e -1,2V, dovuto alla riduzione degli ioni nitrato, ed uno successivo causato dalla riduzione dell'acqua.

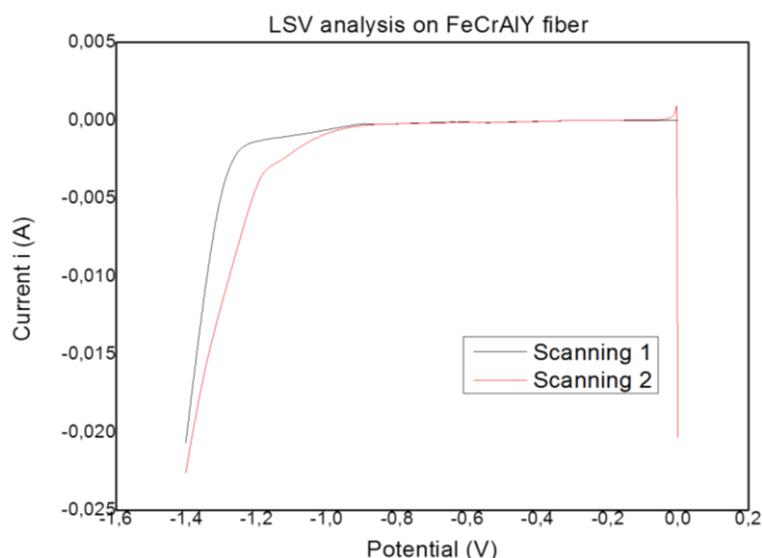
Inizialmente queste misure sono state condotte utilizzando supporti a geometria semplice, in questo caso una lastrina in FeCrAlY con superficie esposta di  $1\text{cm}^2$ , e successivamente si sono affrontate geometrie più complesse ed aree superiori, come fibre e schiume del medesimo materiale, ed utilizzando come soluzione  $\text{KNO}_3$  0,3M.

Per quanto riguarda le lastrine, o plates, (Fig.29.) il primo step di riduzione si osserva a -1,1V per il primo ciclo, e a circa -1,0V nel secondo. A tale valore si associa il potenziale di riduzione dei nitrati, in coincidenza del quale avviene un aumento della corrente. Il secondo fenomeno che aumenta la corrente in maniera sensibile è la riduzione dell'acqua. Il potenziale al quale si osserva l'inizio della seconda riduzione risulta a valori di poco superiori di -1,2V per entrambi i cicli.



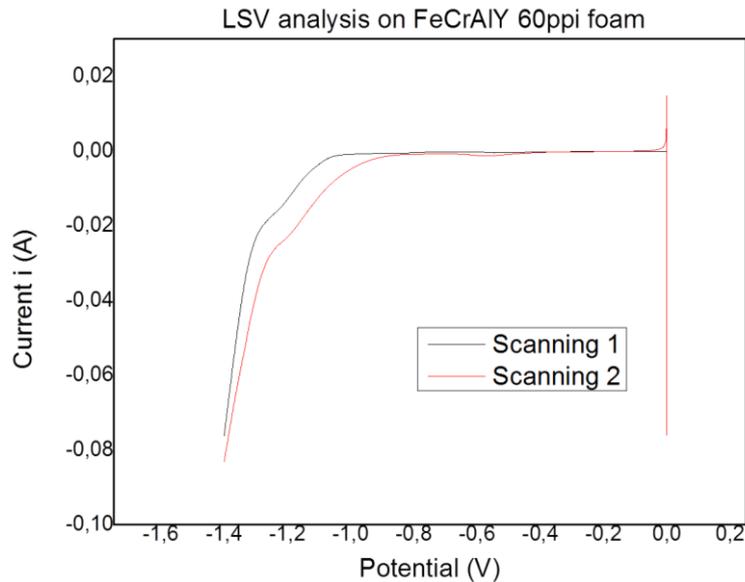
**Fig.29.** Analisi di LSV su lastrine in FeCrAlY di area superficiale  $1\text{cm}^2$ . Intervallo di potenziale 0;-1,4V; scanning rate 0,5mV/s; step potential 0,45mV

Il passaggio ad un elettrodo di lavoro costituito da una fibra metallica, o fiber, non ha portato a sostanziali differenze nell'andamento generale del grafico rispetto a quanto osservato per le lastrine. In questo caso (Fig.30.) tuttavia le scariche di riduzione dei nitrati e dell'acqua si presentano a potenziali leggermente inferiori rispetto a quelli delle lastrine. Il potenziale di riduzione dei nitrati è spostato verso valori sempre più vicini a -0,9V nel primo ciclo e ancora inferiori nel secondo, mentre quello della riduzione dell'acqua è a valori intermedi tra -1,2V e -1,1V per entrambi i cicli. L'area superiore della fibra permette di raggiungere correnti superiori rispetto alla lastrina. Se nella prima si è ottenuta una scarica finale con correnti di -15mA, la fibra raggiunge valori superiori ai -20mA.



**Fig.30.** *Analisi di LSV su fibre in FeCrAlY 5mmx10mm. Intervallo di potenziale 0;-1,4V; scanning rate 0,5mV/s; step potential 0,45mV*

L'ultimo substrato preso in esame è stato quello con la geometria più complessa, ovvero una schiuma metallica in lega FeCrAlY. I valori della corrente (Fig.31.) cambiano in maniera sensibile rispetto ai precedenti, passando nella scarica finale da -20mA della fibra a -80mA nella schiuma. Tali aumenti sono dovuti alla maggiore area superficiale della schiuma, la quale permette un maggior passaggio di elettroni. Nonostante si ripetano sempre le variazioni di corrente che accompagnano la riduzione delle specie presenti in soluzione, queste si trovano a valori meno negativi rispetto agli elettrodi di lavoro precedentemente utilizzati. L'aumento di corrente dovuto alla riduzione dei nitrati risulta a valori di poco superiori a -1,1 per il primo ciclo, mentre per il secondo a -0,8V, mentre, quello rispettivo all'acqua, risulta a circa -1,2V in entrambi i casi.



**Fig.31.** *Analisi di LSV su schiume cilindriche in FeCrAlY di 10mm di diametro e 12mm di altezza. Intervallo di potenziale 0;-1,4V; scanning rate 0,5mV/s; step potential 0,45mV*

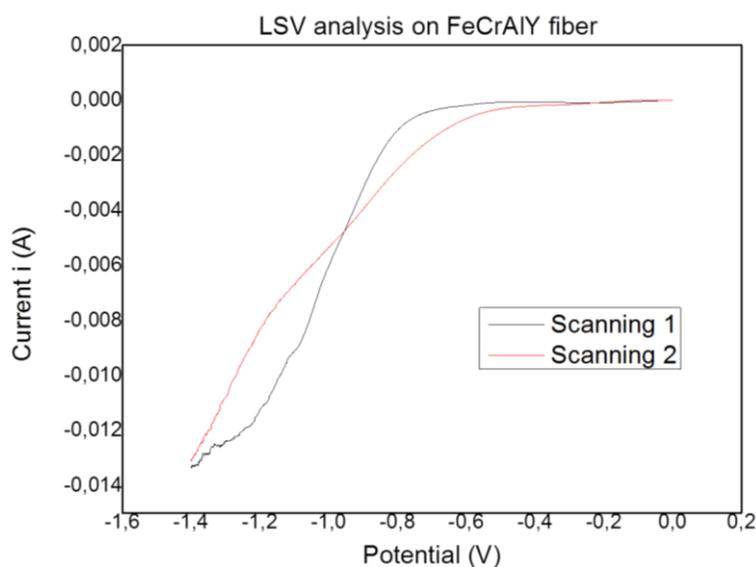
Facendo un confronto tra le tre prove risulta chiaro che la quantità di corrente è strettamente legata all'area dell'elettrodo, che viene di fatto aumentata prova dopo prova, partendo dall'utilizzo delle lastrine fino ad arrivare alle schiume, che vogliono substrato per i catalizzatori. Dalle tre prove risulta anche chiaro che utilizzando i tre differenti supporti i potenziali che permettono la riduzione di nitrati ed acqua assumono valori via via meno negativi. Tale comportamento può essere dovuto alla diversa composizione del materiale, che a seconda degli elementi presenti, ne varia la resistenza, alla sua geometria, che vede un aumento della resistenza aumentando il volume, ed al tipo di contatto, che può essere più o meno efficace. Le lastrine, le fibre e la schiuma, non avendo subito il medesimo tipo di fabbricazione e non possedendo la stessa composizione, possono modificare la corrente. Ne risulta che, per ridurre le stesse specie, nel caso delle lastrine e delle fibre occorre applicare all'elettrodo di lavoro un potenziale maggiore, cioè è probabile che richiedano una maggiore sovratensione per raggiungere il risultato desiderato.

Nel secondo ciclo si osserva che la riduzione delle specie (in particolar modo dei nitrati) avviene a potenziali minori. La superficie risulta quindi più predisposta alla riduzione dei nitrati stessi. Ciò è dovuto plausibilmente ad una attivazione della superficie causata dalle specie ridotte nel ciclo precedente. I supporti sopra i quali si effettuano le deposizioni non subiscono cicli di LSV preliminari, anche se questi permetterebbero di usare valori di potenziale inferiore. Tale scelta è stata effettuata in quanto, negli studi

successivi, essendo fatte le prove su schiume non pretrattate, si volevano mantenere le medesime condizioni.

Le analisi LSV sono state effettuate successivamente sui substrati in fibra immersi in una soluzione di  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  0,06M, per vedere se la presenza dello ione metallico influisse sui potenziali di riduzione dei nitrati e dell'acqua (Fig.32.).

Le condizioni utilizzate sono le medesime di quelle viste in precedenza in soluzioni di  $\text{KNO}_3$ . L'unica differenza è stata l'utilizzo della cella in flusso piuttosto che quella tradizionale. La prova mostra che in questo caso vi è una differenza più netta durante i due cicli di applicazione del potenziale. Nel primo ciclo l'andamento risulta simile a quello osservato per le misure effettuate in soluzione di  $\text{KNO}_3$ , con un raggiungimento di correnti meno negative durante la scarica di riduzione (circa -13mA, contro i -20mA in  $\text{KNO}_3$ ). Nel secondo ciclo si osserva invece che la riduzione dei nitrati inizia a -0,9V e termina a valori di poco superiori a -1,2V, dove un'ulteriore aumento della corrente indica il potenziale a cui anche l'acqua inizia a subire processi riduttivi. La scarica di corrente nel secondo ciclo risulta inferiore rispetto al primo.



**Fig.32.** Analisi di LSV su fibre in FeCrAlY di 5mmx10mm. Intervallo di potenziale 0;-1,4V; scanning rate 0,5mV/s; step potential 0,45mV. Soluzione 0,06M  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ .

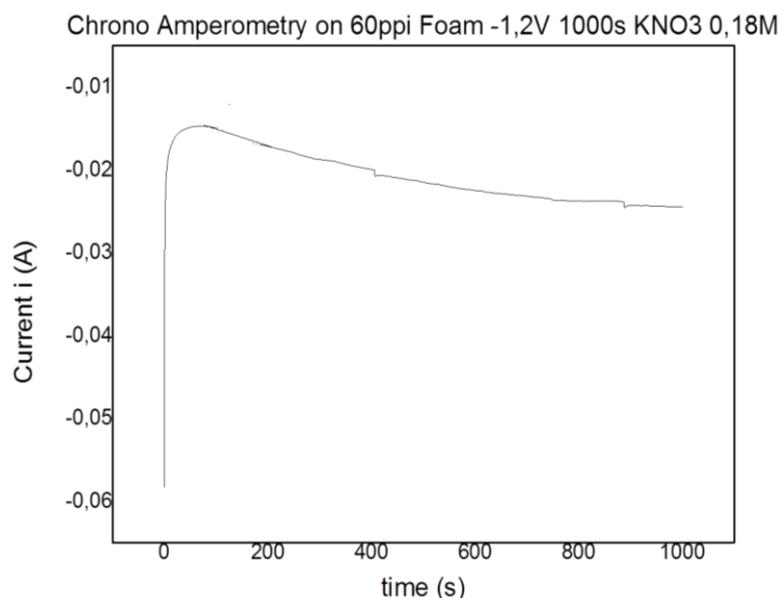
Le modifiche nella forma delle analisi LSV mostrano nel secondo ciclo una variazione sia nella posizione che della intensità di corrente, dovuta alla riduzione dei nitrati e dell'acqua, relazionabili ad alterazioni sulla superficie della schiuma dovute a precipitazione di ossidrossido di alluminio.

La gamma di potenziali identificati per la riduzione dei nitrati risulta essere a valori compresi tra -0,9V a -1,3V. Da test effettuati in lavori precedenti (58) sono stati misurati i valori di pH ottenuti a vari potenziali compresi nell'intervallo sopra indicato utilizzando  $\text{KNO}_3$ . Le prove effettuate precedentemente sulle schiume hanno dimostrato che i valori di pH necessari per depositare film di idrossido della morfologia desiderata, e con spessori accettabili, si ottengono a potenziali di -1,2V, raggiungendo valori compresi tra 8,7 e 9,6, ed a potenziali di -1,3V, raggiungendo valori tra 9,0 e 11,0. Nonostante valori superiori possano far pensare ad una migliore deposizione degli idrossidi, a potenziali di -1,3V la formazione di idrogeno sulla superficie risulta esser molto energetica, fattore negativo per la deposizione di strati uniformi. Il potenziale di lavoro è stato quindi scelto a -1,2V, ad un valore meno negativo possibile, per sfavorire la riduzione dell'acqua e la conseguente formazione di idrogeno gassoso sulla superficie del WE, e la precipitazione di Rh metallico nelle sintesi successive (-1,3V).

### **3.2. Prove in cronoamperometria in $\text{KNO}_3$**

Determinato il potenziale di lavoro, per determinare il tempo necessario al raggiungimento dell'equilibrio, sono state effettuate prove cronoamperometriche monitorando l'andamento delle correnti generate sui tre tipi di elettrodi utilizzati in soluzioni di  $\text{KNO}_3$ .

La prova in cronoamperometria a -1,2V è stata effettuata sulla schiuma di 60ppi (Fig.33) ed è stata utilizzata una soluzione di  $\text{KNO}_3$  di 0,18M, ovvero con la medesima concentrazione di nitrati di una soluzione composta da  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  0,06M, per tempi di 1000s. La prova, svolta all'interno della cella convenzionale, mostra un consumo di nitrati molto veloce nel primo minuto di applicazione della corrente, in cui la corrente passa da -57 a -14mA, per poi raggiungere lo stato stazionario per valori di corrente compresi tra -22 e -24mA. Le correnti superiori raggiunte in tali condizioni sono il risultato dell'utilizzo di un elettrodo con area superficiale maggiore, il quale compensa la minore concentrazione di nitrati in soluzione rispetto alle prove a 0,3M.



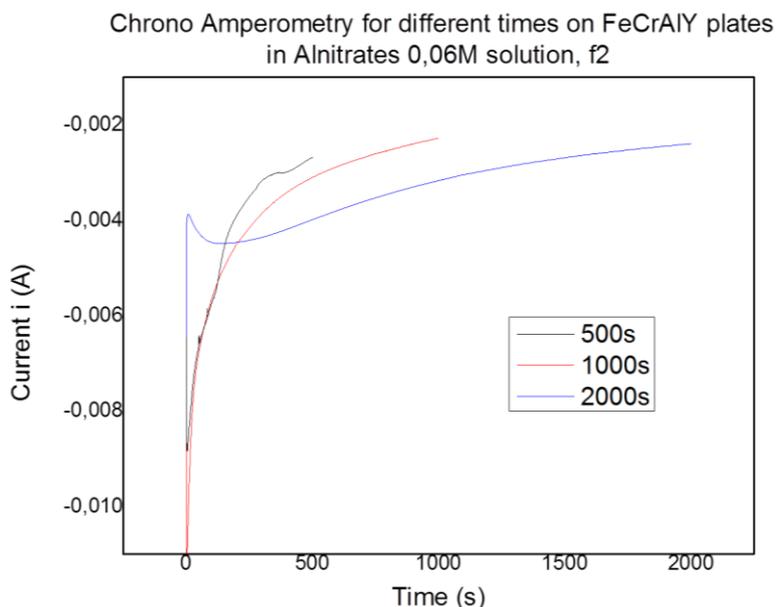
**Fig.33.** Analisi in cronoamperometria in soluzione di KNO<sub>3</sub> 0,18M su una schiuma FeCrAlY di altezza 12mm e diametro 10mm. Condizioni -1,2V; 1000s.

I test mostrano un andamento simile tra loro, con la corrente che raggiunge valori all'equilibrio dopo tempi brevi di applicazione del potenziale, acquisendo valori di correnti differenti.

### 3.3. Prove cronoamperometriche con Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

Determinate le condizioni di lavoro, ed identificati i processi secondo i quali avviene la elettrogenazione di ioni idrossile, si è cercato di precipitare ossoidrossidi di Al sulla superficie dei diversi elettrodi. La cronoamperometria è stata effettuata in primo luogo sulle lastre metalliche in cella in flusso (Fig.34), per osservare la precipitazione su superfici a geometria semplice. Tale prova è stata svolta su tre lastre differenti a tempi crescenti di deposizione, e a potenziale di -1,2V per determinare in quali tempi la deposizione sulla superficie del catodo fosse più soddisfacente. Nella cella in flusso è stato utilizzato il capillare di Luggin, anche se questo aumenta l'effetto del rumore, poiché è l'unico metodo che permette la misura del potenziale molto più vicino al catodo. Oltre a ciò, vi è la presenza di un setto poroso, il quale permette il passaggio degli ioni ma non il mescolamento delle soluzioni, al contro elettrodo all'elettrodo di lavoro, e di un filo di platino come contro elettrodo, che permette una distribuzione della corrente inferiore rispetto ad una retina sull'elettrodo di lavoro. Tuttavia tale configurazione rimane più definita nelle posizioni e con minori margini di spostamento rispetto alla cella classica, permettendo in generale una maggiore riproducibilità tra le misure. La soluzione utilizzata è costituita da Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 0,06M con un pH di 3,8,

aggiustato utilizzando una soluzione concentrata di ammoniaca. Le superfici delle lastre sono state abrase con carta vetrata per aumentarne l'area superficiale e facilitare l'adesione dell'idrossido. Il seguente grafico (Fig.34.) mostra le tre sintesi a confronto, le quali sono state effettuate rispettivamente 500s, 1000s e 2000s, in cella in flusso con portate 2ml/min (questo tipo di set up sarà indicato successivamente con la sigla f2).

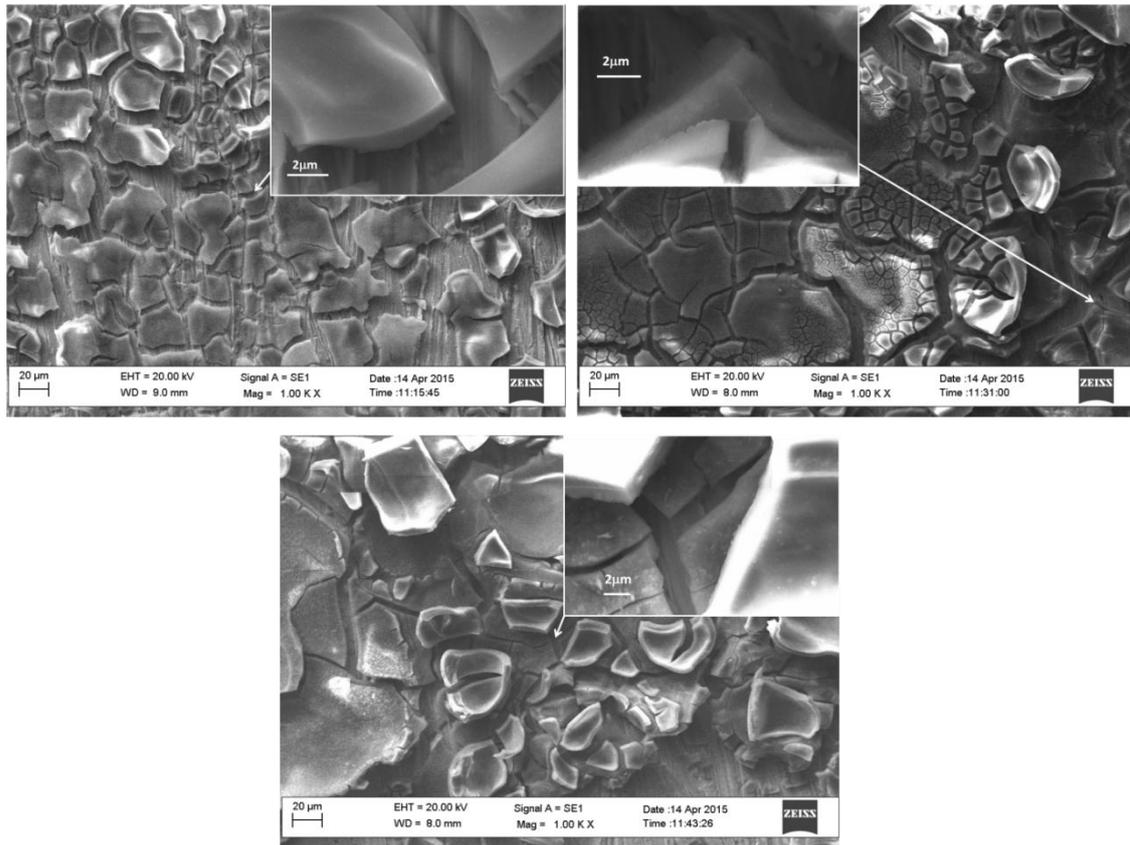


**Fig.34.** Analisi in cronoamperometria in cella in flusso con soluzione di  $Al(NO_3)_3$  0,06M su lastre in FeCrAl di area superficiale  $1cm^2$ . Condizioni -1,2V; 500, 1000, 2000s.

L'andamento di tali curve risulta simile a quello in  $KNO_3$ , infatti vi è un consumo di nitrati veloce, seguito da una zona di equilibrio o "plateau". Qui non vi è uno stato stazionario vero e proprio o netto come ottenibile in presenza di  $KNO_3$ , ma la corrente tende a diminuire costantemente in funzione del tempo. La deposizione sulla lastrina metallica porta alla formazione di uno strato di ossidrossido di alluminio, il quale, essendo un materiale isolante, ne abbassa l'area elettroattiva e sfavorisce il passaggio degli elettroni sulla superficie dell'elettrodo. Tale fenomeno produce un andamento della corrente simile a quello mostrato in figura. Le correnti risultano essere differenti di circa 2mA l'una dall'altra. Differenze nell'ordine dei mA non sono rare in tali prove e risultano essere accettabili. I supporti non hanno infatti la stessa area geometrica, e si possono assumere quindi tali differenze di corrente come differenze (di composizione e morfologiche) dovute al catodo o al posizionamento degli elettrodi all'interno della cella, che può causare la modifica delle resistenze interne della cella intervenendo quindi diversamente sulle correnti generate.

