
SCUOLA DI SCIENZE
Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in
Chimica Industriale
Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

Catalizzatori strutturati a base di Ni su schiume
metalliche per la produzione di CH₄ da CO₂

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Tisian Minga

RELATORE

Chiar.mo Prof. Giuseppe Fornasari

CORRELATORE

Dott.ssa Patricia Benito Martin

Dott. Phuoc Hoang Ho

Anno Accademico 2017-2018

Sommario

Scopo della tesi.....	1
1. Introduzione.....	2
1.2 Come ridurre l'effetto serra e la concentrazione di CO ₂ in atmosfera.....	6
1.2.1 CO ₂ come fonte di carbonio per la sintesi di prodotti chimici e combustibili (Power to gas).....	8
1.3 Metanazione della CO ₂	9
1.4 Catalizzatori strutturati.....	13
1.4.2 Materiali utilizzati per il supporto.....	15
1.4.2.1 Materiali ceramici.....	15
1.4.2.2 Materiali metallici.....	15
1.4.3 Geometria del supporto 3D.....	16
1.4.3.1 Monoliti a nido d'ape.....	16
1.4.3.2 Open cross flow structure (OCFS) e Closed cross flow structure (CCFS).....	16
1.4.3.3 Schiume a celle aperte.....	17
1.4.4 Trasferimento di calore.....	18
1.5 Ricoprimo di dei supporti strutturati.....	19
1.5.1 Ossidazione anodica.....	20
1.5.2 Ossidazione termica.....	20
1.5.3 Trattamento chimico.....	21
1.6 Deposizione di un primer.....	21
1.6.1 Metodi di deposizione.....	22
1.6.1.1 Dip-coating.....	22

1.6.1.2 Chemical vapor deposition (CVD).....	23
1.6.1.3 Impregnazione.....	23
1.6.1.4 Elettrosintesi.....	24
2. Parte sperimentale.....	30
2.1 Materiali e sostanze chimiche.....	30
2.2 Cella elettrochimica.....	30
2.3 Preparazione dei catalizzatori.....	31
2.4 Caratterizzazione dei catalizzatori.....	34
2.5 Prove catalitiche.....	35
3. Risultati e discussione.....	38
3.1 Studio per la determinazione del miglior pretrattamento.....	38
3.2 Studio per la determinazione delle migliori condizioni di sintesi per composti idrotalcitici Ni/Al.....	40
3.2.1 Studio dell'effetto della concentrazione.....	41
3.2.2 Studio dell'effetto del potenziale.....	43
3.2.3 Studio dell'effetto del tempo.....	46
3.3 Aggiunta di promotori per favorire le prestazioni catalitiche.....	51
3.4 Campioni calcinati.....	55
3.5 Prove catalitiche.....	56
3.6 Catalizzatori esausti.....	62
4. Conclusioni.....	63
5. Bibliografia.....	65

Scopo della tesi

Lo scopo di questo lavoro di tesi è stato preparare dei catalizzatori strutturati a base di Ni per la reazione di metanazione della CO₂ mediante elettrosintesi per elettrogenerazione di media basici rivestendo un supporto in schiuma NiCrAlloy.

La prima parte del lavoro è stata dedicata a individuare le condizioni di preparazioni ottimali (pretrattamento della schiuma, potenziale, tempo e concentrazione della soluzione elettrolitica) per ottenere il miglior rivestimento in termini di composizione, quantità e morfologia utilizzando una soluzione elettrolitica con rapporto atomico Ni/Al = 75/25.

Una volta scelte le condizioni di sintesi ottimali si è passati alla preparazione di catalizzatori contenenti dei promotori per migliorare le prestazioni catalitiche.

A tal scopo sono stati preparati composti Ni/Fe/Al, Ni/La/Al, Ni/Y/Al, Ni/Ce/Al utilizzando delle soluzioni elettrolitiche coi rapporti atomici 70/5/25.

In seguito alle sintesi, i campioni sono stati calcinati, ridotti e infine utilizzati per le prove catalitiche. I campioni preparati sono stati analizzati tramite SEM/EDS in seguito alla sintesi, calcinazione e test catalitici.

1. Introduzione

Il riscaldamento globale è una tematica che sta ormai da anni alimentando i dibattiti di attualità e suscita un forte interesse tra scienziati, politici e opinione pubblica.

Questo fenomeno, noto anche come “effetto serra”, consiste nell’aumento della temperatura media globale dell’aria misurata vicino alla superficie terrestre dovuto ai gas serra (GHG), che intrappolano il calore nell’atmosfera e portano ad un riscaldamento del pianeta.

Le fonti dei gas responsabili del riscaldamento globale sono suddivisibili in due categorie: naturali, dovute a fenomeni come respirazione, fermentazione, incendi, vulcani e decomposizione di materia organica; e antropogeniche, dovute alle azioni dell’uomo quali combustione di combustibili fossili e biomasse, industria e agricoltura [1].

Secondo l’IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), la maggior parte degli aumenti della temperatura globale è probabilmente dovuto all’aumento delle concentrazioni dei gas serra antropogenici. [2]

Il gas serra emesso più importante è il biossido di carbonio (CO_2), che rappresenta circa l’80% delle emissioni totali di gas serra dell’UE e che da solo è responsabile di circa il 70% del riscaldamento dovuto ai GHG, seguito dal metano (CH_4) responsabile del 14%, dal protossido di azoto (N_2O) responsabile del 8%, e dai gas fluorurati responsabili dell’8%. [3]

Le concentrazioni atmosferiche dei due più importanti gas serra, CO_2 e CH_4 , ad oggi sono aumentate rispettivamente del 31% e 149% rispetto l’inizio della rivoluzione industriale della metà del 1700. L’effetto dei gas serra ad oggi ha portato, a un aumento della temperatura media globale di $0,9\text{ }^\circ\text{C}$ (figura 1.1). [3] [4]

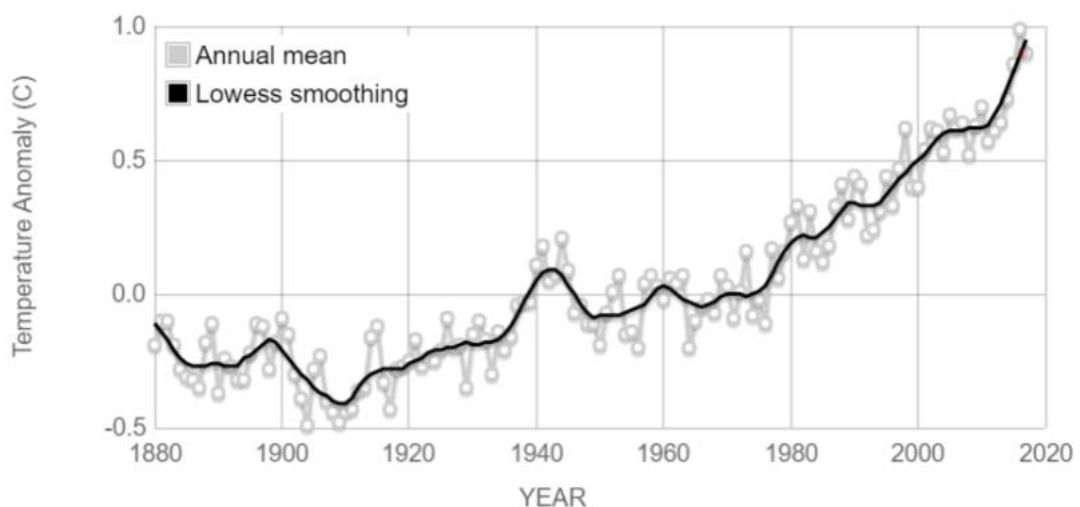


Figura 1.1 Temperatura superficiale media globale. [4]

Il cambiamento climatico è strettamente interconnesso alla numerosità della popolazione mondiale e al consumo di energia, poiché la continua crescita della popolazione si traduce in una maggiore domanda di energia, la quale è responsabile di una importante parte dell'emissioni di GHG.

Nell'UE il 79% delle emissioni di gas serra è dovuta per la produzione e l'utilizzo dell'energia, mentre le altre emissioni sono dovute all'agricoltura e dalla gestione dei rifiuti. [5]

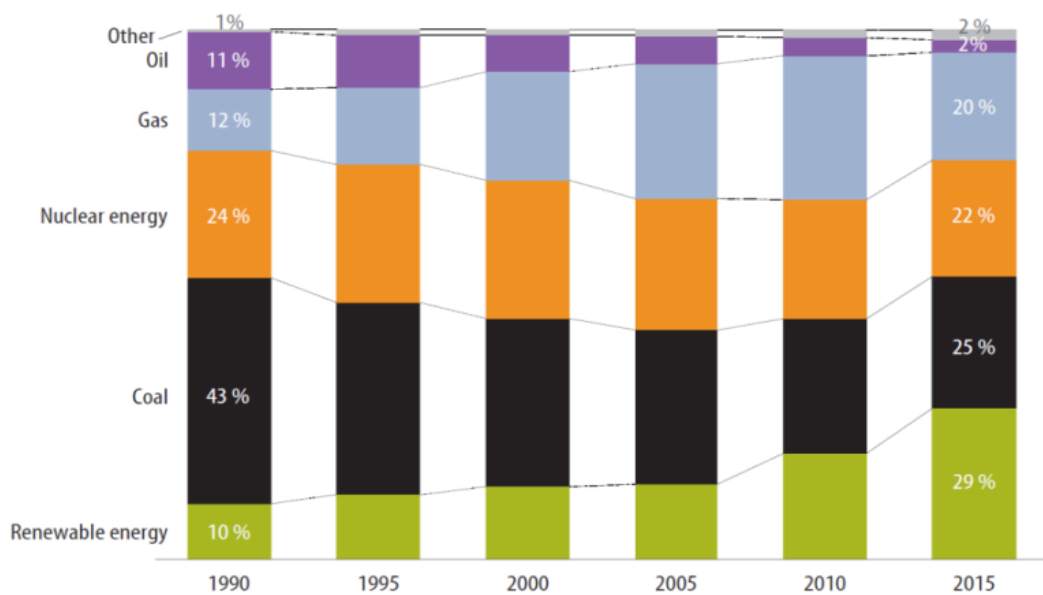


Figura 1.2 Evoluzione dell'utilizzo energetico di elettricità e calore nell'UE negli anni 1990 – 2015.

[5]

Nell'UE, l'elettricità e il calore sono generati da:

- fonti rinnovabili;
- fissione nucleare;
- combustibili fossili;

Negli ultimi dieci anni nell'UE, c'è stato un rapido aumento dell'utilizzo di energia rinnovabile per la generazione di elettricità e calore (figura 1.2). L'utilizzo di gas è al contrario aumentato fino al 2010, dopo di che si è ridotto, mentre la quota di utilizzo dell'energia nucleare è rimasta abbastanza stabile negli anni. L'uso di carbone e petrolio è invece progressivamente diminuito.

A seconda della fonte di energia utilizzata varia molto la quantità di CO₂ che viene prodotta (figura 1.3).

L'utilizzo di energia rinnovabile ed energia nucleare per la produzione di energia elettrica e calore non determina emissioni di gas serra nell'ambiente, mentre invece l'utilizzo dei combustibili fossili, come gas, petrolio e carbone, ne produce elevate quantità.

Il carbone è la fonte che emette più CO₂ per quantità di energia prodotta rispetto agli altri combustibili fossili. Nel 2015, un quarto dell'energia elettrica e del calore dell'UE è stato prodotto dal carbone, ma le emissioni di CO₂ prodotte da quest'ultimo hanno costituito il 72% delle emissioni complessive di CO₂ (figura 1.3). L'uso del carbone rimane comunque diffuso poiché è economico e più facilmente disponibile degli altri combustibili fossili.

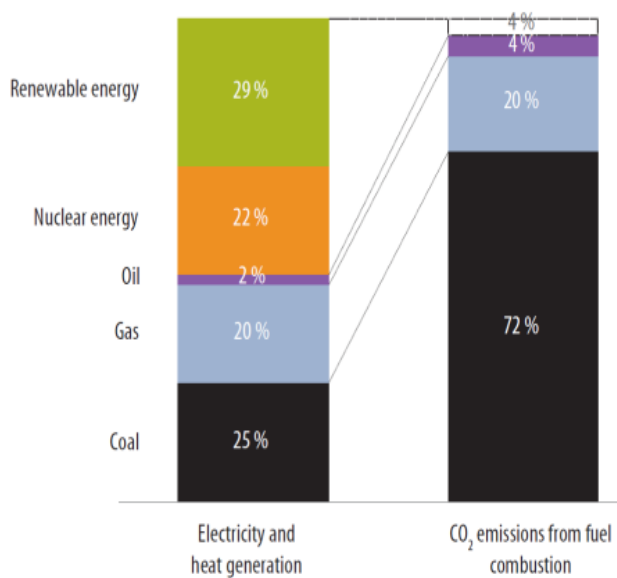


Figura 1.3 Energia elettrica, calore generato e CO₂ emessa da diverse fonti di energia nel 2015. [5]

Di conseguenza, cambiare il modo di produzione di energia è molto importante per ridurre le emissioni e andare verso una de-carbonizzazione della produzione di energia.

Per limitare i problemi delle emissioni dei gas serra e il problema del riscaldamento globale, 147 paesi responsabili del 66% delle emissioni globali, si sono impegnati con l'accordo di Parigi nel 2015, di ridurre le emissioni dei gas serra, in modo da mantenere l'aumento della

temperatura media globale di questo secolo non oltre i 2 °C al di sopra dei livelli preindustriali, con l'obiettivo di limitarlo a 1,5 °C. Non fanno più parte di questo accordo gli Stati Uniti d'America, fonte del 18% delle emissioni globali. Con l'accordo di Parigi i paesi firmatari si sono impegnati a favorire la produzione di energia rinnovabile e aumentare l'efficienza energetica.

Gli obiettivi che l'UE si è prefissa di raggiungere sono i seguenti:

Entro il 2020:

- riduzione del 20% delle emissioni dei gas serra rispetto ai livelli del 1990;
- raggiungere una quota del 20% di energia rinnovabile nel consumo energetico finale;
- miglioramento dell'efficienza energetica del 20%.

Entro il 2030:

- riduzione almeno del 40 % delle emissioni di gas a effetto serra rispetto ai livelli del 1990;
- raggiungere almeno il 27 % della quota di energia rinnovabile a livello dell'UE;
- miglioramento dell'efficienza energetica di almeno il 27 % rispetto alle proiezioni di consumo energetico futuro.

Entro il 2050:

- l'UE intende ridurre le emissioni di gas a effetto serra dell'UE tra l'80 % e il 95 % rispetto ai livelli del 1990.

Le proiezioni per la riduzione delle emissioni, in modo da raggiungere gli obiettivi, sono mostrate in figura 1.4. Il cambiamento più significativo sarà richiesto nel 2030, quando il tasso di riduzione delle emissioni dovrà superare i livelli storici di tre o quattro volte per raggiungere l'obiettivo del 2050.

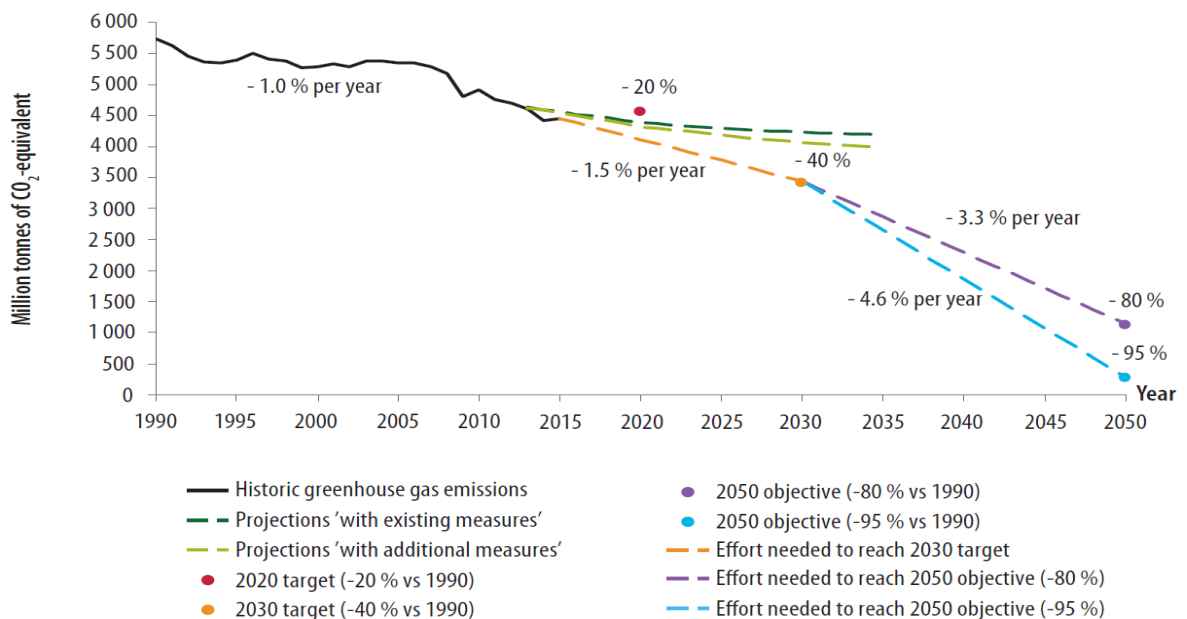


Figura 1.4 Proiezioni delle emissioni di gas serra dell'UE. [5]

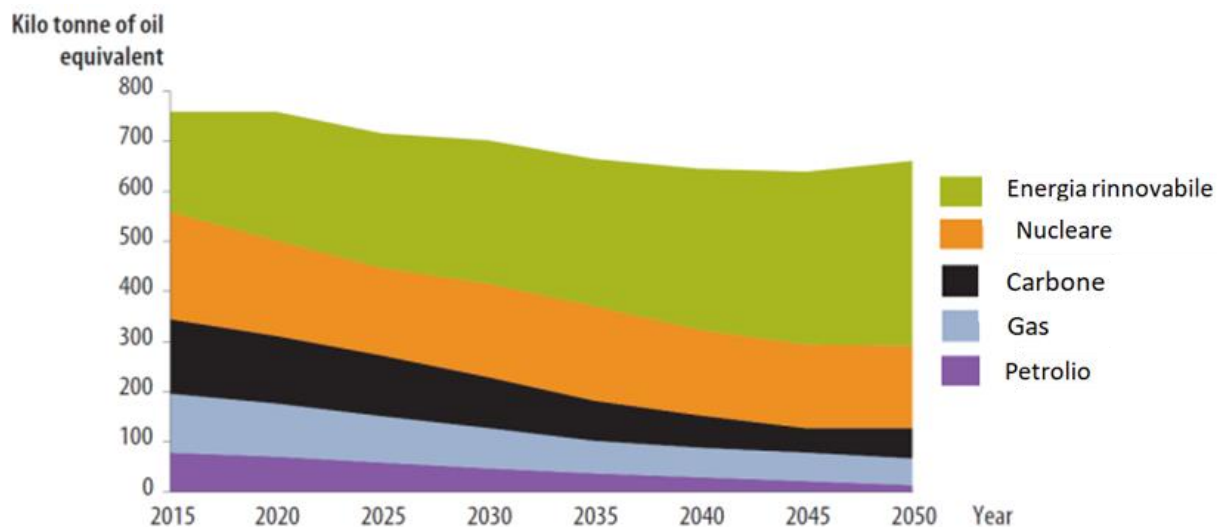


Figura 1.5 Proiezioni della produzione di energia dell'UE per fonte. [5]

Per raggiungere gli obiettivi è richiesta una transizione verso un approvvigionamento energetico a basse emissioni di CO₂, che richiede ulteriori e significativi cambiamenti nella produzione di energia, con un passaggio dai combustibili fossili, verso le fonti di energie rinnovabili (figura 1.5).

1.2 Come ridurre l'effetto serra e la concentrazione di CO₂ in atmosfera

La crescente domanda di energia e l'urgente necessità di proteggere l'ambiente richiedono l'utilizzo di sistemi energetici efficienti e rispettosi dell'ambiente. L'utilizzo di energia rinnovabile è considerata un'incoraggiante iniziativa per la sostituzione dei combustibili fossili. Attualmente la produzione di energia da fonti rinnovabili è in continuo aumento, e la maggior parte dei paesi punta a realizzare di oltre il 15 % di produzione di energia rinnovabile entro il 2020.

Data la natura instabile ed intermittente dell'energia prodotta dalle fonti rinnovabili, per poter attuare la transizione energetica volta a sostituire l'energia generata dai combustibili fossili con quella generata da fonti rinnovabili è necessario adottare alcune soluzioni.

È evidente che una sola fonte di energia rinnovabile è insufficiente per supportare un sistema di approvvigionamento energetico, quindi, per superare gli inconvenienti descritti sopra, è stata proposta l'integrazione di varie fonti di energia rinnovabili (figura 1.6).

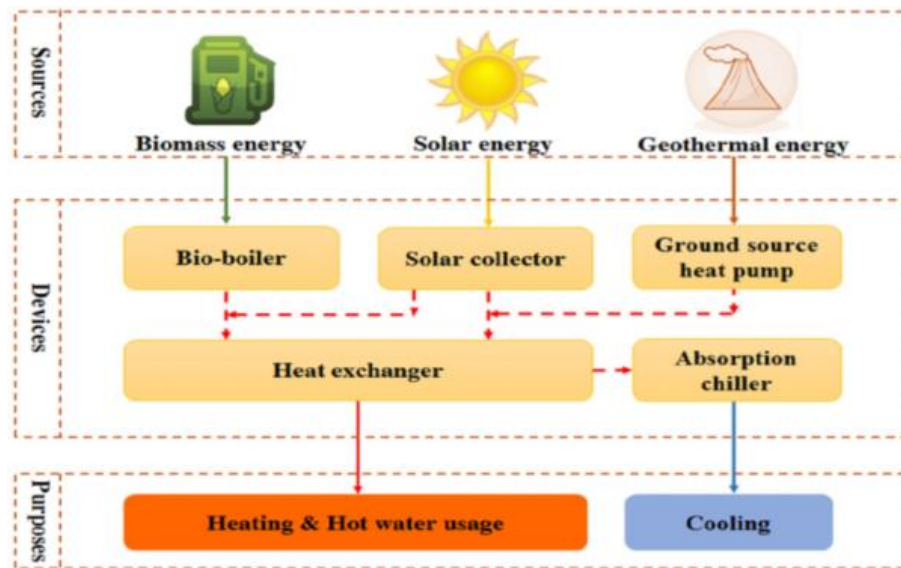


Figura 1.6 Schema per l'utilizzo dell'HRE per il riscaldamento e il raffreddamento. [6]

Le due fonti di energia rinnovabili più utilizzate sono:

- energia solare, con la quale si può produrre energia elettrica utilizzando una tecnologia PV (Photovoltaic) o acqua calda utilizzando una tecnologia ST (solar thermal) o CSP (Concentrating Solar Power)
- energia eolica, con la quale si produce energia elettrica utilizzando una turbina eolica.

I sistemi ibridi eolico/fotovoltaico consistono principalmente in un campo fotovoltaico, una turbina eolica, un inverter, un controller ed eventuali sistemi di immagazzinamento dell'energia. L'inverter e il controller sono utilizzati per regolare l'energia elettrica in uscita, in base alla domanda di carico degli utenti finali.

In generale, i sistemi ibridi possono essere collegati (on-grid) o scollegati alla rete (off-grid), in funzione del carico locale e della distribuzione della rete.

I sistemi ibridi collegati alla rete, rispetto ai sistemi scollegati, sono più economici, perché non richiedono l'installazione di un parco batterie, il che costituisce attualmente la più grande porzione del costo netto totale, e inoltre possono fornire in modo flessibile energia in eccesso alla rete durante i periodi di scarsa domanda locale.

Per garantire agli utenti una potenza altamente affidabile, compensando il deficit tra energia prodotta e consumata, si può utilizzare l'energia prodotta in eccesso nei momenti in cui si ha una sovrapproduzione rispetto alla domanda, immagazzinandola con un opportuno sistema che eviti l'utilizzo di un parco batterie. [7]

Il sistema più adatto che consente lo stoccaggio fino 1 TWh per tempi brevi o lunghi (da 1 ora a 1 anno), con un processo e tecnologie già disponibili, è lo stoccaggio chimico mediante generazione di idrogeno per idrolisi dell'acqua. A causa delle difficoltà di stoccaggio e trasporto dell'idrogeno, diversi studi si sono concentrati per utilizzare direttamente questo idrogeno per produrre sostanze contenenti idrogeno come CH₄, NH₃, MeOH, dimetil etere, acido formico. [8]

Tra questi, il CH₄ è il candidato più promettente come sostanza per l'immagazzinamento dell'idrogeno, in quanto questo non è tossico a differenza dell'ammoniaca e del metanolo e inoltre possiede una elevata densità energetica (3 volte maggiore dell'energia volumetrica dell'idrogeno). [8] Inoltre, il CH₄ è trasportabile per lunghe distanze grazie alla densa rete di gasdotti Europea ed il costo per il suo trasporto e la generazione di energia ad esso collegata è più di 20 volte inferiore a quella dell'elettricità [7]. In questo contesto recentemente è emerso il concetto di Power to Gas (figura 1.7).

