

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili**

Tesi di Laurea Magistrale

**“Indagine sul potenziale dei catalizzatori metallici nella
decomposizione dell’ammoniaca”**



Relatore

prof. Monteverde Alessandro

Candidato

Chiara Maisano

Ottobre 2023

Indice

Introduzione	I
1. Il potenziale dell'idrogeno	1
1.1. Panorama energetico europeo e obiettivi per il 2030	1
1.2. L'idrogeno come vettore energetico	3
1.3. La produzione dell'idrogeno	4
1.3.1. Utilizzo delle fonti fossili per la produzione	4
1.3.2. Tecniche di cattura CO ₂ (CCUS)	5
1.3.3. L'elettrolisi	6
1.4. I settori di applicazione	8
1.4.1. Raffineria	8
1.4.2. Settore chimico industriale	8
1.4.3. Produzione di acciaio	9
1.4.4. Trasporto	10
1.4.5. Settore edilizio	12
1.4.6. Energia Elettrica	12
1.5. Trasporto e storage	14
2. Caratterizzazione dell'ammoniaca	19
2.1. Proprietà chimico-fisiche	19
2.2. Sicurezza	22
2.3. Impiego come vettore energetico	24
2.4. Costi del trasporto e utilizzo	25
3. La reazione di decomposizione dell'ammoniaca	27
3.1. Termodinamica e cinetica della reazione	27
3.2. Tipologie di reattori utilizzati	31
3.3. Generalità dei catalizzatori più impiegati	38
4. Sintesi sperimentale dei catalizzatori	45
4.1. Screening dei catalizzatori più performanti	45
4.2. Scelta dei catalizzatori da sintetizzare	50
4.3. Sintesi	52
4.3.1. Processo Polyol	52
4.3.2. Steps della sintesi sperimentale in laboratorio	54

4.3.3. <i>I campioni sintetizzati</i>	57
5. Analisi dei risultati	63
5.1. <i>XRD</i>	64
5.2. <i>Temperature reduction programed (TPR)</i>	70
5.3. <i>Valutazione delle prestazioni catalitiche</i>	78
5.3.1. <i>TPD (H2)</i>	85
5.3.2. <i>TPD (N2)</i>	87
5.3.3. <i>TPD (CO2)</i>	91
6. Conclusioni	93
Bibliografia	95

Introduzione

Negli ultimi decenni, la decarbonizzazione dei processi industriali si pone come una delle sfide più importanti a livello europeo per ridurre le emissioni di gas effetto serra e mitigare il cambiamento climatico.

Per raggiungere tale obiettivo, sono necessari trasformazioni significative nei processi produttivi e nell'approvvigionamento energetico.

Tra le possibili soluzioni, l'idrogeno verde rappresenta una valida alternativa ai combustibili fossili e può essere utilizzato in diversi settori come il trasporto, l'industria pesante e la produzione di energia elettrica.

Quest'ultimo è prodotto attraverso l'elettrolisi dell'acqua, un processo chimico che permette di dividere le molecole utilizzando energia elettrica proveniente da fonti rinnovabili, come l'energia solare o eolica. Esso, essendo privo di emissioni carboniose durante la produzione e l'utilizzo, si considera una forma di combustibile pulita.

Tuttavia, ci sono anche alcune sfide legate all'uso dell'idrogeno in campo industriale. L'idrogeno è caratterizzato da un peso molecolare molto ridotto, una bassa densità energetica ed è altamente infiammabile e volatile: queste sue caratteristiche rendono il trasporto e lo stoccaggio una delle difficoltà più ardue da affrontare, motivo per cui la sua diffusione è limitata.

Per il trasporto, è infatti necessario comprimerlo o raffreddarlo al di sotto della sua temperatura criogenica, il che richiede una quantità elevata di energia aggiuntiva.

Inoltre, la produzione di idrogeno a partire da fonti fossili, può ancora generare emissioni di carbonio se non si utilizzano tecniche di cattura e stoccaggio di quest'ultimo.