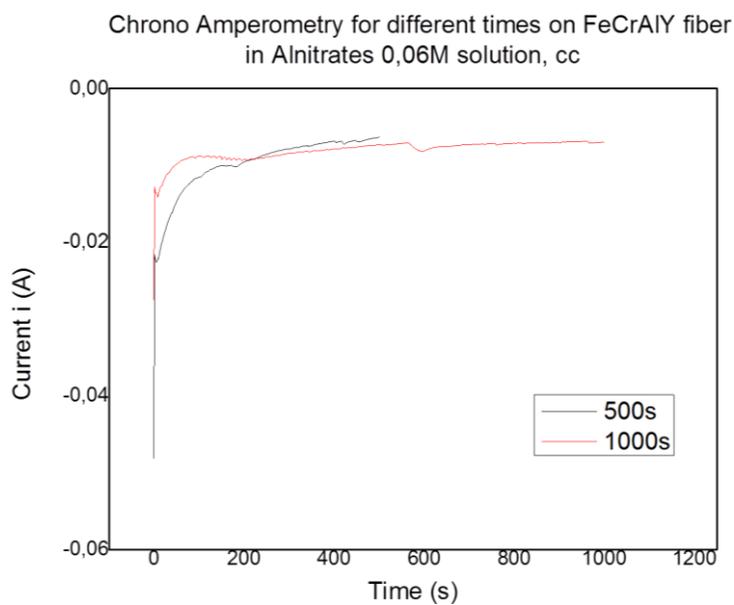
Le immagini SEM delle lastre di tali prove sono mostrate in figura (Fig.35.). Il film depositato risulta compatto e non si riesce a distinguere la forma delle particelle depositate. Vi sono zone che risultano essere coperte in maniera maggiore rispetto ad altre, ad esempio sul fondo e sui bordi è possibile notare un maggiore livello di deposizione del film di ossidrossido, fino al raggiungimento di doppi strati. Questo è presumibilmente dovuto alla geometria della lastrina, la quale permette uno scambio di elettroni più efficace sulle zone più acuminate. Al variare del tempo di sintesi si nota una modifica dello spessore del precipitato. Passando a tempi superiori di sintesi le zone del supporto che rimangono scoperte sono sempre inferiori, ciò vuol dire che è possibile coprire maggiormente la superficie se si applicano tempi adeguati. Anche gli spessori vengono modificati con il tempo: nelle prove a 500s si ottengono degli spessori da 300-400nm fino ad 1 $\mu$ m, mentre che nelle sintesi a 2000s gli spessori aumentano fino a 3 ai 5 $\mu$ m, con formazione di doppi strati. Perciò il tempo risulta un parametro fondamentale nella deposizione di precipitati, potendolo controllare è possibile variare gli spessori delle specie depositate. Da queste prove si vede che spessori maggiori aumentano la quantità di crepe sul supporto, portando talvolta al distacco dello strato superiore.

L'altro aspetto fondamentale che si nota dalle immagini SEM è la presenza di crateri nel ricoprimento, presumibilmente formati da bolle di idrogeno, le quali si formano sulla superficie del catodo. Questi sono visibili nelle immagini come zone circolari, e favoriscono il distacco durante la sintesi.

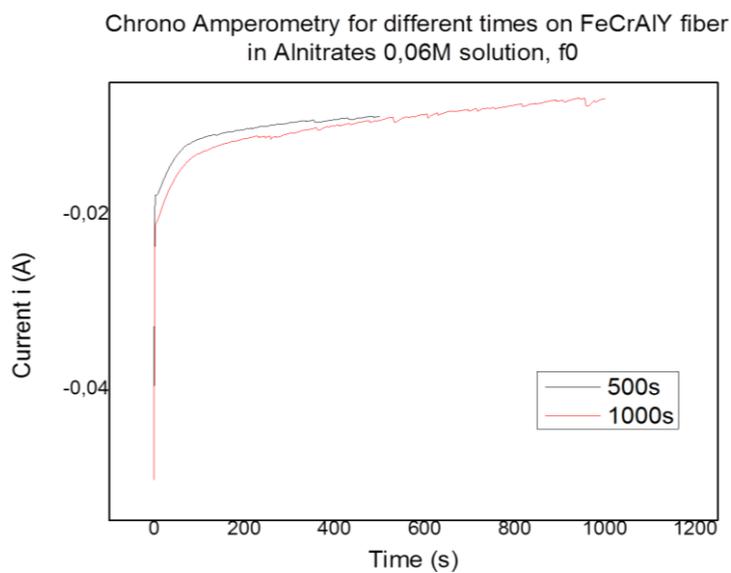


**Fig.35.** Immagini SEM dei plates in FeCrAlY ricoperte con  $AlO(OH)$  per tempi di (a) 500s, (b) 1000s, (c) 2000s.

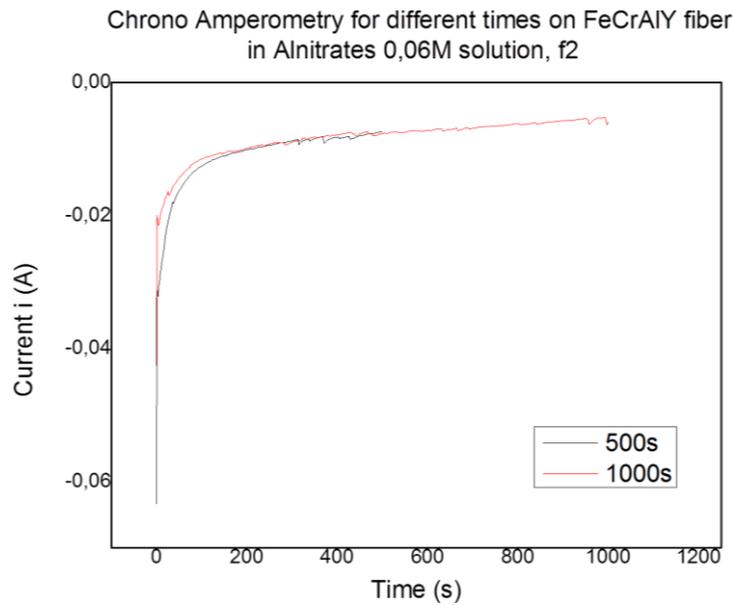
Successivamente si è variata la geometria del supporto passando da lastre a fibre, effettuando test su cella convenzionale e cella in flusso, in presenza ed in assenza di flusso, così da determinare l'effetto dei vari parametri durante le deposizioni. La terza delle prove effettuata, ovvero quella in f2, aiuta a determinare l'effetto del flusso sulla diffusione dei nitrati al WE nella precipitazione. I seguenti grafici (Fig.36,37,38.) sono il risultato delle cronoamperometrie effettuate secondo i parametri seguenti: CC, cella convenzionale, f0, cella in flusso con flusso 0ml/min, f2, cella in flusso con flusso 2ml/min. Tutte le prove sono state condotte a 500 e 1000s sulle fibre, a potenziale -1,2V.



**Fig.36.** Cronoamperometria in cella convenzionale con soluzione di  $Al(NO_3)_3$  0,06M su fibre in FeCrYAl di 5mmx10mm. Condizioni -1,2V; 500s e 1000s.



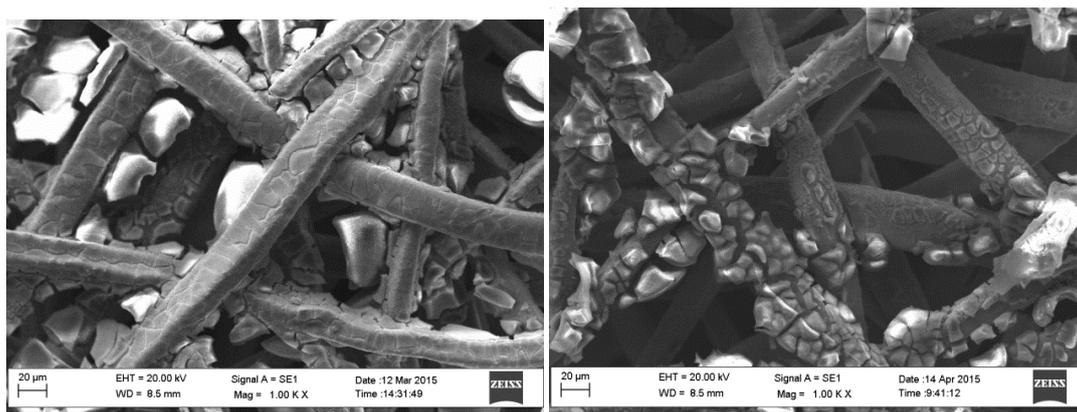
**Fig.37.** Cronoamperometria in cella in flusso con soluzione di  $Al(NO_3)_3$  0,06M su fibre in FeCrYAl di 5mmx10mm. Condizioni -1,2V; 500s e 1000s flusso 0ml/min.



**Fig.38.** Cronoamperometria in cella in flusso con soluzione di  $Al(NO_3)_3$  0,06M su fibre in FeCrYAl di 5mmx10mm. Condizioni -1,2V; 500s e 1000s, flusso 2ml/min.

I risultati ottenuti nelle varie condizioni sono simili tra loro. Le correnti raggiungono il plateau in tutte le prove attorno ai 100-120s, dopo di che si instaura l'equilibrio. Anche le correnti sono simili, tanto che le correnti di plateau si trovano tra valori di -10mA e -7mA. Questa analogia è dovuta presumibilmente alla formazione dello strato di ossidrossido isolante, il quale abbassa la corrente di cella a tali valori indipendentemente dallo spessore depositato. La differenza sostanziale è visibile nelle immagini SEM (Fig.39). Le prove effettuate nella cella in flusso in condizioni f2 mostrano la morfologia degli strati compatta, vista anche su lastre. In tutte le prove si nota molto materiale all'interno dei pori della fibra, la cui occlusione sarebbe invece da evitare.

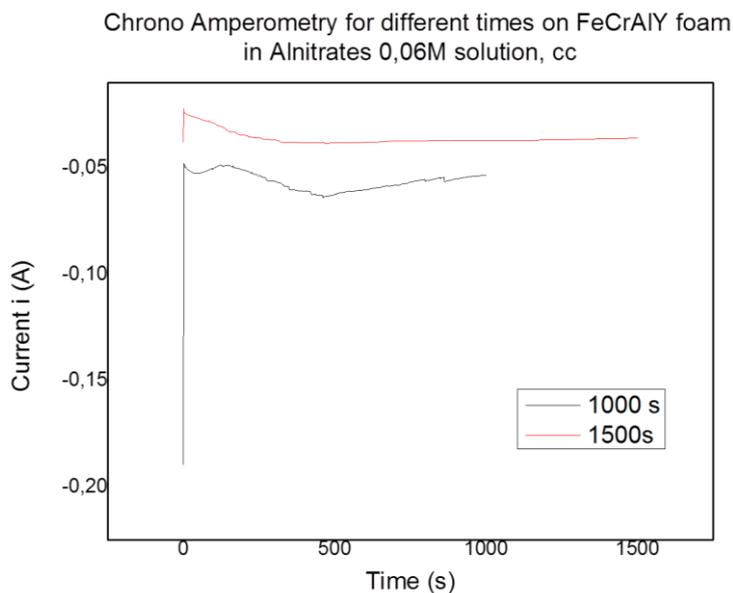
Confrontando i depositi ottenuti nelle due celle si possono individuare spessori del ricoprimento differenti. Mentre nelle prove effettuate con la cella tradizionale si può osservare la formazione di uno strato di spessore inferiore al  $\mu\text{m}$ , in quelle svolte all'interno della cella in flusso si hanno spessori superiori compresi tra i 2-3 $\mu\text{m}$ . La presenza di crepe è superiore sulle fibre rivestite nella cella in flusso, ciò è dovuto al maggiore spessore, analogamente a quanto visto in precedenza sulle lastre. L'omogeneità maggiore degli strati depositati e gli spessori ottenuti, permettono di dire che, l'utilizzo di un flusso, migliora le condizioni di sintesi.



**Fig.39.** Immagini SEM dei campioni ottenuti (a) nella cella convenzionale (b) nella cella in flusso in flusso 2ml/min. Condizioni -1,2V; 1000s

Successivamente prove si sono effettuate sulle superfici a base di schiuma metallica in FeCrAlY. Le prove sono state svolte in tre configurazioni differenti: cella convenzionale, cella in flusso con portate di 0 e 2ml/min. Sono state riscontrate su schiume di 60ppi diversi andamenti delle correnti già nelle prove preliminari relative alla deposizione di  $\text{AlO(OH)}$  da soluzione di  $\text{Al(NO}_3)_3$ , sia in cella convenzionale che nella cella in flusso

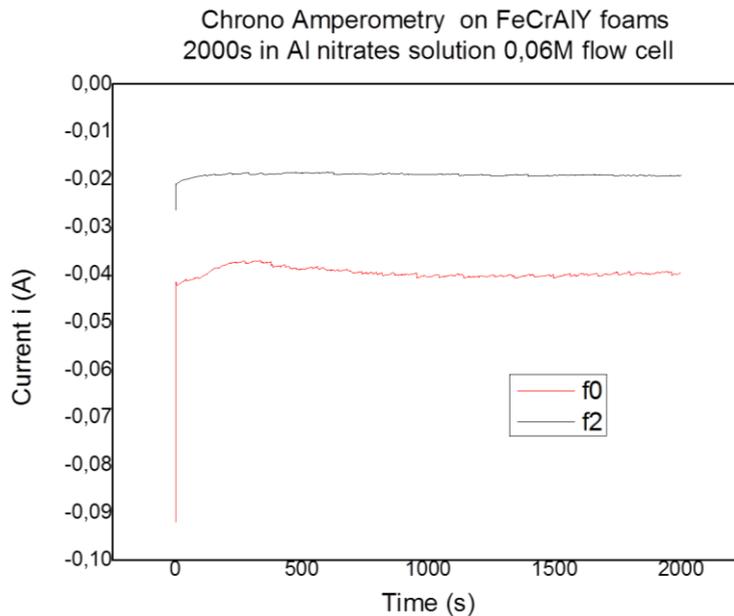
Nella cella convenzionale la corrente osservata nei primi test (Fig.40.) fornisce dati differenti da quelli delle varie prove sulle fibre. Si osserva sempre la scarica di corrente che accompagna il consumo dei nitrati, e analizzando l'andamento delle correnti riportate nel grafico, si osserva una zona di equilibrio dopo circa 60s. Durante tali prove si osserva uno sviluppo di idrogeno maggiore che nei casi precedenti, indice della riduzione dell'acqua, che tuttavia avviene in maniera controllata. Le prove vengono effettuate a tempi di 1000 e 1500s per poter osservare le quantità ed omogeneità dello strato depositato sulle differenti schiume.



**Fig.40.** Cronoamperometria in cella tradizionale con soluzione di  $Al(NO_3)_3$  0,06M su schiume di 60ppi in FeCrAlY di altezza 12mm e diametro 10mm. Condizioni: -1,2V; 1000s e 1500s.

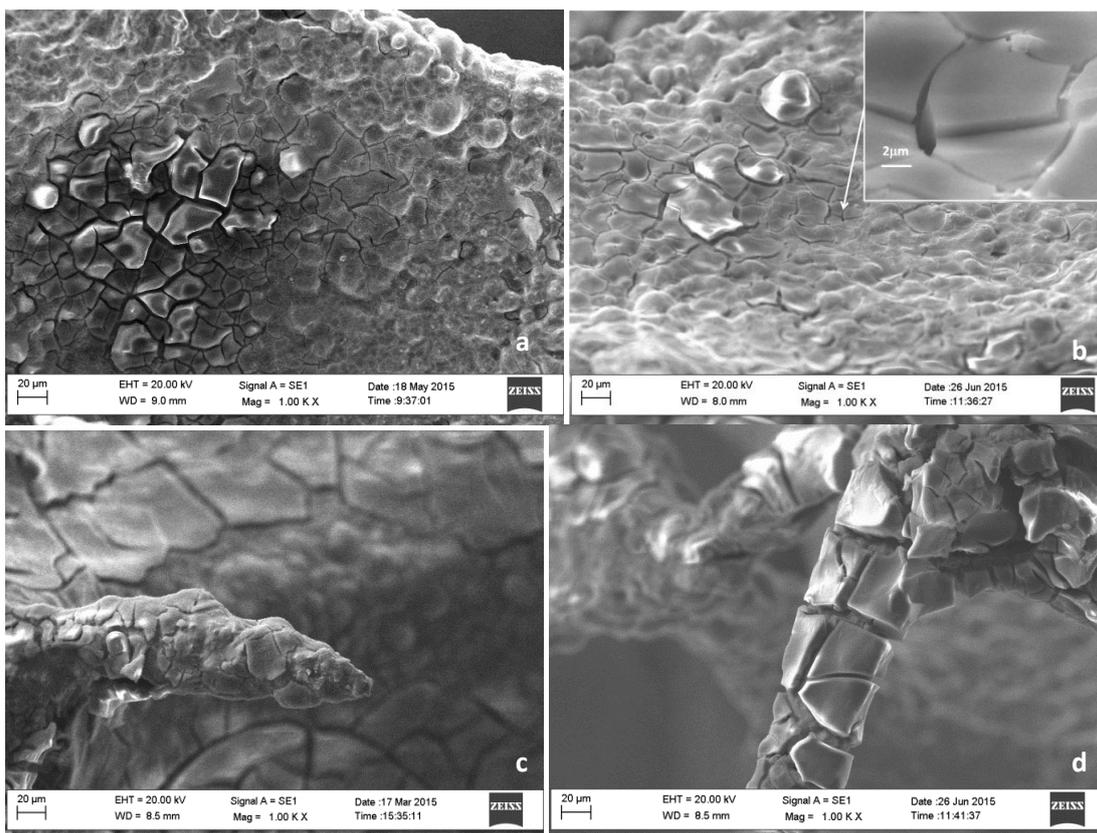
Le prove effettuate in cella convenzionale hanno mostrato che il grado di ricoprimento non soddisfa le richieste di spessore desiderate. Nella cella in flusso si sono usate quindi tempi di sintesi già utilizzati in lavori precedenti per la deposizione di idrotalciti, i quali permettono un buon grado di deposizione senza ostruire i pori della schiuma. Le condizioni di sintesi sono -1,2V applicati all'elettrodo di lavoro per 2000s in soluzione di  $Al(NO_3)_3$  con concentrazione 0,06M, per due flussi f0 ed f2.

I grafici di tali prove (Fig.41.) sembrano discordi, infatti le correnti delle due sintesi differiscono tra loro di circa 20mA. Nonostante ciò raggiungono entrambe la zona di equilibrio dei nitrati. In entrambe le prove si osserva produzione di idrogeno, tuttavia in maniera controllata.



**Fig.41.** Cronoamperometria in cella in flusso a differenti flussi con soluzione di  $Al(NO_3)_3$  0,06M su schiume di 60ppi in FeCrYAl di altezza 12mm e diametro 10mm. Condizioni -1,2V; 2000s..

Le analisi al SEM (Fig.42.) permettono di osservare le differenze sostanziali tra le prove in cella convenzionale e quella in flusso. Qui sono riportate le immagini della cella convenzionale e quelle ottenute con flussi di 2ml/min. In entrambi i casi la morfologia dello strato depositato è compatta, tuttavia il livello di ricoprimento non risulta il medesimo. La quantità di zone ricoperte sono differenti nei due casi. Per quanto riguarda la prova nella cella tradizionale, questa mostra un'alta disomogeneità nello strato depositato, con zone vuote, intervallate a zone con rivestimento sottile (a; c) (circa 200-300nm). Nelle prove in cella in flusso (b; d) si osserva invece una migliore omogeneità negli strati depositati, i quali sono presenti in quantità più o meno abbondanti su tutta la schiuma. Si osserva inoltre che le zone più interne della schiuma sono bene ricoperte. In questo caso gli spessori raggiungono valori variabili, da 800nm fino a 4-5 $\mu$ m. La quantità di crepe è superiore nei campioni ottenuti nella cella in flusso, in accordo con quello visto in precedenza, dove spessori superiori portavano ad un maggior numero di fessure. Nelle immagini qui riportate sono state messe a confronto zone piatte delle due schiume e due braccetti. In entrambi i casi è possibile osservare un maggior ricoprimento sui braccetti (1-2 $\mu$ m per la cella convenzionale contro 5-6 $\mu$ m per la cella in flusso), in quantità superiore nelle schiume ottenute nella cella in flusso. Le zone piatte mostrano un minor livello di rivestimento, con spessori inferiori, e disomogeneità. Gli strati più spessi si assottigliano spostandosi verso il bordo fino a scomparire e a lasciare la schiuma scoperta.



**Fig.42.** ..Immagini SEM di zone piatte e braccetti nei campioni ottenuti nella cella convenzionale (a; b) e nella cella in flusso (c; d). Condizioni -1,2V; 2000s flusso2ml/min

Diverse delle prove sopra osservate sono state ripetute per la deposizione di idrossido di alluminio sulla superficie delle schiume, ottenendo risultati differenti, con correnti di circa -130mA al plateau, e conseguente sviluppo di idrogeno in maniera estremamente energica che porta ad un distacco dello strato. Il motivo di tale corrente è stato investigato per poterlo mantenere sotto controllo. Si è visto che era possibile controllare tale corrente grazie ad un corretto posizionamento del capillare di Luggin vicino alla superficie della schiuma. Infatti, se il potenziale misurato dall'elettrodo di riferimento non risulta quello reale sulla superficie del catodo, lo strumento (Autolab) colma la differenza di potenziale per permettere all'SCE di rilevare il potenziale impostato per la sintesi. Questo porta ad un aumento del potenziale effettivo al catodo, permettendo la riduzione dell'acqua, sviluppando così idrogeno. La riduzione dell'acqua, specie in eccesso in soluzione, provoca un sensibile aumento nella corrente di sintesi.

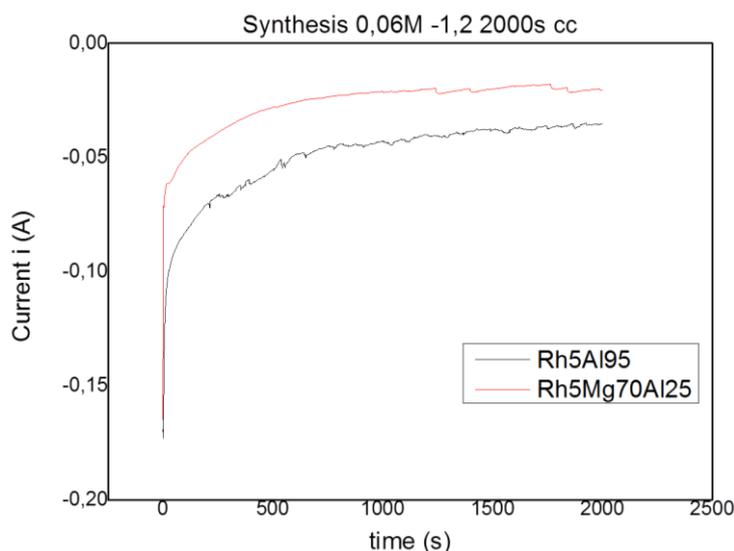
Sono state effettuate prove su soluzioni contenenti nitrati di metalli differenti, come Ce, per determinare se l'effetto degli ioni metallici fosse determinante nelle sintesi. Si è visto che, a livello elettrochimico, il metallo più difficile da controllare nelle sintesi risulta l'alluminio, e che, nonostante il posizionamento corretto degli elettrodi nella

cella, non è garantita l'assenza di problematiche come lo sviluppo di grandi quantità di idrogeno.