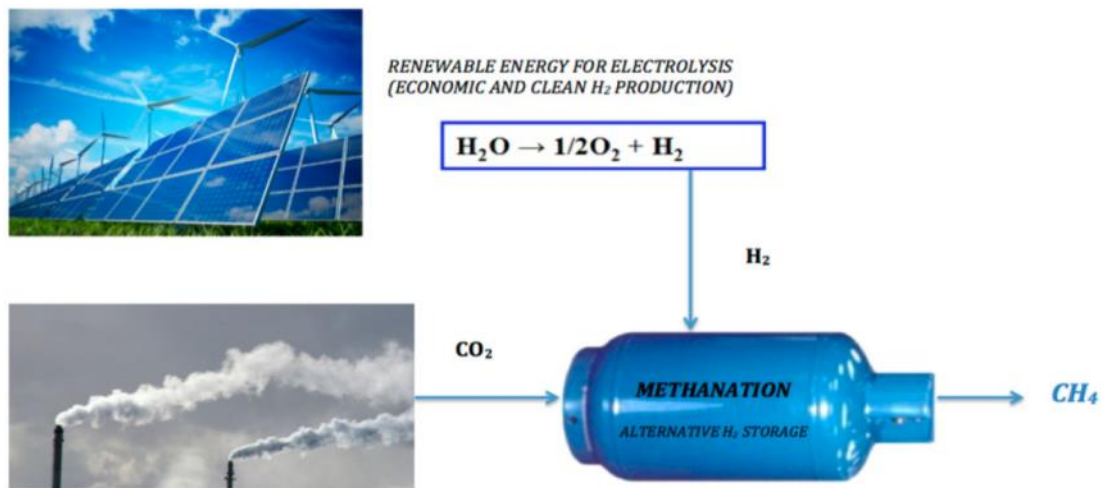


Figura 1.7 Metanazione di CO₂ come alternativa allo stoccaggio di H₂. [9]

1.2.1 CO₂ come fonte di carbonio per la sintesi di prodotti chimici e combustibili (Power to Gas)

Per combattere il riscaldamento globale originato dai gas serra e allo stesso tempo l'esaurimento dei combustibili fossili a causa del loro enorme utilizzo, sono state sviluppate tecnologie in grado di catturare la CO₂ da fonti emissive, immagazzinarla e poi poterla utilizzare conosciute come CCSU (Carbon Capture, Storage and Utilization). Settori chiave dove l'utilizzo di queste tecnologie potrebbe risultare convenienti per la rimozione di elevate quantità di CO₂ sono quelli delle grandi centrali di produzione di

energia elettrica e i cementifici, dal momento che le loro emissioni sono facilmente tracciabili e controllabili.

Attualmente, l'utilizzo della CO₂ come materia prima è limitato a pochi processi, tali la sintesi dell'urea, acido salicilico e policarbonati che corrispondono solo a una piccola percentuale della CO₂ potenzialmente utilizzabile per essere convertita in prodotti chimici.

Il riciclaggio della CO₂ come fonte di carbonio per prodotti chimici e combustibili rende possibile un uso più sostenibile delle risorse che può effettivamente portare a un minor consumo di risorse fossili basate sul carbonio senza produrre più CO₂ dall'intero sistema. La tecnologia Power to Gas (figura 1.8) collega la rete elettrica alla rete del gas convertendo la potenza prodotta in eccesso in un gas compatibile con la rete tramite un processo in due fasi: produzione di H₂ mediante elettrolisi dell'acqua e conversione di H₂ con della CO₂ a CH₄ tramite la reazione di metanazione (eq. 1). [10]

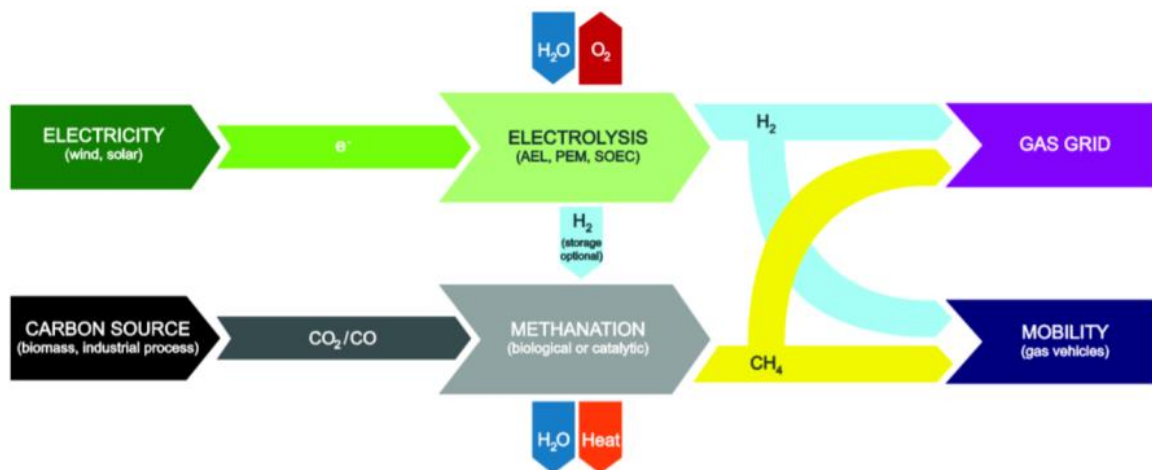
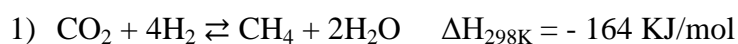


Figura 1.8 Esempio di uno schema di processo Power to Gas. [11]

1.3 Metanazione della CO₂

La metanazione della CO₂ (reazione di Sabatier), che produce metano e acqua dalla reazione di H₂ e CO₂, è un processo esotermico accompagnato da una significativa contrazione del volume del gas reagente. Da considerazioni dell'equilibrio termodinamico, la produzione di metano è favorita ad alte pressioni e basse temperature. La selettività inoltre dipende del contributo della water gas shift inversa (eq. 2) che aumenta con la temperatura.



L'influenza della pressione e della temperatura sulla composizione all'equilibrio della metanazione di CO₂ e della Water Gas Shift è presentato in figura 1.9.

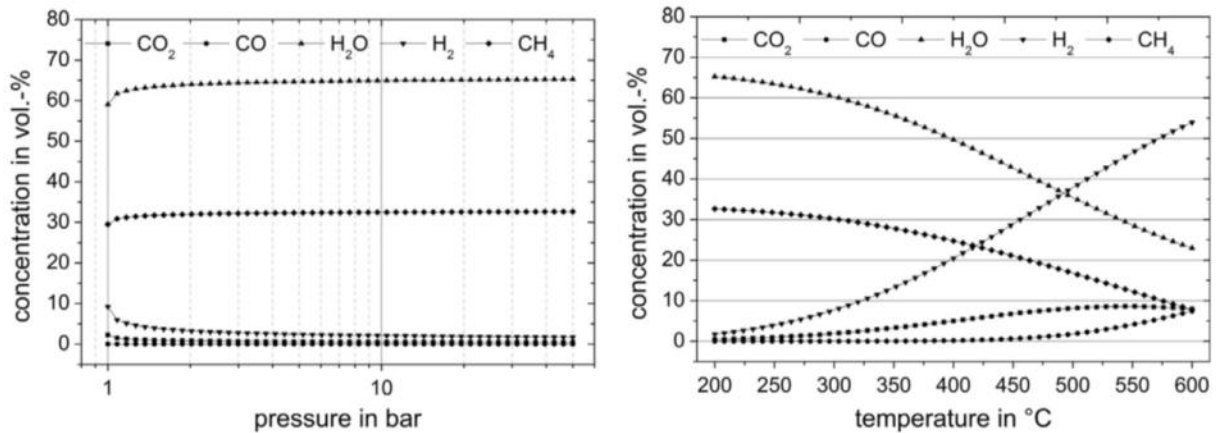


Figura 1.9 Influenza della pressione e della temperatura sulla composizione di equilibrio della metanazione di CO₂ e della reazione di WGS. [12]

La trasformazione della CO₂ a CH₄ è un processo di riduzione a otto elettroni, e se si lavora a basse temperature e alte pressioni, siamo in condizioni con significanti limitazioni cinetiche [13], che richiedono l'utilizzo di un catalizzatore per ottenere delle velocità di reazione e selettività accettabili.

I metalli nobili, sono riportati come i catalizzatori per la reazione di Sabatier più efficienti in condizioni miti, hanno un elevato costo e bassa disponibilità. [14] Catalizzatori a base di Ni sono molto studiati, essendo il Ni molto attivo e selettivo, pur mantenendo un prezzo relativamente basso.

Sono stati investigati una grande quantità di supporti per i catalizzatori in Ni, in quanto è ben noto che le prestazioni catalitiche dipendono fortemente dalla natura e proprietà del supporto. Il supporto infatti influenza la dispersione della fase attiva e modifica la riducibilità del precursore attraverso l'interazione fase attiva/supporto. [9]

I catalizzatori industriali di metanazione di Ni/Al₂O₃ preparati tramite impregnazione mostrano una buona attività, anche se a causa dell'elevata interazione tra la fase attiva e il supporto la riduzione di NiO alla specie attiva Ni risulta difficile [15] ed inoltre a causa delle elevate temperature di esercizio necessarie questi catalizzatori soffrono di una bassa stabilità per la sinterizzazione del Ni e della deposizione di carbone. [9] [16]

E ben accettato che la CO_2 , si adsorbe sul supporto e poi reagisce con H_2 che è adsorbito sul metallo all'interfaccia tra metallo e supporto per produrre CH_4 . [16] Quindi negli anni sono stati provati e studiati diversi supporti per il Ni, con caratteristiche che potessero combinare una sua elevata dispersione e una certa basicità. [9]

I supporti studiati per i catalizzatori a base di Ni sono stati ad esempio CeO_2 , ZnO_2 , TiO_2 . [14] [15] [17] [18]

Recentemente i composti di tipo idrotalcite, contenenti metalli di transizione come fase attiva hanno trovato una considerevole considerazione come precursori di catalizzatori, tra cui la metanazione. [16] I composti di tipo idrotalcite sono dei precursori di catalizzatori che rendono possibile la preparazione di catalizzatori altamente stabili e dispersi per la reazione di Sabatier in quanto oltre all'ottenimento di elevate quantità di fase attiva, comunque mantenendo una elevata dispersione, si è trovato che questa tipologia di composti sono più facilmente rigenerabili da trattamenti di ossidazione-riduzione per la disattivazione di deposizione di carbonio rispetto ai catalizzatori ottenuti per impregnazione.

Questo tipo di composto rende possibile l'incorporazione di altri metalli all'interno della struttura come Fe [19], La [20], Ce [21] portando ad un aumento delle prestazioni catalitiche per i catalizzatori a base di Ni. [9]

Insieme alla scelta delle fasi catalitiche e dei supporti, il trasferimento del calore è un parametro chiave nell'idrogenazione della CO_2 a CH_4 .

L'elevato calore prodotto risultante dalla esotermicità della reazione può portare ad un grande aumento della temperatura all'interno del reattore se questo non viene correttamente eliminato, e questo può portare alla sinterizzazione del catalizzatore, a una diminuzione della selettività e alla formazione di particelle di carbonio. [13]

A temperature superiori di $350\text{ }^\circ\text{C}$ l'equilibrio termodinamico favorisce lo steam-reforming del metano e la reazione di WGS inversa, entrambi processi endotermici, per cui sia la conversione che la selettività del metano si riducono (figura 1.10). [22]

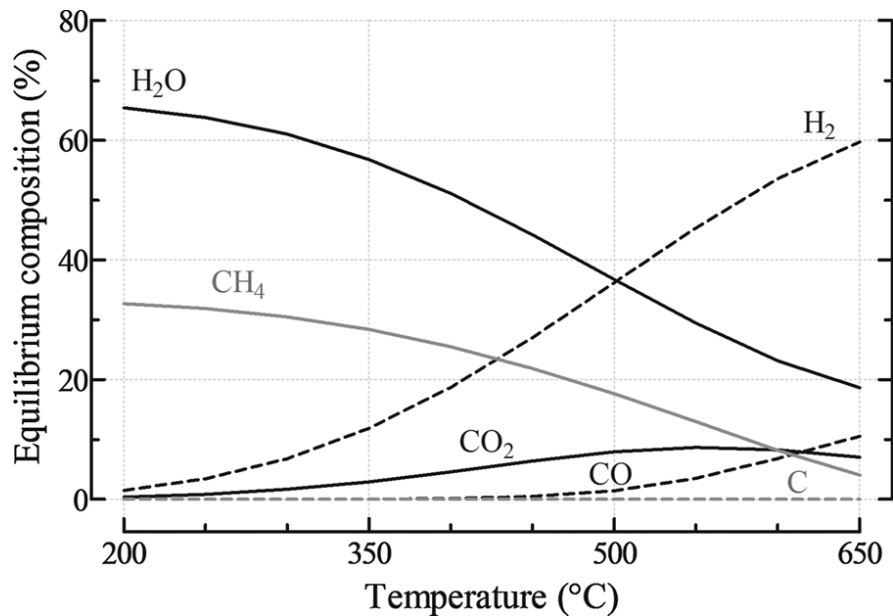


Figura 1.10 Effetto della temperatura sull'equilibrio termodinamico della metanazione della CO₂ a 1 atm (H₂/CO₂ = 4/1). [23]

È dunque essenziale una configurazione del reattore che sia in grado di eliminare efficacemente il calore prodotto durante la reazione e mantenere una temperatura del letto catalitico termodinamicamente favorevole.

I reattori convenzionali a letto fisso presentano alcuni svantaggi, come una scarsa capacità di dissipare il calore, e quindi un'elevata tendenza alla formazione di hot-spot. [24] [25] Per controllare la temperatura, sono costretti a lavorare in condizioni di flusso diluito, per limitare la velocità della conversione o riciclando il gas prodotto raffreddato. [7] [13]

I reattori a letto fluidizzato consentono invece una dissipazione più efficiente del calore a causa dei maggiori coefficienti di trasporto del calore solido-fluido; d'altra parte, nei letti fluidizzati è possibile che sia necessaria l'alimentazione continua del catalizzatore a causa del loro attrito durante la fluidizzazione. [7]

I reattori strutturati (monoliti a nido d'ape, reti fibrose, schiume) costituiscono una alternativa per la reazione di metanazione in quanto offrono la possibilità di eliminare gli svantaggi delle altre configurazioni. [7] [24] [26] [27]

1.4 Catalizzatori strutturati

Con il termine “catalizzatori strutturati” in genere ci si riferisce ad una matrice monolitica, cioè oggetti costituiti da un unico corpo continuo preformato in una data struttura 3D composta da celle o canali più o meno regolari, sulla quale viene dispersa o depositata la fase cataliticamente attiva. [24] [28] [29]

La selezione del supporto (figura 1.11) intesa come forma e materiale, dipende dalle condizioni del processo in cui si applica, ad esempio dalla temperatura di esercizio, resistenza alla corrosione, inerzia chimica, proprietà di trasporto.

In questa tipologia di catalizzatori le proprietà del rivestimento intese come adesione, composizione, quantità, dispersione di fase attiva, sono molto importanti in quanto determinano la sua attività.

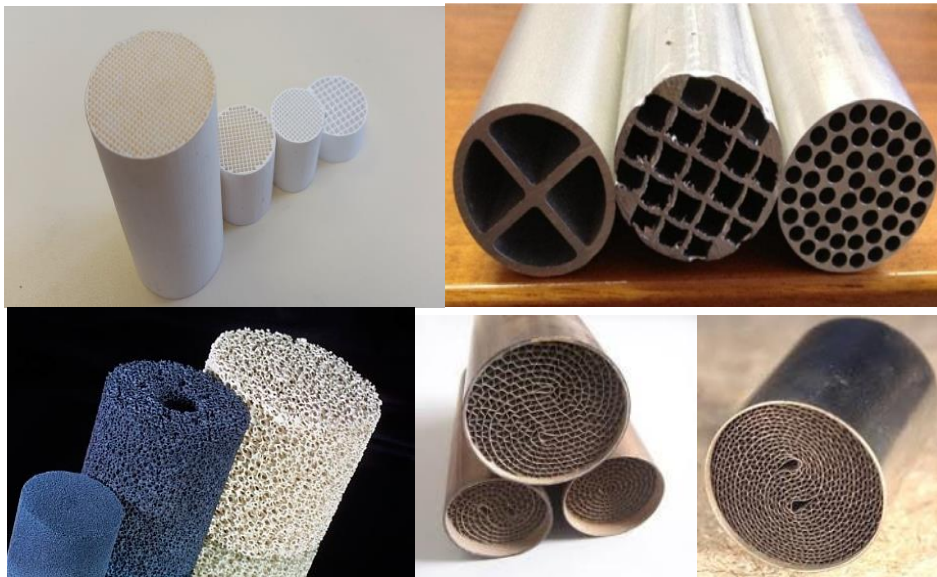


Figura 1.11 Esempi di strutture per catalizzatori strutturati. [28]

I monoliti sono dei supporti standard in catalisi ambientale, dove sono richiesti elevati volumi di gas e basse perdite di carico, come nell’abbattimento degli NO_x , nella distruzione dei composti organici volatili (VOC) e nella combustione catalitica. [30]

Tuttavia, nella chimica classica e petrolchimica, questo tipo di catalizzatori si incontrano raramente. [29] [30] L’applicazione di catalizzatori strutturati per processi gas/solido o gas/liquido/solido per la produzione di sostanze chimiche è stata per lungo tempo studiata, ma il loro utilizzo è stato sempre scoraggiato principalmente per tre ragioni:

- Nelle strutture a nido d’ape con canali paralleli e di qualunque forma (quadrati, triangolari o circolari), all’interno dei canali si generano dei flussi laminari senza

miscelazione radiale del gas, che portano a delle forti limitazioni nel trasporto di massa e calore e quindi, a delle significative difficoltà nel controllo della temperatura nei processi chimici molto endo/esotermici. [28] [29]

Per molte reazioni chimiche la selettività delle reazioni è regolata dalla temperatura, quindi questi tipi di monoliti non sono adatti. [29]

- il carico complessivo della fase attiva in un catalizzatore strutturato è inferiore alla quantità di fase attiva in un letto di granuli di volume comparabile; Pertanto, se questo non rappresenta un problema nelle reazioni veloci e/o limitate dalla diffusione come per le reazioni ambientali, rappresenta un chiaro svantaggio per le reazioni chimiche sotto controllo cinetico, spesso incontrate nelle sintesi chimiche, poiché in quest'ultimo caso un catalizzatore monolitico potrebbe non contenere una quantità di catalizzatore sufficiente per ottenere la conversione desiderata. [28] [29] [31]
- Questo tipo di catalizzatore è intrinsecamente più costoso rispetto ai catalizzatori in pellet, quindi, nel caso della produzione di sostanze chimiche, la sostituzione di tecnologie convenzionali con catalizzatori monolitici richiederebbe dei significativi e sicuri benefici. [28]

Nonostante questi limiti, i catalizzatori strutturati sono un'alternativa ai convenzionali catalizzatori in pellets o in polvere a causa di loro alcune superiori proprietà. [30]

I catalizzatori strutturati infatti possono offrire un maggiore trasporto di materia e calore, minori perdite di carico, maggiore stabilità termica e una maggiore resistenza meccanica rispetto ai catalizzatori convenzionali in pellets o polvere [30] e, inoltre, per le reazioni che richiedono un'elevata superficie geometrica, i monoliti sono i supporti più efficienti attualmente conosciuti. [29]

Recentemente, c'è stato un rinnovato interesse nell'uso dei monoliti per le reazioni in cui sono richiesti efficienza energetica e riduzione dei costi. [30] Infatti, l'uso di reattori monolitici è utile anche in vista dell'intensificazione dei processi. [32]

Un passaggio cruciale per avere le caratteristiche desiderate da un catalizzatore monolitico sta nella scelta del metodo di preparazione, nella scelta del materiale (ceramico o metallico) e nella scelta della forma e dimensioni dei canali e/o pori. [30]

In base alla scelta del materiale e della geometria dei canali e/o pori si influenzano le proprietà del trasporto di calore e di materia, le perdite di carico, l'area superficiale, la resistenza meccanica e quindi anche le prestazioni catalitiche. [30] Inoltre, la scelta del

materiale più opportuno da usare in una specifica applicazione viene dettata da fattori come il costo, il peso, la gestione del calore, la capacità di temperatura massima ecc. [29]

1.4.2 Materiali utilizzati per il supporto

1.4.2.1 Materiali ceramici

Il loro primo utilizzo in larga scala è stato nel trattamento dei gas inquinanti di industrie e autoveicoli. Il termine ceramico si riferisce ad un materiale solido inorganico, refrattario e soprattutto non metallico composto da ossidi (ad esempio Al_2O_3) o carburi (ad esempio SiC) che hanno subito un indurimento ad alta temperatura.

Il materiale più noto è la cordierite che presenta una buona resistenza a fenomeni ossidativi e un'alta resistenza allo shock termico in aggiunta ad un costo di produzione inferiore rispetto agli altri materiali ceramici. [33] Anche il SiC è ampiamente utilizzato per la produzione di monoliti, rispetto alla cordierite presenta una migliore resistenza e conducibilità termica abbassando così i problemi legati alla formazione di gradienti termici lungo il supporto. I processi di sintering su questo materiale non avvengono a temperature inferiori ai $1600\text{ }^\circ\text{C}$ tanto che è preferito per questo motivo rispetto agli ossidi classici. [34] Fra gli altri materiali abbiamo $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, mullite ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), ecc.

Una limitazione nell'uso di materiali ceramici per la costruzione di monoliti è data dalla loro bassa conduttività termica, che li esclude dalle applicazioni in cui lo scambio di calore con l'ambiente è necessario attraverso le pareti. [24]

1.4.2.2 Materiali metallici

Rispetto ai classici supporti ceramici, questi presentano una più alta resistenza meccanica insieme ad uno spessore delle pareti più sottili che permette di avere più basse perdite di carico. Lo svantaggio rispetto ai materiali ceramici sta nel fatto che essendo metallici, presentano un coefficiente di espansione termica più alto rispetto ai materiali ceramici. [41] Fra i materiali più utilizzati ci sono l'alluminio, il rame, e leghe FeCrAlloy. La scelta del materiale da utilizzare viene fatta in base alle sue caratteristiche e alle condizioni operative del processo. Nei materiali metallici uno dei problemi ricorrenti sta nell'adesione metallo-catalizzatore, tuttavia questo problema in molti casi può essere superato formando uno strato di ossido sul supporto che ne migliora l'adesione del catalizzatore. Questa particolare caratteristica è sfruttata nei materiali contenenti alluminio, poiché esso genera, se sottoposto a trattamento termico ad alte temperature,

uno strato di ossido sulla sua superficie che non si limita solo a migliorare l'adesione ma anche a proteggere il materiale da fenomeni corrosivi.

1.4.3 Geometria del supporto 3D

Esistono molte tipologie di configurazioni 3D dei supporti, ad esempio strutture a nido d'ape, lamiera ondulata, reti, schiume, fibre e imballaggi a maglia. La geometria del supporto che si sceglie determina le proprietà di trasporto di massa e calore e le perdite di carico in quanto è responsabile dell'idrodinamica del fluido. [35]

1.4.3.1 Monoliti a nido d'ape

I monoliti a nido d'ape sono strutture composte da canali paralleli in cui la miscela reagente fluisce in modo segregato. La più importante caratteristica fisica di questi substrati è la dimensione del canale attraverso cui il gas passa.

L'uso di monoliti a nido d'ape costituiti da materiali ceramici è ben noto nella catalisi ambientale. Infatti, i rapporti volumetrici sono superiori rispetto ai convenzionali letti impaccati di pellets grazie all'elevata frazione di vuoto del substrato. Sono notevolmente ridotte le perdite di carico (fino a due ordini di grandezza) grazie al flusso laminare nei canali del monolite. Il catalizzatore può venire depositato in strati, limitandone la resistenza al trasferimento di massa in processi chimici veloci. In particolari, i supporti vengono ricoperti con ossidi ad elevata area superficiale.

I supporti di questo tipo hanno un ampio uso nei processi di catalisi eterogenea come ad esempio la deidrogenazione ossidativa, la metanazione e la produzione di acido cianidrico. [36]

1.4.3.2 Open cross flow structure (OCFS) e Closed cross flow structure (CCFS)

Questi sistemi sono formati da fogli corrugati disposti parallelamente fra di loro, con il verso di corrugazione fra un foglio ed un altro disposto in modo da formare dei canali.

Il flusso di reagente viene distribuito in maniera molto efficiente così da ottenere un profilo omogeneo del flusso nella struttura.

I CCFS rispetto ai OCFS contengono un foglio piatto fra ogni coppia di fogli corrugati, formando dei canali chiusi, inclinati rispetto all'asse della direzione del flusso e di forma triangolare.

Entrambe queste geometrie sono caratterizzate da basse perdite di carico e una buona miscelazione; per la tipologia di struttura lo scambio termico è molto efficiente e minimizza il film stagnante che si va a formare sulle pareti del reattore.