Per tanto, una soluzione promettente per lunghe distanze sarebbe l'impiego di ammoniaca come vettore energetico, in quanto essa presenta caratteristiche chimico-fisiche tali per cui si avrebbe una notevole riduzione dei costi. In aggiunta, essendo l'ammoniaca largamente impiegata in alcuni settori industriali, come ad esempio nel settore di produzione di fertilizzanti agricoli, esistono già diverse tecnologie impiegate nel trasporto e diffusione di essa su tutto il territorio mondiale.

Il processo principale su cui ruota questa soluzione è costituito dal cracking della NH_3 , permettendo in questo modo, tramite la rottura della molecola, di riottenere l' H_2 desiderato e N_2 che, essendo un inerte, non costituisce nessun pericolo a livello ambientale e per la salute umana.

Tuttavia, tra i problemi legati all'utilizzo di quest'ultima vi sono: gli elevati costi di riconversione a causa delle alte temperature di reazione e la parziale perdita di idrogeno dovuta alle rese non unitarie della reazione di cracking.

Il presente elaborato si pone quindi, come obiettivo, la valutazione di materiali impiegati come catalizzatori durante la reazione di cracking per migliorare la conversione ed abbassare la temperatura di reazione.

In particolare, questo studio pone l'attenzione sulla sintesi di catalizzatori a base di rutenio su allumina, con lo scopo di ottenere materiali performanti impiegando minori quantità di metallo nobile.

1. Il potenziale dell'idrogeno

1.1. Panorama energetico europeo e obiettivi del 2030

Il repentino cambiamento geopolitico di quest'ultimo anno, a causa dell'aggressione militare da parte della Russia nei confronti dell'Ucraina, ha avuto grandi ripercussioni a livello mondiale ed in particolar modo a livello europeo. L'Europa dipende eccessivamente dalle importazioni di gas, petrolio e carbone russe, il che è stato messo maggiormente in evidenza dalla situazione attuale: i prezzi elevati dell'energia stanno creando difficoltà economiche e le importazioni di gas e petrolio da parte della Russia sono soggette a sanzioni.

Data l'urgenza della situazione, il consiglio europeo nel mese di marzo 2022 si è riunito per presentare un nuovo piano energetico, il REPowerEU, con lo scopo di affrancare l'Europa dalla dipendenza dalla Russia ponendosi nuovi traguardi per il 2030, ancora più ambiziosi rispetto alle misure previste con il Fit-for-55.

Il REPowerEU si pone l'obiettivo di diminuire le importazioni di carbon fossile e parallelamente accelerare la transizione energetica verso l'energia pulita. Il piano europeo si articola in una serie di azioni volte a: diversificare l'approvvigionamento, risparmiare l'energia, aumentare gli investimenti, supportare la transizione energetica con riforme intelligenti, affrancarsi dalla dipendenza dai fossili.

Tra gli obiettivi prefissati dal nuovo piano energetico per il 2030 vi sono:

- L'aumento dell'energia rinnovabile fino al 45 % (superiore al 40% che era stato prefissato con il Fit-for-55), questo permetterebbe di ottenere una capacità complessiva di produzione di energia rinnovabile a 1 236 GW.
- La riduzione del -55% di gas a effetto serra, già predisposto nel piano energetico Fit-for-55.
- Il miglioramento dell'efficienza energetica fino al raggiungimento del 13%.
- L'incremento della produzione di biometano per ottenere 35 bcm per l'anno 2030.
- L'accelerazione della produzione e diffusione dell'idrogeno per ottenere un utilizzo di quest'ultimo pari a 30 Mt nel 2030.

Le misure REPowerEU, combinate con le proposte Fit-for-55, si basano largamente sulla diffusione rapida di tecnologie prive di combustibili fossili. Tuttavia, sono presenti alcune problematiche che potrebbero ostacolare il nuovo piano energetico come: la dipendenza di alcuni processi dalle terre rare e metalli nobili, i vincoli della catena di approvvigionamento, la carenza di manodopera qualificata e la necessità di grandi finanziamenti. L'idrogeno verde necessita di infrastrutture di trasporto dedicate ^[1].