### **3.4. Sintesi in cella convenzionale, caratterizzazione e prove catalitiche su schiume 60ppi.**

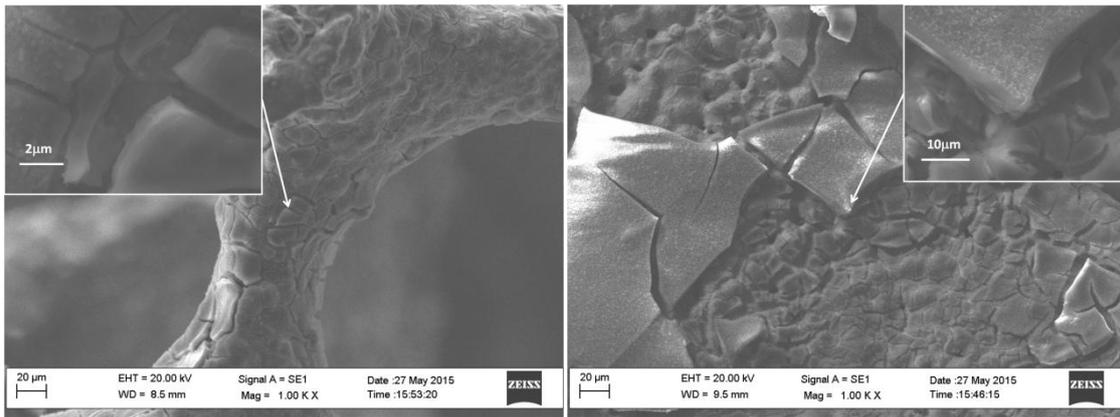
La preparazione dei precursori dei catalizzatori a base di  $\text{AlO}(\text{OH})$  e  $\text{Rh}(\text{OH})_3$  su schiume di 60ppi è stata svolta successivamente agli studi preliminari sopra descritti. Tenendo in conto dei risultati ottenuti in precedenza, che indicavano la difficoltà in raggiungere dei ricoprimenti ottimali di ossidrossido di Al, si è deciso di condurre inizialmente le sintesi nella cella convenzionale, ed in seguito nella cella in flusso. Visto che il controlettrodo gioca un ruolo molto importante nel passaggio di corrente, si è provveduto ad impiegare in entrambe le celle lo stesso controlettrodo. In tali condizioni, è stata ricoperta una schiuma metallica applicando un potenziale di  $-1,2\text{V}$  per 2000 s, usando una soluzione elettrolitica acquosa di  $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$  e  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , con rapporto atomico percentuale  $\text{Rh}/\text{Al}=5/95$  e concentrazione totale dei sali di  $0,06\text{M}$ . Come campione di riferimento si è impiegato una schiuma ricoperta con un precursore idrotalcitico a base di  $\text{Rh}/\text{Mg}/\text{Al}$ , previamente studiato nel gruppo di ricerca (50). Sono state adottate le condizioni di sintesi sopra indicate per tutti i campioni  $\text{Rh}/\text{Al}$ , però il rapporto atomico tra i nitrati delle varie specie era  $\text{Rh}/\text{Mg}/\text{Al}=5/70/25$ .

Nella Fig.43. sono riportate le prove cronoamperometriche effettuate su schiume di 60ppi con precursore a base di alluminio ( $\text{Rh}5\text{Al}95$ ), ed idrotalcitico ( $\text{Rh}5\text{Mg}70\text{Al}25$ ). Il plateau della corrente è stato raggiunto dopo tempi compresi tra i 300 e 500s, anche se i valori di intensità di corrente nelle molteplici prove effettuate cadono in un intervallo tra i  $-60$  e  $-20\text{mA}$ . Tale differenze indicano un basso grado di riproducibilità nei processi elettrochimici che hanno luogo sulla superficie della schiuma.

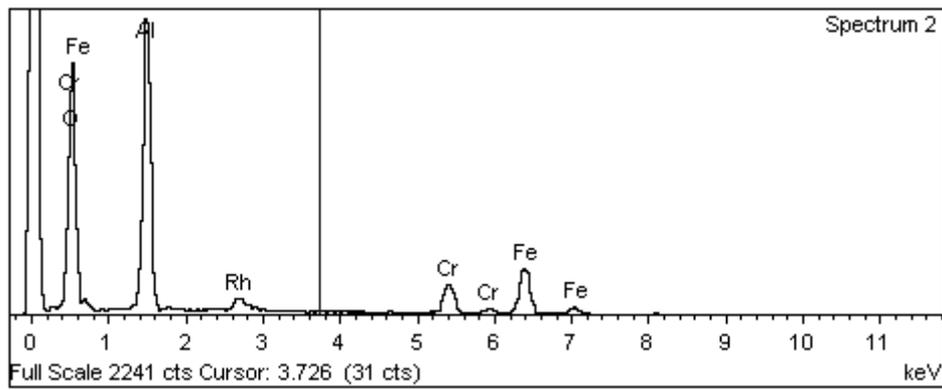


**Fig.43.** Cronoamperometria in cella convenzionale con soluzione di  $Rh_5Al_{95}$  e  $Rh_5Mg_{70}Al_{25}$  in concentrazioni 0,06M su schiume di 60ppi in  $FeCrAlY$  di altezza 12mm e diametro 10mm. Condizioni -1,2V; 2000s.

Le immagini SEM dei campioni ricoperti nella cella convenzionale con i precursori a base di Rh/Al (Fig.44.) mostrano che la morfologia del ricoprimento è simile a quella osservata nelle prove precedenti per i campioni contenuti soltanto Al, con strati compatti dove non si riescono a distinguere le particelle. Inoltre, come nelle prove in assenza di Rh in generale le zone piatte risultano coperte in maniera minore, con il film che si assottiglia fino a scomparire, anche se è possibile notare la formazione di multistrati in alcuni punti, raggiungendo i 3-4 $\mu$ m di spessore. Sui braccetti le quantità di materiale depositato è superiore rispetto alle zone piatte, con spessori a torno i 5  $\mu$ m. Le zone più all'interno nella schiuma sono rivestite dal coating di osso idrossido in maniera non omogenea. Nella Fig.44. è possibile notare che non vi è un'alta omogeneità negli spessori e nel ricoprimento dello strato, il quale sembra essersi staccato dalla schiuma, ed in alcuni punti non essersi proprio depositato. In seguito all'asciugatura il rivestimento risulta crepato in maniera non molto omogenea. La schiuma che ha il migliore comportamento mostra ricoprimenti con spessori di 1-3 $\mu$ m del precursore catalitico fino anche a zone con doppi strati che raggiungono i 6 $\mu$ m. La composizione risulta essere come quella desiderata, con percentuali di Rh che rispettano il rapporto dei metalli in soluzione (Rh/Al=5/95), come evidenziato dall'analisi EDS (Fig.45.).

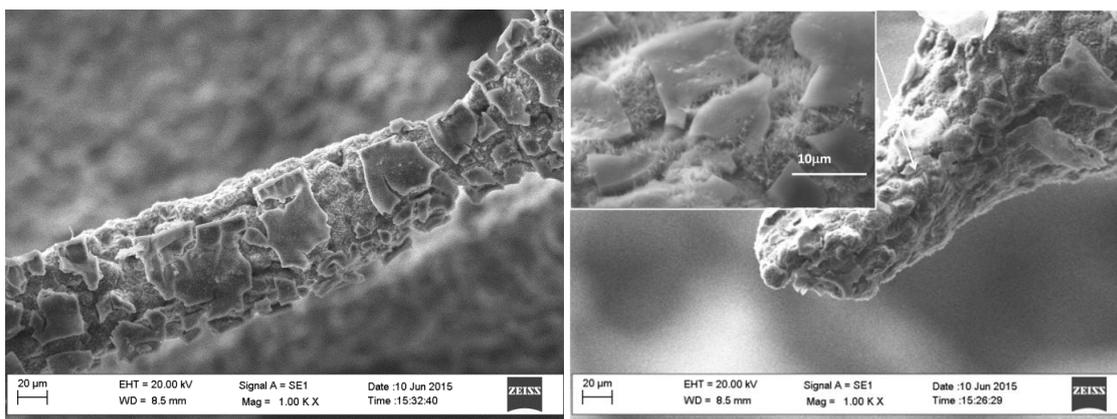


**Fig.44.** Immagini SEM di un braccetto ed una zona piatta di una schiuma ricoperta con  $Rh_5Al_{95}$  ottenuta in cella convenzionale. Condizioni: 0,06M, -1,2V, 2000s.

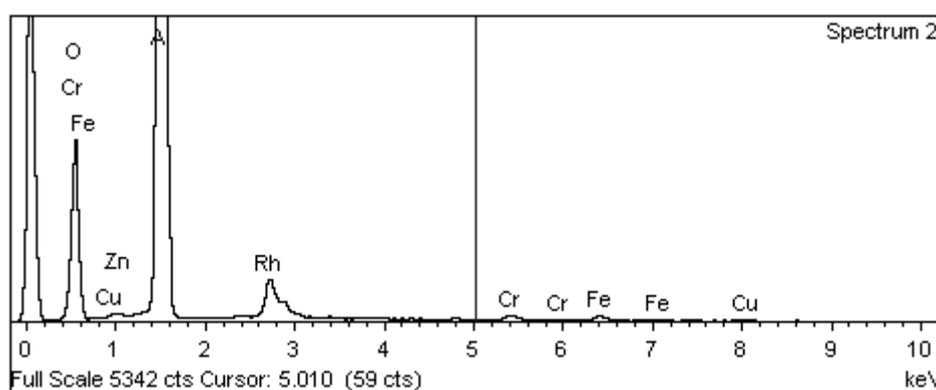


**Fig.45.** Analisi EDS di una zona della schiuma  $Rh_5Al_{95}$  ottenuta in cella convenzionale. Condizioni: 0,06M, -1,2V, 2000s.

Successivamente è stata effettuata la calcinazione della schiuma a 900°C, in modo tale da trasformare l'ossidrossido di alluminio nel nostro catalizzatore a base di allumina contenente rodio ed aumentare l'adesione al supporto (Fig.46.). Dopo tale processo si osserva che la superficie della schiuma è ricoperta sia di "aggetti" che di "isole" di solido compatto con spessori attorno ai 2μm, simili a quello identificato nel campione non calcinato. Gli "aggetti" si possono attribuire alla formazione di allumina sulla superficie della schiuma a causa dell'ossidazione dell'alluminio presente nella lega del supporto. Tale processo passiva il metallo, permettendo una maggiore resistenza chimica, aiutando l'adesione tra fase attiva e substrato. Tuttavia, in alcuni casi, se gli spessori depositati sono molto sottili non è possibile distinguere se gli aghi di allumina provengano soltanto dal supporto metallico o sia il proprio solido depositato ad assumere una morfologia aghiforme. Generalmente tali fasi non mostrano presenza di Rh, mentre le zone provenienti dal ricoprimento ne mostrano grandi quantità (Fig.47.)

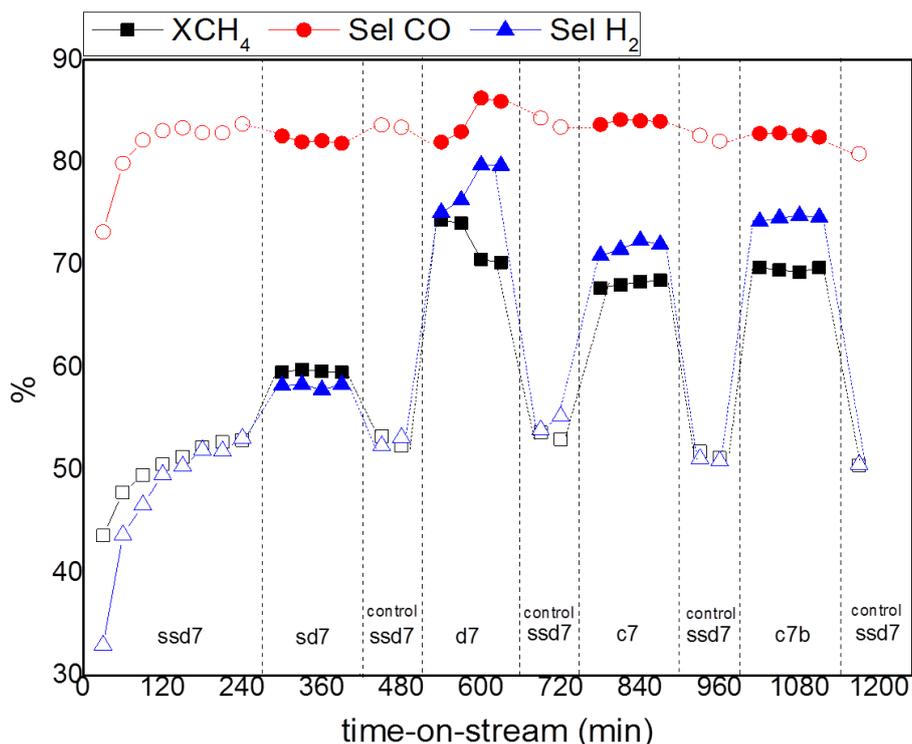


**Fig.46.** Immagini SEM di due braccetti di una schiuma ricoperta con  $Rh_5Al_95$  ottenuta in cella convenzionale e calcinata a  $900^\circ C$ . Condizioni:  $0,06M$ ,  $-1,2V$ ,  $2000s$ .



**Fig.47.** Analisi EDS di una zona della schiuma ricoperta con  $Rh_5Al_95$  ottenuta in cella convenzionale. Condizioni:  $0,06M$ ,  $-1,2V$ ,  $2000s$ .

In seguito alla caratterizzazione dei catalizzatore si è provveduto a condurre le prove catalitiche e così valutare l'attività del campione, previamente ridotto, nella reazione di ossidazione parziale del metano. I test catalitici sono stati effettuati dopo la riduzione del catalizzatore. Sono state svolte prove mantenendo la temperatura del forno costante a  $750^\circ C$  e con differenti concentrazioni dei reagenti nella miscela di reazione e modificando la velocità dei flussi dei gas entranti. In particolare, sono state alimentate delle miscele di  $CH_4/O_2/N_2=2/1/20$  v/v con velocità spaziali pari a  $125.000h^{-1}$  (ssd7),  $112.000h^{-1}$  (sd7),  $30.000h^{-1}$  (d7), e miscele a concentrazioni superiori con rapporti  $CH_4/O_2/N_2=2/1/4$  v/v, con velocità spaziali pari a  $30.000h^{-1}$  (c7) e  $23.000h^{-1}$  (c7b). In seguito ad ogni prova con le diverse condizioni di reazione sono state reimpostate le condizioni di reazioni iniziali (ssd7), per determinare, tramite le variazioni in conversione e selettività, l'eventuale attivazione o disattivazione durante il tempo di reazione (Fig.48.).



**Fig.48.** Prestazioni catalitiche per la schiuma di 60ppi ricoperte in  $Rh_5Al_95$  ottenuta in cella convenzionale. Temperatura del forno ( $T_{oven}$ ):  $750^{\circ}C$ . Condizioni di sintesi:  $0,06M$ ,  $-1,2V$ ,  $2000s$ .

I valori di conversione del metano ottenuti nelle prove a velocità spaziali elevate, ovvero  $125.000h^{-1}$ , e alimentando la miscela di reazione diluita (ssd7), aumentano col tempo di reazione nei primi 240 minuti. Si passa da conversioni del 44% al 53%, indicando una forte attivazione del catalizzatore. Tale attivazione è il risultato di una continua riduzione della fase attiva (54). La inclusione del Rh nella struttura dell'allumina potrebbe ridurre la sua riducibilità, e la riduzione del  $Rh^{3+}$  può non avvenire completamente durante il pretrattamento con  $H_2$  e  $N_2$ . Le condizioni di temperatura più spinte durante la reazione, rispetto alla riduzione, e la presenza di un gas riducente, potrebbero favorire l'ulteriore riduzione del rodio.

Al diminuire della velocità spaziale, ma mantenendo costante la concentrazione della miscela, la conversione del metano aumenta, per la prova sd7 la conversione media risulta essere di 60% mentre per la d7 del 73%. La conversione risulta superiore poiché minori velocità spaziali corrispondono ad una minore quantità di metano da convertire, e quindi sono disponibili quantità sufficienti di siti attivi per garantire alte conversioni.

I valori di conversione di metano ottenuti alimentando la miscela concentrata e con tempi di contatto più lunghi sono 68% e 70% per le prove c7 e c7b, rispettivamente. Anche se nelle prove con la miscela concentrata la temperatura all'interno del letto

catalitico è maggiore (come riportato in seguito) e si dovrebbe favorire la conversione del metano, il numero dei siti attivi non risulta sufficiente per convertire la maggiore quantità di metano in entrata al catalizzatore.

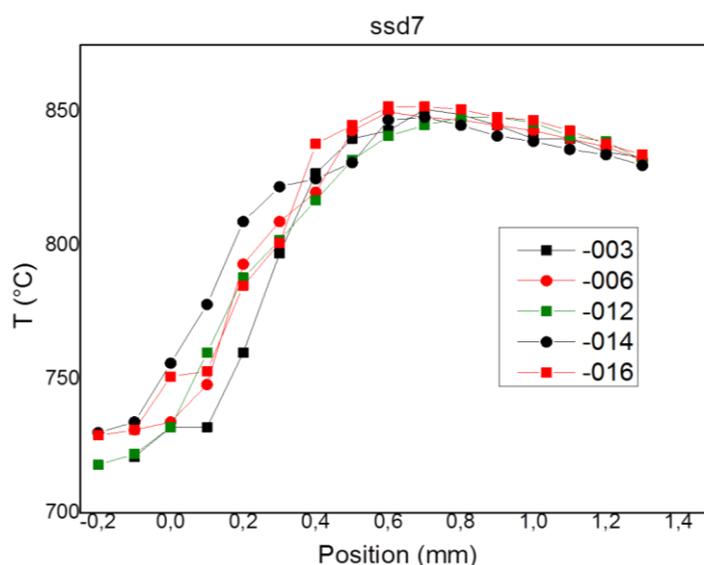
Analizzando i valori di conversione ottenuti nelle prove di controllo si vede una lieve disattivazione durante il tempo di reazione, tuttavia la differenza nella conversione del metano dalla fine del primo ciclo di prove ssd7 all'ultimo è inferiore all'1%. Tale disattivazione può essere dovuta a diversi fattori dovuti alle severe condizioni di reazione (alte temperature e velocità spaziali) quali: distacco del film catalitico, sinterizzazione della fase attiva e deposizione di carbone.

La selettività in CO risulta costante ed attorno all'80% per tutte le prove effettuate, questo valore è un po' strano, mentre quella dell'H<sub>2</sub> risulta inferiore in tutti i casi, e varia al variare della conversione nelle differenti condizioni. Questo comportamento inusuale può essere dovuto a reazioni di reverse water gas shift che possono avvenire alle alte temperature oppure all'ossidazione dell'idrogeno.

L'analisi dei profili termici lungo la schiuma (letto catalitico) durante le prove catalitiche è stata effettuata grazie ad una termocoppia inserita appositamente in un porta termocoppie inserito nel mezzo della schiuma. Le misure sono state condotte partendo dal fondo della schiuma fino a 4mm all'esterno nella parte superiore di questa. I profili seguono per la maggior parte il profilo standard della CPO (20; 21), con la presenza di un massimo di temperatura seguito da una diminuzione costante della temperatura. Il massimo risulta cambiare la propria posizione al variare delle velocità spaziali e della concentrazione della miscela di reazione. Nei grafici a seguire (Fig.49.; Fig.50.) sono state raggruppate le analisi di controllo con le ssd7 iniziali, per vedere la variazione del profilo a tempi di esercizio elevati, e le prove a GHSV inferiori e diverse concentrazioni (sd7, d7, c7, c7b), per poter confrontare le zone esotermiche ed endotermiche all'interno del letto catalitico per le differenti concentrazioni di miscela di reazione.

Per velocità spaziali di gas pari a 125.000h<sup>-1</sup> (ssd7), i profili termici sono stati presi a diversi tempi (Fig.49.), e durante cicli di prove differenti. A tale velocità spaziale, il massimo di temperatura si trova al centro del letto catalitico piuttosto che all'entrata, come ci si aspetterebbe dal normale profilo termico della CPO. Tale spostamento è dovuto agli alti flussi, che non confinano la reazione di ossidazione parziale diretta nella

prima zona, e, per mancanza di siti attivi nella parte iniziale della schiuma, il massimo si sposta più al centro del letto catalitico. La zona tipicamente endotermica non risulta molto marcata dato che non si osserva un abbassamento della temperatura. Questo può essere sintomo di mancati processi di steam reforming nella seconda parte del reattore, i quali giustificano anche i minori valori di conversione in tali prove. Durante i vari test di controllo i profili dell'ssd7 non variano in maniera sostanziale, a meno di un lieve abbassamento di temperatura, che accompagna l'attivazione graduale del catalizzatore in tali prove. Queste sono state numerate come -001;-002...-010 rispettivamente per la ripetizione numero 1, 2...10 della stessa prova

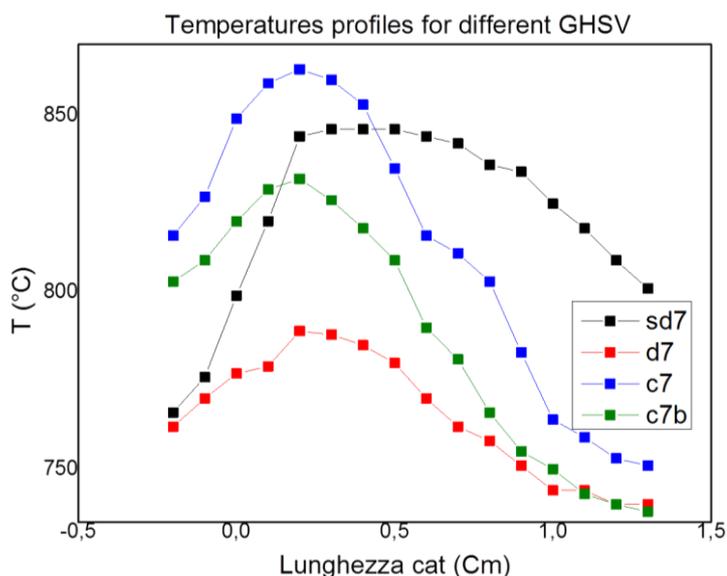


**Fig.49.** Profili termici lungo il catalizzatore per la schiuma di 60ppi ricoperta inRh<sub>5</sub>Al<sub>95</sub> nelle prove ssd7. Temperatura del forno (T<sub>oven</sub>)750°C

Nel grafico (Fig.50.) vengono riportate i profili di temperatura risultanti per velocità spaziali di gas differenti: sd7 (112.000h<sup>-1</sup>), d7 (30.000h<sup>-1</sup>), con rapporti CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=2/1/20 v/v, e c7 (30.000h<sup>-1</sup>), c7b (23.000h<sup>-1</sup>), con rapporti 2/1/4 v/v.

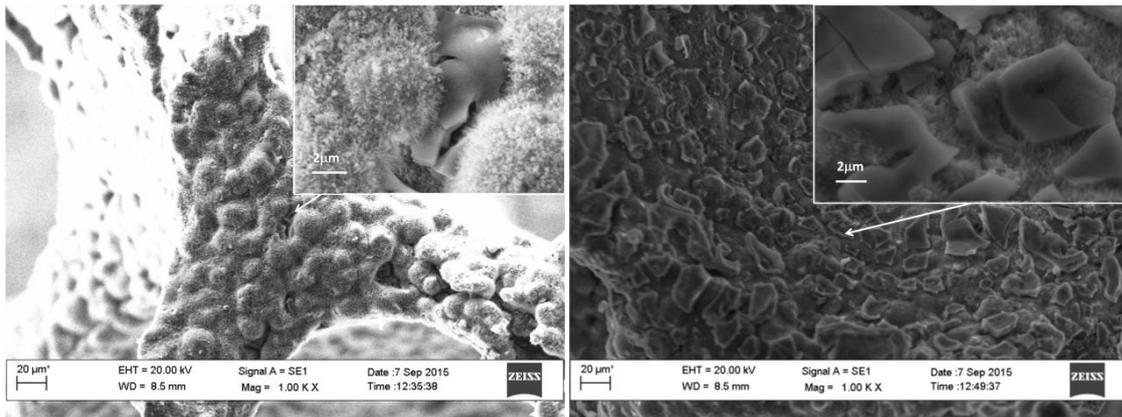
I profili in questo caso (Fig.50.) mostrano l'andamento classico di quelli trovati in letteratura (24; 34), con un picco di temperatura in entrata al catalizzatore dovuto a processi di ossidazione parziale o totale esotermici (0mm è l'inizio del letto catalitico), con un abbassamento nella seconda parte del letto catalitico presumibilmente dovuto ai processi endotermici di steam reforming, anche se la reazione leggermente esotermica di water gas shift può avere luogo. I massimi di temperatura non sono posizionati nella medesima altezza del letto catalitico. Alimentando la miscela CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=2/1/20 v/v a velocità spaziali pari a 112.000h<sup>-1</sup> (sd7) e 30.000h<sup>-1</sup> (d7) il picco si sposta verso l'inizio del letto catalitico rispetto alla prova ssd7, essendo minori le temperature raggiunte

nella prova d7, dovuto ad una minore quantità di reagenti. Per le prove con la miscela concentrata (c7, c7b), come aspettato, si raggiungono valori di temperature più elevate, e il massimo si trova nella zona iniziale del catalizzatore. Le temperature superiori a quella impostata nel forno nel gas in entrata al letto catalitico sono dovute presumibilmente ad effetti di irraggiamento del calore all'esterno della schiuma. Nelle prove d7, c7 e c7b, nelle quali le conversioni sono superiori, la temperatura raggiunge valori inferiori nella zona finale del letto, sintomo della presenza dei processi endotermici.