1.4.3.3 Schiume a celle aperte

Le schiume a celle aperte (figura 1.12) sono dei materiali cellulari 3D costituiti da montanti solidi interconnessi, che racchiudono delle cavità (celle), interconnesse da finestre aperte (i pori) con caratteristiche meccaniche più o meno isotrope. [28]

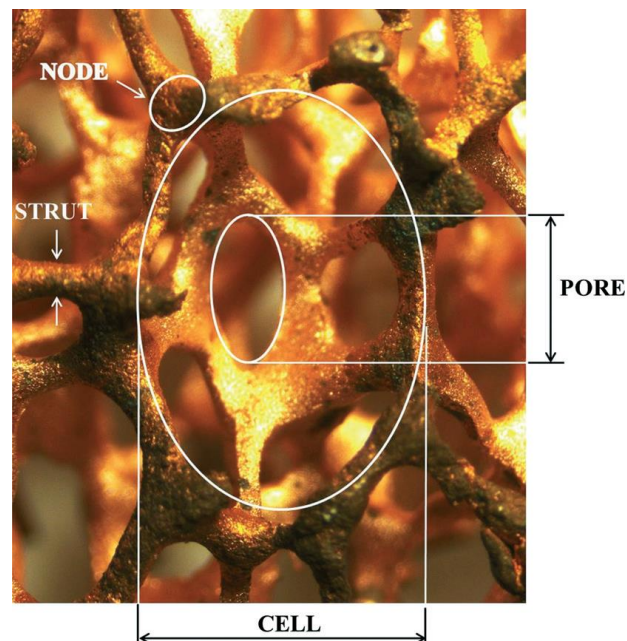


Figura 1.12 Caratteristiche geometriche delle schiume a celle aperte. [28]

Sono disponibili in commercio in una varietà di materiali metallici e ceramici, e hanno trovato diverse applicazioni industriali grazie alla loro struttura di celle con geometrie speciali, resistenza meccanica, elevata porosità ed elevata area superficiale. [31]

La densità dei pori, cioè il numero di pori per pollice lineare (PPI abbreviato), è comunemente considerato come il parametro geometrico principale e tipicamente le frazioni di vuoto sono nell'ordine del 70-95 %. [28] [31]

Le schiume a celle aperte possono fornire la stessa area superficiale per volume del letto del catalizzatore in pellets generando perdite di carico oltre 10 volte inferiore. [37] Questo punto è interessante per reazioni con tempi di contatto molto bassi e per reattori con rapporti di diametro/lunghezza bassi, come quelli che si trovano in processi altamente esotermici o endotermici. [37]

L'utilizzo di schiume come supporto per catalizzatori è preso in considerazione principalmente per processi adiabatici con limiti di diffusione, in cui l'aumento del trasporto di calore e porterebbe portare a reattori più compatti, efficienti e leggeri. [31]

La velocità di trasporto di massa e calore è tipicamente molto maggiore per le schiume catalitiche rispetto ai letti fissi a causa della struttura continua. [31]

Rispetto ai monoliti a nido d'ape, in cui la miscelazione laterale non è possibile, la porosità della struttura delle schiume favorisce un flusso turbolento che porta a maggiori cadute di pressione, ma anche ad un buon mescolamento radiale che migliora i fenomeni di trasporto di massa e calore. [28] [30] [31] [37] Il flusso radiale è molto elevato anche rispetto ai letti fissi di pellets. [37]

Un altro aspetto apprezzato delle schiume a celle aperte è che queste possono essere fatte con metalli ad elevata conducibilità termica, con conseguente aumento delle velocità globali di trasferimento di calore, che inoltre può ridurre la temperatura assiale e i gradienti di temperatura, riducendo al minimo gli hotspot o coldspot. [31]

1.4.4 Trasferimento di calore

La struttura continua dei supporti monolitici fornisce, in linea di principio, un'alternativa al meccanismo di trasporto del calore che si ha nei pellets; la loro struttura continua infatti rende possibile il trasferimento di calore per conduzione, che in sostanza non è possibile nei catalizzatori in granuli. [31]

La conduzione di calore all'interno della fase solida dei pellets infatti è quasi trascurabile, dal momento che tra i pellets esistono solo alcuni punti di contatto e quindi per questi il meccanismo principale attraverso cui avviene il trasferimento di calore è per convezione nella fase gas. [31]

Di conseguenza, l'unico modo per migliorare il trasferimento di calore nei catalizzatori in pellets è quello di aumentare la velocità del flusso, ma questo è limitato dalle perdite di carico, che crescono più che linearmente con la velocità del flusso. [31]

Lo scambio di calore nelle strutture monolitiche può essere reso più efficiente rispetto a quello dei pellets, ma per farlo devono essere adottati dei supporti monolitici con degli specifici design, in termini di geometria e scelta del materiale di fabbricazione, con il fine di minimizzare le resistenze al trasferimento del calore conduttivo. [31]

Mentre la conduttività intrinseca dei monoliti a nido d'ape in ceramica è molto bassa, quella dei monoliti in materiali conduttivo sono state trovate molto attraenti per applicazioni in processi catalitici altamente esotermici o endotermici. [28] [31]

L'effettiva conducibilità termica radiale delle strutture conduttive è più di un ordine di grandezza maggiore rispetto a quella dei letti impaccati, per cui il funzionamento del reattore è più vicino ad essere isotermico anche con carichi termici molto elevati. [28]

Dalla valutazione dell'effettiva conducibilità termica radiale delle strutture monolitiche, in linea di principio, il trasferimento di calore radiale nei letti fissi gas/solidi potrebbe essere notevolmente migliorato quando si cambia il meccanismo di trasferimento del calore dominante dalla convezione alla conduzione. [31]

Il notevole miglioramento del trasferimento di calore radiale e il miglior controllo della temperatura nel reattore comporta minori rischi di instabilità termica, migliore stabilità del catalizzatore (a causa dei più lenti tassi di disattivazione termici), migliore selettività, nonché una grande possibilità per nuovi progetti di reattori industriale con portate incrementate e/o diametri dei tubi ingranditi, che contribuiscono a una riduzione dei costi di investimento. [28] [31]

1.5 Ricoprimento dei supporti strutturati

La scelta della tecnica di rivestimento è di fondamentale importanza per lo sviluppo di catalizzatori strutturati in grado di sostituire quelli convenzionali in pellet.

Nel preparare catalizzatori strutturati occorre scegliere il tipo di materiale per la struttura (ceramica o metallo), se loro area superficiale è bassa può essere necessario fare dei pretrattamenti per aumentarla e favorire una migliore aderenza della fase attiva.

I substrati ceramici possono possedere una superficie che a causa della loro porosità e composizione può essere già pronta per essere rivestita come tale. Mentre il rivestimento di substrati metallici con del materiale inorganico porta a dei strati difficilmente aderenti, motivo per cui i substrati metallici devono essere trattati per aumentare la rugosità superficiale.

La necessità di un adeguato pretrattamento superficiale dei materiali metallici prima della fase di deposizione per migliorare l'adesione del rivestimento è ulteriormente giustificata dalla maggiore probabilità di distacco e di perdita dello strato catalitico dalla superficie metallica a causa del grande coefficiente di espansione dei metalli, specialmente nelle operazioni ad alta temperatura. [28]

I pretrattamenti possibili sui supporti metallici sono ossidazione anodica e termica, e trattamento chimico, che consistono nella modifica della superficie del supporto.

La deposizione di un primer invece consiste nel depositare uno strato di ossido/idrossido di elevata area superficiale ($> 10 \text{ m}^2/\text{g}$) sulla superficie poco estesa del substrato monolitico.

1.5.1 Ossidazione anodica

L'ossidazione anodica è un metodo elettrochimico in genere applicato a strutture contenenti alluminio con l'obiettivo di ottenere uno strato poroso di allumina superficiale.

Quando si applica una corrente anodica a un elettrolita in contatto diretto con una superficie di alluminio, si ha la generazione di strati di ossidi porosi sulla superficie. Il processo di formazione dello strato di ossido sulla superficie è in competizione con la dissoluzione del substrato.

Questo metodo può essere usato sia come metodo di pretrattamento prima di depositare uno strato secondario (ad esempio con il dip-coating) e sia come modo per ottenere una superficie porosa con caratteristiche adatte per essere direttamente impregnata.

I parametri importanti per questo tipo di pretrattamento sono: il potenziale anodico utilizzato, il tempo di sintesi, la presenza di additivi (come acido ossalico, acido acetico), la concentrazione dell'elettrolita (che di solito è l'acido solforico) e la temperatura; il controllo di quest'ultimo parametro è molto importante, in quanto questo processo è di natura esotermica e inoltre un aumento della temperatura favorisce il processo di dissoluzione.

L'area superficiale che si ottiene può essere ulteriormente incrementata attraverso dei trattamenti idrotermali e termici, fino a dei valori di $25 \text{ m}^2/\text{g}$.

1.5.2 Ossidazione termica

Con questo trattamento si modifica la superficie del metallo trattato attraverso una calcinazione in presenza di aria che porta alla formazione di uno strato di ossido del metallo sulla superficie del supporto.

In alcuni casi lo strato di ossido che si ottiene è resistente alla diffusione dell'ossigeno e protegge la matrice sottostante contro ulteriori degradazioni; questo è estremamente importante nel caso in cui la matrice debba essere usata per applicazioni ad alta

temperatura e in presenza di umidità, condizioni che si incontrano nei processi di combustione catalitica.

Quando questo trattamento è applicato a materiali come FeCrAl, si favorisce la migrazione di α -Al₂O₃ verso la superficie con la formazione di uno strato di ossido denso, con elevata affinità al rivestito con fasi attive, mentre la calcinazione di FeCrNi porta alla formazione di ossidi di ferro amorfi, che sono poco adatti per fungere da supporto a fasi attive.

Come anche per l'ossidazione anodica, questo metodo può essere usato come pretrattamento prima di successive deposizioni di strati secondari o come modo per incrementare l'area superficiale per migliorare l'adesione di successive deposizioni dirette di fase attiva.

1.5.3 Trattamento chimico

Il trattamento chimico è spesso applicato a substrati di alluminio e consiste nell'immersione del substrato prima in una soluzione acida (ad esempio HCl) per incrementare la rugosità superficiale e poi in HNO₃ per favorire la formazione di uno strato di Al₂O₃.

Substrati in rame non sono adatti per essere trattati con questa tecnica in quanto il rame reagisce con sostanze come NH₃, HNO₃ e HCl formando i rispettivi sali.

Anche se con i pretrattamenti del substrato descritti sopra si ha un aumento dell'area superficiale del substrato e quindi anche l'affinità chimica tra il substrato e la fase attiva, questi potrebbero non bastare.

1.6 Deposizione di un primer

La deposizione di un primer è utile quando, nonostante venga eseguito il pretrattamento della superficie, l'aderenza fra fase attiva e supporto è comunque molto bassa.

Per migliorare l'aderenza si utilizzano delle procedure di ricoprimento prima della deposizione del catalizzatore vero e proprio. [38] [39] [40] Lo strato di primer, spesso costituito da silice o allumina, viene solitamente depositato per dip-coating del substrato in una dispersione colloidale di precursore seguito da un'asciugatura corretta.

1.6.1 Metodi di deposizione

1.6.1.1 Dip-coating

Il supporto da ricoprire è immerso in una dispersione colloidale (un sol o uno slurry contenente il prodotto da depositare), per un certo periodo di tempo (figura 1.13). Dopo essere stato estratto dalla dispersione, il supporto viene liberato dalla soluzione in eccesso rimasta in superficie, asciugato e successivamente calcinato, per ottenere la formazione del film di ossido desiderato. [41]

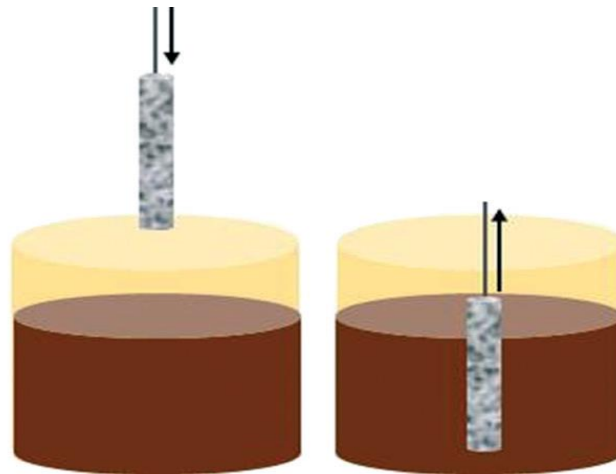


Figura 1.13. Procedura del dip-coating. [28]

Il primo passo nel washcoating di un una polvere del catalizzatore o un suo precursore consiste nella preparazione della sospensione, comunemente chiamata slurry. Gli ingredienti tipici per la preparazione dello slurry sono: polvere di dimensioni adeguate, leganti, disperdenti, che possono essere un acido o un tensioattivo, e solvente. [28]

Le concentrazioni e le caratteristiche degli ingredienti determinano le caratteristiche reologiche dello slurry e queste, sono variate principalmente in base alla natura della superficie da rivestire e dallo spessore di strato desiderato. [28]

Molto importante è anche la fase di estrazione, nella quale agiscono diverse forze opposte sul film di fluido: la forza gravitazionale, che attira il film verso il basso, e la forza viscosa che ostacola il suo scivolamento verso il basso. [28]

Lo spessore del film depositato dipende dall'equilibrio tra la forza viscosa del fluido e la velocità di ritiro del substrato. [28]

Il dip-coating è una tecnica di rivestimento semplice ed economica, ed è particolarmente conveniente per depositare elevate quantità di catalizzatore su monoliti metallici (circa il 20% in peso). [28] [42]

La tecnica del dip-coating comunque mostra alcune problematiche:

- Gli additivi, che sono obbligatoriamente utilizzati per controllare le proprietà reologiche della sospensione e le caratteristiche del rivestimento, possono portare a modifiche delle proprietà del catalizzatore;
- La tecnica di estrazione del substrato utilizzata è adatta per ricoprire substrati con geometrie semplici come le lastre, ma poco adatta per geometrie più complicate, come le schiume a celle aperte, con le quali si hanno dei problemi di intasamento dei pori. [28] [42]

Per evitare l'intasamento dei pori e ottenere degli spessori minori, vengono usati delle sospensioni con bassa viscosità che però portano a una diminuzione della quantità di materiale che può essere depositata sulla schiuma. [42] In letteratura questa tecnica viene solitamente applicata per schiume di pori di medie o grandi dimensioni. [42] [43]

1.6.1.2 Chemical vapor deposition (CVD)

Il chemical vapor deposition è una tecnica che utilizza i precursori chimici del materiale da depositare sul substrato in assenza di solvente. Il substrato da rivestire viene messo all'interno della camera del reattore, nella quale viene fatto passare un flusso di gas contenente il precursore del materiale da depositare, un gas inerte (solitamente N_2) e O_2 .

Il principio della CVD consiste nel far avvenire una reazione chimica tra alcuni componenti del gas, ottenendo come prodotto un materiale solido, che si deposita sul substrato. Per aumentare la velocità di reazione e quindi anche quella di deposizione, si può lavorare a basse pressioni (nell'ordine di mbar) ed elevate temperature (diverse centinaia di gradi centigradi).

Anche se il CVD permette di ricoprire in modo uniforme strutture complesse 3D come schiume a celle aperte, comunque questa tecnica non viene utilizzata per il rivestimento di catalizzatori strutturati, in quanto non garantisce l'ottenimento di un'area superficiale tale da poter depositare una sufficiente quantità di fase attiva.

1.6.1.3 Impregnazione

E' un metodo generalmente utilizzato su catalizzatori ceramici che prevede l'immersione del supporto in una soluzione contenente il precursore del catalizzatore, seguita da una fase di asciugatura, al fine di ricoprire i pori presenti sulla sua superficie. Questa tecnica è usata per depositare la fase attiva ed è uno dei metodi più utilizzati sui catalizzatori

tradizionali. Soprattutto se applicata a supporti strutturati, lo stadio di asciugatura deve essere ottimizzato per non creare una disomogenea distribuzione della fase attiva sulla superficie del catalizzatore. I supporti sono infatti caratterizzati da superfici continue e, durante l'evaporazione del solvente (contenente ancora fase attiva), le forze capillari che si instaurano nelle porosità superficiali, rallentano e rendono non omogeneo il processo di evaporazione. La soluzione viene trasportata dai macropori verso i micropori della struttura protraendo questo fenomeno per distanze relativamente lunghe e trasportando la fase attiva in zone preferenziali dettate dal processo di asciugatura applicato. [44] [45]

1.6.1.4 Elettrosintesi

L'elettrodeposizione, attraverso la elettrogenerazione di basi, è un buon metodo per ricoprire supporti elettricamente conduttivi di forme semplici o complesse, come fili e schiume. [46]

Il metodo, che permette di rivestire i supporti in un unico step, consiste nell'immergere il substrato in una soluzione contenente nitrati dei cationi da precipitare, poi applicando un potenziale catodico al substrato si ha la riduzione dei nitrati in soluzione, che porta a un aumento del pH in prossimità del substrato per generazione di OH^- che così portano alla precipitazione dei metalli come idrossidi o ossidi selettivamente sul supporto.

Il grande vantaggio di questa tecnica è che in un tempo molto breve si ha la precipitazione dei metalli come idrossidi o ossidi selettivamente sul supporto, gli idrossidi possono essere facilmente trasformati in ossidi attraverso un trattamento termico. [46] [47] [48] [49]

La deposizione elettrochimica presenta numerosi vantaggi rispetto ad altre tecniche per depositare film sottili di idrossidi o ossidi metallici su materiali diversi: [48]

- lo spessore del film può essere modificato da circa 100 nm a pochi micron;
- è adatta per il rivestimento di substrati con geometria complessa;
- sono necessarie condizioni di lavoro più miti rispetto alle altre tecniche di preparazione per film sottili;
- non sono richieste attrezzature costose e quindi è anche una tecnica vantaggiosa economicamente.

L'elettrodeposizione è una tecnica ampiamente utilizzata per rivestire supporti elettricamente conduttivi con composti di tipo idrotalcite (HT), cioè materiali stratificati

che, dopo la calcinazione ad alta temperatura (circa 900°C), possono generare fasi di ossidi e spinelli, con caratteristiche basiche e un'area superficiale relativamente elevata. [50] [51]

Composti a base di idrotalcite, sono un gruppo di materiali inorganici stratificati con formula generale $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2] (A^{n-})_{x/n} mH_2O$ (figura 1.14). Sono formati da strati di tipo brucitico carichi positivamente in cui i metalli divalenti e trivalenti si trovano al centro di una struttura ottaedrica, formando così strati 2D dove l'eccesso di carica è bilanciata da anioni che coesistono con molecole d'acqua negli interstrati. [42] [48] [52] [53]

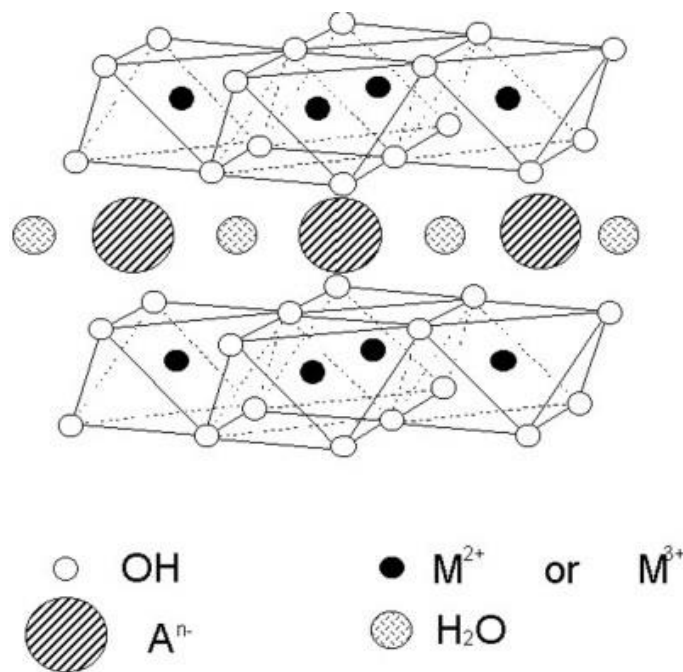
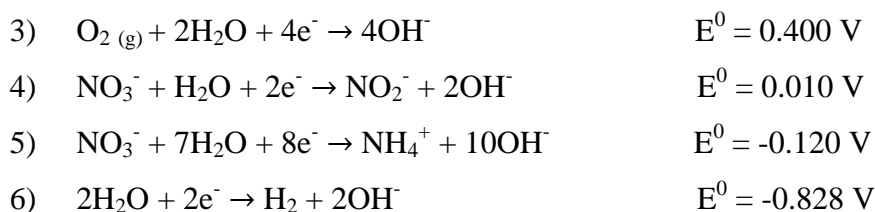


Figura 1.14 Struttura dell'idrossido a doppio strato (LDH). [54]

Il metodo più frequentemente utilizzato per la preparazione di composti HT è mediante coprecipitazione a pH controllato, utilizzato per evitare la formazione di fasi laterali o la ridissoluzione dei cationi. [48] [53]

Si è visto che tramite elettrodeposizione si possono facilmente ottenere composti di tipo HTs utilizzando una soluzione elettrolitica contenente cationi bivalenti e trivalenti di raggio appropriato e un potenziale che permetta il raggiungimento del pH corretto vicino alla superficie dell'elettrodo durante il tempo di sintesi. [48] [49]

Durante la elettrodeposizione delle HT quando una corrente elettrica viene fatta passare attraverso una soluzione contenente nitrati in seguito dell'applicazione di un certo potenziale catodico, avvengono le seguenti reazioni: [32] [55]

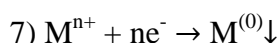


La riduzione dei nitrati, acqua e O_2 contribuiscono all'aumento del pH all'interfaccia dell'elettrodo o per il consumo di ioni H^+ o dalla generazione di ioni OH^- . [32] [55]

La generazione di OH^- da O_2 disciolto, in genere ha un contributo minore, a causa della sua bassa concentrazione in soluzione mentre le reazioni di riduzioni di H_2O e NO_3^- competono tra loro. [32]

Sebbene entrambe le reazioni contribuiscono ad aumentare il pH, la riduzione dei nitrati è preferita a quella dell'acqua, in quanto si raggiungono dei valori di pH più elevati e la riduzione di quest'ultima forma bolle di H_2 che portano ad un effetto negativo sull'adesione del rivestimento. [32]

Le reazioni citate sopra competono con la reazione indesiderata di riduzione diretta degli ioni metallici: [55]



Per considerazioni puramente termodinamiche, la reazione con il valore E^0 più positivo sono favorite rispetto alle altre. [55] Le reazioni del tipo 4 e 5 hanno valori di E^0 più positivi rispetto alla maggior parte delle reazioni di riduzione degli ioni metallici (ad eccezione di quelle di Cu^{2+} , Ag^+ e Bi^{3+}) [55]. Di conseguenza, nella maggior parte dei casi la deposizione del metallo non avviene per la sua riduzione diretta, ma avviene come idrossido sul catodo: [32] [55]



Misure della composizione della soluzione prelevata vicino alla superficie della schiuma rivelano che sia NO_2^- che NH_4^+ vengono prodotte. [32] I processi di riduzione dei nitrati

a 2 o 8 elettroni e quindi le quantità di NO_2^- e NH_4^+ prodotte dipendono dal potenziale applicato, dal pH, dal tempo di sintesi e dalla presenza dei cationi. [15] Si è notato che pH acidi favoriscono alla riduzione a NH_4^+ (reazione 5), mentre a pH è favorita la riduzione a NO_2^- (reazione 4). [32]

Per il rivestimento di schiume metalliche con precursori di catalizzatori HT mediante elettrodeposizione, la qualità del film catalitico dipende da: [32]

- Supporto, quindi natura (conducibilità elettrica e rugosità) e parametri geometrici (grandezze e forme).
- Il set-up elettrochimico (contatti tra gli elettrodi e il tipo di cella).
- Parametri elettrochimici (precursori, concentrazione, potenziale applicato, tempo di sintesi).

Le caratteristiche del supporto (ovvero morfologia, composizione e conducibilità elettrica), determinano, la distribuzione del potenziale e della corrente e influenzano i processi di trasporto di massa. [50] [56] Generalmente la natura del supporto e la sua geometria sono fissate dalla schiuma che si utilizza o dagli scopi catalitici che si hanno, mentre il set-up elettrochimico e i parametri possono essere variati per controllare le proprietà del rivestimento. [32]

La preparazione di film per elettrosintesi, in generale viene eseguita a temperatura ambiente in una cella elettrochimica a singolo compartimento in condizioni statiche, utilizzando un sistema a tre elettrodi (figura 1.15).

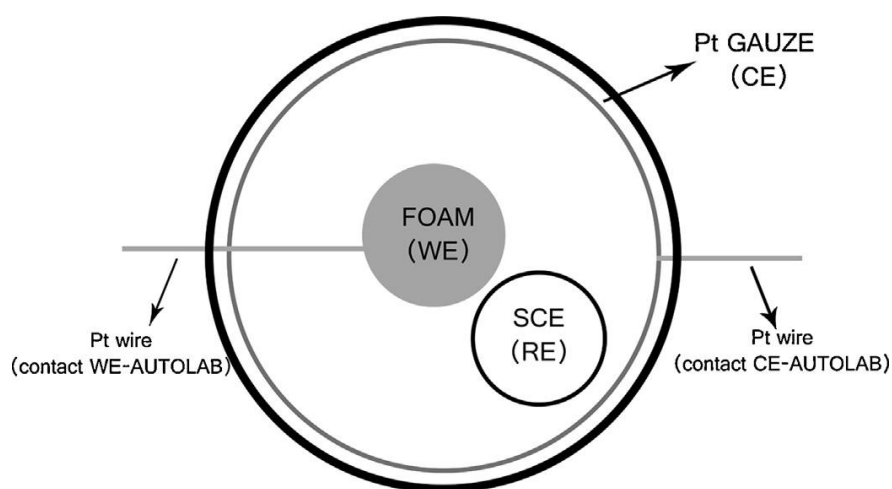


Figura 1.15 Schema del set-up di un sistema con una cella e tre elettrodi. [48]

Questo sistema però presenta due criticità per la elettrodeposizione su supporti con elevate aree superficiali e con una forma complessa come le schiume a celle aperte: Non è possibile evitare il mescolamento tra i prodotti del contro elettrodo e quelli dell'elettrodo di lavoro. È possibile avere un insufficiente rifornimento di elettrolita all'interfaccia elettrodo-elettrolita. [32]

Per migliorare le proprietà del rivestimento ed evitare i problemi della cella a singolo compartimento è possibile utilizzare una cella con due comparti in cui è possibile evitare il mescolamento tra i prodotti del contro elettrodo e quelli dell'elettrodo di lavoro, mentre per evitare il problema dell'insufficiente rifornimento di soluzione elettrolitica al substrato è possibile eseguire la sintesi in convezione forzata mediante pompaggio. [42]

In generale, lo spessore, l'uniformità e la morfologia del rivestimento potrebbero essere semplicemente modulati con la modifica dei parametri elettrochimici, come il potenziale applicato e il tempo di deposizione, e con la regolazione della concentrazione dei nitrati nella soluzione di lavoro.

Il valore del pH ottenuto nella soluzione è fortemente dipendente dal potenziale applicato. [48] [50] Il potenziale applicato non determina soltanto la velocità della generazione degli OH^- all'interfaccia elettrodo/elettrolita e quindi anche il pH che si ottiene, ma ha un ruolo molto importante anche nella formazione di bolle di H_2 (reazione 6). [46] [50] L'applicazione di potenziali troppo catodici favorisce la formazione di bolle di H_2 che porta all'ottenimento di film poco aderenti, mentre l'applicazione di potenziali catodici troppo piccoli, può evitare o limitare la formazione di H_2 gassoso, ma allo stesso tempo può portare al raggiungimento di valori di pH inferiori a quello target a causa di una minor velocità di generazione di OH^- e quindi si potrebbero avere problemi di composizione del materiale depositato o di zone scoperte o poco coperte.

Se applicando un certo potenziale per un certo tempo si riesce a raggiungere all'interfaccia del supporto il pH desiderato e quindi anche la composizione voluta, ma si hanno problemi di scarsa quantità di materia depositata si può agire aumentando il tempo di sintesi. [50] In genere i tempi di sintesi utilizzate per l'elettrosintesi per l'ottenimento di una adeguata quantità di materiale per utilizzi catalitici vanno da 500 a 3000 secondi. [49] [53]

La concentrazione dei nitrati metallici nella soluzione (in genere minore di 0.1 M) ha un ruolo chiave e complesso nel processo di deposizione, infatti la loro concentrazione, modifica non solo il bilancio tra gli OH^- generati per la riduzione elettrochimica e gli OH^- consumati per la reazione di precipitazione, ma anche la quantità di solido che si

deposita, la sua composizione e la struttura; inoltre la loro concentrazione, influenza anche fenomeni più complessi come la velocità di riduzione dei nitrati e i fenomeni di trasporto dei cationi all'elettrodo di lavoro. [32]

L'impiego di una soluzione elettrolitica poco concentrata favorisce la produzione di un rivestimento sottile e non uniformemente distribuito su tutta la superficie della schiuma, mentre una elevata concentrazione porta a una minore produzione di H₂, ma allo stesso tempo può condurre a una eccessiva deposizione che può portare al blocco dei pori. [32]

2. Parte sperimentale

2.1 Materiali e sostanze chimiche

Per la preparazione delle soluzioni impiegate nel presente lavoro di tesi sono state utilizzate le seguenti sostanze chimiche:

- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Alfa Aesar purezza >99,99%
- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ Merk purezza 98%
- $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Fluka purezza >99%
- $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Fluka purezza >99%
- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Fluka purezza >99%
- KNO_3 Alfa Aesar purezza >99,99%
- HCl Alfa Aesar 36% w/w
- $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ Acros Organics purezza >99%
- NaOH Merck purezza 97%

Nel presente lavoro di tesi, il supporto utilizzato per la preparazione dei catalizzatori strutturati è un disco di schiuma di NiCrAlloy avente diametro 10 mm, altezza 1,6 mm, e un peso di circa 0.08 g, ottenuto ritagliando una lastra di schiuma con dimensioni delle celle di 450 μm , fornita dalla compagnia Alantum.

Una volta ottenuti i dischi di schiuma, prima della sintesi elettrochimica questi sono lavati con acqua UPW e poi acetone per rimuovere eventuali materiali indesiderati e vengono essiccate a 40 °C in stufa per tutta la notte.

2.2 Cella elettrochimica

Per le sintesi elettrochimiche è stato utilizzato un potenziostato AUTOLAB PGSTAT128N controllato con un computer attraverso il software GPES.

Le sintesi dei catalizzatori sono state tutte condotte utilizzando un sistema a tre elettrodi, in una cella a flusso (figura 2.1a) costituita da due compartimenti separati.

I tre elettrodi utilizzati sono:

- l'elettrodo di lavoro (WE), costituito dai dischi della schiuma di NiCrAlloy, i quali sono collegati al potenziostato tramite due fili di platino;

- l'elettrodo di riferimento (RE), costituito da un elettrodo a calomelano saturo (SCE), posizionato nella parte sovrastante della cella, la quale è a contatto elettrolitico con il compartimento principale del WE tramite un capillare di Luggin. Tale capillare viene posizionato a una distanza di circa 1 mm dal WE per avere un miglior controllo del potenziale applicato;
- il contro elettrodo (CE), costituito da un filo di platino, che è situato in un compartimento separato da quello degli altri due elettrodi da un setto poroso di vetro.

La soluzione elettrolitica viene fatta fluire solo all'interno del compartimento principale utilizzando una pompa peristaltica (figura 2.1b), in grado di regolare la velocità del flusso. È stato deciso di condurre le sintesi utilizzando una velocità del flusso di 2 mL/min in quanto nei lavori precedenti si è visto che questo valore di flusso garantisce dei migliori rivestimenti. [42]

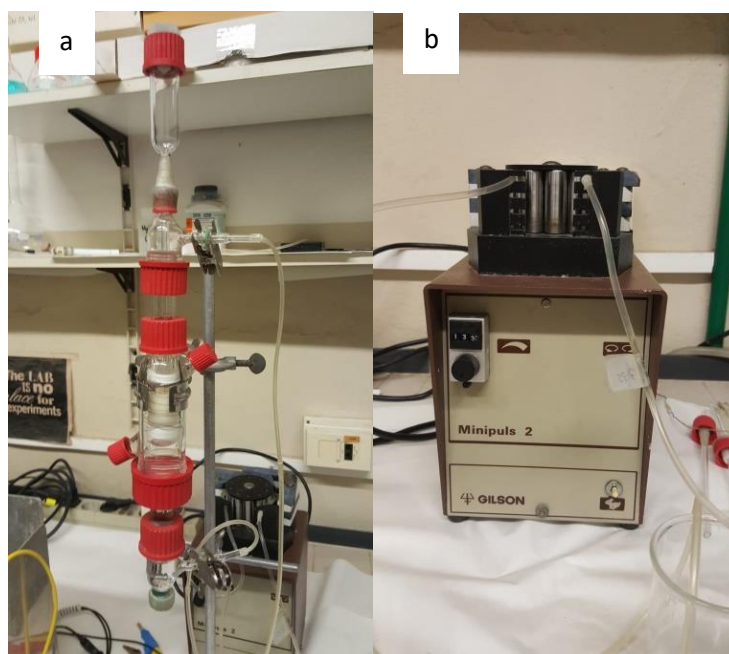


Figura 2.1 a) Cella a flusso utilizzata per le sintesi dei catalizzatori. b) Pompa peristaltica utilizzata per regolare la velocità del flusso dell'elettrolita all'interno della cella a flusso.

2.3 Preparazione dei catalizzatori

Allo scopo di individuare le condizioni di deposizioni ottimali per i composti idrotalcitici di Ni/Al con rapporto atomico 75/25 sono stati condotti degli studi preliminari

modificando i seguenti parametri: pretrattamento della schiuma, potenziale, tempo e concentrazione della soluzione elettrolitica contenente i nitrati di Ni^{2+} e Al^{3+} .

Per comprendere quale pretrattamento eventualmente utilizzare, sono state condotte delle elettrosintesi utilizzando una soluzione elettrolitica di nitrati di Ni^{2+} e Al^{3+} a una concentrazione di 0.06 M applicando un potenziale di -1.2 V vs SCE per 1000 secondi su delle schiume che hanno precedentemente subito:

- Nessun pretrattamento;
- Pretrattamento chimico: lavaggio con HCl 1 M per 30 minuti;
- Pretrattamento elettrochimico: linear sweep voltametry (LSV) con soluzione acquosa di KNO_3 0.135 M da 0 a -1.4 V vs SCE con una velocità di scansione di 5 mV/s e conducendo quattro scansioni consecutive.

Dopo l'elettrodeposizione, le schiume rivestite sono state lavate con acqua UPW, facendo attenzione di non provocare danni al rivestimento, ed essiccate in stufa a 60 °C per 24 ore. Dopo l'essiccazione le schiume sono state pesate nuovamente, con l'obiettivo di conoscere, per differenza, la quantità di materia depositata.

Confrontando i rivestimenti ottenuti nelle diverse condizioni si è deciso che il pretrattamento chimico fosse quello più adatto per ottenere rivestimenti migliori.

Una volta individuate le migliori condizioni di pretrattamento si è passati a cercare le condizioni ottimali di sintesi. Le diverse elettrodeposizioni condotte modificando il potenziale applicato, la concentrazione dell'elettrolita e il tempo di sintesi sono specificate nella tabella 2.1.

Tabella 2.1. Campioni preparati per determinare le condizioni di elettrodeposizioni migliori per la sintesi di composti HT Ni/Al.

Codice identificativo del campione	Potenziale / V vs SCE	Concentrazione / M	Tempo / secondi
1	-1.2	0.03	1500
2	-1.2	0.06	1500
3	-1.2	0.06	1000
4	-1.2	0.06	500
5	-1.25	0.06	500
6	-1.3	0.06	500
7	-1.3	0.06	750

La scelta delle condizioni di deposizione, e conseguentemente l'ottimizzazione del processo di sintesi, è stata condotta con l'ausilio della caratterizzazione tramite SEM/EDS. La caratterizzazione è stata condotta dopo i processi di lavaggio e asciugatura sopra descritti. Il campione migliore è stato calcinato in muffola a 600 °C per 6 h per ottenere il catalizzatore.

A scopi comparativi si è provveduto a sintetizzare una idrotalcite di Ni/Al in polvere avente la stessa composizione di quella preparata per elettrodeposizione tramite il metodo convenzionale di coprecipitazione a pH costante. Una soluzione contenente i nitrati di Ni²⁺ e Al³⁺ nei rapporti appropriati e concentrazione totale 2 M è stata aggiunta lentamente a una soluzione di Na₂CO₃ a 60 °C tenuta sotto vigorosa agitazione. Durante la sintesi il pH della soluzione è stato tenuto costante a un valore di 10 ± 0,2 mediante l'aggiunta di una soluzione acquosa di NaOH 3 M. Lo slurry è stato mantenuto sotto agitazione per 1 ora a 60 °C, filtrato e lavato con acqua distillata. Il solido ottenuto è stato essiccato per 24 h a 60 °C e calcinato a 600 °C per 6 h. Le polveri calcinate sono poi state pellettizzate, frantumate e infine setacciate a 30-40 mesh.

Allo scopo di migliorare le prestazioni dei catalizzatori derivati delle HT di Ni/Al ottenuti per elettrodeposizione, è stato deciso, di aggiungere un promotore alla composizione del catalizzatore, mantenendo le condizioni di sintesi ottimali ovvero potenziale -1.3 V vs SCE, concentrazione della soluzione elettrolitica 0.06 M e tempo di sintesi 750 s. A tal fine sono stati sintetizzati i seguenti composti:

- Ni/Fe/Al;
- Ni/La/Al;
- Ni/Y/Al;
- Ni/Ce/Al;

tutti aventi rapporti atomici 70/5/25.

Dopo l'elettrodeposizione, le schiume rivestite sono state lavate, essiccate a 60 °C per 24 ore e calcinate a 600 °C per 6 ore in muffola, come descritto prima.

2.4 Caratterizzazione dei catalizzatori

Informazioni sulla morfologia, spessore e composizione del solido depositato sono state ottenute tramite microscopia a scansione elettronica SEM (modello EP EVO 50 ZEISS) accoppiata allo strumento di spettrometria dispersiva di energia EDS (modello INCA Energy 350 EDS) gestiti da software INCA.

Per ogni campione sono state ottenute immagini spaziali in diversi punti della schiuma in modo da studiare la morfologia del rivestimento, misurando inoltre nei diversi punti gli spessori e la composizione.

Per l'osservazione e l'analisi dei campioni tramite microscopio SEM è stato utilizzato un fascio di elettroni accelerati da un potenziale di 20 kV. Il campione è montato su uno stage contenuto in una camera sottovuoto. Viene generato un fascio di elettroni tramite il riscaldamento di un filamento di tungsteno, poi questi vengono accelerati verso il campione attraverso un potenziale e fatti passare attraverso una combinazione di lenti e aperture che producono un raggio sottile che infine colpisce la superficie del campione.

Il fascio elettronico ad alta energia che interagisce con la superficie del campione genera una serie di segnali che sono rilevati dall'apposito detector. In particolare, si ha l'emissione di:

- elettroni secondari (SE): sono degli elettroni legati ai livelli atomici più esterni, che hanno un'energia compresa tra 0 e 50 eV e sono emessi dalla parte superficiale dei campioni fino ad uno spessore di ~10 nm (figura 2.2). Sono frequentemente utilizzati per lo studio della morfologia superficiale.
- elettroni retrodiffusi (BSE): sono la porzione del fascio di elettroni riflessi con maggiore energia rispetto a quelli SE e portano informazioni principalmente compositive e morfologiche e provengono da profondità massime di alcuni μm (figura 2.2). La quantità di BSE dipende dal numero atomico degli atomi del materiale nel volume irradiato dal fascio. In particolare, le zone che appaiono più chiare sono composte da elementi con numero atomico maggiore, mentre le zone più scure da elementi con numero atomico minore.
- raggi X che permettono di ottenere un'analisi chimica puntuale dell'oggetto in esame. L'interazione del fascio di elettroni con gli atomi del campione è in grado di strappare gli elettroni dai gusci più interni degli atomi, cosicché l'atomo privato di un elettrone tende a ripristinare la sua condizione di equilibrio con un decadimento di elettroni dai gusci più esterni generando una radiazione X caratteristica per ogni elemento. L'immagine risultante sarà pertanto uno spettro

di raggi X da cui è possibile risalire alla composizione chimica del materiale analizzato.

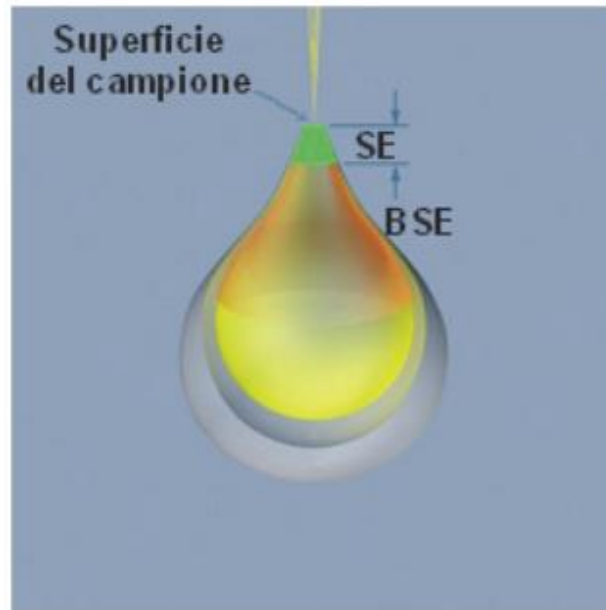


Figura 2.2. Schema del fascio di radiazioni che colpiscono e penetrano la superficie del campione e i tipi di segnali generati.

2.5 Prove catalitiche

Le prove di attività catalitica dei materiali strutturati nella la metanazione della CO_2 sono state condotte in un reattore a letto fisso avente diametro interno di 10 mm (figura 2.3).



Figura 2.3 Impianto utilizzato per le prove catalitiche.

Le schiume ricoperte, dopo essere state calcinate, sono introdotte all'interno del reattore (tre schiume impilate una sopra l'altra), dove, grazie alle loro dimensioni, si adattano bene alle pareti del reattore in modo da minimizzare qualsiasi bypass dell'alimentazione. Il catalizzatore pellettizzato ottenuto per coprecipitazione, invece, è stato caricato nel reattore con l'aggiunta di una adeguata quantità di silice per poter raggiungere lo stesso volume ottenuto dalle schiume.

Prima di effettuare le prove il catalizzatore viene ridotto in situ utilizzando un flusso di 200 mL/min di H₂/N₂ in rapporto 1/1 v/v a una temperatura di 600 °C per 2 h.

Le prove di attività sono state condotte in un intervallo di temperature tra 250 e 450 °C, aumentando la temperatura di 25 °C ogni volta. Mentre che le prove di stabilità sono condotte alla migliore temperatura individuata dalle prove di attività per un periodo di 24 h.

Le prove di attività e di stabilità sono state condotte utilizzando un'alimentazione di H₂/CO₂/N₂ a due diverse composizioni, 4/1/1 v/v (diluita) e 4/1/0 v/v (concentrata), con GHSV (gas hourly space velocity) di 19'000 e 38'000 h⁻¹.

Ogni catalizzatore è stato provato con la seguente sequenza:

- da 250 a 425 °C in step di 25 °C, H₂/CO₂/N₂ = 4/1/1 v/v;
- 24 h di prove in condizioni di alimentazione diluita alla temperatura alla quale si è avuta la massima attività;
- da 250 a 425 °C in step da 25 °C, H₂/CO₂/N₂ = 4/1/0 v/v;
- 24 h di prove in condizioni di alimentazione concentrata alla temperatura alla quale si è avuta la massima attività;

I prodotti della reazione sono stati analizzati (dopo che è stata rimossa l'acqua presente per condensazione e poi essiccazione) tramite un gascromatografo Perkin-Elmer Autosystem XL equipaggiato con due detector a termoconducibilità (TCD) e due colonne Carbosfere usando come gas di trasporto He per CO, CH₄ e CO₂ e N₂ per H₂.

La conversione di CO₂, le selettività di CH₄ e CO sono calcolati con le seguenti equazioni:

$$X_{CO_2} = \frac{CO_{2in} - CO_{2out}}{CO_{2in}} \times 100$$

$$Sel.CH_4 = \frac{CH_4 \text{ out}}{CO_2 \text{ in} - CO_2 \text{ out}} \times 100$$

$$Sel.CO = \frac{CO \text{ out}}{CO_2 \text{ in} - CO_2 \text{ out}} \times 100$$

3. Risultati e discussioni

3.1 Studio per la determinazione del miglior pretrattamento

Nei lavori precedenti a questo, sono stati sintetizzati materiali di tipo idrotalcite su schiume di FeCrAlloy senza la necessità di utilizzare alcun pretrattamento per l'ottenimento di buoni rivestimenti. In questo lavoro di tesi, si vogliono sintetizzare dei composti di tipo idrotalcite a base di Ni su schiume di NiCrAlloy. La prima parte del lavoro è stato dedicato alla ricerca delle condizioni di sintesi ottimali per l'ottenimento di rivestimenti Ni/Al in rapporto atomico 75/25. La prima cosa che è stata decisa di studiare è stata la possibilità di impiegare un pretrattamento per la modifica della superficie delle schiume; I pretrattamenti decisi di studiare sono stati:

- Nessun pretrattamento;
- Pretrattamento elettrochimico con linear sweep voltametry (LSV) con una soluzione di KNO_3 0.135 M da 0 a -1.4 V vs SCE effettuando quattro scan con uno scan rate di 5 mV/s;
- Pretrattamento chimico per lavaggio con HCl 1 M per 30 minuti;

Per conoscere quale dei tre pretrattamenti portasse al miglior risultato è stato deciso di effettuare delle elettrosintesi in condizioni di soluzione elettrolitica 0.06 M, potenziale di -1.2 V vs SCE per 1000 s utilizzando delle schiume pretrattate in modo diverso e poi confrontare i rivestimenti ottenuti tramite SEM/EDS.

Dalle sintesi effettuate sulle schiume pretrattate in modo diverso sono state ottenute le cronoamperometrie riportate in figura 3.1. La schiuma senza alcun pretrattamento mostra la minor quantità di corrente scambiata, seguita da quella pretrattata elettrochimicamente ed infine quella pretrattata chimicamente.

La diversa corrente scambiata dai tre substrati induce a pensare che, la quantità di materia depositata, così come le proprietà morfologiche dei rivestimenti saranno diversi. Questo risultato probabilmente è attribuibile alla presenza di uno strato di ossido superficiale sulle schiume di NiCrAlloy, che riduce la conducibilità elettrica del materiale, perciò, con l'utilizzo di un pretrattamento per la rimozione di questo strato potrebbe portare all'ottenimento di un materiale più conduttivo per la sintesi.

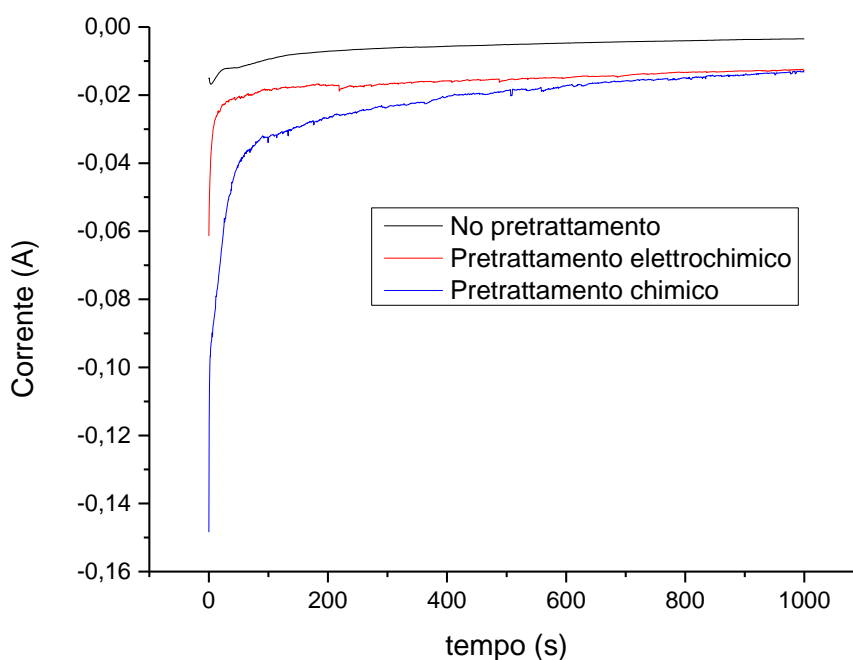


Figura 3.1 Cronoamperometria in cella a flusso utilizzando una soluzione elettrolitica $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ 0.06 M in condizioni -1.2 V vs SCE per 1000 s su schiume differientemente pretrattate.

La sintesi condotta sulla schiuma non pretrattata (figura 3.2a) ha portato alla deposizione di 3.3% w/w di materia, con un rivestimento avente uno spessore non uniforme e con una notevole quantità di crepe.

La sintesi fatta sulla schiuma pretrattata chimicamente con HCl 1 M per un tempo di 30 minuti (figura 3.2b), ha portato alla deposizione di circa 11.5% w/w, con un rivestimento avente uno spessore uniforme, poche crepe, e una morfologia simile a quella ottenuta nei precedenti studi. [64]

La sintesi condotta sulla schiuma pretrattata con il metodo elettrochimico (figura 3.2c) ha portato alla deposizione di circa 9.0% w/w, con un rivestimento più uniforme e con meno crepe rispetto a quello ottenuto non pretrattando la schiuma, ma con caratteristiche peggiori rispetto al rivestimento ottenuto pretrattando la schiuma chimicamente.