**Fig.50.** Profili termici per la schiuma 60ppi ricoperta con  $Rh_5Al_{0,5}$ , nelle prove sd7, d7, c7 e c7b. Temperatura del forno ( $T_{oven}$ ) 750°C

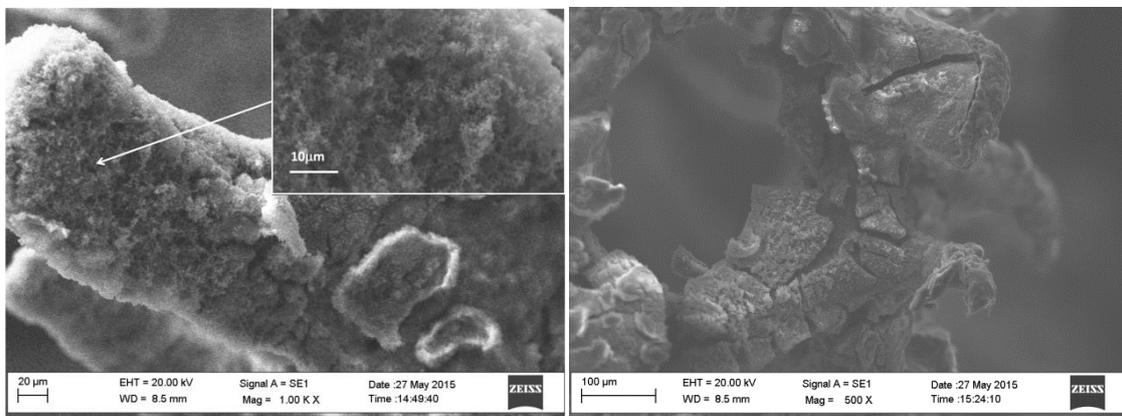
Successivamente alle prove catalitiche è stata analizzata la schiuma al microscopio elettronico per identificare le variazioni nel ricoprimento dovute alla reazione (Fig.51.). Si è osservato che il grado di ricoprimento con fase attiva non è molto elevato, in molte zone della schiuma si identificano processi di distacco dello strato; questo fatto potrebbe spiegare la bassa attività catalitica. Gli aghetti previamente osservati nel campione calcinato sembrano aumentare, e in alcune zone è possibile osservare che aghetti e zone di solido compatto sono mescolate tra loro. Questo comportamento si potrebbe in relazione con una ulteriore ossidazione dell'Al della schiuma durante le prove catalitiche o una modifica della morfologia del film depositato. Tuttavia in alcune zone è possibile trovare della fase attiva intatta (Fig.51.dx), in cui la presenza di Rh risulta elevata.



**Fig.51.** Immagini SEM di un braccetto e di una zona piatta in una schiuma ricoperta con  $Rh_5Al_{95}$  ottenuta in cella convenzionale, calcinata a  $900^\circ C$  e utilizzata nelle prove catalitiche Condizioni:  $0,06M$ ,  $-1,2V$ ,  $2000s$ .

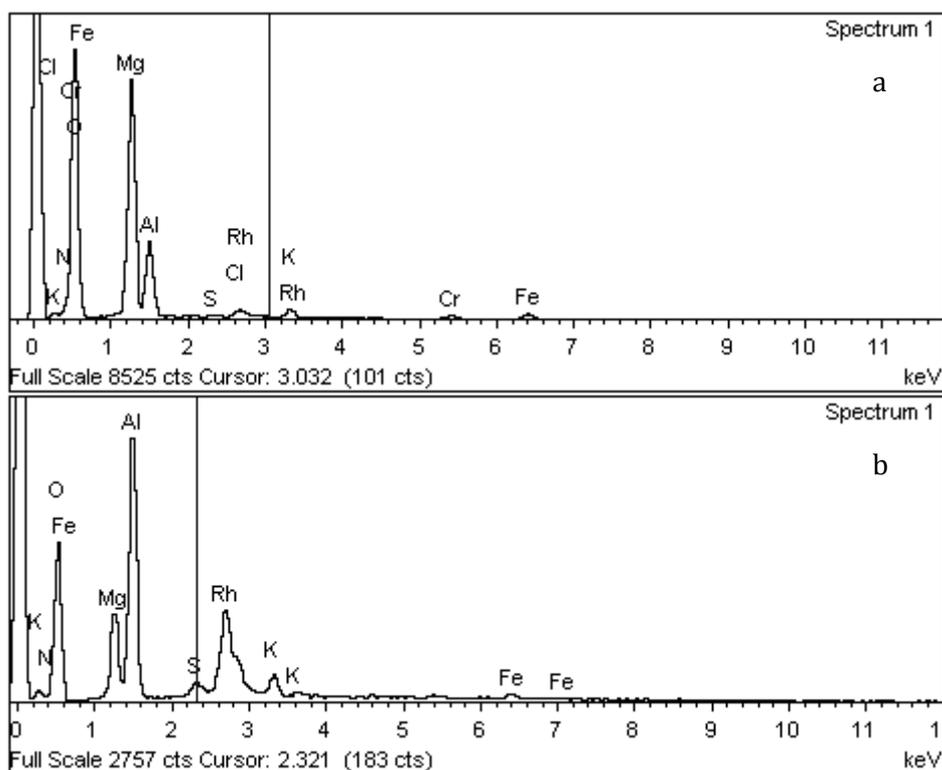
In seguito alle prove su schiume con ricoprimento a base di allumina sono state effettuate le prove catalitiche di confronto sulle schiume con ossido misto ottenuto da composti tipo idrotalcite.

Le schiume dopo la deposizione sono state osservate ed analizzate tramite microscopio elettronico (fig.52.). Sulla schiuma è possibile osservare la presenza di due strati differenti che formano un rivestimento a doppio strato: uno strato inferiore più compatto, ed uno superiore, nel quale si notano aggregati di particelle del precursore. Gli spessori risultano paragonabili alle prove già effettuate in precedenza dal gruppo di ricerca (30; 54), con valori di  $5-15\mu m$  totali. Come osservato sulle schiume ricoperte con precursore a base di alluminio il rivestimento mostra spessori superiori sui braccetti rispetto alle zone piatte, con un ricoprimento preferenziale della zona esterna piuttosto che quella interna della schiuma. Lo strato poroso mostra una bassa quantità di crepe, diversamente dalle schiume ricoperte con Al.



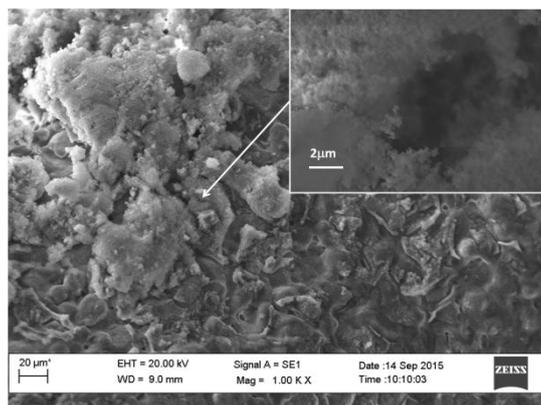
**Fig.52.** Immagini SEM di due braccetti di una schiuma ricoperte con  $Rh_5Mg_{70}Al_{95}$  ottenuta in cella convenzionale. Condizioni:  $0,06M$ ,  $-1,2V$ ,  $2000s$ .

Le quantità di Rh nel ricoprimento è variabile nelle diverse zone della schiuma stessa, e non in tutte vengono rispettati i rapporti della soluzione. Infatti certi punti possono avere quasi totale assenza o bassissime percentuali di tale metallo. Il multistrato che si forma è composto dallo strato più compatto, ricco preferenzialmente in alluminio il quale sovrasta un altro strato che mantiene un rapporto tra gli ioni metallici più simile a quello desiderato (Fig.53.).

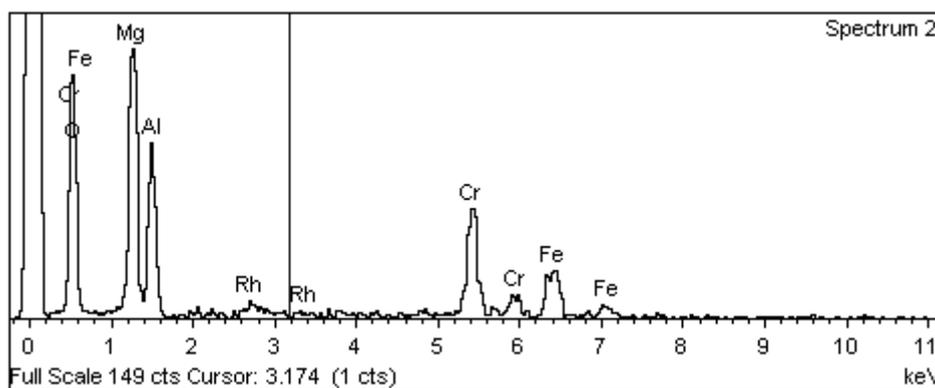


**Fig.53.** Analisi EDS di una zona della schiuma ricoperta con  $Rh_5Mg_{70}Al_{25}$  ottenuta in cella convenzionale.(a) strato superiore, (b) strato inferiore Condizioni: 0,06M, -1,2V, 2000s.

La schiuma è stata successivamente calcinata a 900°C per trasformare il composto tipo idrotalcite in ossido misto. La morfologia (Fig.54.) mostra la presenza di aggregati di particelle sopra allo strato più compatto presente anche nella schiuma non calcinata. Il trattamento termico porta alla formazione di un maggior numero di crepe negli strati più sottili e ad un distacco del rivestimento, evidenziato anche da “flocchi” di rivestimento sollevati. Gli spessori si mantengono invariati sui 5-10µm. Le analisi EDS (Fig.55.) mostrano una composizione simile a quella del campione non calcinato, con certe zone che mostrano i rapporti  $Rh/Mg/Al=5/70/25$ , come quelli in soluzione, mentre in altri casi vi sono aree più povere in magnesio, nelle quali il contributo dell’allumina proveniente dal substrato diventa più importante.



**Fig.54.** Immagini SEM di una zona piatta di una schiuma ricoperta con  $Rh_5Mg_{70}Al_{95}$  ottenuta in cella convenzionale, dopo calcinazione a  $900^\circ C$ . Condizioni: 0,06M, -1,2V, 2000s.



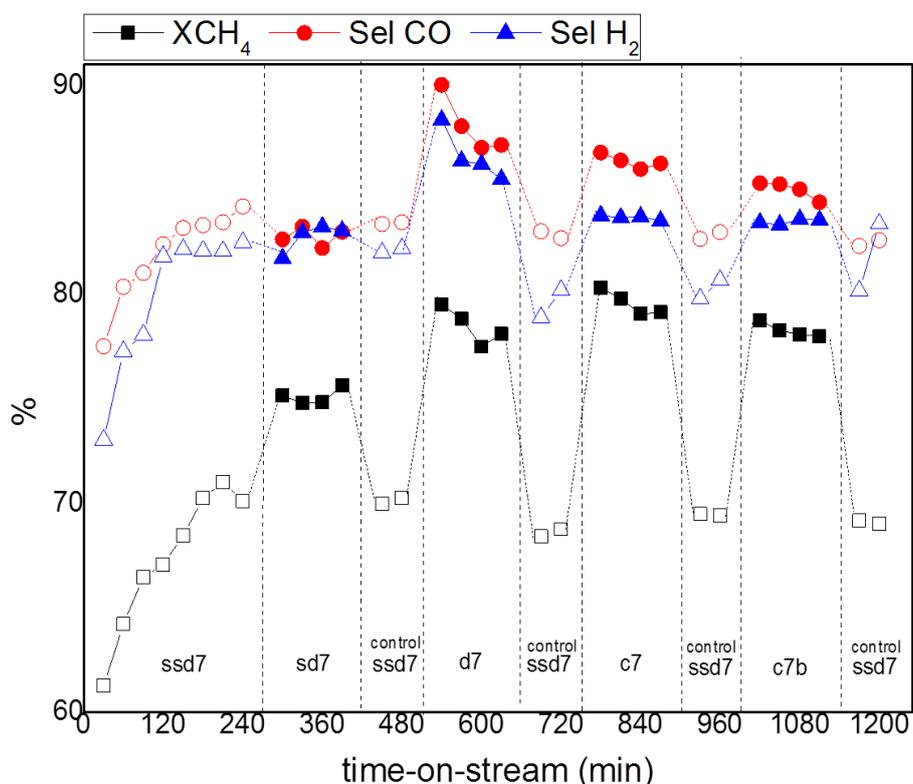
**Fig.55.** Analisi EDS di una zona della schiuma ricoperta con  $Rh_5Mg_{70}Al_{25}$  ottenuta in cella convenzionale dopo calcinazione a  $900^\circ C$ . Condizioni: 0,06M, -1,2V, 2000s.

Le prove catalitiche su tale schiuma sono state svolte in modo analogo a quelle condotte sui catalizzatori Rh/Al (Fig.56.). Anche in tale caso si osserva un continuo aumento dell'attività catalitica col tempo di reazione nelle prove ssd7 iniziali, la conversione del metano parte dal 55% raggiungendo un 70% dopo 240 min. Questo andamento si relaziona con una continua riduzione della fase attiva. Modificando la velocità spaziale o la concentrazione della miscela l'andamento è ancora simile a quello riportato per i catalizzatori Rh/Al, anche se i valori di conversioni col catalizzatore ottenuto da composti idrotalcitici sono superiori. Le conversioni raggiungono valori pari al 75% nella prova sd7 e 79% nella d7. Infine i valori rimangono presso che costanti nelle condizioni di reazioni in miscela concentrata c7 e c7b, 80 e 78% rispettivamente. Le prove di controllo mostrano una disattivazione nel catalizzatore al procedere del tempo di reazione, che in esercizio passa dal 72% nel primo ciclo di prove ssd7 fino al 69% nell'ultimo. Tale disattivazione risulta essere spinta in maniera superiore rispetto a quella osservata sulle schiume ricoperte con allumina. Questo può essere determinato sia dal distacco del catalizzatore, sia dalla sinterizzazione della fase attiva, effetto

probabilmente dovuto alle alte temperature sviluppate durante le prove effettuate, che diviene più evidente in questi tipi di ricoprimento.

Mentre la selettività in CO risulta essere inferiore rispetto alla schiuma rivestita con ossido di alluminio, la selettività in H<sub>2</sub> è superiore. Le selettività in CO e H<sub>2</sub> seguono l'andamento della conversione nel tempo. Entrambe raggiungono valori medi attorno all'85%, passando nella prova d7 a valori fino al 90%. La selettività dell'H<sub>2</sub> risulta inferiore a quella del CO in tutti i casi, tuttavia è superiore ai valori osservati nella prova con alluminio nelle stesse condizioni. Questo significa che nella zona endotermica del letto catalitico avvengono in maggiore modo le reazioni di steam reforming, piuttosto che reazioni parassite (RWGS).

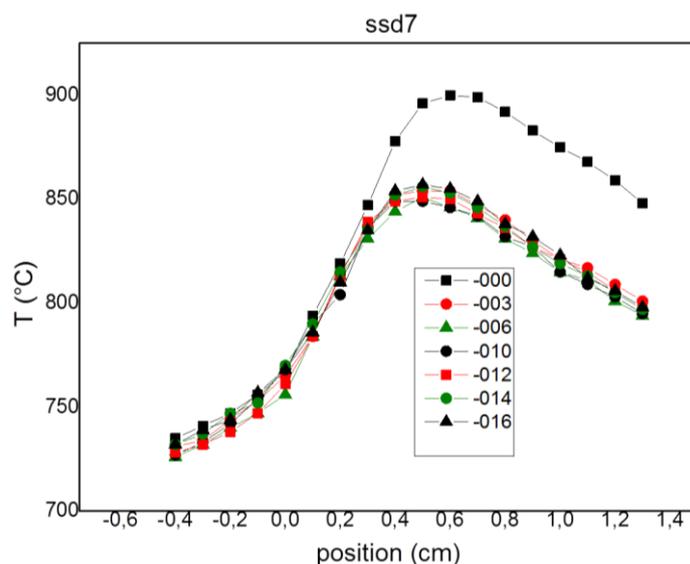
Le prove effettuate in precedenza hanno mostrato che, utilizzando un precursore idrotalcitico, si ottengono conversioni superiori a quelle ottenute dalla schiuma con rivestimento a base di allumina. Questo è dato presumibilmente dalla maggiore quantità di fase attiva sul supporto ed attribuito a un maggiore ricoprimento.



**Fig.56.** Prestazioni catalitiche della schiuma di 60ppi ricoperta con Rh<sub>5</sub>Mg<sub>70</sub>Al<sub>25</sub> ottenuta in cella convenzionale. Temperatura del forno (T<sub>oven</sub>): 750°C. Condizioni di sintesi: 0,06M, -1,2V, 2000s.

I profili termici sono mostrati nelle seguenti Fig.57.58. per diversi valori di GHSV ad una temperatura impostata di 750°C.

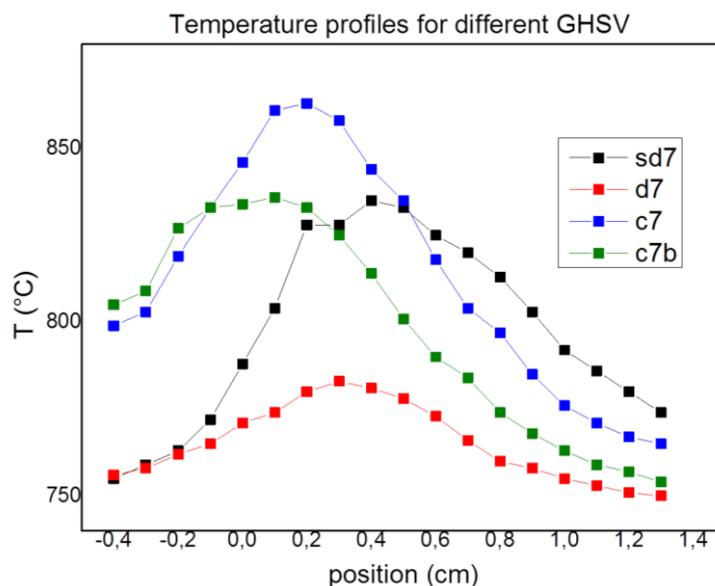
Per velocità spaziali di gas pari a  $125.000\text{h}^{-1}$  (prova ssd7)(Fig.57.), il massimo di temperatura si trova verso il centro del letto catalitico, e questo avviene come nel campione precedente per una mancanza di siti attivi rispetto al flusso elevato. Il primo test effettuato (prova -000) mostra temperature di  $50^\circ\text{C}$  superiore nella zona esotermica, in coincidenza con i valori di conversione inferiori. In tale test dopo poco tempo di reazione il catalizzatore deve ancora attivarsi. Nelle prove successive il massimo si stabilizza attorno a valori di  $850^\circ\text{C}$ , con profili che non variano più in maniera sostanziale. La zona tipicamente endotermica non mostra un abbassamento della temperatura elevato come nella prova precedente. Questo è dovuto a mancati processi di steam reforming nella seconda parte del letto catalitico, la cui lunghezza non permette di farli avvenire.



**Fig.57.** Profili termici lungo il catalizzatore per la schiuma di 60ppi ricoperta con  $\text{Rh}_5\text{Mg}_{70}\text{Al}_{25}$ , ottenuto in cella tradizionale, nelle prove ssd7. Temperatura del forno ( $T_{oven}$ )  $750^\circ\text{C}$

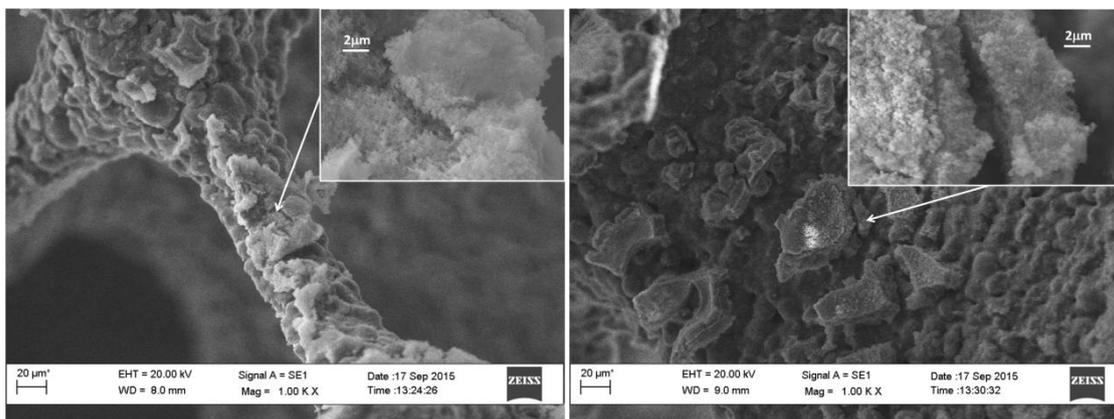
I profili termici per il catalizzatore a base di ossido misto nelle prove a velocità spaziali inferiori (Fig.58.) seguono l'andamento classico per la CPO, con un massimo seguito da una zona endotermica. I massimi non sono collocati nella medesima posizione del letto catalitico per le quattro prove a GHSV differenti. Nelle prove a concentrazione inferiore (d7 e sd7), il massimo è posizionato più verso il centro del letto catalitico, per effetto del flusso maggiore, come visto anche nelle prove precedenti. Il massimo si trova a temperature di  $830^\circ\text{C}$  per la prova sd7 ed a  $780^\circ\text{C}$  per la d7. Per i test a concentrazioni superiori (c7, c7b), il massimo, con valori di  $860^\circ\text{C}$  per c7 e  $840^\circ\text{C}$  per c7b, si trova nella zona iniziale del catalizzatore, in cui le reazioni di ossidazione parziale o totale avvengono maggiormente. La collocazione del massimo in entrata al letto catalitico è

dovuta al flusso inferiore dell'alimentazione. I tempi di contatto superiori e la minore quantità di metano, permettono la formazione di una zona esotermica nella prima parte, seguita anche da una zona endotermica più allungata rispetto alle prove ssd7. Questa, grazie alla reazione di steam reforming, permette, come visto in precedenza, sia maggiori conversioni del metano che selettività in idrogeno.



**Fig.58.** *Profili termici lungo il catalizzatore per la schiuma di 60ppi ricoperta con  $Rh_3Mg_{70}Al_{25}$ , nelle prove sd7, d7, c7 e c7b. Temperatura del forno ( $T_{oven}$ )750°C*

I campioni scaricati sono stati poi osservati al microscopio elettronico per poter associare l'attività catalitica alla quantità di fase attiva rimasta sulla superficie della schiuma. Dopo l'utilizzo si nota una quantità di rivestimento leggermente inferiore rispetto alle analisi effettuate dopo calcinazione. Le crepe hanno portato al distacco del catalizzatore, il quale risulta estremamente discontinuo. La morfologia mostra ancora le particelle dell'ossido, ed evidenzia la presenza del doppio strato, il quale però, mostra in alcuni casi un iniziale distacco dello strato superiore.(Fig.59.) I ricoprimenti osservati mostrano spessori variabili dai 2 ai 10  $\mu m$ .



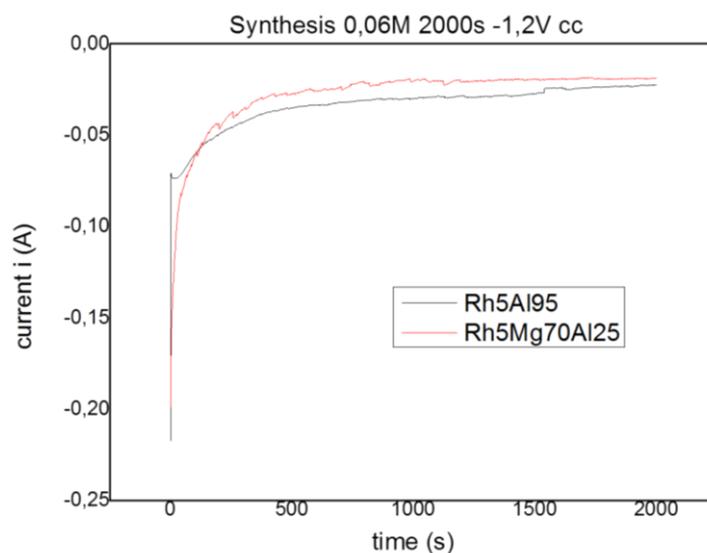
**Fig.59.** Immagini SEM di una zona piattai di una schiuma ricoperta con  $Rh_5Mg_{70}Al_{95}$  ottenuta in cella convenzionale, utilizzata nelle prove catalitiche. Condizioni: 0,06M, -1,2V, 2000s.

### 3.5. Sintesi in cella convenzionale, caratterizzazione e prove catalitiche su schiume 80ppi.

La scelta della porosità delle schiume è di estrema importanza poichè modifica non soltanto il trasferimento di massa, ma anche perché determina l'area geometrica disponibile per depositare il materiale catalitico.

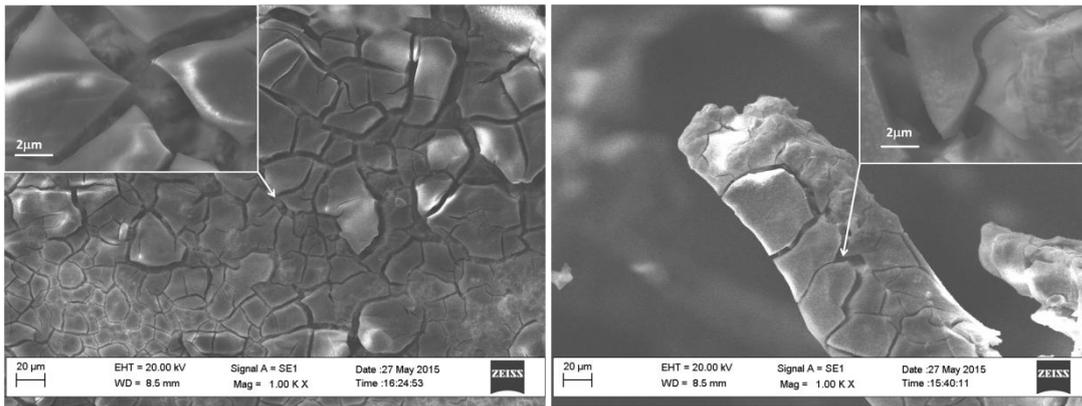
Perciò, le schiume di 60ppi studiate in questo lavoro di tesi, sono state confrontate con delle schiume con porosità di 80ppi ricoperte con gli stessi materiali, a base di Rh/Al e Rh/Mg/Al.

Entrambe le sintesi su tale tipo di schiuma (Fig.60.) hanno un andamento simile tra loro. Le correnti vanno a plateau in tempi simili, a circa 450s, e la corrente finale risulta di circa -20mA per l'idrotalcite e -24mA per la schiuma ricoperta con boehmite. La schiuma ricoperta con il precursore a base di alluminio mostra uno sviluppo di idrogeno ed una corrente inferiore rispetto a quello osservato sulle schiume di 60ppi.

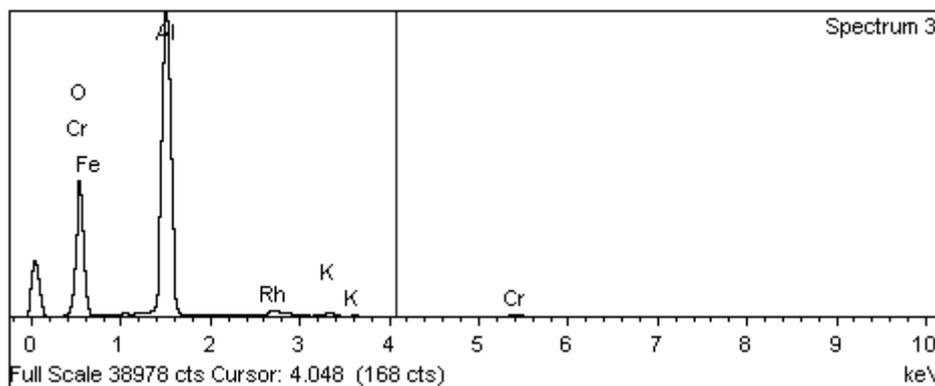


**Fig.60.** Cronoamperometria in cella convenzionale con soluzione di  $Rh_5Al_{95}$  e  $Rh_5Mg_{70}Al_{25}$  in concentrazioni 0,06M su schiume 80ppi in FeCrAlY di altezza 12mm e diametro 10mm. Condizioni -1,2V; 2000s.

Le analisi SEM sulla schiuma con precursore a base di alluminio, mostrano che, il minore sviluppo di idrogeno durante la sintesi, aiuta la deposizione del film compatto di ossidrossido di alluminio, che mostra una buona omogeneità di rivestimento su tutta la schiuma con un numero di crepe che varia a seconda dello spessore dello strato depositato (Fig.61.). Maggiore è lo spessore e minore risulta il numero delle crepe, mentre le dimensioni di queste sono maggiori. Nelle zone piatte si raggiungono spessori variabili, che passano da sottili, 1,2 $\mu$ m a 900nm, a spessi, nei quali si raggiungono anche doppi strati, con spessori complessivi superiori ai 4 $\mu$ m. La deposizione è omogenea anche sui braccetti, nei quali vi è la presenza di un doppio strato del quale si riesce a misurare solo lo spessore superiore di 1,2 $\mu$ m. La composizione chimica ottenuta dalle analisi EDS (Fig.62.) risulta scostarsi leggermente da quella desiderata, con valori di Rh nello strato depositato di poco inferiori rispetto a quelli desiderati, e presenti nella soluzione.

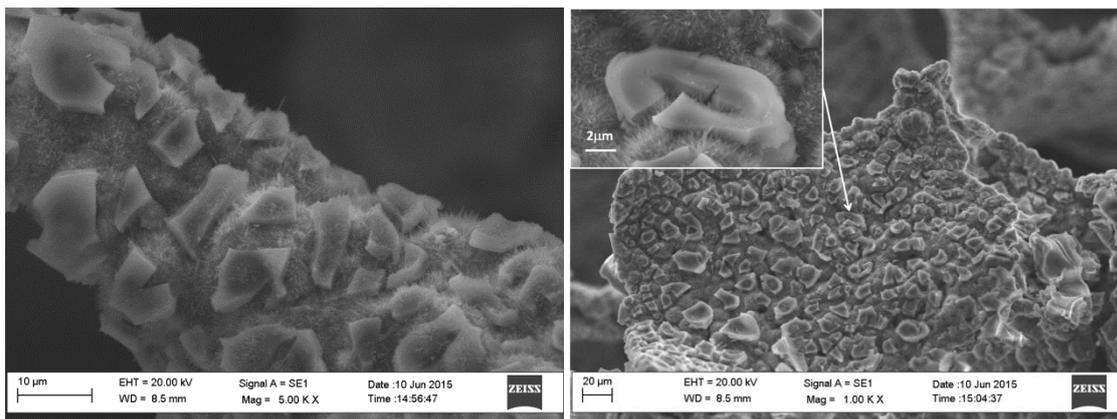


**Fig.61.** Immagini SEM di una zona piatta e di un braccetto in una schiuma di 80ppi ricoperte con  $Rh_5Al_{95}$  ottenuta in cella convenzionale. Condizioni: 0,06M, -1,2V, 2000s.

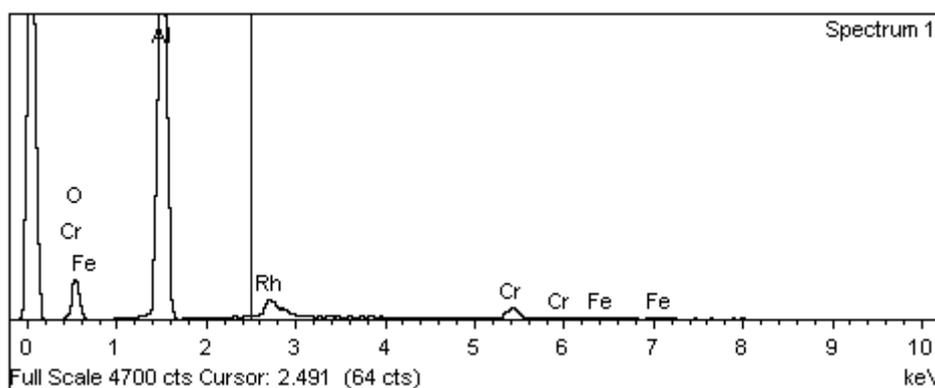


**Fig.62.** Analisi EDS di una zona della schiuma ricoperte con  $Rh_5Al_{95}$  ottenuta in cella convenzionale. Condizioni: 0,06M, -1,2V, 2000s.

Successivamente si è proceduto alla calcinazione della schiuma a 900°C. Nella Fig.63. sono mostrate zone della schiuma dopo calcinazione. Anche dopo tale trattamento non si nota un distacco del rivestimento, ed una copertura non molto marcata di questo da parte degli aghetti in allumina derivanti dalla passivazione della schiuma. Nelle zone piatte in figura è possibile notare sia l'allumina derivante dalla deposizione dello strato, la quale mostra ancora una morfologia compatta, con spessori attorno ai 2-3μm, che quella derivante dal substrato. Gli spessori nei braccetti raggiungono valori superiori, circa 4μm. Il trattamento termico a 900°C porta alla formazione di molte più crepe rispetto a quelle osservate nel campione fresco, con comunque una buona distribuzione dello strato depositato. Le analisi ottenute tramite analisi EDS (Fig.64.) mostrano composizioni leggermente superiori in allumina, derivante dall'ossidazione della schiuma, ma che mantengono sempre percentuali di Rh abbastanza simili a quelle osservate in precedenza per lo strato non calcinato. Nel campione calcinato sono state individuate un numero inferiore di zone in cui la quantità di Rh si avvicina maggiormente ai rapporti desiderati.



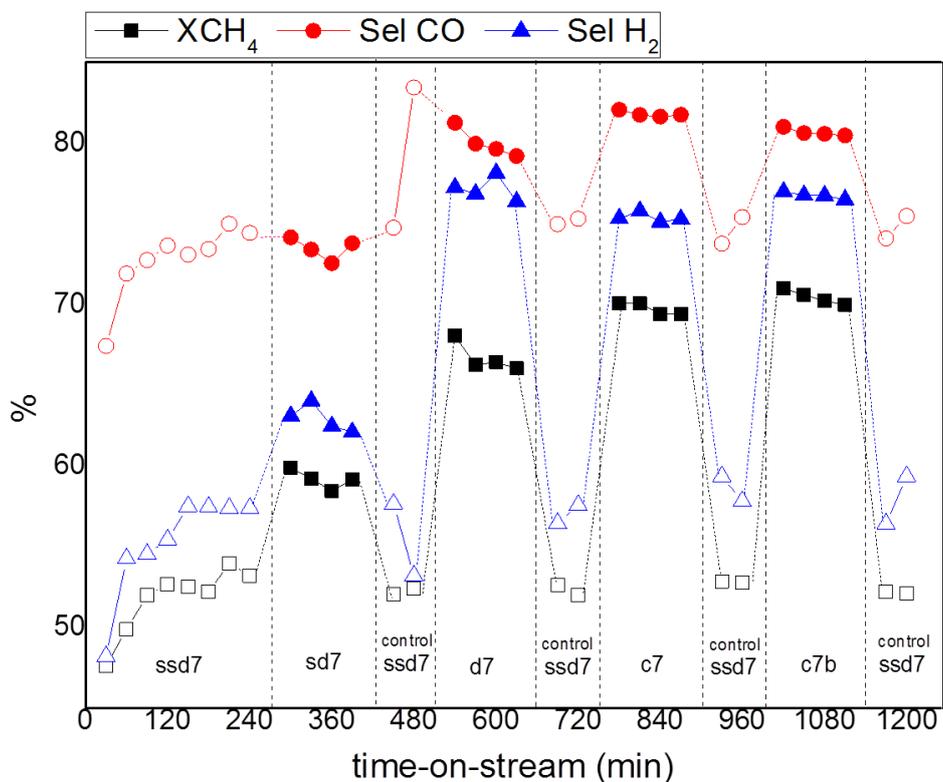
**Fig.63.** Immagini SEM di un braccetto e di una zona piatta in una schiuma di 80ppi ricoperti con  $Rh_5Al_9$  ottenuta in cella convenzionale, calcinata a  $900^\circ C$ . Condizioni: 0,06M, -1,2V, 2000s.



**Fig.64.** Analisi EDS di una zona della schiuma calcinata ricoperti con  $Rh_5Al_9$  ottenuta in cella convenzionale. Condizioni: 0,06M, -1,2V, 2000s.

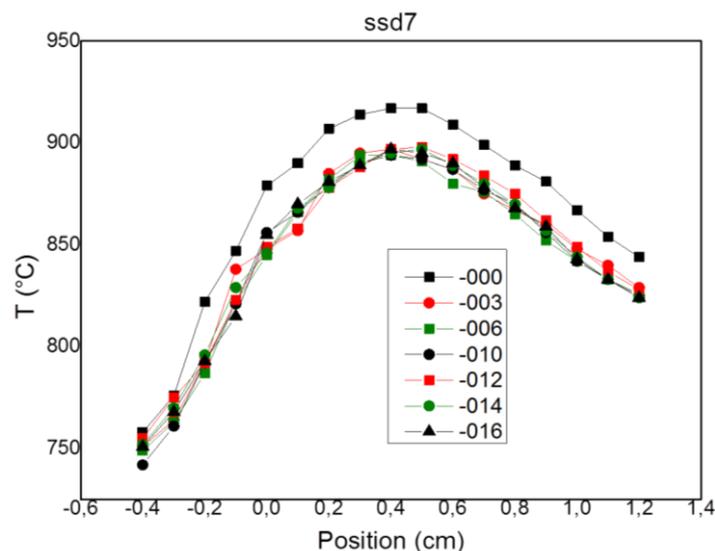
Questa schiuma, è stata provata nella CPO del  $CH_4$ . I risultati sono stati confrontati con quelli ottenuti in precedenza per la schiuma di 60 ppi. Le prove ad alti GHSV (ssd7) mostrano nelle prime ore di reazione un'attivazione progressiva del catalizzatore. In particolare, si raggiungono valori di conversione del 53% partendo dal 47% (Fig.65.). I risultati nelle prove a diverse concentrazione e GHSV sono in linea con quelli visti in precedenza, nei quali, velocità spaziali inferiori portano a una disponibilità maggiore dei siti attivi nel, garantendo così buone conversioni. Confrontando i dati con quelli ottenuti per la schiuma di 60 ppi, non si osservano delle differenze significative al modificare la dimensione dei pori. Le conversioni nelle condizioni di reazione diluite a minore velocità spaziale risultano essere di 59% nella prova sd7, e di 68% nella prova d7. Nelle prove più concentrate i flussi inferiori permettono di raggiungere conversioni pari al 70% nella c7 e 71% per la c7b. Nei test di controllo è possibile osservare che, durante tutto il tempo di reazione, il catalizzatore mostra una disattivazione lieve mantenendo la conversione compresa tra il 52 ed il 53% per tutta la serie di analisi. La selettività in CO è minore, in tutte le prove rispetto alla schiuma di 60ppi ottenuta nel medesimo modo.

La selettività in  $H_2$  invece, risulta essere più in linea con quelle osservate per supporti con ossido misto.



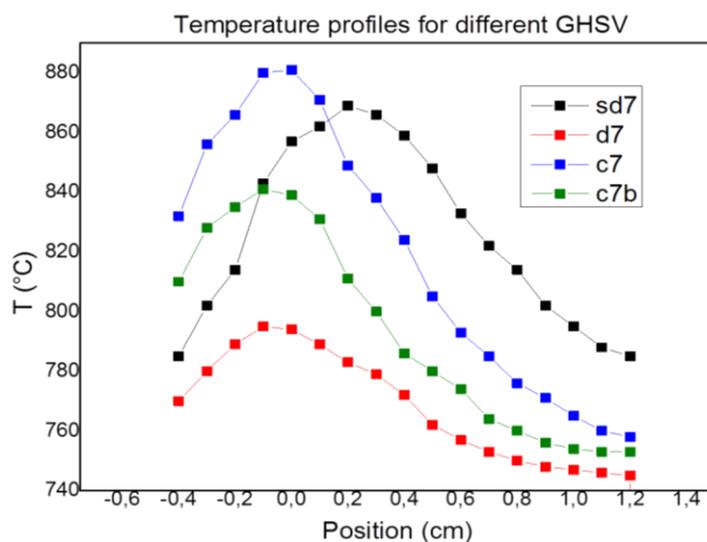
**Fig.65.** Prestazioni catalitiche per la schiuma di 80ppi ricoperta con  $Rh_5Al_{95}$  ottenuta in cella convenzionale. Temperatura del forno ( $T_{oven}$ ):  $750^{\circ}C$ . Condizioni di sintesi:  $0,06M$ ,  $-1,2V$ ,  $2000s$ .

I profili di temperatura per la schiuma di 80ppi, a velocità spaziali di  $125.000h^{-1}$  (ssd7), a diversi tempi di reazione mostrano un massimo al centro della schiuma stessa, leggermente spostato verso l'ingresso rispetto alle prove precedenti dello stesso tipo (Fig.66.). Tale comportamento potrebbe essere in relazione con la dimensione inferiore dei pori, che permette, aumentando le turbolenze su una superficie più ampia, di dare maggiore possibilità alle molecole del gas di adsorbire sulla fase attiva. La prima prova ha temperature superiori (massimo a  $910^{\circ}C$ ) rispetto alle altre (massimo a circa  $870^{\circ}C$ ). Le temperature del massimo sono più alte di quelle riscontrate nella schiuma di 60ppi di circa  $50^{\circ}C$ . Mentre è possibile osservare un abbassamento della temperatura alla fine del letto catalitico leggermente superiore in comparazione con la schiuma di 60ppi



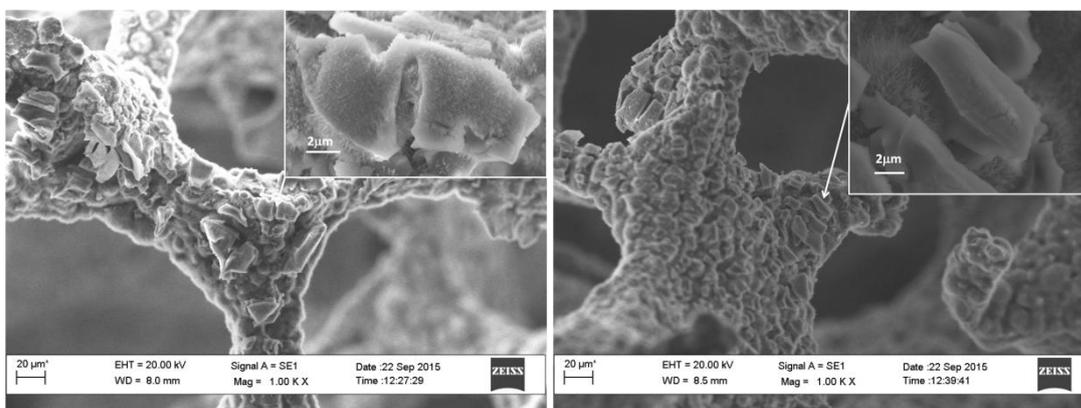
**Fig.66.** Profili termici lungo il catalizzatore per la schiuma di 80ppi ricoperta con  $Rh_5Al_{95}$ , nelle prove ssd7. Temperatura del forno ( $T_{oven}$ ) 750°C

I profili termici per le prove a GHSV inferiori (Fig.67.), mostrano un picco più spostato verso l'entrata del letto catalitico, come notato anche nelle prove sulle schiume di 60ppi, rispettando l'andamento dei profili teorici per la CPO. La prova sd7 si comporta analogamente a quella della schiuma di 60 ppi, essendo a velocità spaziali di  $112.000h^{-1}$ , è l'unica che mantiene il massimo più all'interno nella schiuma. Ciò, come visto nelle altre schiume, non permette reazioni di steam reforming complete nella zona endotermica del catalizzatore, permettendo minori produzioni di idrogeno. La prova per tempi di contatto superiori (d7), analogamente alle schiume di 60ppi, mostra una coincidenza del massimo con la zona iniziale del catalizzatore. Le prove più concentrate (c7, c7b), ovvero con minor presenza di  $N_2$ , portano ad un consumo superiore di metano nella parte iniziale del catalizzatore, mostrando un massimo superiore (880°C e 840°C) rispetto a quello della prova diluita d7 (795°C). Per i test con GHSV inferiori ( d7, c7, c7b), la presenza di una zona endotermica più lunga, analogamente alla schiuma di 60ppi, giustifica i valori maggiori di conversione ottenuti, ed anche la maggiore selettività in idrogeno (75% per d7, c7, c7b, 63% per la sd7).



**Fig.67.** Profili termici lungo il catalizzatore per la schiuma di 80ppi ricoperte con  $Rh_5Al_9$ , nelle prove sd7, d7, c7 e c7b. Temperatura del forno ( $T_{oven}$ ) 750°C

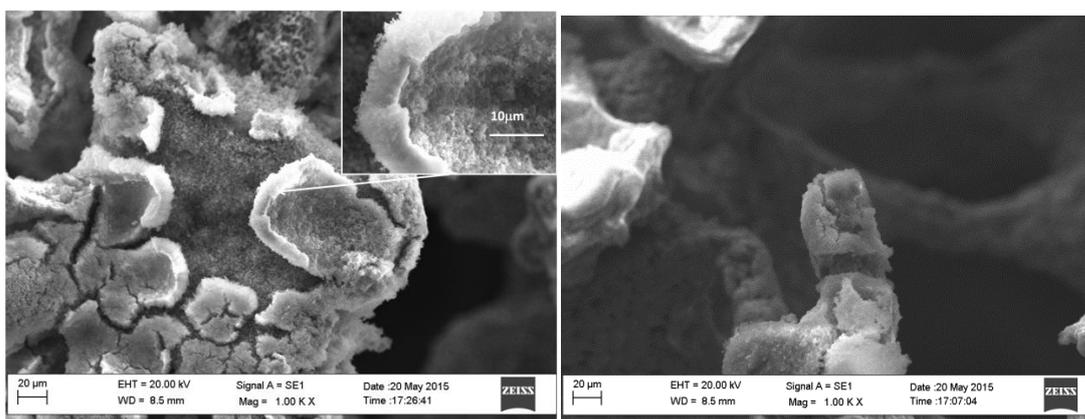
Dopo l'uso la schiuma osservata al microscopio elettronico non mostra zone con grandi perdite del rivestimento, la morfologia è quella di un solido compatto depositato sulla superficie. Sia sui braccetti che nelle zone piane (Fig.68.) il rivestimento si interva alla agli aghetti derivanti dalla schiuma. Gli spessori osservati risultano compresi tra 1 e 4  $\mu m$ .