In seguito al confronto dei rivestimenti ottenuti tramite microscopia SEM è stato deciso che il pretrattamento chimico conducesse all'ottenimento dei migliori risultati per cui tutte le successive sintesi sono state condotte con tale pretrattamento.

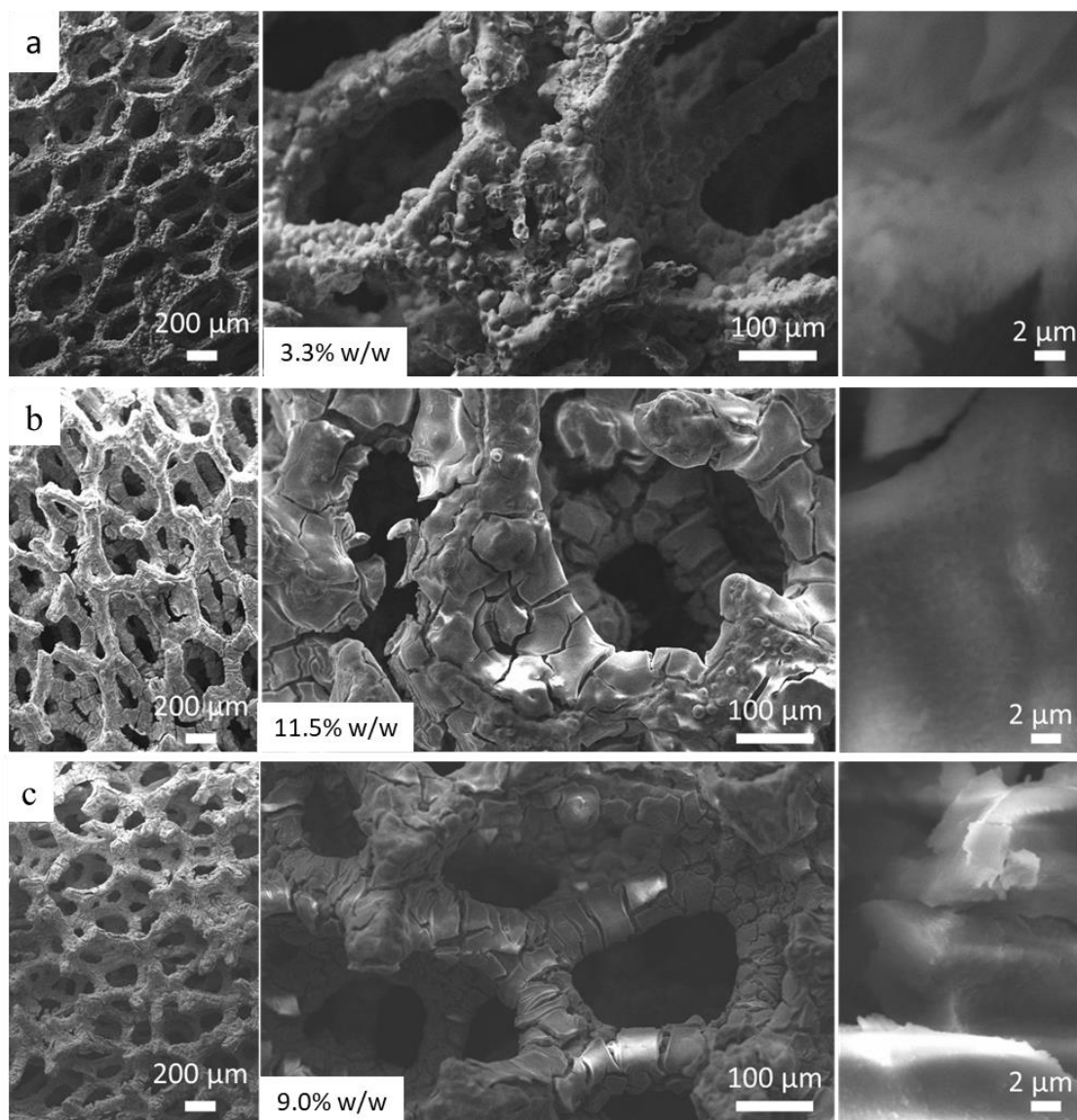


Figura 3.2 Immagine SEM ottenute dai campioni pretrattati in modo diverso.

3.2 Studio per la determinazione delle migliori condizioni di sintesi per composti idrotalcitici Ni/Al

Una volta deciso il pretrattamento da usare, si è passati allo studio dell'influenza sul rivestimento degli altri parametri come concentrazione elettrolitica, potenziale e tempo in modo da trovare le migliori condizioni di sintesi per composti Ni/Al aventi rapporto atomico 75/25.

3.2.1 Studio dell'effetto della concentrazione

Il primo parametro studiato è stato l'effetto della concentrazione elettrolitica, per farlo sono state condotte due sintesi utilizzando un potenziale di -1.2 V vs SCE , un tempo di 1500 s in cui le soluzioni elettrolitiche utilizzate avevano rispettivamente una concentrazione di 0.03 M e 0.06 M .

Dalle cronoamperometrie ottenute (figura 3.3), è possibile notare che nella sintesi che utilizzava la concentrazione di 0.06 M è stata consumata una maggior quantità di corrente rispetto a quella a concentrazione di 0.03 M e che inoltre mostra una corrente con meno salti, probabilmente dovuti a una minor formazione di H_2 .

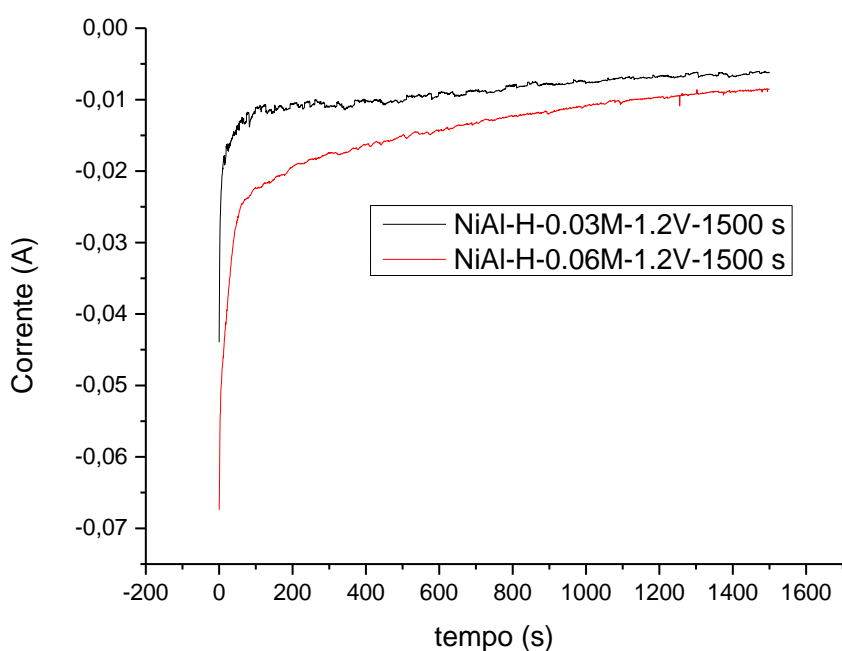


Figura 3.3 Cronoamperometria in cella a flusso utilizzando delle condizioni -1.2 V vs SCE 1500 s con delle soluzioni Ni_3Al_1 aventi concentrazioni 0.03 M e 0.06 M .

Confrontando le immagini SEM dei due campioni preparati (figura 3.4), si può notare che il campione sintetizzato alla concentrazione di 0.03 M (figura 3.4a) mostra un rivestimento con un minor spessore e con una maggior quantità di crepe rispetto al campione ottenuto alla concentrazione di 0.06 M (figura 3.4b) che invece mostra un buon ricoprimento, con poche crepe, anche se la quantità depositata porta al blocco di alcuni pori.

La minor concentrazione dei nitrati metallici in soluzione è responsabile sia della minor deposizione di materia a causa della minor riduzione dei nitrati in soluzione, confermata

anche dalla minor corrente scambiata nella cronoamperometria, che a una maggiore quantità di crepe sul rivestimento a causa della reazione di riduzione dell'acqua favorita a minori concentrazioni dei nitrati. [46]

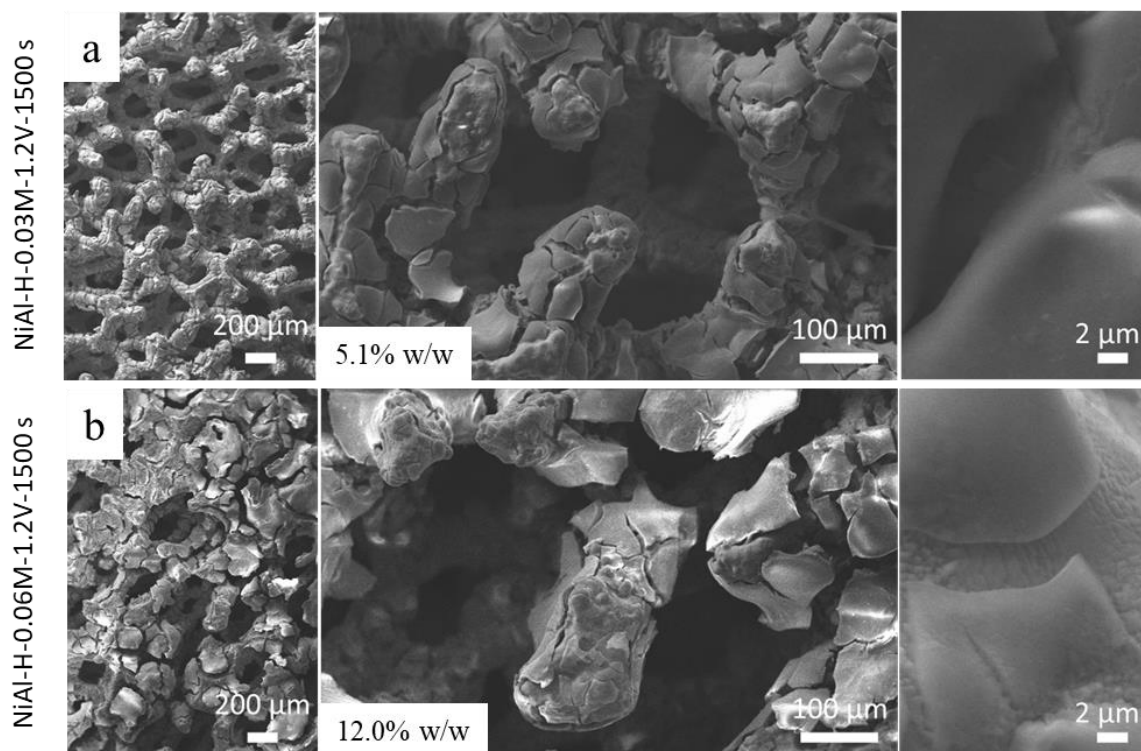


Figura 3.4 Immagini SEM dei campioni preparati in condizioni -1.2 V vs SCE per 1500 s con concentrazione delle soluzioni elettrolitiche rispettivamente 0.03 M (a) e 0.06 M (b) per lo studio dell'effetto della concentrazione.

In figura 3.5 sono mostrati gli EDS dei campioni preparati per lo studio dell'effetto della concentrazione; è possibile notare che le composizioni ottenute da entrambe le sintesi sono risultate molto ricche in Al. La sintesi effettuata alla concentrazione di 0.03 M (figura 3.5a) risulta peggiore di quella ottenuta alla concentrazione 0.06 M (figura 3.5b), probabilmente a causa del minor pH raggiunto vicino alla superficie dell'elettrodo per il minor contributo della riduzione dei nitrati in soluzione.

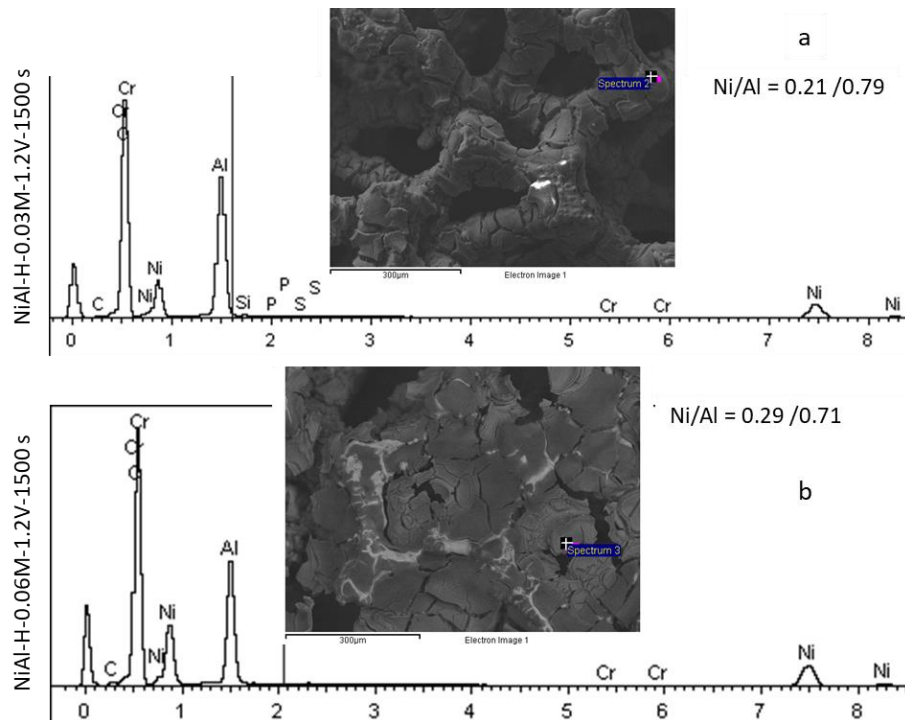


Figura 3.5 EDS ottenuti dai campioni sintetizzati a potenziale -1.2 V vs SCE 1500 s con una concentrazione della soluzione elettrolitica 0.03 M (a) e 0.06 M (b)

In seguito ai risultati ottenuti, è stato deciso di utilizzare come concentrazione della soluzione elettrolitica 0.06 M , ed è stato deciso di non provare ad aumentare ulteriormente la concentrazione della soluzione elettrolitica per evitare una maggior deposizione con conseguente maggior blocco dei pori.

3.2.2 Studio dell'effetto del potenziale

In seguito allo studio dell'effetto della concentrazione è stato deciso di studiare l'effetto del potenziale. Utilizzando un potenziale ancora più catodico si dovrebbe aumentare il pH ottenibile vicino all'elettrodo di lavoro, deposizione una maggior quantità di materia e allo stesso tempo favorire una maggior produzione di H_2 a causa della reazione di riduzione dell'acqua, che ha un effetto negativo sulle proprietà del rivestimento; per bilanciare i due effetti è stato deciso di studiare l'effetto del potenziale provando due sintesi rispettivamente a -1.25 e -1.3 V vs SCE mantenendo la concentrazione di 0.06 M e il tempo di sintesi di 500 s .

Dalle cronoamperometrie ottenute (figura 3.6), è possibile notare che entrambe le sintesi raggiungono il plateau molto velocemente, a un valore di circa 0.02 A , con la sintesi

condotta a -1.3 V vs SCE che mostra un maggior consumo di corrente rispetto a quella condotta a -1.25 V vs SCE.

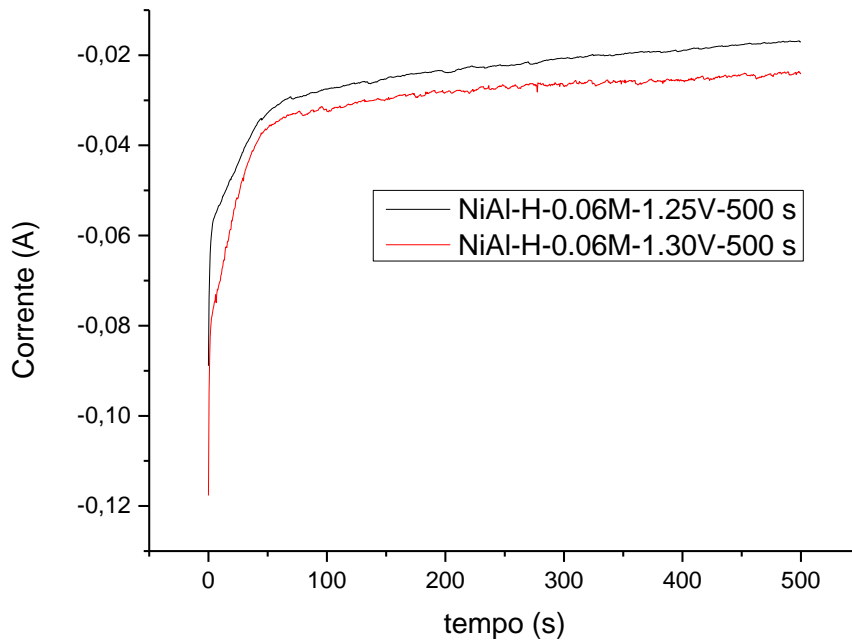


Figura 3.6 Cronoamperometrie in cella a flusso condotte utilizzando due soluzioni elettrolitiche $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ aventi concentrazione 0.06 M a 500 s con potenziali di -1.25 e -1.30 V vs SCE.

Dalle immagini SEM ottenute dei due campioni (figura 3.7), si può notare che entrambi possiedono un rivestimento con una buona uniformità e poche crepe, tuttavia, il campione sintetizzato a -1.3 V vs SCE (figura 3.7b) risulta migliore di quello ottenuto a -1.25 V vs SCE (figura 3.7a) in quanto contiene una minor quantità di crepe.

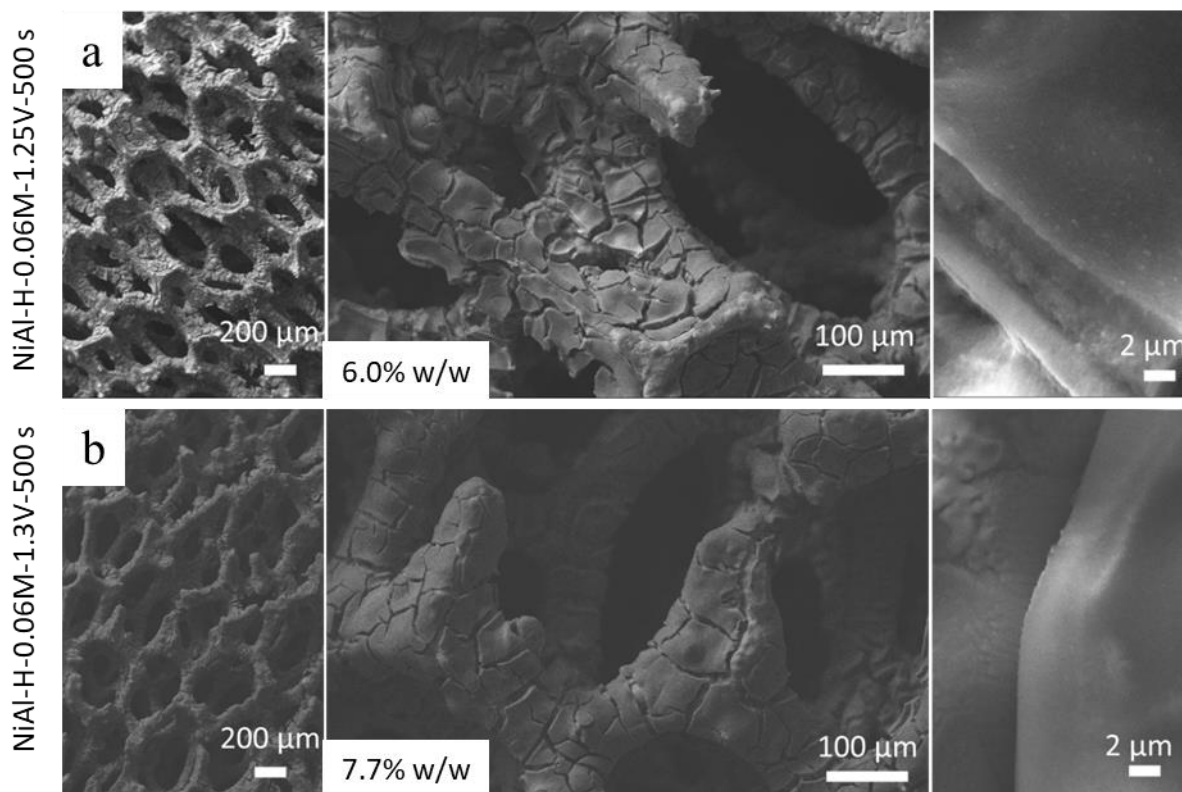


Figura 3.7 Immagini SEM dei campioni preparati utilizzando una soluzione elettrolitica di concentrazione 0.06 M in 1500 s con potenziali di 1.25 e 1.30 V vs SCE.

In figura 3.8 sono mostrati gli EDS dei campioni ottenuti utilizzando diversi potenziali per la sintesi; il campione sintetizzato a -1.25 V vs SCE (figura 3.8a) risulta molto ricco in Al, in quanto mostra un rapporto Ni/Al = 0.47/0.53 mentre il campione sintetizzato a -1.3 V vs SCE (figura 3.8b) possiede un rapporto Ni/Al = 0.79/0.21 che invece risulta molto vicino al valore nominale.

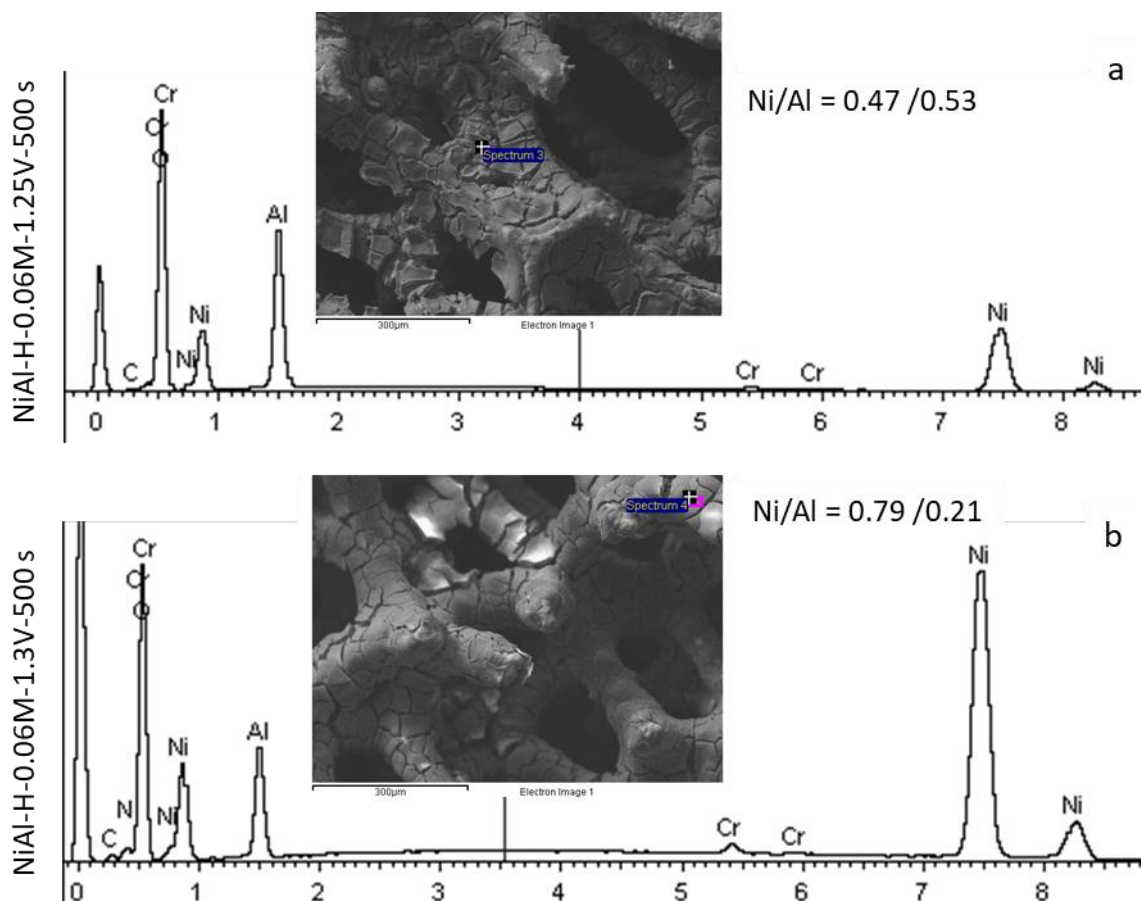


Figura 3. 8 EDS ottenuti dai campioni sintetizzati a una concentrazione di 0.06 M per 500 s utilizzando dei potenziali di -1.25 V vs SCE (a) e -1.3 V vs SCE (b)

3.2.3 Studio effetto del tempo

L'ultimo effetto studiato per trovare le condizioni di sintesi ottimali è il tempo; per lo studio del tempo è stato deciso di effettuare una sintesi mantenendo la stessa concentrazione della soluzione elettrolitica e potenziale risultati migliori nei precedenti studi, ma utilizzando un tempo di sintesi di 750 s in modo da poter valutare la quantità di materia depositata e composizione ottenuta e di confrontarli con quelli ottenuti utilizzando le stesse condizione, ma con un tempo di 500 s.

Le cronoamperometrie ottenute dalle due sintesi aventi un diverso tempo, sono mostrate in figura 3.9. Dalla cronoamperometria ottenuta delle sintesi dei due campioni aventi un diverso tempo è possibile notare che la quantità di corrente scambiata è la stessa fino a 500s poi una reazione si interrompe mentre l'altra continua a scambiare corrente fino a 750 s.

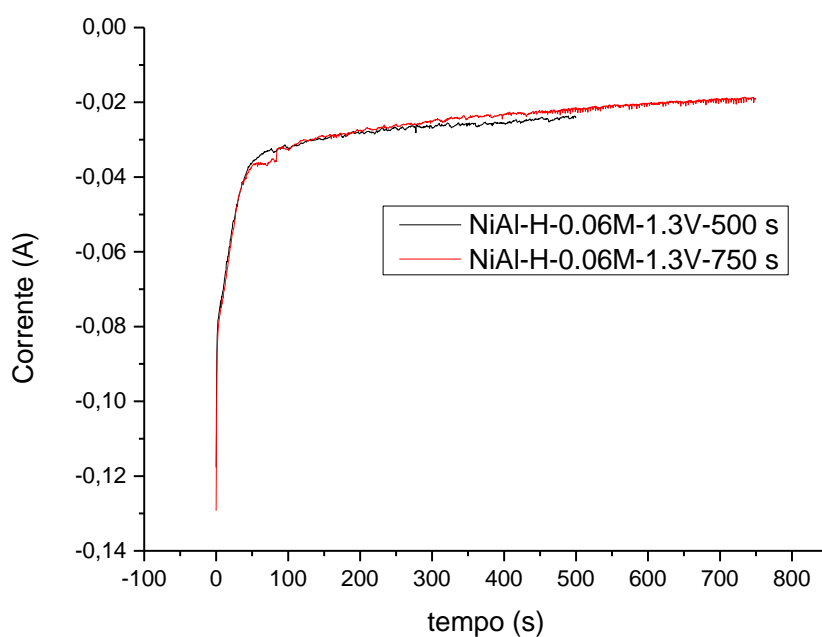


Figura 3.9 Cronoamperometria in cella a flusso condotte utilizzando una soluzione elettrolitica $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ con concentrazioni 0.06 M, potenziale -1.3 V vs SCE con tempi di 500 e 750 s.

Dalle immagini SEM dei due campioti sintetizzati (figura 3.10) è possibile notare che entrambi presentano dei rivestimenti molto simili tra loro, con spessori uniformi e con poche crepe; la differenza principale tra i due rivestimenti è lo spessore a causa della differente quantità di materia depositata, che per la sintesi di 500 s (figura 3.10a) corrisponde a 7.7% w/w, mentre per quella di 750s corrisponde a 11.8% w/w (figura 3.10b).

La maggior quantità di materia depositata sul supporto, utile per i scopi catalitici ha comunque permesso di mantenere una buona composizione, buona morfologia e poche crepe, ragioni per cui queste condizioni di sintesi sono state considerate le migliori.

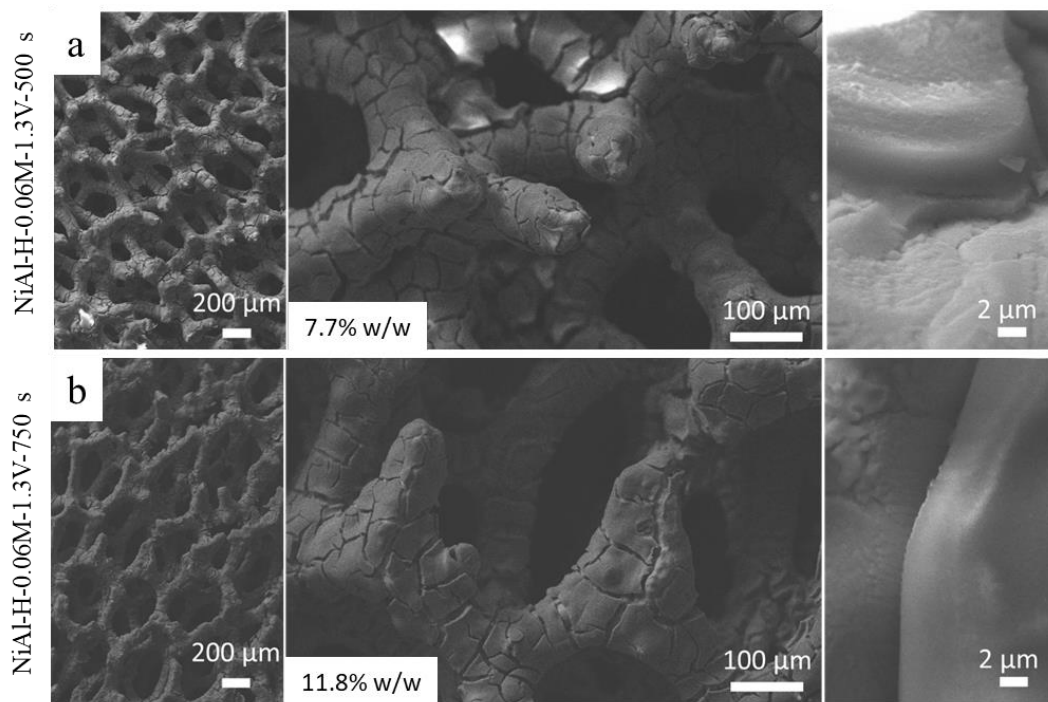


Figura 3.10 Immagini SEM dei campioni preparati utilizzando una soluzione elettrolitica $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ con concentrazione 0.06 M, potenziale -1.3 V vs SCE con tempi di 500 e 750 s.

Al fine di avere un confronto su composizione e attività catalitica ottenute dai catalizzatori preparati per elettrosintesi utilizzando le migliori condizioni di sintesi e un catalizzatore convenzionale, è stato deciso di preparare un catalizzatore in polvere (immagine al SEM figura 3.11) con il metodo della coprecipitazione convenzionale utilizzando una soluzione avente la stessa composizione ($\text{Ni}/\text{Al} = 75/25$) impiegata anche per la elettrosintesi.

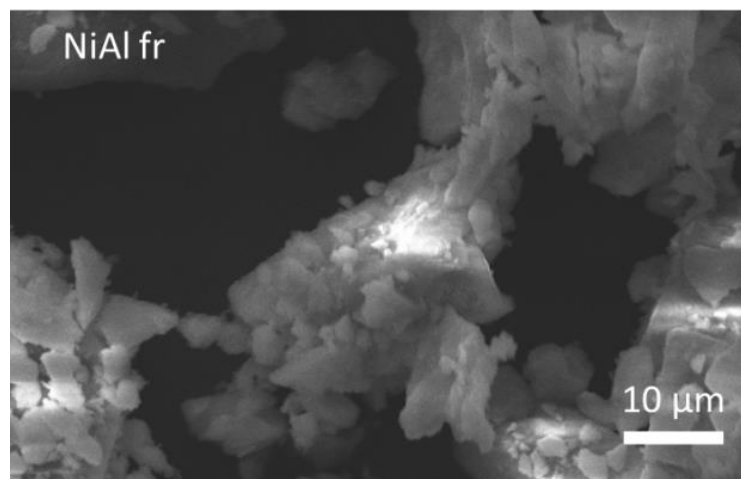


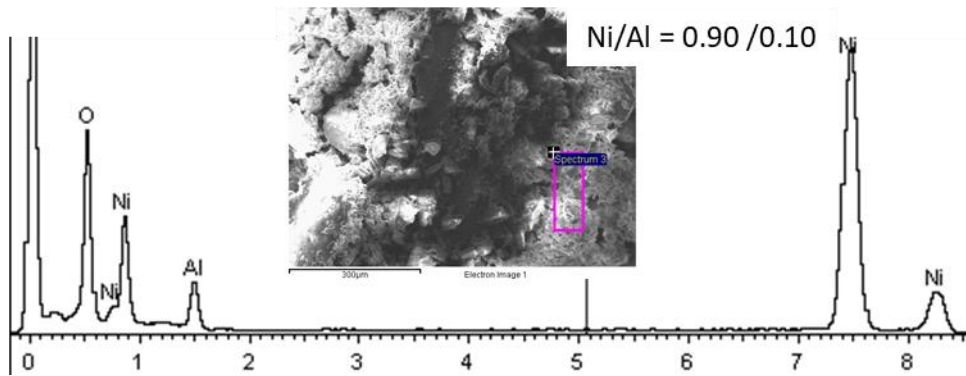
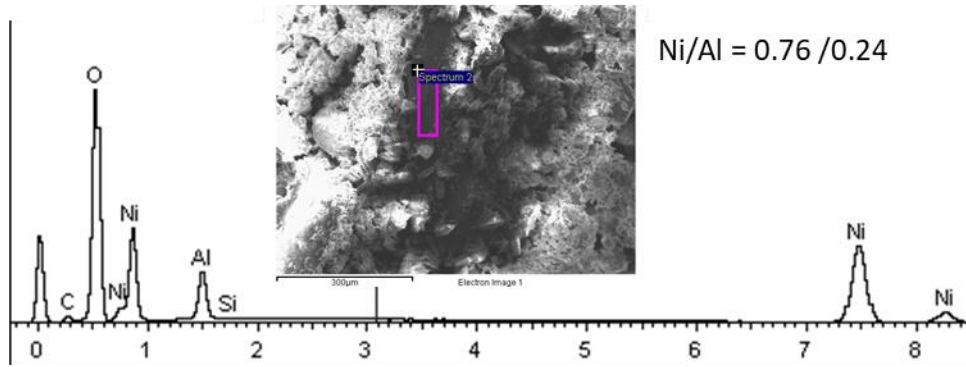
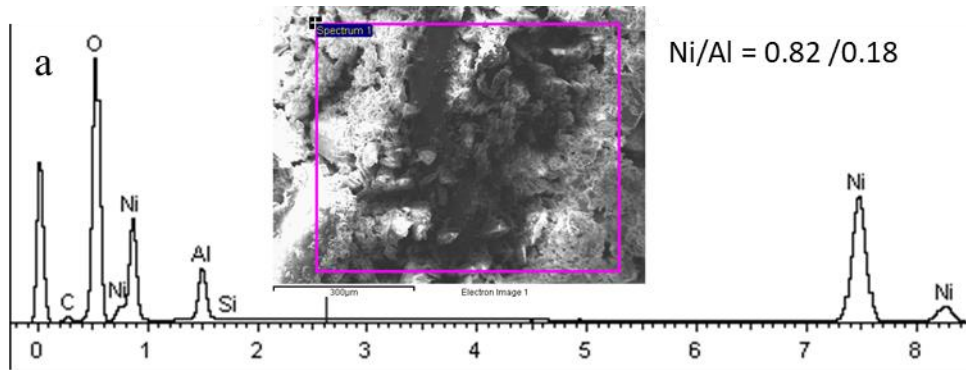
Figura 3.11 Immagine al SEM del catalizzatore in polvere ottenuto per coprecipitazione convenzionale.

Per avere un miglior confronto riguardo la composizione raggiunta dal miglior campione ottenuto per elettrosintesi, ovvero alle condizioni -1.3 V vs SCE , concentrazione soluzione 0.06 M e tempo di sintesi di 750 s è stato deciso di grattare la superficie della schiuma in modo da rimuovere parte del rivestimento per poterlo analizzare separatamente.

Gli spettri EDS ottenuti dalla polvere (figura 3.12a) mostrano zone in cui la composizione è molto vicina a quella nominale e altre in cui la composizione è maggiore di quella nominale;

Dagli spettri EDS del rivestimento grattato dalla schiuma (figura 3.12b) è possibile notare che ci sono delle zone in cui la composizione ottenuta è leggermente superiore a quella nominale e altre in cui la composizione ottenuta risulta inferiore.

Da ciò è stato possibile evincere che le composizioni ottenute dal campione ottenuto per elettrosintesi e quello ottenuto per coprecipitazione convenzionale sono simili tra loro e in alcune zone risultano molto prossime alla composizione nominale.



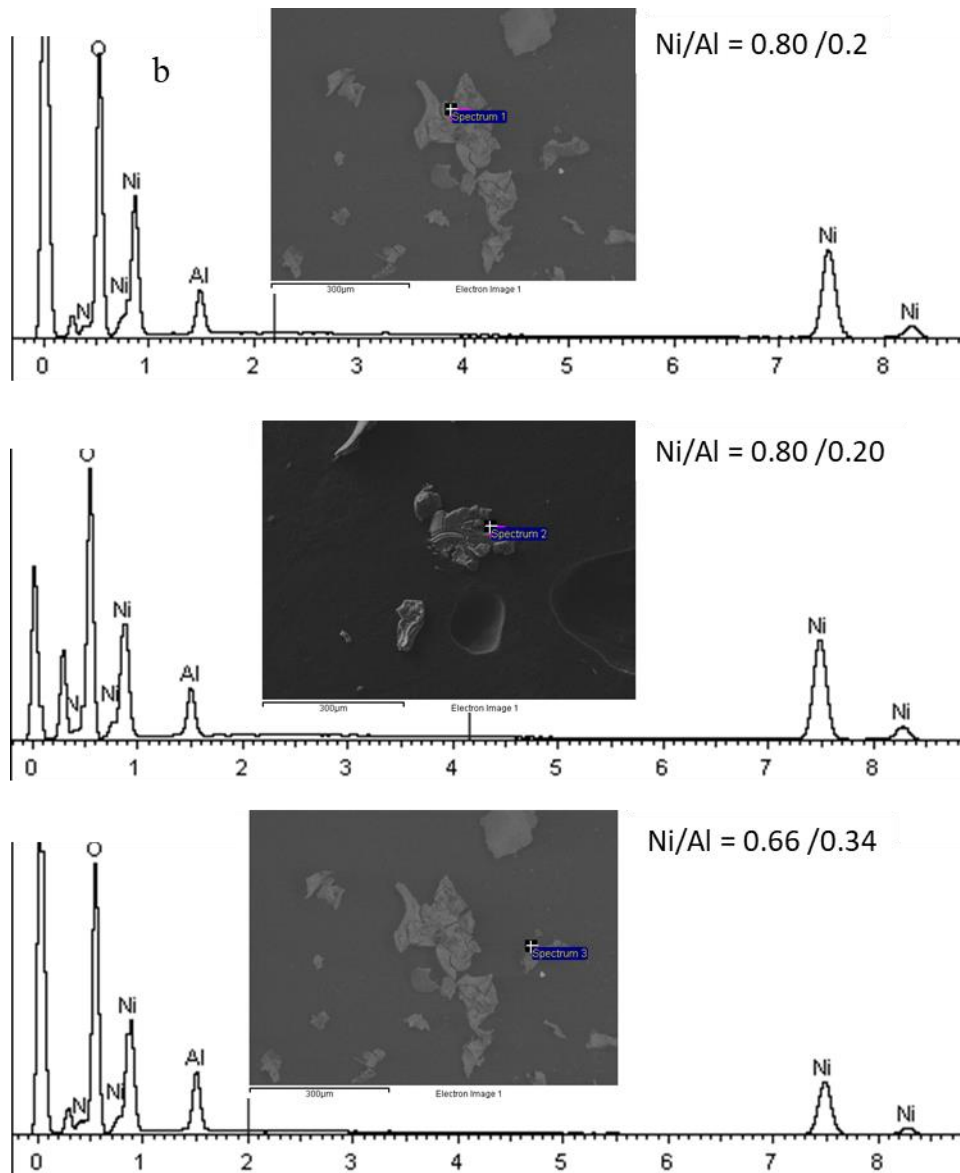


Figura 3.12 a) EDS ottenuti dalla polvere per coprecipitazione. b) EDS ottenuto dal rivestimento per elettrosintesi nelle condizioni ottimali.

3.3 Aggiunta di promotori per favorire le prestazioni catalitiche.

Una volta note le condizioni ottimali per l'ottenimento dei migliori rivestimenti di Ni/Al è stato deciso di sintetizzare dei catalizzatori Ni/X/Al con rapporto atomico 70/5/25 in cui X è il promotore aggiunto nella soluzione elettrolitica come nitrato mantenendo le condizioni ritenute ottimali per la sintesi di Ni/Al, ovvero concentrazione elettrolitica totale 0.06 M potenziale -1.3 V vs SCE e tempo di sintesi di 750 s.

Basandoci a quello che è riportato in letteratura, i promotori utilizzati in questa tesi sono stati: Fe [19], La [20], Y [57], Ce [21].

Le cronoamperometrie delle sintesi effettuate sono mostrate in figura 3.13. Com'è possibile notare dalle cronoamperometrie, nelle sintesi dei catalizzatori contenenti il promotore non si osservano delle significative differenze tra di loro nella corrente scambiata, quindi anche le reazioni elettrochimiche che avvengono sono simili, mentre è possibile notare che la corrente scambiata durante la sintesi di questi è maggiore rispetto a quella per la produzione dei composti Ni/Al.

Il fatto che la presenza degli additivi abbia portato a un aumento della corrente scambiata, potrebbe significare che la loro presenza favorisce la reazione di riduzione dei nitrati.

Per tutte le sintesi aventi il promotore il plateau è stato raggiunto molto velocemente (circa 50 secondi) a un valore di circa 0.04 A e nel rimanente tempo di sintesi la corrente scambiata è diminuita fino a 0.02 A, mentre per i composti Ni/Al il plateau è stato raggiunto sempre a circa 50 secondi, ma a un valore di circa 0.02 A e durante il rimanente tempo di sintesi la corrente scambiata è rimasta costante a quel valore.

È possibile notare inoltre che dalle sintesi dei materiali contenenti l'additivo la corrente risultante risulta meno continua e con più oscillazioni rispetto a quella senza l'additivo.

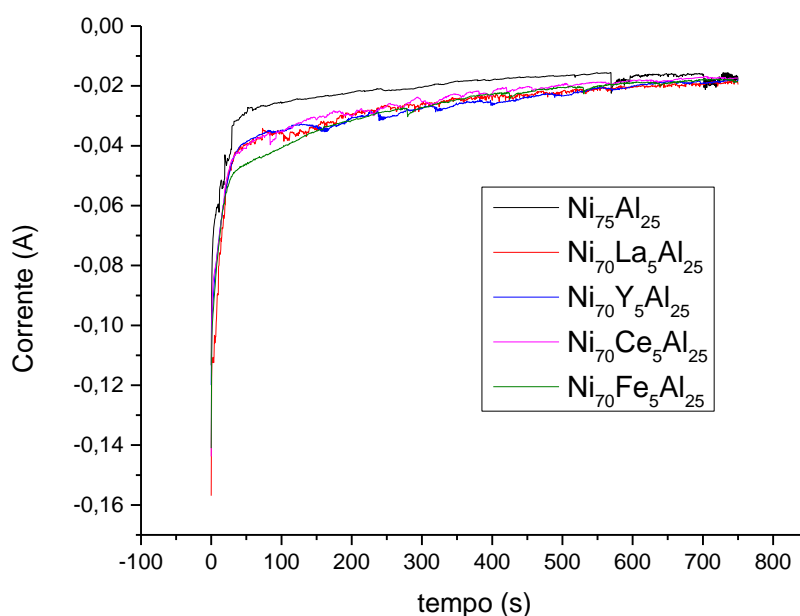


Figura 3.13 Cronoamperometrie ottenute dalle sintesi dei catalizzatori in condizioni ottimali aggiungendo un promotore.

Le immagini SEM dei campioni contenenti l'additivo (figura 3.14) mostrano dei rivestimenti con una maggiore quantità di crepe, risultato in accordo con la corrente ottenute nelle misure cronoamperometriche, che presentava molte oscillazioni.

Nonostante la maggiore quantità di corrente scambiata con l'introduzione dei promotori, la quantità di materia depositata è rimasta circa la stessa, intorno a 11 - 13 % w/w.

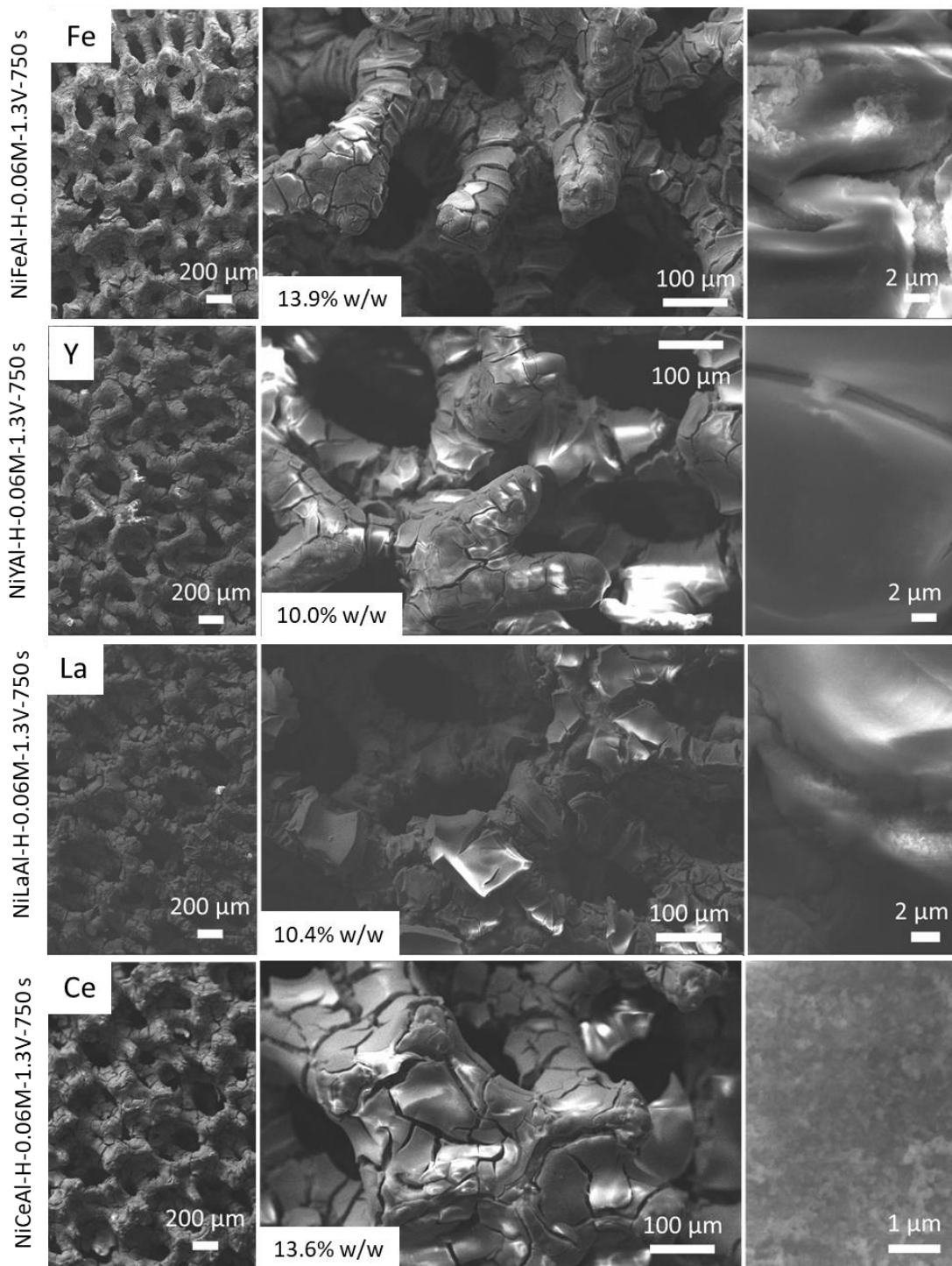


Figura 3.14 Immagini SEM dei campioni contenenti il promotore sintetizzati nelle condizioni ottimali.

Per conoscere la composizione dei campioni ottenuti introducendo il promotore è stato deciso di effettuare delle analisi con l'EDS per alcuni campioni grattando la superficie della schiuma per separare il rivestimento dalla schiuma e analizzarlo separatamente.

Gli spettri EDS ottenuti dei campioni sintetizzati con l'aggiunta del promotore sono mostrati in figura 3.15. I risultati ottenuti mostrano che i campioni contenenti i composti Ni/Y/Al (figura 3.15b) e Ni/La/Al (figura 3.15c) nonostante l'aggiunta del promotore mantengono una composizione prossima a quella nominale della soluzione, mentre la composizione ottenuta dal campione contenente Ni/Fe/Al (figura 3.15a) risulta con una composizione di Fe e Al maggiori rispetto ai valori nominali a discapito di quella del Ni che risulta minore.