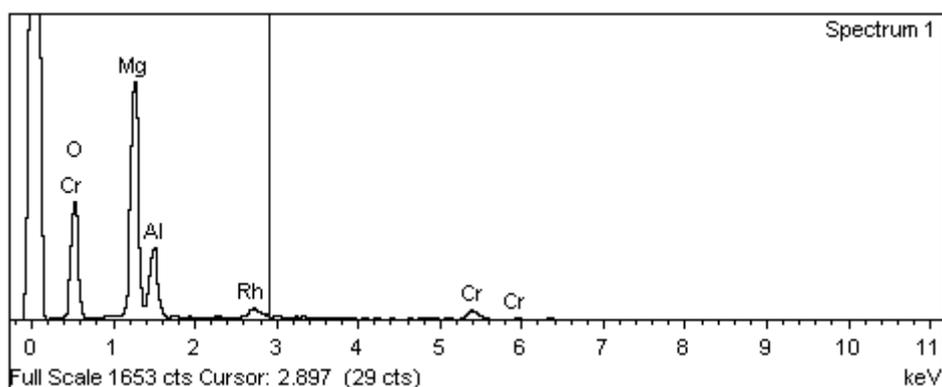
**Fig.68.** Immagini SEM di un braccetto e di una zona piatta di una schiuma di 80ppi ricoperta con  $Rh_5Al_9$  ottenuta in cella convenzionale dopo l'utilizzo nelle prove catalitiche. Condizioni: 0,06M, -1,2V, 2000s.

Le prove effettuate sulla schiuma ad 80ppi con rivestimenti idrotalcitici, mostrano una distribuzione dello strato di idrossido mediamente omogenea su tutta la schiuma (Fig.69.). La parte più esterna risulta più ricoperta rispetto all'interno. Il film mostra una morfologia porosa di idrossido depositato, e la struttura multistrato già osservata in precedenza. Le zone piatte risultano meno ricoperte (o non ricoperte affatto) rispetto ai

braccetti della schiuma. Gli spessori osservati in certe zone raggiungono 8-9 $\mu\text{m}$ , ma il rivestimento tende a formare degli strati sollevati ed arricciati lasciando spazio anche ad altri strati di materiale (come in figura). Si osserva il distacco dell'ultimo strato della deposizione sequenziale dovuto alle crepe formatesi durante l'asciugatura. Le analisi EDS evidenziano la deposizione di un solido con composizione simile a quella desiderata sulla maggior parte delle zone della schiuma ricoperte (Fig.70).



**Fig.69.** Immagini SEM di una zona piatta e di un braccetto di una schiuma di 80ppi ricoperta con  $Rh_5Mg_{70}Al_{25}$  ottenuta in cella convenzionale. Condizioni: 0,06M, -1,2V, 2000s.

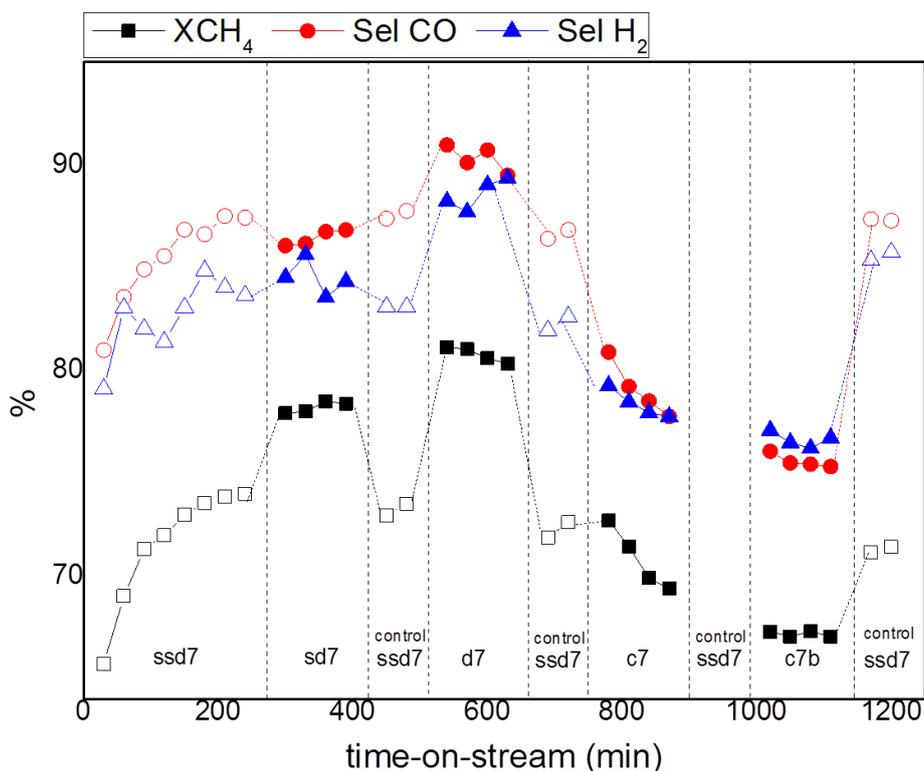


**Fig.70.** Analisi EDS di una zona della schiuma di 80ppi ricoperta con  $Rh_5Mg_{70}Al_{25}$  ottenuta in cella convenzionale. Condizioni: 0,06M, -1,2V, 2000s.

Le schiume sono state successivamente calcinate a 900°C e provate come catalizzatori per la CPO. Le prove catalitiche mostrano conversioni di metano maggiore rispetto a quelle osservate sulle schiume con supporti a base di allumina, fornendo anche migliori valori di conversione rispetto a quelli ottenuti sulle schiume di 60ppi nelle stesse condizioni. Per le prove ad alte GHSV (Fig.71) si osserva un continuo aumento dell'attività catalitica, nel tempo, il quale, partendo da conversioni del metano del 66%, porta ad un aumento fino al 74% nella prima fase delle prove, ovvero quando si raggiunge il regime nella prova ssd7. Il comportamento risulta analogo per tutte le prove effettuate. Nelle

prove a minore velocità spaziale le conversioni sono superiori rispetto a quelle della prova con film depositato a base di Al, raggiungendo valori pari al 78% nella sd7, 80% nella d7. Nelle prove con miscele più concentrate,  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2=2/1/4$  v/v, vi è una disattivazione del catalizzatore. In particolare, condizioni c7 e c7b, si ottengono delle conversioni del 70% e del 67% rispettivamente, che si potrebbe mettere in relazione con un distacco della fase attiva. A tale comportamento si accompagna anche un abbassamento della conversione nelle prove di controllo che, passano dal 74% di conversione della prima al 71% dell'ultima prova di controllo ssd7.

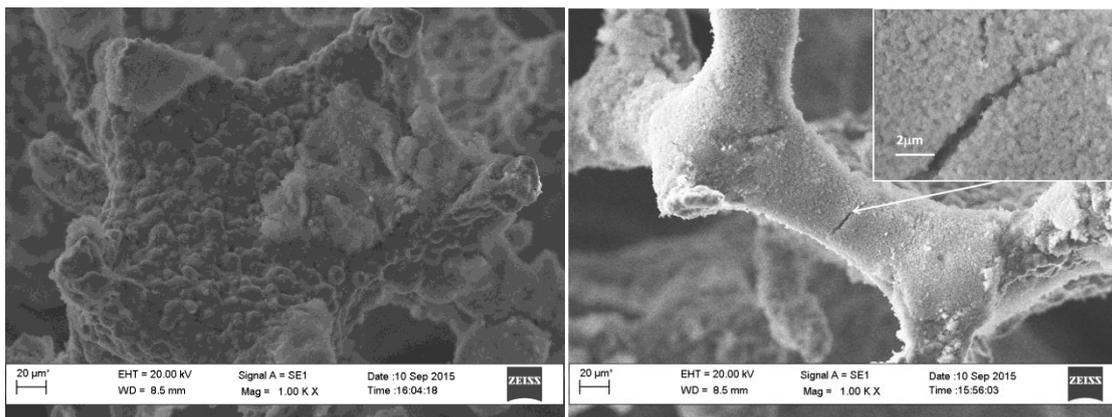
Anche la selettività in  $\text{H}_2$  e CO risente di tale disattivazione. Nelle prime prove (ssd7, sd7, e d7) è superiore rispetto a quella di osservata nella schiuma di 80ppi rivestita con l'ossido di alluminio, mentre nei test c7 e c7b si abbassa fino a raggiungere valori inferiori all'80%. Le selettività in idrogeno seguono quelle in CO, e tuttavia, tranne per la prova d7, non si hanno valori elevati. Presumibilmente a causa di mancate reazioni di steam reforming.



**Fig.71.** Prestazioni catalitiche della schiuma di 80ppi ricoperta con  $\text{Rh}_5\text{Mg}_{70}\text{Al}_{25}$  ottenuta in cella convenzionale. Temperatura del forno ( $T_{\text{oven}}$ ):  $750^\circ\text{C}$ . Condizioni di sintesi:  $0,06\text{M}$ ,  $-1,2\text{V}$ ,  $2000\text{s}$ .

Non è stato possibile misurare i profili termici di tali schiume per problemi tecnici sull'impianto.

Osservando il catalizzatore scaricato al SEM si nota una minore presenza della fase attiva sulla superficie delle zone piatte di tutta la schiuma, dove sembra che il rivestimento si sia staccato (Fig.72.). Nei braccetti si nota invece una maggiore compattezza dello strato, con poche crepe ed una morfologia particellare, già notata in precedenza. Le analisi EDS effettuate sul campione mostrano una composizione della fase attiva coincidente con quella desiderata. Non vi è quindi un distacco sostanziale della parte superiore dello strato.



**Fig.72.** Immagini SEM di un braccetto e di una zona piatta in una schiuma di 80ppi ricoperta con  $Rh_5Mg_{70}Al_{25}$  ottenuta in cella convenzionale, e usata nelle prove catalitiche. Condizioni: 0,06M, -1,2V, 2000s.

### 3.6. Sintesi in cella in flusso, caratterizzazione e prove catalitiche su schiume 60ppi.

Lo studio principale di questo elaborato di tesi è stato di riuscire a preparare precursori a base di ossidrossido di alluminio su schiume di 60ppi, utilizzando la cella in flusso per ottimizzare i ricoprimenti, con portate volumetriche di 2ml/min, come visto anche in precedenza per le prove preliminari. I contatti sulle schiume erano inizialmente tre fili di platino di 0,6 mm di diametro, inseriti all'interno della schiuma, e dello stesso tipo di quelli utilizzati per la sintesi delle idrotalciti nei lavori precedenti.

Per la deposizione è stata usata una soluzione di  $Rh/Al=5/95$  0,06M, come quella utilizzata in precedenza nella cella convenzionale. Le prove iniziali hanno mostrato che dopo l'aggiunta di Rh vi sono state problematiche nel controllo della corrente durante le sintesi. Durante tali deposizioni sono stati riscontrati problemi di overload segnalati dallo strumento, con valori di corrente iniziali superiori ai -400mA nella zona di scarica della corrente, e che raggiungono valori attorno ai -100mA nel plateau. Tali problematiche risiedono probabilmente nell'assemblaggio e rumore nella cella. Mentre

viene applicato il potenziale ai valori sopra descritti vengono avviene una formazione di bolle di idrogeno massiccia, le quali non permettono la deposizione dell'osso idrossido sulla superficie. Date le esperienze passate si è pensato che tale comportamento fosse dovuto al non corretto posizionamento del capillare di Luggin all'interno della cella, oppure all'entrata di bolle nella cavità del capillare stesso. La misura non corretta del potenziale all'interno della cella potrebbe portare lo strumento ad aumentare il potenziale applicato per raggiungere il valore impostato nella procedura di lavoro, comportando quindi il forte aumento dei valori di corrente osservato durante le misure. Si è visto che, modificando la posizione del capillare, ed assicurandosi che questo fosse privo di bolle, non vi sono stati miglioramenti nelle correnti e nelle deposizioni del precursore. Si è provato ad effettuare una sintesi anche in cella convenzionale con l'ausilio del capillare, ed effettivamente la posizione di questo influisce sul rumore di fondo, il quale risultava inferiore rispetto a quello della cella in flusso. Prima di effettuare tali prove è stato anche pulito il capillare, che aveva del deposito all'interno, così da eliminare ogni parametro che potesse influenzare la corrente.

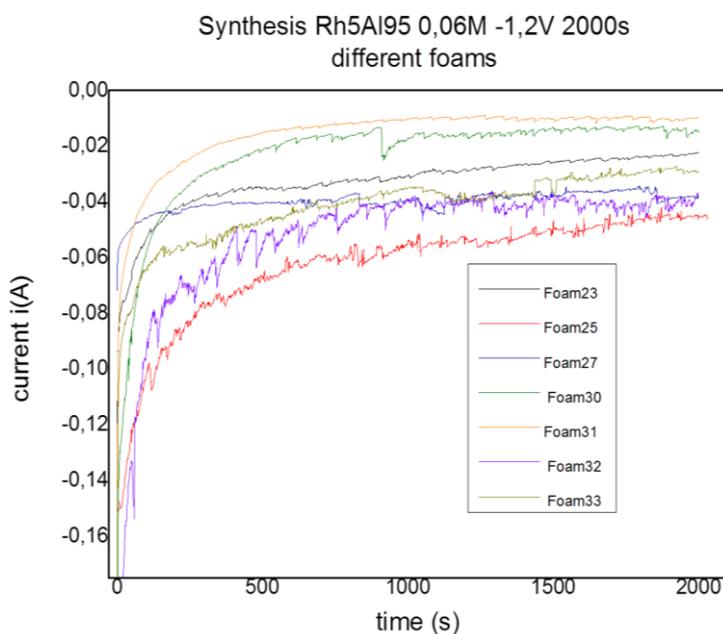
Per evitare ogni effetto dovuto all'integrità della cella in flusso sono stati sostituiti il setto poroso, mettendone uno nuovo, il capillare stesso, ed è stato confrontato il potenziale dell'elettrodo SCE con quello di altri elettrodi al calomelano, per assicurarsi il corretto funzionamento della cella.

In seguito a tale ottimizzazione della cella, è stata provata nuovamente la sintesi in cronoamperometria. Questa ha portato a risultati analoghi a quelli visti in precedenza.

Per diminuire la corrente all'interno della cella si è pensato di modificare il contatto di platino con la schiuma, ovvero di abbassarne l'area, dato che una diminuzione di questa, fa scendere i valori di corrente. Tale effetto è stato osservato anche nelle prove su lastre e fibre.

Sono stati quindi sostituiti i contatti di diametro 0,6mm con altri del diametro di 0,4mm. Questo contatto, essendo più sottile, e simile al filo di rame usato per il trasferimento di corrente (circa 0,3mm), permette un miglior collegamento elettrico, ed un miglior contatto sulla schiuma. Le correnti osservate durante tali prove hanno evidenziato un andamento migliore rispetto a quello sopra osservato. La corrente a tempo 0s parte da valori di compresi tra -120 e -180mA, raggiungendo il plateau in circa 200s con correnti

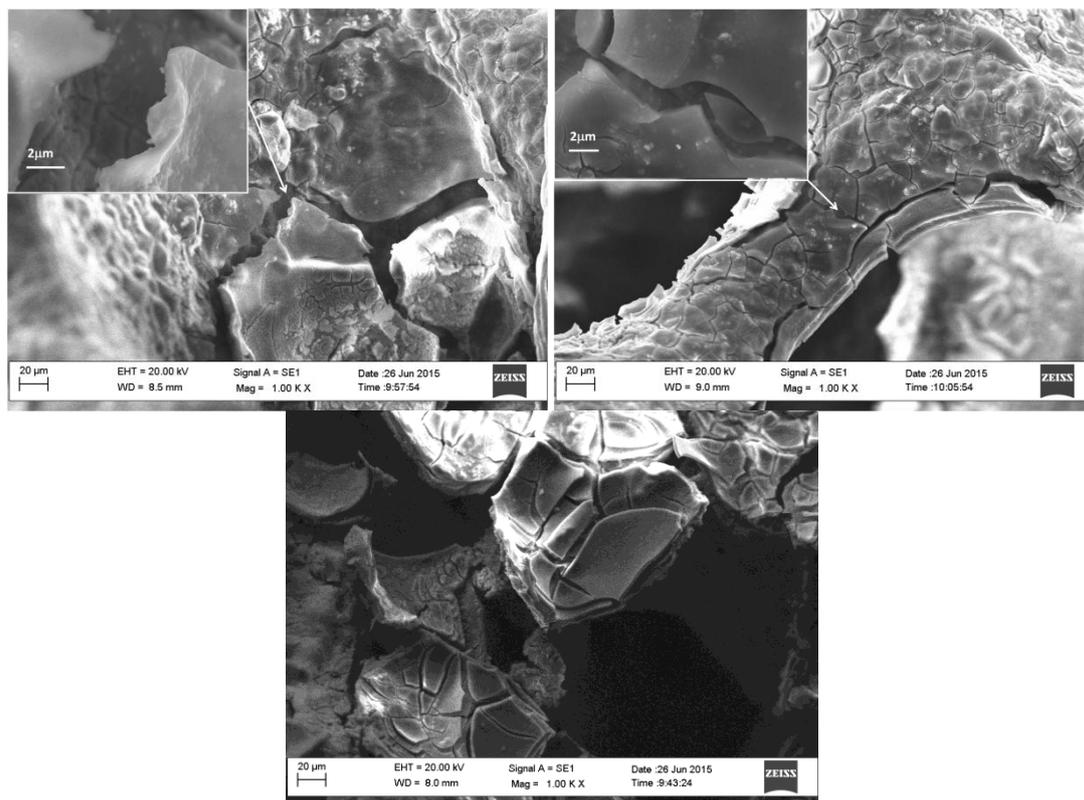
comprese tra i -50 e -10mA. Nella figura seguente (Fig.73.) sono mostrati gli andamenti di alcune cronoamperometrie nelle condizioni sopra elencate a -1,2V di potenziale.



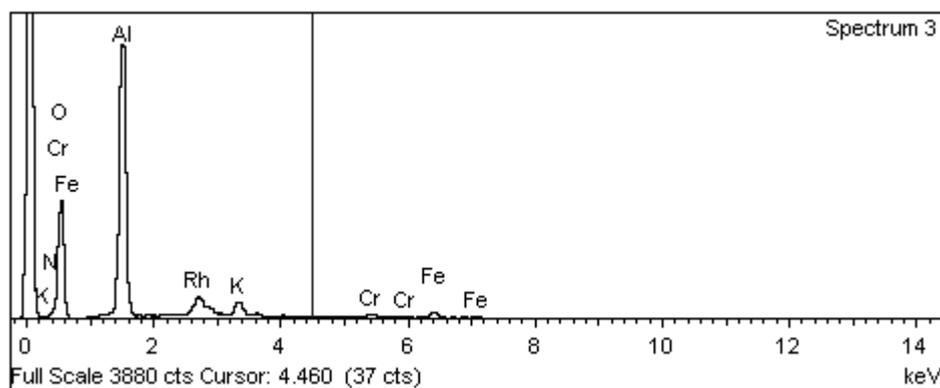
**Fig.73.** Cronoamperometrie in cella in flusso con soluzione di Rh<sub>5</sub>Al<sub>95</sub> in concentrazioni 0,06M con su schiume 60ppi in FeCrAlY di altezza 12mm e diametro 10mm. Condizioni -1,2V; 2000s e, flusso 2ml/min.

La schiuma con miglior tasso di ricoprimento osservata al SEM è quella che segue l'andamento della Foam 25 nel grafico (Fig.73.). La riduzione dei nitrati all'interfaccia avviene principalmente entro 100s ed il raggiungimento del plateau di equilibrio viene si ha dopo 400s circa. Il plateau viene raggiunto a valori di -46mA.

La schiuma osservata al microscopio elettronico mostra la presenza di un film compatto su tutte le zone in cui la schiuma è ricoperta. Le zone interne della schiuma risultano essere anch'esse ricoperte, mentre la parte esterna mostra zone, come i braccetti (Fig.74.), tutto sommato compatte, mentre, soprattutto nelle zone piatte, si nota qualche distacco del film. Non si riesce a determinare se tali distacchi siano dovuti alla formazione di bolle di idrogeno durante la sintesi o in seguito all'asciugatura. Sulla schiuma vengono occupati i pori dal materiale depositato, e nelle zone limitrofe si nota spesso la formazione di strati multipli con spessori attorno ai 12µm. La presenza di crepe non è omogenea. Nelle zone a maggior spessore la loro presenza è inferiore, mentre, dove si vedono strati più sottili (2-4µm), il numero di crepe è superiore. In certe zone il sollevamento del film permette di notare la presenza di un altro strato sottile sotto quello più spesso. Analisi EDS (Fig.75.) mostrano che la composizione chimica risulta essere quella desiderata e simile al rapporto atomico della soluzione.



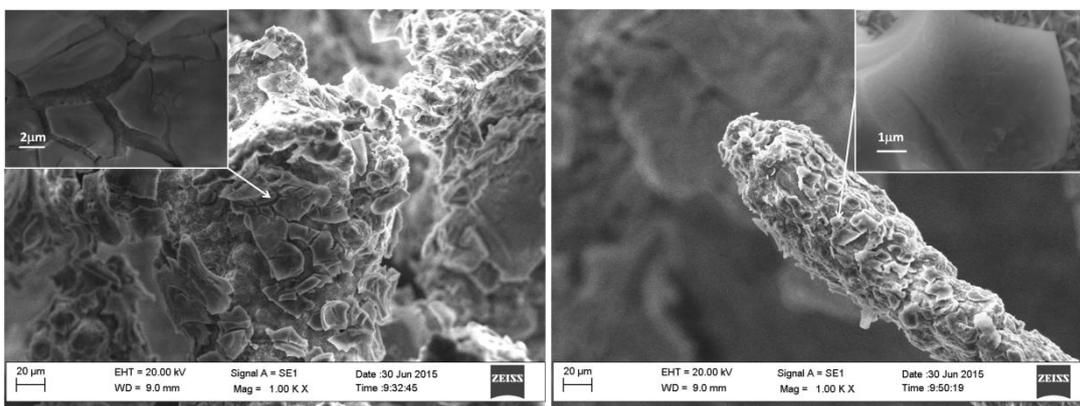
**Fig.74.** Immagini SEM di una zona piatta, di un braccetto e di un doppio strato in una schiuma di 60ppi ricoperto con  $Rh_5Al_9$  ottenuta in cella in flusso. Condizioni: 0,06M, -1,2V, 2000s. flusso 2ml/min.