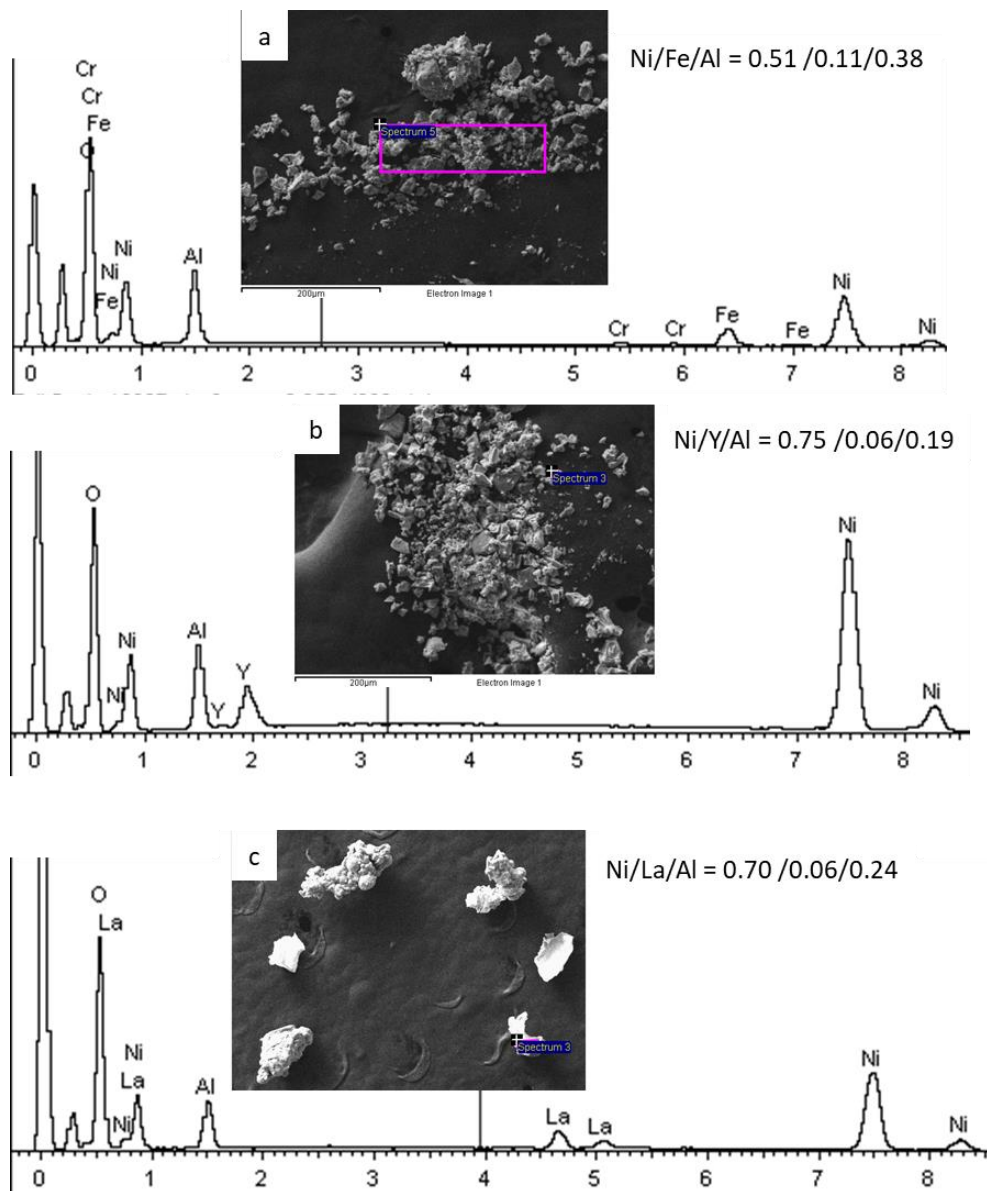


Figura 3.15 Spettri EDS dei campioni sintetizzati introducendo il promotore.

3.4 Campioni calcinati

Dopo esser stati sintetizzati e poi caratterizzati i campioni sono stati calcinati a 600 °C in muffola per sei ore e poi caratterizzati nuovamente per valutare il rivestimento ottenuto dopo il trattamento termico. La fase di calcinazione ha lo scopo di generare un rivestimento con proprietà (caricamento, spessore, dimensioni delle particelle, dispersione) stabili.

Durante la calcinazione il materiale perde peso per eliminazione di molecole di H₂O, NO_x, CO_x con la formazione di ossidi metallici molto aderenti alla superficie. I campioni ottenuti dopo la fase di calcinazione (figura 3.16) risultano avere una superficie con una maggior quantità di crepe, ma allo stesso tempo è anche possibile notare la formazione di uno strato di catalizzatore che ricopre la superficie del supporto.

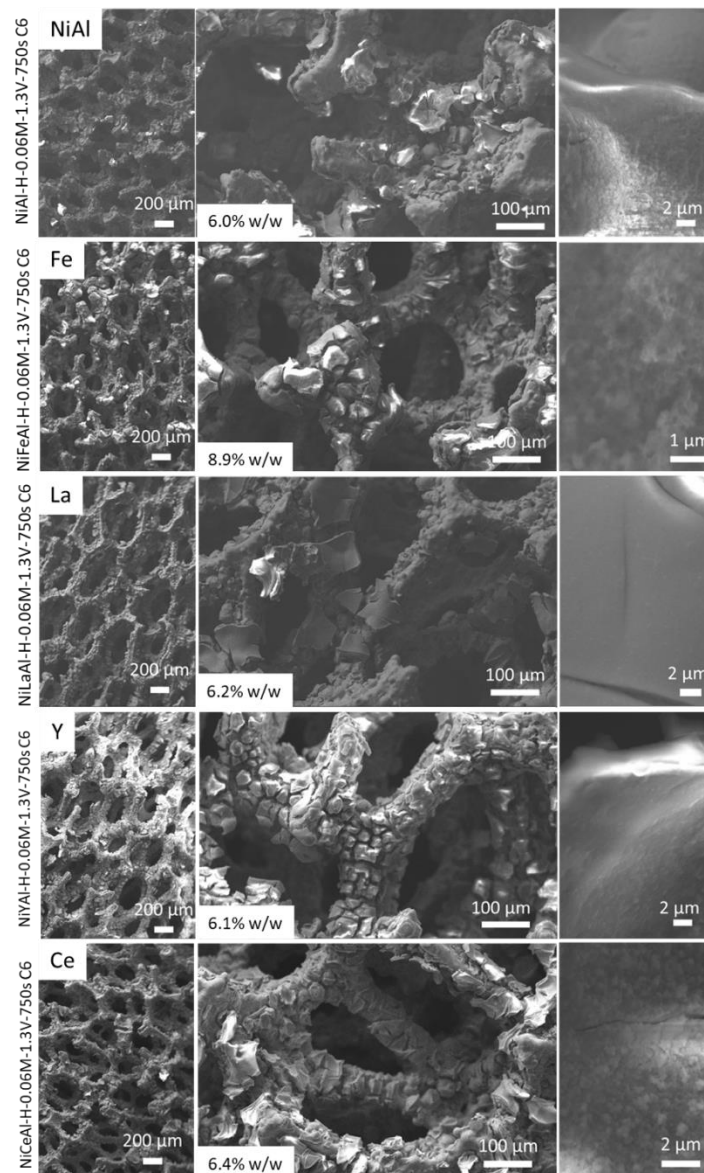


Figura 3.16 Immagini SEM dei campioni risultanti dopo la calcinazione.

3.5 Prove catalitiche

I catalizzatori, dopo la calcinazione e la successiva riduzione condotta all'interno del reattore di laboratorio, sono stati utilizzati per le prove catalitiche, per valutare la loro attività.

Inizialmente, essendo la prima volta che si studiava questa reazione dal gruppo di ricerca, è stato deciso di confrontare la conversione e selettività dei catalizzatori Ni/Al ottenuti per elettrodeposizione sulle schiume in NiCrAlloy, da quelli conseguiti dai catalizzatori in polvere ottenuti per coprecipitazione.

Sei schiume aventi una quantità totale di 30.8 mg di catalizzatore sono state confrontate con la stessa quantità di catalizzatore in polvere a cui è stato aggiunto la giusta quantità di silice per poter ottenere lo stesso volume delle sei schiume, in modo così da poter svolgere le prove con lo stesso valore di GHSV.

Entrambi i catalizzatori hanno subito le stesse condizioni di calcinazione e riduzione, poi i test catalitici effettuati su questi sono stati condotti a valori di GHSV di 19'000 h⁻¹ in un intervallo di temperature da 250 °C a 425 °C in step di 25 °C.

Dai risultati ottenuti delle prove catalitiche (figura 3.17) si osserva che la conversione e selettività in CH₄ conseguite dalle schiume risultano maggiori di quelle del catalizzatore in polvere per tutte le temperature indagate.

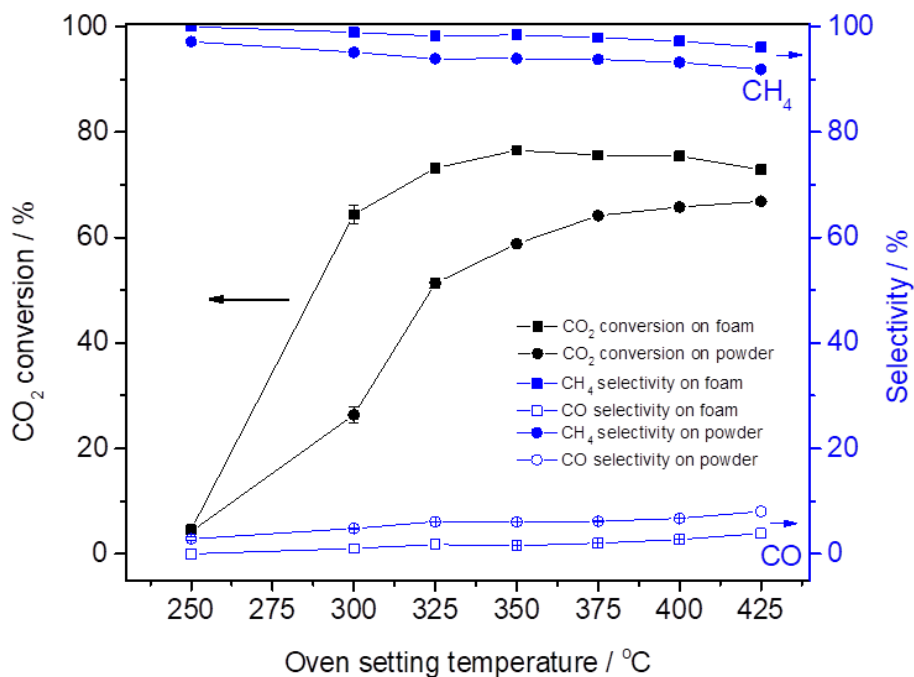


Figura 3.17 Conversione della CO₂ e selettività in CH₄ ottenute dall'utilizzo di 6 schiume e da catalizzatore in polvere per la reazione di metanazione della CO₂.

In seguito al confronto tra i catalizzatori ottenuti per coprecipitazione ed elettrosintesi, si è deciso di studiare l'effetto del GHSV su conversione e selettività utilizzando sei schiume.

Lo studio è stato condotto con valori di GHSV di 19'000, 28'500 e 38'000 h⁻¹.

I risultati ottenuti (figura 3.18) indicano che all'aumentare della velocità del flusso si ha una diminuzione dei valori di conversione della CO₂ e selettività per il CH₄, e questo risultato può essere spiegato in quanto aumentando la velocità del flusso si ha una diminuzione del tempo di contatto tra l'alimentazione e il catalizzatore.

Tuttavia, è possibile notare che alle temperature di 325 e 350 °C, a cui si è avuta la massima attività del catalizzatore, i valori di conversione e selettività sono risultati vicini tra loro.

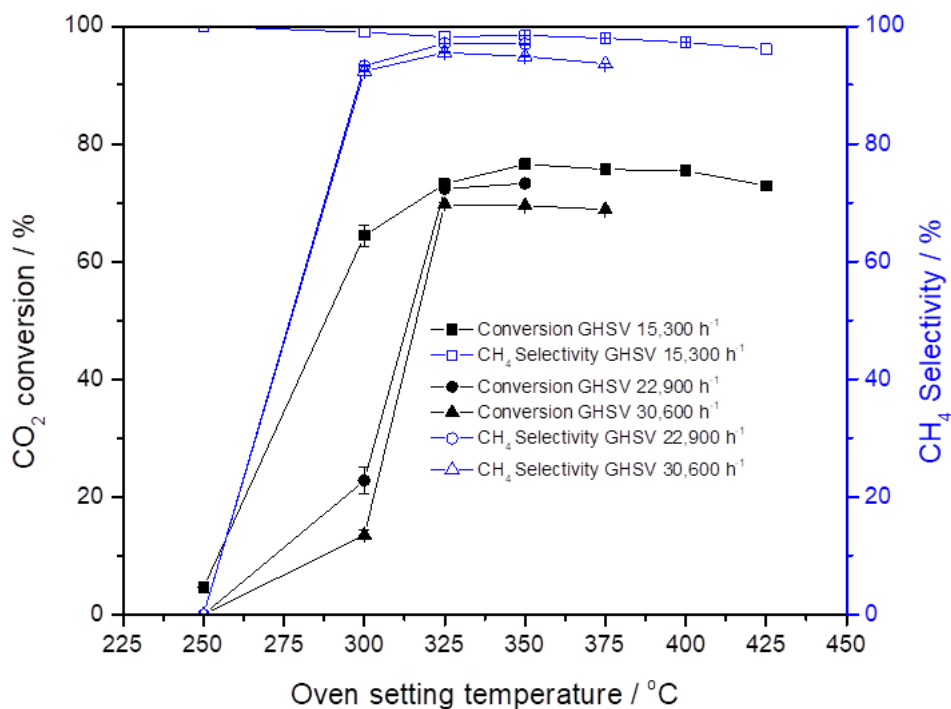


Figura 3.18 Studio dell'effetto di GHSV su conversione di CO₂ e selettività in CH₄ per la reazione di metanazione della CO₂ utilizzando sei schiume.

In seguito allo studio dell'effetto del GHSV sono stati effettuati delle prove di stabilità. La stabilità nel tempo di un catalizzatore è un parametro molto importante. Per i catalizzatori strutturati la stabilità dipende molto da quanto il rivestimento è aderente al supporto.

Le prove di stabilità sono state condotte su sei schiume utilizzando dei GHSV di 19'000, 38'000 e 19'000 h^{-1} rispettivamente con rapporto dei reagenti $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{N}_2$ 1/4/1 v/v, 1/4/1 v/v e 1/4/0 v/v ognuna per una durata di 11 h.

I risultati ottenuti, presentati in figura 3.19, mostrano che sia la conversione della CO_2 che la selettività in CH_4 del catalizzatore durante i test rimangono stabili, e questo indica che durante le prove non avvengono importanti modificazioni nel rivestimento del catalizzatore.

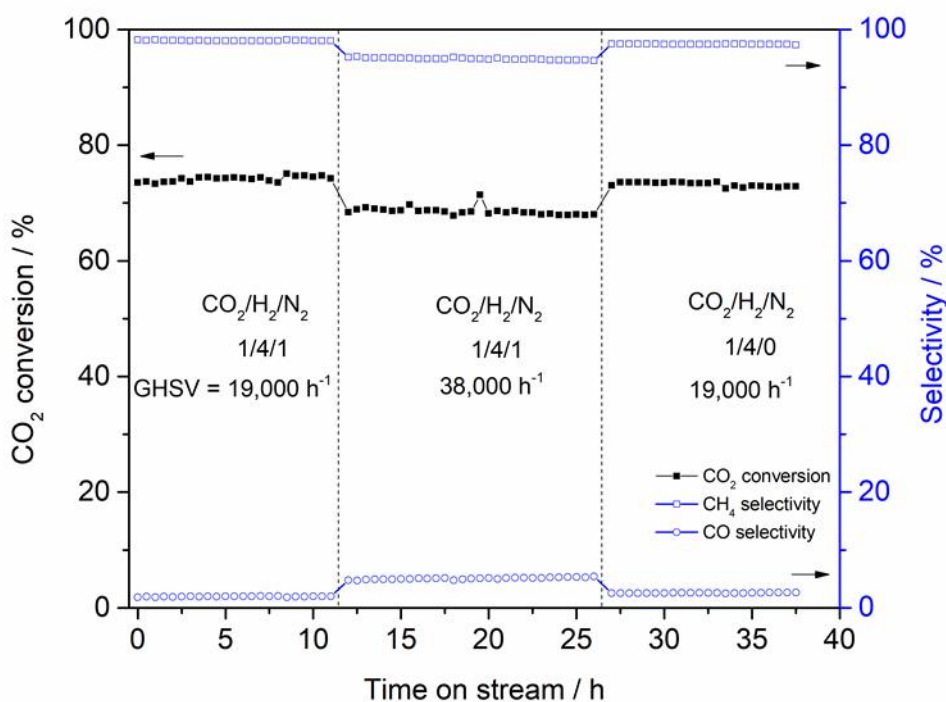


Figura 3.19 Prove di stabilità condotte su sei schiume con Ni/Al utilizzando sia alimentazione diluita che concentrata a diversi valori di GHSV.

In seguito ai buoni risultati di conversione, selettività e stabilità dei catalizzatori ottenuti utilizzando dei GHSV elevati, in condizione di alimentazione sia diluita che concentrata è stato deciso di provare a impiegare tre schiume per i successivi test e successivamente confrontare i risultati ottenuti con quelli conseguiti dall'utilizzo di sei schiume con GHSV di 19'000 e 38'000 h^{-1} .

I risultati ottenuti, presentati in figura 3.20, mostrano che a parità di GHSV, utilizzando sei o tre schiume la conversione di CO_2 e selettività per CH_4 e CO , sono molto simili.

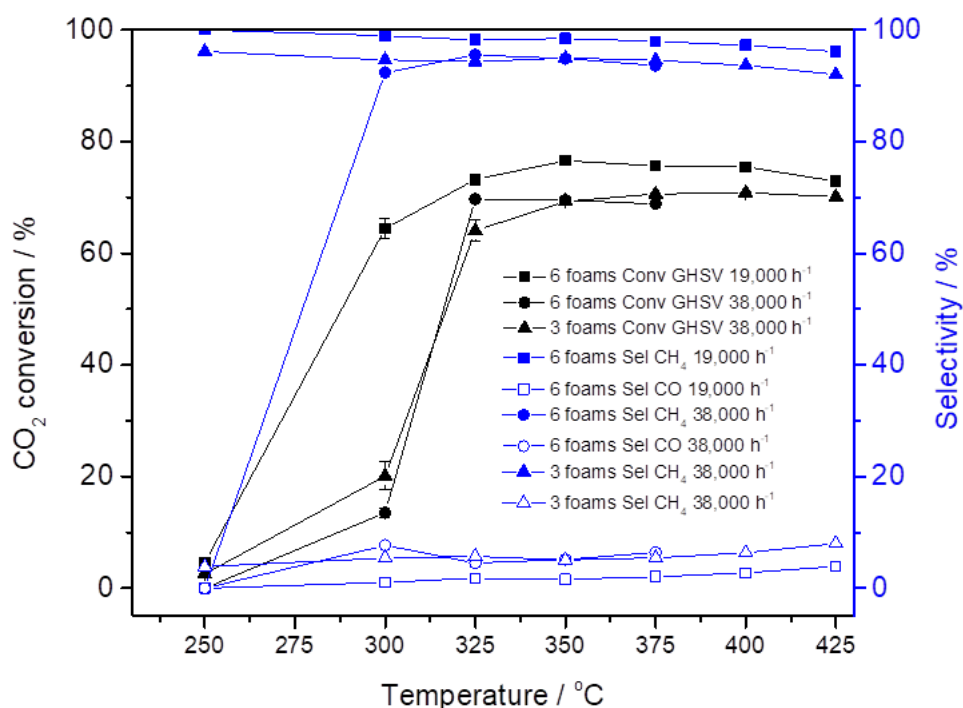


Figura 3.20 confronto delle prestazioni catalitiche ottenute utilizzando tre e sei schiume a diversi valori di GHSV.

Infine, sono stati provati i catalizzatori preparati introducendo un promotore e i risultati dei test catalitici sono mostrati in figura 3.21.

Dai risultati ottenuti, i catalizzatori hanno presentato un'attività con il seguente ordine:

$\text{Ni/Ce/Al} > \text{Ni/La/Al} > \text{Ni/Y/Al} > \text{Ni/Fe/Al} > \text{Ni/Al}$.

In base alle conversioni ottenute (figura 3.21a) possiamo dividere i catalizzatori in due gruppi; quello costituito da Ni/Ce/Al, Ni/La/Al e Ni/Y/Al che risultano i migliori per tutte le temperature rispetto a quelli del secondo gruppo, costituito da Ni/Fe/Al e Ni/Al che invece presentano minori attività e comparabili tra loro soprattutto per temperature minori di 350 °C.

Anche in base alle selettività in CH₄ e CO ottenute (figura 3.21b) i catalizzatori Ni/Ce/Al, Ni/La/Al e Ni/Y/Al sono risultati migliori rispetto a Ni/Fe/Al che presenta minori selettività soprattutto per temperature minori di 350 °C.

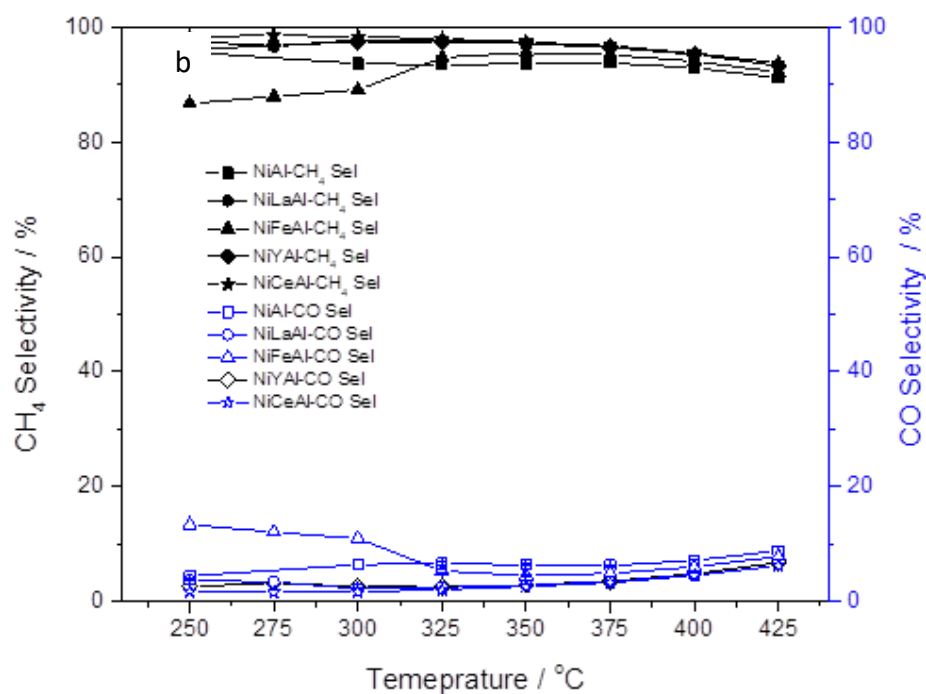
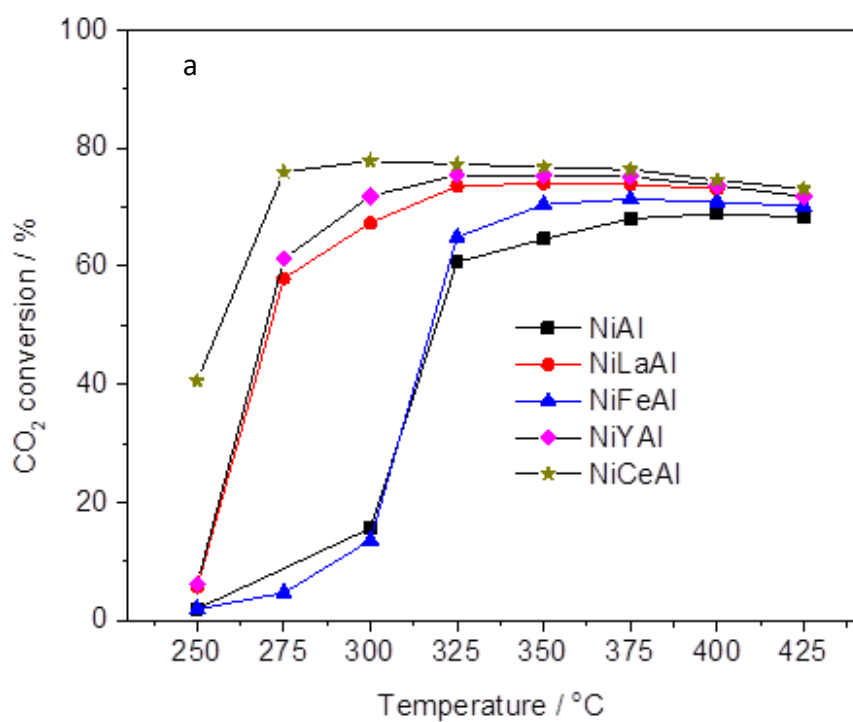


Figura 3.21 Effetto dei promotori utilizzando tre schiume a GHSV di 38'000 h⁻¹ con rapporto dell'alimentazione H₂/CO₂/N₂ = 4/1/1 v/v.

I migliori tre catalizzatori ottenuti, ovvero Ni/Ce/Al, Ni/La/Al e Ni/Y/Al sono stati sottoposti anche a prove di stabilità (figura 3.22) eseguiti in condizioni di alimentazione sia diluita che concentrata a GHSV di $38'000 \text{ h}^{-1}$ alle temperature in cui hanno presentato la massima attività ovvero a 300 °C per Ni/Ce/Al e a 325 °C per Ni/La/Al e Ni/Y/Al. Nelle prove catalitiche condotte, i catalizzatori provati hanno presentato attività e selettività sia verso il CH_4 che per il CO molto stabili sia in condizioni diluite sia concentrate e questo indica che durante le prove non avvengono importanti modificazioni del rivestimento.

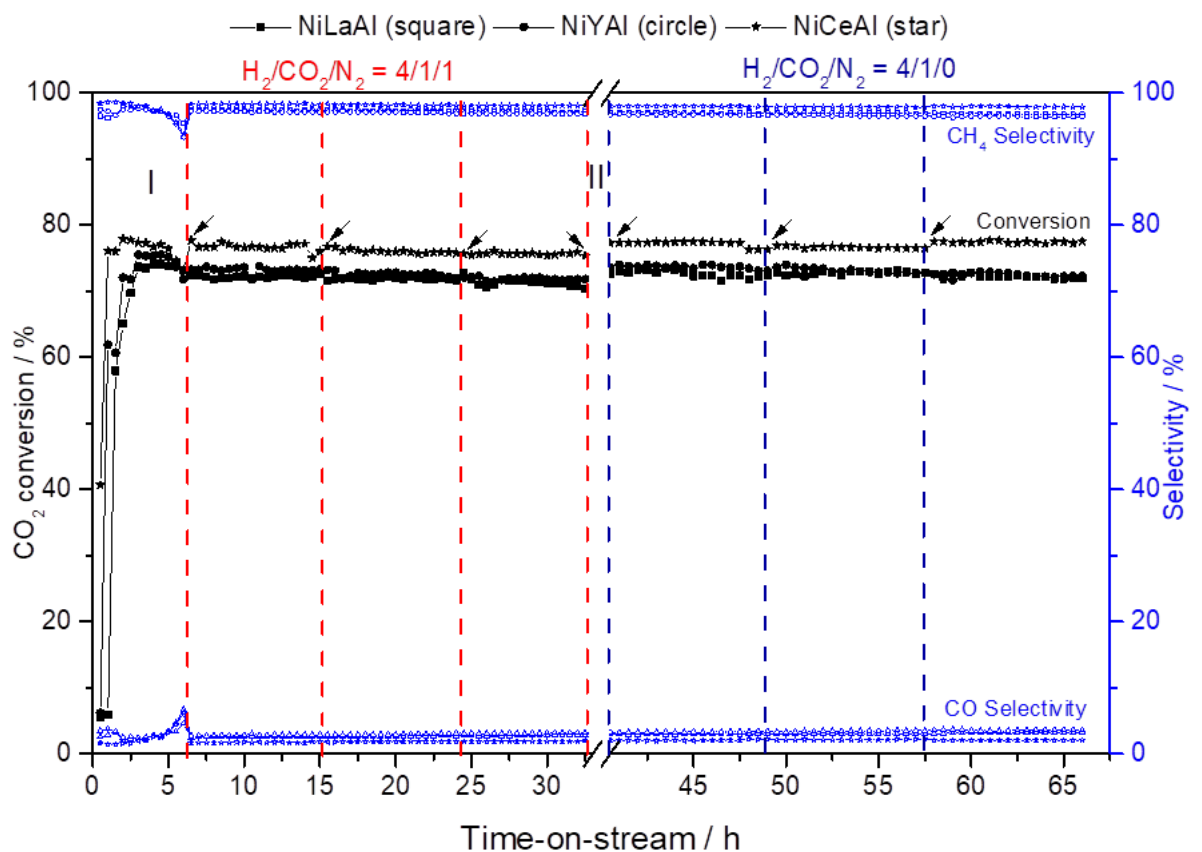


Figura 3.22 Prove di stabilità condotte a GHSV $38'000 \text{ h}^{-1}$ sui catalizzatori Ni/La/Al e Ni/Y/Al a 325 °C mentre a 300 °C per Ni/Ce/Al.

3.6 Catalizzatori esausti.

In seguito alle prove catalitiche e a quelli di stabilità, i catalizzatori preparati per elettrogenazione sono stati esaminati al SEM per valutare la morfologia ottenuta dal rivestimento dopo il loro utilizzo in impianto. Le immagini dei catalizzatori ottenute dopo il loro utilizzo (figura 3.23), mostrano che la morfologia dei catalizzatori risulta molto simile a quella ottenuta in seguito alla loro calcinazione, e questo indica che il rivestimento è stabile ed è un'ulteriore conferma dei buoni risultati di stabilità dei conversione e selettività conseguiti dai catalizzatori usati.

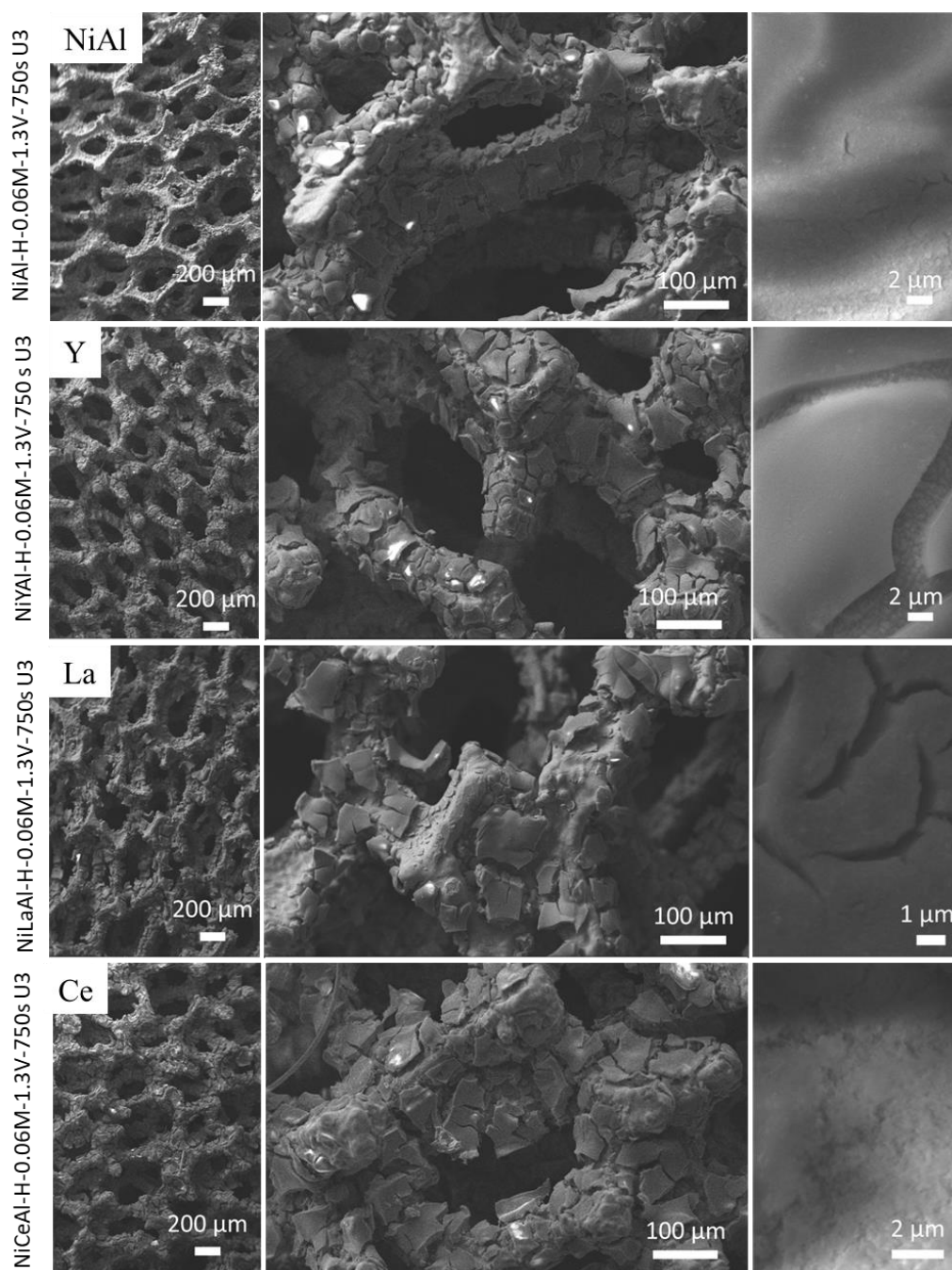


Figura 3.23 Immagini SEM dei campioni dopo l'uso per i test catalitici.

4. Conclusioni

In questo lavoro di tesi si è cercato di dare un contributo alla sintesi di catalizzatori strutturati a base di Ni su supporti di schiuma in NiCrAlloy attraverso la tecnica dell'elettrodeposizione per la reazione di metanazione della CO₂. Inizialmente si sono cercate le migliori condizioni di sintesi per composti Ni/Al in rapporto atomico 75/25, confrontando i risultati ottenuti da sintesi con o senza pretrattamento, con diversi potenziali, diverse concentrazioni della soluzione elettrolitica e diversi tempi di sintesi. Diversamente da ciò che è emerso nei precedenti studi effettuati con le schiume in FeCrAlloy, le quali non necessitavano di alcun pretrattamento prima della sintesi, per ottenere dei buoni rivestimenti, le schiume in NiCrAlloy necessitano di una fase di pretrattamento per la modifica della superficie, in modo da aumentare la conducibilità elettrica. Le migliori condizioni per l'ottenimento dei migliori rivestimenti sia in termini di quantità che composizione sono stati ottenuti utilizzando un pretrattamento chimico con HCl 1 M per 30 minuti, potenziale di -1.3 V vs SCE, concentrazione della soluzione elettrolitica 0.06 M e tempo di sintesi di 750 s. Con le stesse condizioni di sintesi sono stati preparati composti Ni/X/Al con rapporti atomici 70/5/25 in cui X corrisponde ai promotori Fe, La, Y, e Ce, che sono stati aggiunti per migliorare le prestazioni catalitiche. L'aggiunta dei promotori non ha condotto a importanti modifiche del rivestimento in termini di quantità di solido, composizione e morfologia.

In seguito alla sintesi, i catalizzatori, previa calcinazione e riduzione, sono stati utilizzati per le prove catalitiche in un intervallo di temperature da 250 °C a 425 °C sia in condizioni diluite (CO₂/H₂/N₂ = 1/4/1 v/v) che concentrate (CO₂/H₂/N₂ = 1/4/0 v/v) con diversi valori di GHSV (19'000 28'500 e 38'000 h⁻¹). I catalizzatori usati hanno mostrato il seguente ordine di attività:

Ni/Ce/Al > Ni/Y/Al > Ni/La/Al > Ni/Fe/Al e Ni/Al.

Il catalizzatore NiCeAl, che ha mostrato la maggiore attività, a 300 °C in condizioni diluite ha esibito: conversione CO₂ = 76%, selettività in CH₄ = 98.1% e in CO = 1.9%, mentre in condizioni concentrate: conversione CO₂ = 77.5%, selettività in CH₄ = 97.9% e in CO = 2.1%

In seguito alle prove catalitiche per individuare l'attività, per i catalizzatori Ni/Ce/Al, Ni/Y/Al e Ni/La/Al sono stati effettuati delle prove di stabilità alla temperatura alla quale i catalizzatori mostravano la maggior attività catalitica, utilizzando sia una alimentazione diluita che concentrata. I catalizzatori dopo 66 ore di prove hanno mostrato una elevata stabilità sia in termini di attività che di selettività. Successivamente i catalizzatori ottenuti

sono stati analizzati tramite SEM/EDS, la quale ha mostrato rivestimenti molto simili a quelli ottenuti dopo la calcinazione. I catalizzatori sintetizzati in questo lavoro di tesi tramite elettrodeposizione hanno mostrato di essere molto promettenti per la reazione di metanazione della CO_2 mostrando, oltre ad una elevata attività e selettività per il CH_4 , anche elevate stabilità anche in condizioni severe.

5. Bibliografía

- [1] Frey M., Romero T., Roger A. C., & Edouard D. Open cell foam catalysts for CO₂ methanation: Presentation of coating procedures and in situ exothermicity reaction study by infrared thermography. *Catalysis Today*, 2016, 273, 83-90.
- [2] Eggleston S., Buendia L., & Miwa K. *2006 IPCC guidelines for national greenhouse gas inventories [recurso electrónico]: waste*. Kanagawa, JP: Institute for Global Environmental Strategies, 2006.
- [3] Akorede M. F., Hizam H., Ab Kadir M. Z. A., Aris I., & Buba S. D. Mitigating the anthropogenic global warming in the electric power industry. *Renewable and sustainable energy reviews*, 2012, 16(5), 2747-2761.
- [4] Global Climate Change: Evidence. (2008, June 15). Retrieved January 14, 2015, from <http://climate.nasa.gov/evidence/>
- [5] Publications Office of the European Union (2017). EU action on energy and climate change. doi:10.2865/38310
- [6] Guo S., Liu Q., Sun J., & Jin H. A review on the utilization of hybrid renewable energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 91, 1121-1147.
- [7] Frey M., Bengaouer A., Geffraye G., Edouard D., & Roger A. C. Aluminum Open Cell Foams as Efficient Supports for Carbon Dioxide Methanation Catalysts: Pilot-Scale Reaction Results. *Energy Technology*, 2017, 5(11), 2078-2085.
- [8] Tada S., Ochieng O. J., Kikuchi R., Haneda T., & Kameyama H. Promotion of CO₂ methanation activity and CH₄ selectivity at low temperatures over Ru/CeO₂/Al₂O₃ catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(19), 10090-10100.
- [9] Frontera P., Macario A., Ferraro M., & Antonucci P. Supported catalysts for CO₂ methanation: a review. *Catalysts*, 2017, 7(2), 59.
- [10] Dimitriou I., García-Gutiérrez P., Elder R. H., Cuéllar-Franca R. M., Azapagic A., & Allen R. W. (2015). Carbon dioxide utilisation for production of transport fuels: process and economic analysis. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(6), 1775-1789.
- [11] Götz M., Lefebvre J., Mörs F., McDaniel Koch A., Graf F., Bajohr S., Reimert R., Kolb T. Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review. *Renewable energy*, 2016, 85, 1371-1390.
- [12] Rönsch S., Schneider J., Matthischke S., Schlüter M., Götz M., Lefebvre J., Prabhakaran P., Bajohr S. Review on methanation—From fundamentals to current projects. *Fuel*, 2016, 166, 276-296.

- [13] Sudiro M., & Bertucco A. Synthetic Natural Gas (SNG) from coal and biomass: a survey of existing process technologies, open issues and perspectives. In *Natural gas*. InTech, 2010. ISBN: 978-953-307-112-1
- [14] Bian Z., Chan Y. M., Yu Y., & Kawi S. Morphology dependence of catalytic properties of Ni/CeO₂ for CO₂ methanation: A kinetic and mechanism study. *Catalysis Today*, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.04.067>
- [15] Wei W., & Jinlong G. Methanation of carbon dioxide: an overview. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2011, 5(1), 2-10.
- [16] Mebrahtu C., Krebs F., Perathoner S., Abate S., Centi G., & Palkovits R. Hydrotalcite based Ni–Fe/(Mg, Al)O_x catalysts for CO₂ methanation—tailoring Fe content for improved CO dissociation, basicity, and particle size. *Catalysis Science & Technology*, 2018, 8(4), 1016-1027.
- [17] Zhao K., Wang W., & Li Z. Highly efficient Ni/ZrO₂ catalysts prepared via combustion method for CO₂ methanation. *Journal of CO₂ Utilization*, 2016, 16, 236-244.
- [18] Zhou R., Rui N., Fan Z., & Liu C. J. Effect of the structure of Ni/TiO₂ catalyst on CO₂ methanation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(47), 22017-22025.
- [19] Burger T., Koschany F., Thomys O., Köhler K., & Hinrichsen O. CO₂ methanation over Fe- and Mn-promoted co-precipitated Ni-Al catalysts: Synthesis, characterization and catalysis study. *Applied Catalysis A: General*, 2018, 558, 44-54.
- [20] Wierzbicki D., Debek R., Motak M., Grzybek T., Gálvez M. E., & Da Costa P. Novel Ni-La-hydrotalcite derived catalysts for CO₂ methanation. *Catalysis Communications*, 2016, 83, 5-8.
- [21] Zhou G., Liu H., Cui K., Jia A., Hu G., Jiao Z., Liu Y., Zhang X. Role of surface Ni and Ce species of Ni/CeO₂ catalyst in CO₂ methanation. *Applied Surface Science*, 2016, 383, 248-252.
- [22] Muroyama H., Tsuda Y., Asakoshi T., Masitah H., Okanishi T., Matsui T., & Eguchi K. Carbon dioxide methanation over Ni catalysts supported on various metal oxides. *Journal of Catalysis*, 2016, 343, 178-184.
- [23] Vita A., Italiano C., Pino L., Frontera P., Ferraro M., & Antonucci V. Activity and stability of powder and monolith-coated Ni/GDC catalysts for CO₂ methanation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 226, 384-395.
- [24] Cybulski A., & Moulijn J. A. Monoliths in heterogeneous catalysis. *Catalysis Reviews—Science and Engineering*, 1994, 36(2), 179-270.

- [25] Frey M., Bengaouer A., Geffraye G., Edouard D., & Roger A. C. Aluminum Open Cell Foams as Efficient Supports for Carbon Dioxide Methanation Catalysts: Pilot-Scale Reaction Results. *Energy Technology*, 2017, 5(11), 2078-2085.
- [26] Fukuhara C., Hayakawa K., Suzuki Y., Kawasaki W., & Watanabe R. A novel nickel-based structured catalyst for CO₂ methanation: A honeycomb-type Ni/CeO₂ catalyst to transform greenhouse gas into useful resources. *Applied Catalysis A: General*, 2017, 532, 12-18.
- [27] Wang C., Ping D., Dong X., Dong Y., & Zang Y. Construction of Ru/Ni-Al-oxide/Ni-foam monolithic catalyst for deep-removing CO in hydrogen-rich gas via selective methanation. *Fuel Processing Technology*, 2016, 148, 367-371.
- [28] Montebelli A., Visconti C. G., Groppi G., Tronconi E., Cristiani C., Ferreira C., & Kohler, S. Methods for the catalytic activation of metallic structured substrates. *Catalysis Science & Technology*, 2014, 4(9), 2846-2870.
- [29] Heck R. M., Gulati S., & Farrauto R. J. The application of monoliths for gas phase catalytic reactions. *Chemical Engineering Journal*, 2001, 82(1-3), 149-156.
- [30] Govender S., & Friedrich H. B. Monoliths: a review of the basics, preparation methods and their relevance to oxidation. *Catalysts*, 2017, 7(2), 62.
- [31] Tronconi E., Groppi G., & Visconti C. G. Structured catalysts for non-adiabatic applications. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2014, 5, 55-67.
- [32] Ho P., Scavetta E., Tonelli D., Fornasari G., Vaccari A., & Benito P. Hydrotalcite-Type Materials Electrodeposited on Open-Cell Metallic Foams as Structured Catalysts. *Inorganics*, 2018, 6(3), 74.
- [33] J. L. William. Monolith structures, materials, properties and uses. *Catalyst today*, 2001, 69, 3-97
- [34] Carty W. M., & Lednor P. W. Monolithic ceramics and heterogeneous catalysts: honeycombs and foams. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 1996, 1(1), 88-95.
- [35] Janke C., Duyar M. S., Hoskins M., & Farrauto R. (2014). Catalytic and adsorption studies for the hydrogenation of CO₂ to methane. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 152, 184-191.
- [36] Tomašić V., & Jović F. State-of-the-art in the monolithic catalysts/reactors. *Applied Catalysis A: General*, 2006, 311, 112-121.
- [37] Richardson J. T., Peng Y., & Remue D. Properties of ceramic foam catalyst supports: pressure drop. *Applied Catalysis A: General*, 2000, 204(1), 19-32.

- [38] Valentini M., Groppi G., Cristiani C., Levi M., Tronconi E., & Forzatti P. The deposition of γ -Al₂O₃ layers on ceramic and metallic supports for the preparation of structured catalysts. *Catalysis today*, 2001, 69(1-4), 307-314.
- [39] Tronconi E., Groppi G., Boger T., & Heibel A. Monolithic catalysts with 'high conductivity' honeycomb supports for gas/solid exothermic reactions: characterization of the heat-transfer properties. *Chemical Engineering Science*, 2004, 59(22-23), 4941-4949.
- [40] Yasaki S., Yoshino Y., Ihara K., & Ohkubo K. *U.S. Patent No. 5,208,206*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office, 1993.
- [41] Aegerter, M. A., & Mennig, M. (Eds.). *Sol-gel technologies for glass producers and users*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [42] Ho P. H., De Nolf W., Ospitali F., Gondolini A., Fornasari G., Scavetta E., Tonelli D., Vaccari A., Benito P. Coprecipitated-like hydrotalcite-derived coatings on open-cell metallic foams by electrodeposition: Rh nanoparticles on oxide layers stable under harsh reaction conditions. *Applied Catalysis A: General*, 2018, 560, 12-20.
- [43] Ho P. H., Scavetta E., Tonelli D., Fornasari G., Vaccari A., & Benito P. Hydrotalcite-Type Materials Electrodeposited on Open-Cell Metallic Foams as Structured Catalysts. *Inorganics*, 2018, 6(3), 74.
- [44] Vergunst T., Kapteijn F., & Moulijn J. A. Monolithic catalysts—Non-uniform active phase distribution by impregnation. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 213(2), 179-187.
- [45] Villegas L., Masset F., & Guilhaume N. Wet impregnation of alumina-washcoated monoliths: Effect of the drying procedure on Ni distribution and on autothermal reforming activity. *Applied Catalysis A: General*, 2007, 320, 43-55.
- [46] Ho P. H., Scavetta E., Ospitali F., Tonelli D., Fornasari G., Vaccari A., & Benito P. Effect of metal nitrate concentration on the electrodeposition of hydrotalcite-like compounds on open-cell foams. *Applied Clay Science*, 2018, 151, 109-117.
- [47] Basile F., Benito P., Bugani S., De Nolf W., Fornasari G., Janssens K., Morselli L., Scavetta E., Tonelli D., Vaccari A. Combined use of synchrotron-radiation-based imaging techniques for the characterization of structured catalysts. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20(23), 4117-4126.
- [48] Monti M., Benito P., Basile F., Fornasari G., Gazzano M., Scavetta E., Tonelli D., Vaccari A. Electrosynthesis of Ni/Al and Mg/Al Layered Double Hydroxides on Pt and FeCrAlloy supports: Study and control of the pH near the electrode surface. *Electrochimica Acta*, 2013, 108, 596-604.
- [49] Benito P., Monti M., De Nolf W., Nuyts G., Janssen G., Fornasari G., Scavetta E., Basile F., Janssens K., Ospitali F., Tonelli D., Vaccari A. Improvement in the coating

homogeneity in electrosynthesized Rh structured catalysts for the partial oxidation of methane. *Catalysis Today*, 2015, 246, 154-164.

[50] Benito P., Monti M., Bersani I., Basile F., Fornasari G., Scavetta E., Tonelli D., Vaccari A. Coating of FeCrAlloy foam with Rh catalysts: Optimization of electrosynthesis parameters and catalyst composition. *Catalysis today*, 2012, 197(1), 162-169.

[51] Ho P. H., Monti M., Scavetta E., Tonelli D., Bernardi E., Nobili L., Fornasari G., Vaccari A., Benito P. Reactions involved in the electrodeposition of hydrotalcite-type compounds on FeCrAlloy foams and plates. *Electrochimica Acta*, 2016, 222, 1335-1344.

[52] Scavetta E., Mignani A., Prandstraller D., & Tonelli D. Electrosynthesis of thin films of Ni, Al hydrotalcite like compounds. *Chemistry of Materials*, 2007, 19(18), 4523-4529.

[53] Basile F., Benito P., Fornasari G., & Vaccari A. Hydrotalcite-type precursors of active catalysts for hydrogen production. *Applied Clay Science*, 2010, 48(1-2), 250-259.

[54] Burzlaff A., Brethauer S., Kasper C., Jackisch B. O., & Scheper T. Flow cytometry: Interesting tool for studying binding behavior of DNA on inorganic layered double hydroxide (LDH). *Cytometry Part A: The Journal of the International Society for Analytical Cytology*, 2004, 62(1), 65-69.

[55] Therese G. H. A., & Kamath P. V. Electrochemical synthesis of metal oxides and hydroxides. *Chemistry of materials*, 2000, 12(5), 1195-1204.

[56] Basile F., Benito P., Fornasari G., Rosetti V., Scavetta E., Tonelli D., & Vaccari A. Electrochemical synthesis of novel structured catalysts for H₂ production. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 91(1-2), 563-572.

[57] Yan, Y., Dai, Y., Yang, Y., & Lapkin, A. A. Improved stability of Y₂O₃ supported Ni catalysts for CO₂ methanation by precursor-determined metal-support interaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 237, 504-512.