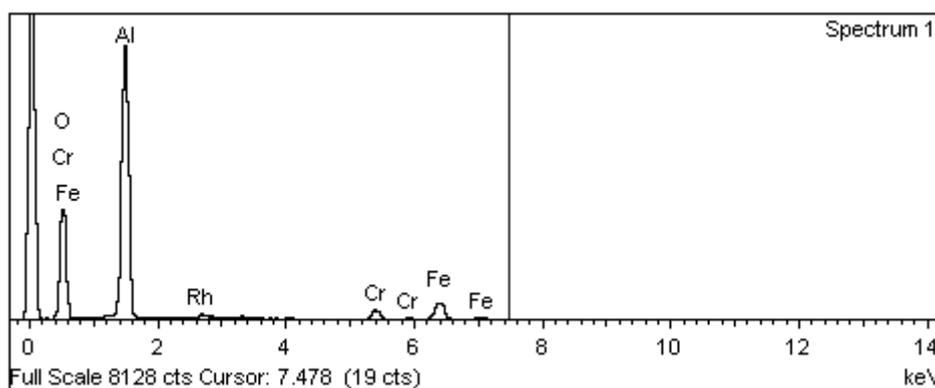
**Fig.75.** Analisi EDS di una zona della schiuma ricoperta con  $Rh_5Al_9$  ottenuta in cella in flusso. Condizioni: 0,06M, -1,2V, 2000s.

La schiuma è stata successivamente calcinata a 900°C. Dopo tale trattamento non si nota un distacco del rivestimento importante, almeno non direttamente dalla superficie, infatti si nota che il materiale che ocludeva i pori nel campione fresco è quasi completamente staccato. La fase attiva non mostra una copertura da parte degli aghetti in allumina derivanti dalla passivazione della schiuma. Nella Fig.76. sono mostrate zone della schiuma dopo calcinazione. Nelle zone piatte dove vi era presenza del multistrato

strato è possibile notare che questo si è mantenuto. La morfologia risulta compatta, con spessori attorno ai 2-3 $\mu\text{m}$ , nelle zone a singolo strato, raggiungendo i 10 $\mu\text{m}$  dove vi sono più strati. Gli spessori nei braccetti raggiungono valori di circa 4 $\mu\text{m}$ . Il trattamento termico a 900°C ha portato alla formazione di molte più crepe rispetto a quelle osservate nel campione fresco, con una buona dispersione dello strato depositato. Nelle zone ricoperte si possono osservare variazioni nella morfologia del solido compatto, che potrebbero essere messe in relazione alla trasformazione da  $\gamma$  ad  $\alpha$  allumina. Le analisi EDS (Fig.77.) mostrano quantità di Rh inferiori rispetto allo strato non calcinato.



**Fig.76.** Immagini SEM di una zona piatta, di un braccetto in una schiuma di 60ppi ricoperta con  $\text{Rh}_5\text{Al}_{95}$  ottenuta in cella in flusso, calcinata a 900°C. Condizioni: 0,06M, -1,2V, 2000s. flusso: 2ml/min.

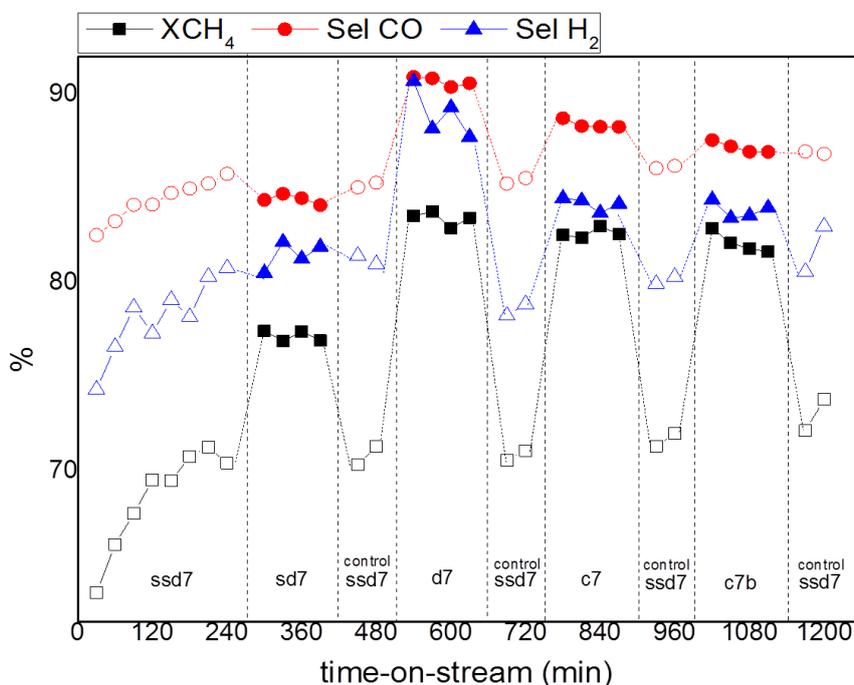


**Fig.77.** Analisi EDS di una zona della schiuma di 60ppi ricoperta con  $\text{Rh}_5\text{Al}_{95}$  ottenuta in cella in flusso. Condizioni: 0,06M, -1,2V, 2000s.

Le prove catalitiche (Fig.78.) mostrano un incremento delle conversioni del metano da valori del 63% fino al 71% per le prove a velocità spaziali elevate (ssd7). In linea con i catalizzatori precedentemente studiati in tale zona vi è una forte attivazione nei primi 240 minuti. Le prove effettuate a differenti mostrano conversioni superiori di  $\text{CH}_4$  rispetto a tutte le prove effettuate in precedenza, ma mantenendo lo stesso andamento. Per la prova diluita a bassi flussi (sd7) la conversione media risulta del 77%, mentre per

quella a flussi inferiori (d7) del 83%. Le prove a concentrazioni superiori mostrano per la prova c7 una conversione di 83%, mentre per la c7b si ottengono valori del 82%. Nelle prove di controllo si vede una attivazione più elevata, rispetto alle schiume ottenute con la cella convenzionale, durante il tempo di analisi, a causa di una maggior quantità di ricoprimento. La conversione del metano, che risulta del 70% alla fine della prima prova ssd7, raggiunge il 74% nell'ultima.

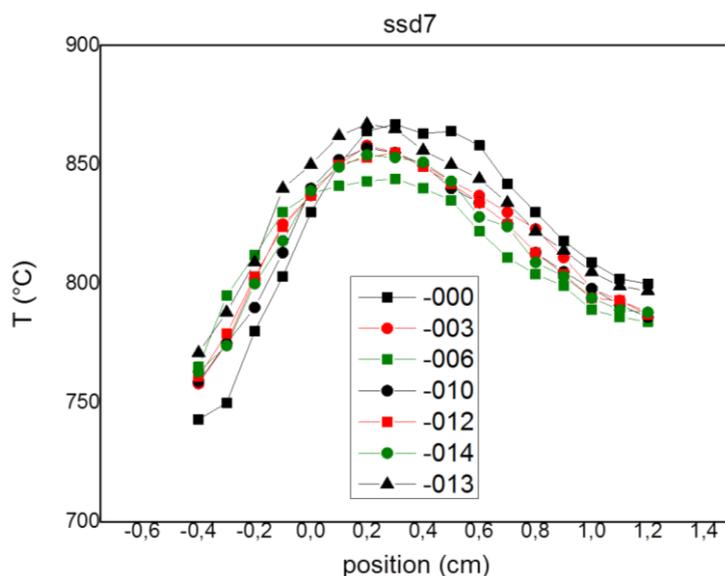
La selettività in CO, come quella in H<sub>2</sub>, segue l'andamento della conversione per tutte le prove effettuate, quella dell'H<sub>2</sub> risulta essere inferiore nella maggior parte dei casi. Le due selettività raggiungono valori compresi tra l'80 ed il 90%, indice del buon funzionamento della zona di steam reforming nel letto catalitico.



**Fig.78.** Prestazioni catalitiche per la schiuma di 60ppi ricoperte con Rh<sub>5</sub>Al<sub>95</sub> ottenuta in cella in flusso. Temperatura del forno ( $T_{oven}$ ): 750°C. Condizioni di sintesi: 0,06M, -1,2V, 2000s.

I profili di temperatura a velocità spaziali di 125.000h<sup>-1</sup> (ssd7), mostrano un massimo nella parte iniziale della schiuma stessa, diversamente da quello che accadeva per tutte le schiume ottenute nella cella convenzionale (Fig.79.). Tale comportamento può essere frutto del maggiore rivestimento della schiuma, e di una maggiore disponibilità di siti attivi, i quali permettono di ottenere un profilo simile a quello teorico anche ad elevati flussi. La prima prova risulta avere temperature leggermente superiori rispetto alle altre, ma non in maniera così marcata come per la prova con ricoprimento a base di alluminio ad 80ppi, le attività tendono a crescere accompagnate da un leggero abbassamento di

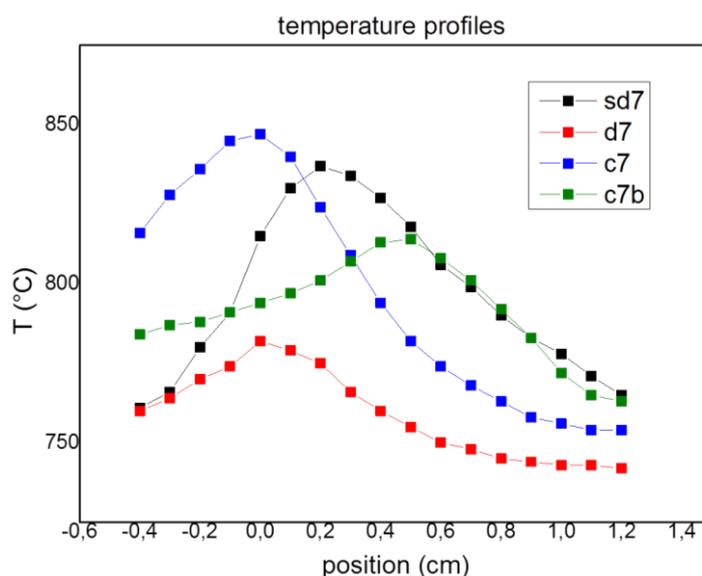
temperatura. Nonostante questo comportamento il massimo risulta sempre a temperature di 870°C, mostrando profili simili tra loro durante i cicli di controllo seguenti. In questo caso, la zona tipicamente endotermica, risulta più estesa rispetto alle prove effettuate su schiume ricoperte ottenute nella cella convenzionale, portando così ad un abbassamento della temperatura dovuto alla reazione di steam reforming.



**Fig.79.** Profili termici lungo il catalizzatore per la schiuma di 60ppi ricoperta con  $Rh_3Al_{95}$  ottenuto in cella in flusso, nelle prove ssd7. Temperatura del forno ( $T_{oven}$ ) 750°C

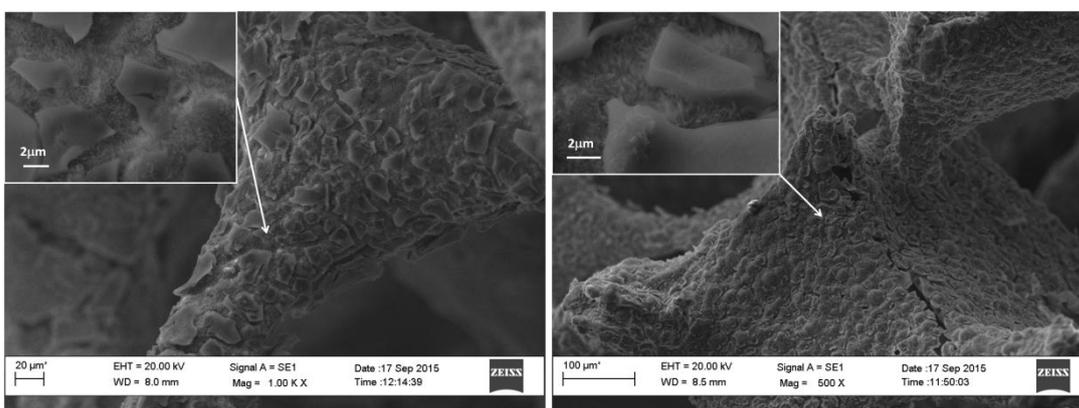
I profili termici per le prove a GHSV e concentrazioni differenti seguono l'andamento già visto in precedenza per le schiume di 60ppi ottenute nella cella convenzionale con allumina (Fig.80.). La prova sd7, essendo a velocità spaziali di  $112.000h^{-1}$ , tende sempre ad avere un massimo verso il fondo nella schiuma, posizionato però a circa 1mm più verso l'entrata. Ciò permette un'estensione superiore della zona endotermica del catalizzatore, portando a valori di conversione superiori. La prova d7, a GHSV di  $30.000h^{-1}$ , mostra una coincidenza del massimo con la zona di entrata del catalizzatore, come per la schiuma ottenuta in cella tradizionale. In tale profilo la zona endotermica è estremamente estesa, e sembra convertire quasi tutto prima della fine della schiuma. Ne beneficiano non solo le conversioni, ma anche le selettività in CO e  $H_2$ , le quali raggiungono valori molto superiori rispetto alle prove su schiume ottenute in cella convenzionale. Le prove a concentrazioni superiori (c7b e c7), hanno comportamenti differenti. Se nel caso della prova c7 il profilo ha un massimo con posizionamento vicino alla zona di entrata a temperatura (850°C) inferiore di 80°C alle prove precedenti

con allumina. Il profilo di c7b ha invece un massimo più spostato nella zona centrale del catalizzatore. Tale comportamento può esser dovuto alla presenza maggiore dei siti attivi sulla schiuma rispetto al metano presente in miscela.



**Fig.80.** Profili termici lungo il catalizzatore per la schiuma di 80ppi ricoperta con  $Rh_5Al_{95}$  ottenuto in cella in flusso, nelle prove sd7, d7, c7 e c7b.. Temperatura del forno ( $T_{oven}$ )750°C

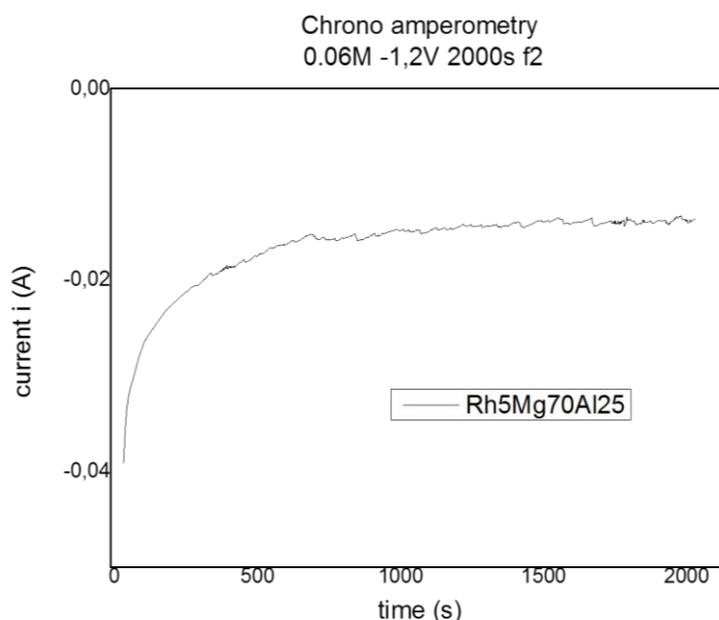
I campioni scaricati (Fig.81.) mostrano ancora un'elevata presenza dello strato depositato, sia sui braccetti che sulle parti piane. Lo strato depositato è intervallato dagli aghetti, come visto anche in tutte le altre prove con allumina come materiale catalitico. Il ricoprimento si presenta compatto e si notano ancora le differenze di morfologia del solido.



**Fig.81.** Immagini SEM di una zona piatta, di un braccetto in una schiuma di 60ppi ricoperta con  $Rh_5Al_{95}$  ottenuta in cella in flusso e usata per i test catalitici. Condizioni: 0,06M, -1,2V, 2000s.

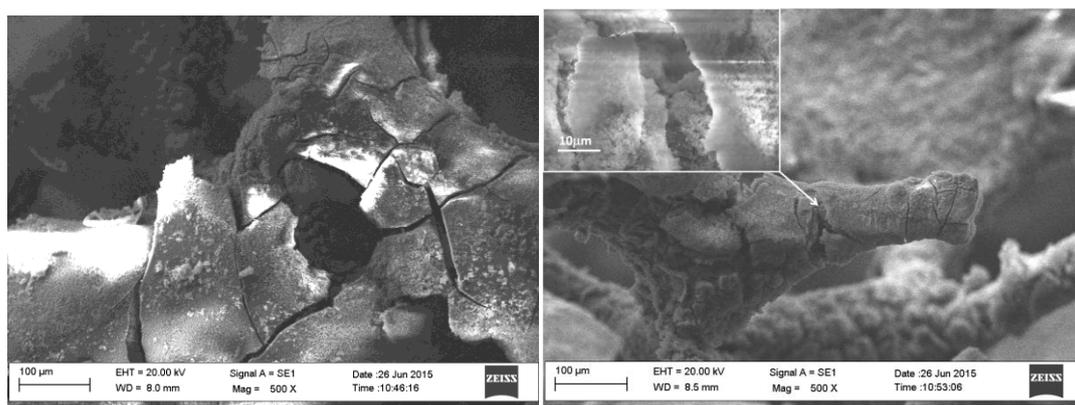
Le prove di confronto sono state fatte su una schiuma di 60ppi utilizzando un precursore idrotalcitico ottenuto nelle medesime condizioni in cella in flusso. Nel grafico (Fig.82.)

sono mostrate le correnti raggiunte durante la sintesi. La corrente ha un comportamento molto simile a quello osservato per le schiume rivestite con ossidrossido di alluminio, con il raggiungimento del plateau dopo circa 400s dall'applicazione del potenziale e correnti a plateau leggermente inferiori ai casi precedenti, raggiungendo valori di -17mA.

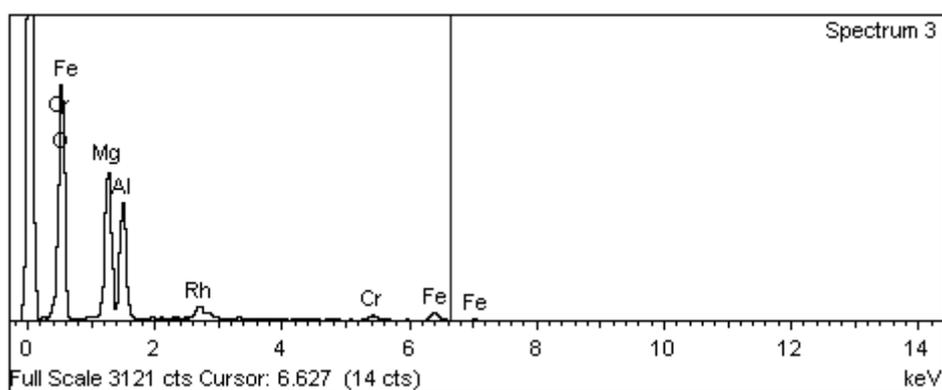


**Fig.82.** Cronoamperometria in cella in flusso con soluzione di  $Rh_5Mg_{70}Al_{25}$  in concentrazioni 0,06M su schiume 60ppi in FeCrAlY di altezza 12mm e diametro 10mm. Condizioni -1,2V; 2000s e, flusso 2ml/min.

Le immagini SEM (Fig.83.) mostrano un ricoprimento in tutta la schiuma con morfologia porosa. Nella parte più esterna della schiuma si notano ampie zone di materiale compatto che tende a sovrastare parzialmente i pori. La presenza di crepe è piuttosto limitata, e si nota, soprattutto nelle zone piatte della schiuma, un distacco del rivestimento, probabilmente dovuto all'asciugatura. Gli spessori raggiunti risultano superiori ai  $10\mu\text{m}$ , con le zone con multistrati che raggiungono spessori superiori ai  $30\mu\text{m}$ . Le composizioni sulle zone piatte all'esterno della schiuma sono estremamente ricche in alluminio e Rh, presente in quantità maggiori del magnesio, e non rispettano i rapporti nella soluzione. Nelle zone dove si trova una morfologia più porosa (Fig.84.) le quantità di magnesio aumentano, ma non rispettano mai i valori desiderati, come accadeva invece nelle prove in cella convenzionale.

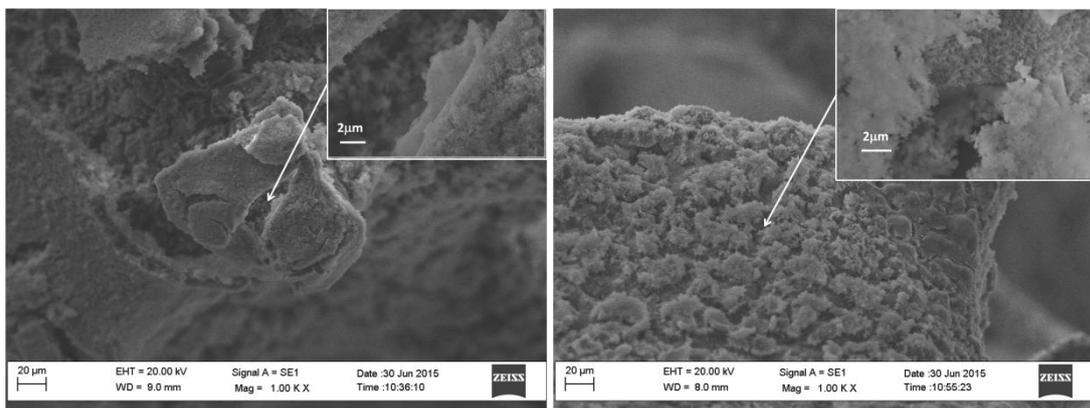


**Fig.83.** Immagini SEM di una zona piatta, di un braccetto in una schiuma di 60ppi ricoperti con  $Rh_5Mg_{70}Al_{25}$  ottenuta in cella in flusso. Condizioni: 0,06M, -1,2V, 2000s.

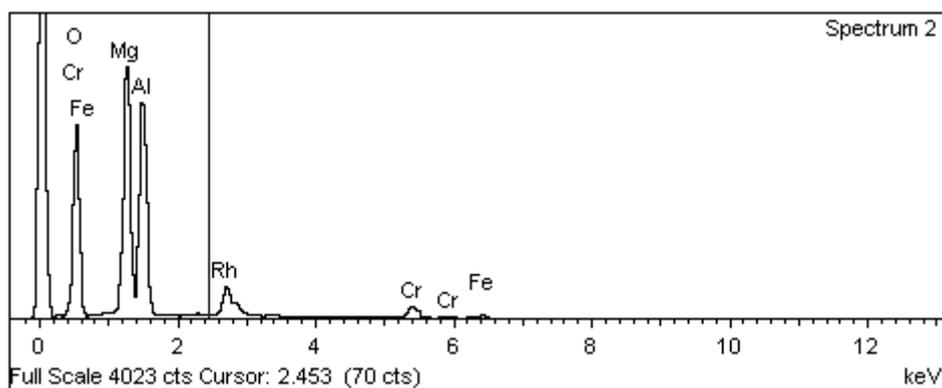


**Fig.84.** Analisi EDS di una zona della schiuma ricoperti con  $Rh_5Mg_{70}Al_{25}$  ottenuta in cella in flusso. Condizioni: 0,06M, -1,2V, 2000s.

Dopo la calcinazione a 900°C (Fig.85.) il campione mostra una minore presenza di rivestimento rispetto a quella osservata in precedenza, indice di un distacco parziale dello strato depositato. Anche il livello di crepe è aumentato notevolmente, le zone compatte nella parte esterna della schiuma sono presenti in maniera inferiore. I braccetti presentano multistrati di spessori superiori ai 12µm, mentre sulle zone piatte si nota la presenza di zone a morfologia porosa, che risultano esser crepate a dare spazio agli aghetti in allumina provenienti dalla schiuma. Il distacco delle zone compatte ha lasciato scoperte le zone porose. Le analisi EDS su tali zone (Fig.86.) evidenziano una maggiore presenza di magnesio rispetto alle analisi sul campione fresco, contenuto nello strato inferiore a quello distaccatosi. L'alluminio risulta essere sempre superiore ai valori in soluzione, a causa del contributo della schiuma.



**Fig.85.** Immagini SEM di una zona piatta, di un braccetto e di un doppio strato in una schiuma di 60ppi ricoperta con  $Rh_5Mg_{70}Al_{25}$  ottenuta in cella convenzionale e calcinata a  $900^\circ C$ . Condizioni:  $0,06M$ ,  $-1,2V$ ,  $2000s$ .

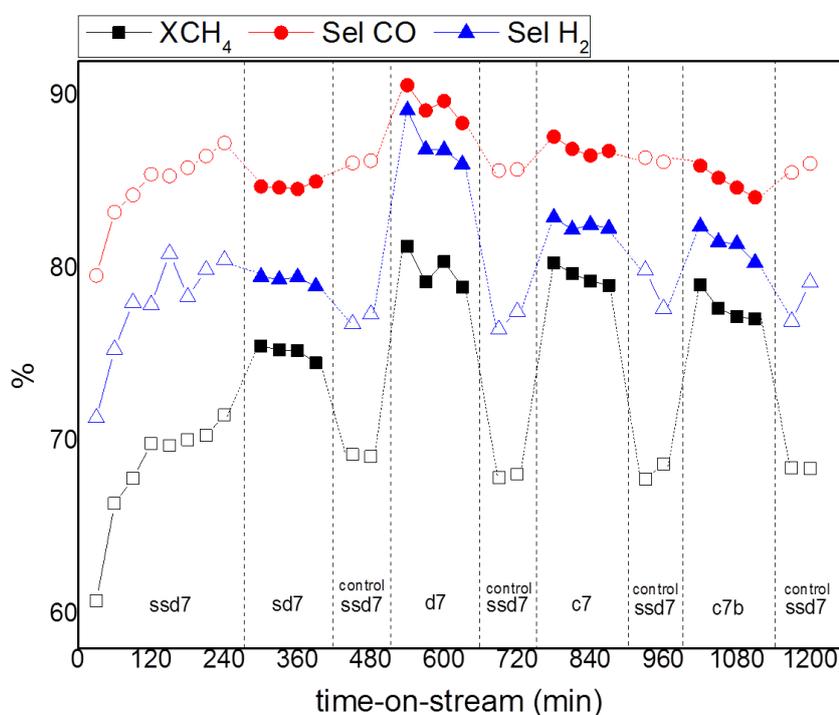


**Fig.86.** Analisi EDS di una zona della schiuma ricoperta con  $Rh_5Mg_{70}Al_{25}$  ottenuta in cella in flusso, calcinata a  $900^\circ C$ . Condizioni:  $0,06M$ ,  $-1,2V$ ,  $2000s$ .

La Fig.87. mostra le prove catalitiche effettuate sulla schiuma ricoperta con l'ossido misto. Le prove, risultano dare valori superiori di conversione rispetto a quelle ottenute tramite la cella convenzionale, sia con la schiuma di 60ppi che quella di 80ppi. Tuttavia le conversioni, diversamente da ciò che ci si sarebbe aspettato, risultano essere circa uguali, e talvolta inferiori, rispetto a quelle ottenute sulla schiuma rivestita con allumina e ottenuta nella cella convenzionale. Per le prove ad alti GHSV (ssd7) si osserva l'aumento dell'attività catalitica nel tempo notato anche nelle prove precedenti, che passa dal 60% al 71%. Con valori molto simili a quelli della schiuma ottenuta nelle stesse condizioni con allumina. Nei test diluiti a minore velocità spaziale, si ottengono conversioni di 75% per la sd7 e 80% nella d7. Queste risultano essere superiori a quelle della schiuma ricoperte in cella convenzionale, ma molto simili (di qualche valore percentuale) a quella rivestita con allumina nella cella in flusso. Nelle condizioni più concentrate si osserva una diminuzione nella conversione rispetto alla schiuma rivestita in allumina, come osservato nelle altre idrotalciti provate, con valori raggiunti di 79%

nella c7 e del 77% nella c7b. Le analisi di controllo mostrano una disattivazione nel tempo, fenomeno sempre osservato per le schiume rivestite con ossido misto, passando dal 71% al termine della prima prova *ssd7*, fino a valori del 68% nell'ultimo controllo. Questo può essere dovuto ad un distacco del catalizzatore dal substrato metallico.

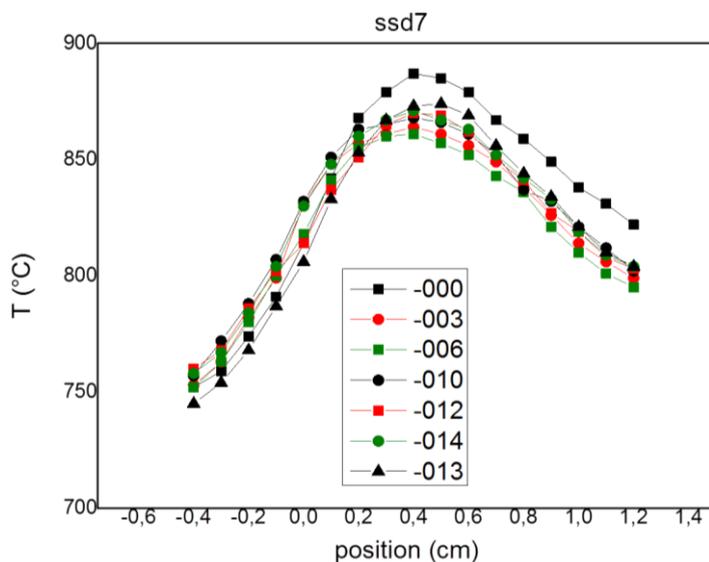
La selettività in CO, come quella in H<sub>2</sub>, segue l'andamento della conversione per tutte le prove effettuate come per le prove sulla schiuma rivestita con allumina. Quella dell'H<sub>2</sub> risulta essere inferiore, rispetto al CO, tuttavia queste raggiungono in quasi tutte le prove valori compresi tra l'80 ed il 90%, indice del buon funzionamento della zona di steam reforming nel letto catalitico.



**Fig.87.** Prestazioni catalitiche per la schiuma di 60ppi ricoperta con  $Rh_5Mg_{70}Al_{25}$  ottenuta in cella in flusso. Temperatura del forno ( $T_{oven}$ ): 750°C. Condizioni di sintesi: 0,06M, -1,2V, 2000s.

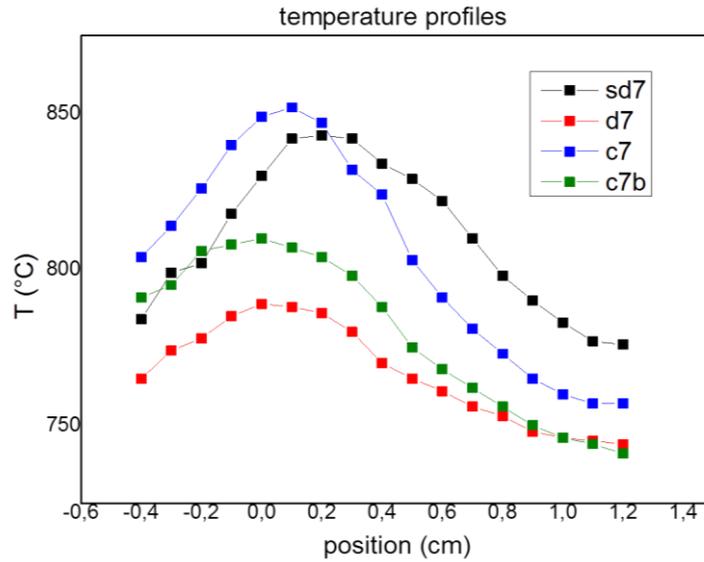
I profili termici per le prove ad alti GHSV (Fig.88.) mostrano il picco del massimo tipico al centro del catalizzatore, come osservato nei profili di tutte le schiume precedentemente esaminate. In questo caso, come accade anche per la schiuma coperta con allumina in cella in flusso, il massimo è spostato verso l'inizio del letto catalitico, presumibilmente a causa del numero superiore di siti attivi presenti sulla superficie. Il profilo corrispondente alla prima scansione di temperatura mostra valori superiori, successivamente stabilizzandosi a valori attorno agli 850°C. I profili delle prove *ssd7* sono simili in forma e valori di temperatura rispetto a quelli ottenuti nella schiuma

rivestita in allumina nelle medesime condizioni, con una zona endotermica abbastanza marcata, la quale giustifica le buone selettività in tali condizioni.



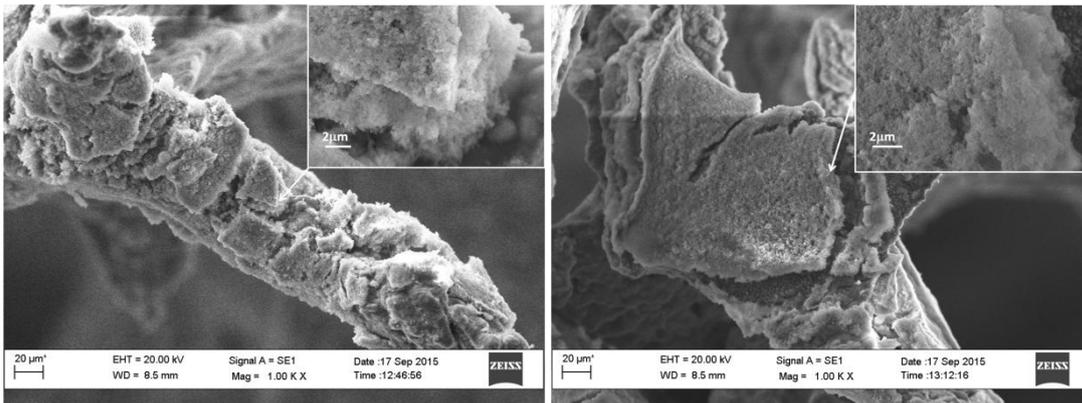
**Fig.88.** Profili termici lungo il catalizzatore per la schiuma di 60ppi ricoperte con  $Rh_5Mg_{70}Al_{25}$  ottenuto in cella in flusso, nelle prove *ssd7*. Temperatura del forno ( $T_{oven}$ )  $750^\circ C$

I profili termici per le prove a GHSV e concentrazioni differenti seguono l'andamento già visto in precedenza per le schiume di 60ppi (Fig.89.), e parzialmente anche quello delle schiume di 80ppi. La prova *sd7*, essendo a velocità spaziali di  $112.000h^{-1}$ , tende ad avere un massimo ( $845^\circ C$ ) più all'interno nella schiuma, presentando una zona di reforming inferiore. La prova *d7* mostra il massimo di  $789^\circ C$ , più spostato verso l'inizio della schiuma, come osservato per le sintesi in cella tradizionale con 60ppi. In tale profilo la zona endotermica è estremamente estesa, con conseguenti conversioni superiori e selettività. Le prove a concentrazioni superiori (*c7b* e *c7*), hanno comportamenti analoghi alle schiume ottenute in cella tradizionale, con un massimo posizionato nella zona iniziale del letto, e due massimi che risultano, di  $850^\circ C$  nel caso della prova *c7*, e di  $810^\circ C$  nel caso della prova *c7b*. Tali comportamenti sono osservati in molte prove, e la presenza di selettività in idrogeno elevate mostra che nella zona endotermica avvengono reazioni di reforming.



**Fig.89.** Profili termici lungo il catalizzatore per la schiuma di 60ppi ricoperta con  $Rh_5Mg_{70}Al_{25}$  ottenuto in cella in flusso, nelle prove ssd7. Temperatura del forno ( $T_{oven}$ )750°C

Le immagini SEM dei campioni usati (Fig.90.) mostrano la presenza di quantità ancora molto elevate di rivestimento, sia sui braccetti che nelle zone piatte. Il livello di crepe risulta inferiore nelle zone piatte, dove si nota la presenza di ricoprimenti multistrato di spessori di 12µm circa. La morfologia risulta porosa e simile a quella osservata nel campione calcinato. Nelle zone dove il rivestimento è assente si osserva la presenza tipica degli aghetti in allumina derivanti dalla schiuma.



**Fig.90.** Immagini SEM di una zona piatta, di un braccetto e di un doppio strato in una schiuma di 60ppi ricoperta con  $Rh_5Mg_{70}Al_{25}$  ottenuta in cella in flusso, utilizzata nei test catalitici. Condizioni: 0,06M, - 1,2V, 2000s.

## Conclusioni

Dai risultati di questo lavoro di tesi è stato possibile determinare che i potenziali di riduzione dei nitrati in soluzione possono essere variati modificando l'area del catodo, e che, aumentandola è possibile ottenere correnti superiori. Grazie alle prove in cronoamperometria è stato possibile determinare che probabilmente il processo di elettrogenazione di basi viene limitato dalla diffusione dei nitrati all'interfaccia. Osservando le prove su differenti supporti è quindi stato possibile stabilire che, utilizzando una cella in flusso durante la sintesi, si riesce ad aumentare omogeneità e spessori di ricoprimento sui vari supporti.

Le dimensioni del contatto sulla schiuma sono risultate determinanti. I contatti in platino con diametro superiore permettono di ottenere precursori idrotalcitici con composizione Rh/Mg/Al prossimi ai rapporti atomici desiderati di 5/70/25. Questo è possibile poiché permettono un passaggio della corrente più elevato, il quale fa precipitare il precursore con la giusta composizione. Questo è dovuto alla maggiore riduzione di nitrati che aumenta il pH in superficie in modo tale da avere la precipitazione dell'idrotalcite. I contatti in platino con diametro inferiore permettono una migliore deposizione di precursori in ossidrossido di alluminio. Questo è possibile perché, la dimensione inferiore del contatto permette un controllo superiore della corrente durante l'applicazione del potenziale, minimizzando il processo di riduzione dell'acqua, il quale, sviluppando idrogeno, promuove il distacco del film depositato. Una corrente minore permette anche una riduzione inferiore dei nitrati, i quali aumentano il pH più vicino alla superficie, evitando la precipitazione dell'ossidrossido di alluminio in bulk. In tale modo è possibile depositare uno strato di ossidrossido più omogeneo e compatto sulla superficie della schiuma.

L'utilizzo di un catalizzatore a base di allumina e rodio, preparati per elettrosintesi può essere una valida alternativa all'impiego di ossidi misti da precursori idrotalcitici nella ossidazione parziale del metano. Le conversioni del CH<sub>4</sub> risultano inferiori a quelle ottenute con gli ossidi a base di Rh/Mg/Al, osservate anche nei lavori precedenti, ma permettono comunque di ottenere valori di conversione 83%, selettività in CO del 90% e in H<sub>2</sub> del 87%. Utilizzando rivestimenti in allumina la velocità di disattivazione è inferiore rispetto all'ossido misto anche ad elevati tempi di esercizio. Dai risultati ottenuti si può anche determinare che, l'utilizzo di una cella in flusso permette di ottenere catalizzatori più attivi nella CPO.



## Bibliografia

1. K. Liu, C. Song. *Hydrogen and Syngas*: Wiley, 2010.
2. Dispensa Eni. *Impianti di Trattamento del Gas Naturale.*: Eni Corporate University.
3. I. Jhoanna. *Summary of Electrolytic Hydrogen Production Milestone: Completion Report*, 2004.
4. J. A. Turner *Sustainable Hydrogen Production*: research in gate, 2004 .
5. A. Steinfeld, Int. J.: Hydrogen Energy 27, 27.6 (2002) 611-619.
6. M.A. Sigurbjornsdottir, J.Orlygsson: Appl. Energy 97 (2012) 785-791.
7. A.P.G. Peres, B.H. Lunellia, R. M. F. Ilhoa: CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS, 27 (2013) 361–366.
8. V. K. Skoulou, A.A. Zabaniotou: Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 99 (2013) 110-116.
9. M. Ni, D.Y.C Leung., M.K.H. Leung, K. Sumathy *An overview of hydrogen production from biomass*. 2006.
10. S.A. Arni, B. Bosio, E. Arato: Renewable Energy, 35 (2010) 29-35.
11. C.H. Zhou, J.N. Beltramini, Y.X. Fan, G.Q. Lu: Chem. Soc. Rev., 37 (2008) 527-549.
12. Z. Hou, and T. Yashima Meso: Applied Catalysis, 261(2) (2004) 205-201.
13. Y . Li, Q. Fu, M. Flytzani-Stephanopoulos: Applied Catalysis, 27.3 (2000) 179-191.
14. J.R. Rostrup - Nielsen: Springer, 1984.
15. J.M. Ogden, T.G. Kreutz, M. Steinbugler , A.B. Cox and J.W. White: Proceedings of the U.S. DOE Hydrogen Program Review 1996.
16. K. Liu, J. Bugliss and Kocum: Overview of fuel processing technologies for fuel cells, 2004.
17. M. Lyubovsky, S. Roychoudhury, and R. LaPierre: Catalysis Letters, 99.3-4 (2005) 113-117.
18. L.E. Basini, A. Guarinoni: I&EC Research, 52.48 (2013) 17023-17037.
19. D.A. Hickman, and L.D. Schmidt: Journal of Catalysis, 138(1992) 267-282.
20. R. Horn, K.A. Williams, N.J. Degenstein, A. Bitsch-Larsen: Journal of Catalyst, 249.2 (2007) 380-393.
21. A. Donazzi, D. Livio, A. Beretta, G. Groppi, and P. Forzatti: Journal of Catalysis, 402.1(2011) 41-49.
22. K. Liu,G.A. Deluga, C. Moorefi eld , W. Wei, J. Haynes , and G. Gillette: DOE Quarterly Progress Report, FG36 (2006).

23. S. Rabe, T.B. Truong and F. Vogel: *Applied Catalysis*, 292 (2005) 177-188.
24. P.M. Torniaainen, X. Chu, and L.D. Schmidt: *Journal of Catalysis*, 146.1 (1994) 1-10.
25. Q. G. Yan, T. H. Wu, W. Z. Weng, H. Tooghiani, H. L. Wan, C.U. Pittman Jr: *J. Catal.* 226, 2004. 247.
26. Q. Wang, W.Z. Sun, G.Q. Jin, Y.Y. Wang: *Applied catalysis*, 79.4 (2008) 307-312.
27. K. Heitnes, S. Lindberg, O.A. Rokstad, A. Holmen: *Catal. Today* 24, (1995) 211.
28. Y.H. Zhang, G.X. Xiong, S.S. Shan, W.S. Yang: *Catal. Today* 63,(2000) 517.
29. A.Ballarini, F.Basile, P.Benito, I .Bersani, G.Fornasari, O. A.de Miguel Scelza: *Applied Catalysis*, 433 (2012), 1-11.
30. P.Benito, M.Monti, I.Bersani, F.Basile, G.Fornasari, E.Scavetta, D.Tonelli, A.Vaccari. *Catalysis Today*, 197 (2012) 162.
31. G. Landi, P.S. Barbato, S. Cimino, L. Lisi, G. Russo: *Catalysis Today*, 155 (2010) 27.
32. C.P. Rodrigues, M. Schmal. *international journal of hydrogen energy*, (2011)10709.
33. J.R. Rostrup - Nielsen, and J.H. Bak - Hansen: *Journal of Catalysis*, 144.1 (1993) 38-49.
34. A. Bitsch - Larsen, N.J. Degenstein and L.D. Schmidt: *Applied Catalysis. B, Environmental*, 78.3 (2008) 364-370.
35. A. Bitsch-Larsen, R. Horn, L.D. Schmidt: *Applied Catalysis*, 348.2 (2008) 165-172.
36. D. Mitri, T.F. Neumann, K. Liu, G. Vesper: *Chem. Eng. Sci.*, 59 (22/23) (2004) 5527.
37. S. Ding, Y. Yang, Y. Jin, and Y. Cheng: *Eng. Chem. Res.*, 48.6 (2009) 2878-2885.
38. M.J. Degges, J. E. Boyer, K.K. Kuo, L. Basini: *Chemical Engineering Journal*, 165.2 (2010) 633-638.
39. E. Petersen, D. Davidson, R. Hanson: *Combust. Flame.*, 117.1 (1999) 272-290.
40. O. Korup, C.F. Goldsmith: *Journal of Catalysis*, 297 (2013) 1-16.
41. E. Tronconi, G. Groppi and C. G. Visconti: *Current Opinion in Chemical Engineering*, 5 (2014) 55-67.
42. A. Montebelli, C. G. Visconti, G. Groppi, E. Tronconi, C. Cristiani, C. Ferreira and S. Kohler: *Catalysis Science & Technology*, 4.9 (2014) 2846-2870.
43. A. R. Dubrovskiy, E. V. Rebrov, S. A. Kuznetsov and J. C. Schouten: *Catal. Today*, 2009.
44. M.V. Twigg, J.T. Richardson: *Chemical Engineering and design*, Vol. 80 (2002) 183-189.
45. D.T. Queheillat, D.D. Hass, D.J. Sypeck. 16 (2001) 1028-1036.
46. F.C. Buciuman, B. Kraushaar-Czarnetzki: *Ind Eng Chem Res*, 42 (2003) 1863-1869.
47. L. Giani, G. Groppi, E. Tronconi: *Ind Eng Chem Res*, (2005) 4993-5002.

48. E. Bianchi, T. Heidig, C.G. Visconti, G. Groppi, H. Freund, E. Tronconi, *CatalToday*, 216 (2013) 121-134.
49. J. Haber, J. H. Block and B. Delmon: *PURE AND APPLIED CHEMISTRY*, 67.8-9 (1995) 1257-1306.
50. M. Monti, P. Benito, F. Basile, G. Fornasari, M. Gazzano, E. Scavetta, D. Tonelli, A. Vaccari: *Electrochimica Acta*, 108 (2013) 596–604.
51. F. Basile, P. Benito G. Fornasari, M. Monti, E. Scavetta, D. Tonelli, A. Vaccari: scientific bases for the preparation of heterogeneous catalysis, 175(2010) 51–58.
52. G.H.A. Therese, P.V. Kamath. *Electrochemical synthesis of metal oxides and hydroxides.*: Chem. Mater., 2000.
53. G. H. A. Therese, P. V. Kamath: *Chemistry of Materials*, 12.5 (2000) 1195-1204.
54. P. Benito, M. Monti, W. De Nolf, G. Nuyts, G. Janssens, G. Fornasari, E. Scavetta, F. Basile, K. Janssens, F. Ospitali, D. Tonelli, A. Vaccari: *Catalysis Today*, 246 (2015) 154-164.
55. M. Nobial, O. devos: *J. Electroanalytical Chem.*, 600.1 (2007) 87-94, 87-94.
56. I. Masanobu, O. Takashi: *J. Electrochemical soc.*, 2001. 148.
57. S. Ureta-Zanartu, C. Yanez: *Electrochim.Acta*, 42.11 (1997) 1725-1731.
58. F. Basile, P. Benito, G. Fornasari, M. Monti, E. Scavetta, D. Tonelli, A. Vaccari. *Catalysis Today*, 157 (2010) 183–190.
59. T.S.N. Sankara Narayanan, S.K. Seshadri: *Journal of Material Science Letters*, 19 (2000) 1715-1718.
60. P. Stefanov, D. Stoychev, I. Valovb, A. Kakanakova-Georgieva, Ts. Marinova: *Material Chemistry and Physics*, 65(2000) 222–225.
61. B.E. Prasad, P.V. Kamath: *American Ceramic Society*, 91.12 (2008) 3870-3874.
62. F. Tarterini, I. Boromei. *Microscopi SEM.*: Dipartimento SMETEC, Facoltà di Chimica Industriale - Bologna, 2011.