Rispetto al quadro energetico del 2019, ma anche alle previsioni del piano Fit-for-55, le misure del RePowerEU introducono per il 2030 alcune modifiche alla produzione lorda di elettricità. Come effetto diretto dei prezzi elevati del gas naturale, si prevede che per quell'anno la capacità installata degli impianti a gas sarà inferiore di circa 8 GW, l'elettricità lorda generata dalle centrali a gas diminuirà di 240 TWh (-67% nel 2030) rispetto alle proposte Fitfor-55, mentre si avrà un effetto contrario per le centrali a carbone: la produzione lorda di elettricità aumenterà di 105 TWh. Il piano europeo comprende il funzionamento di due unità nucleari belghe dal 2025 e il mantenimento della capacità nucleare in Francia, in tal maniera si riuscirà ad aumentare di 45 TWh l'energia elettrica

prodotta. In questo scenario di modellazione, la maggior parte della produzione aggiuntiva di fotovoltaico ed eolico si impiegherà per la produzione di idrogeno verde.

Quindi nel complesso rispetto al Fit-for-55 diminuiranno le importazioni di gas naturale di 97 Mtoe, aumenteranno per solidi (+13 Mtoe) e petrolio (+6 Mtoe) mentre il consumo energetico complessivo si ridurrà di 768 Mtoe, ovvero il 4,6% in meno rispetto alla proposta Fit-for-55.

Nelle figure sottostanti si riporta il consumo interno lordo del carburante in MToe e il consumo finale di energia da carburante in MToe nel 2019 e nel 2030 secondo gli scenari del Fit-for-55 e del RePowerEU ^[2].

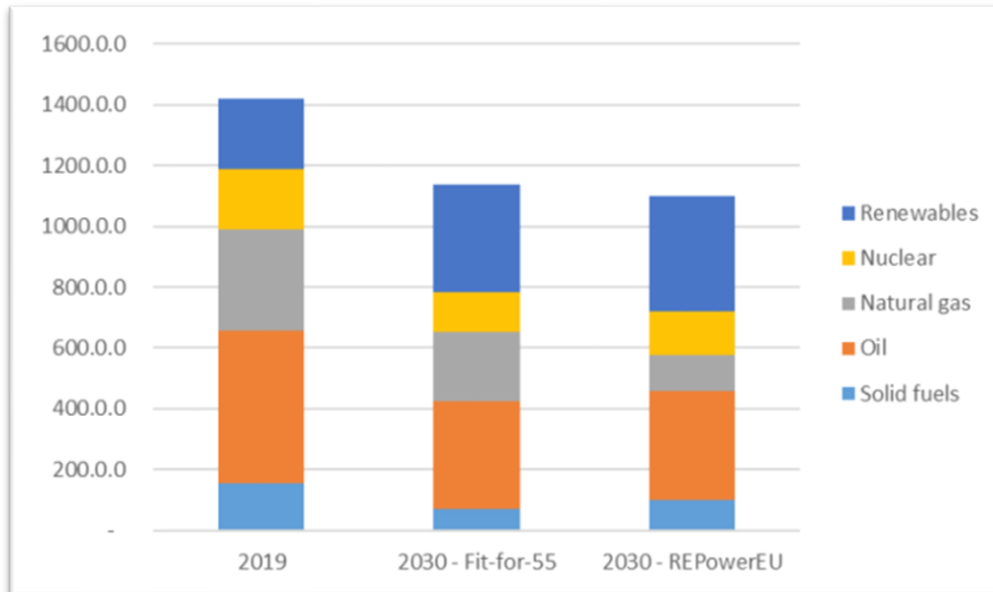


Figura 1.2: Consumo interno lordo del carburante in Mtoe.

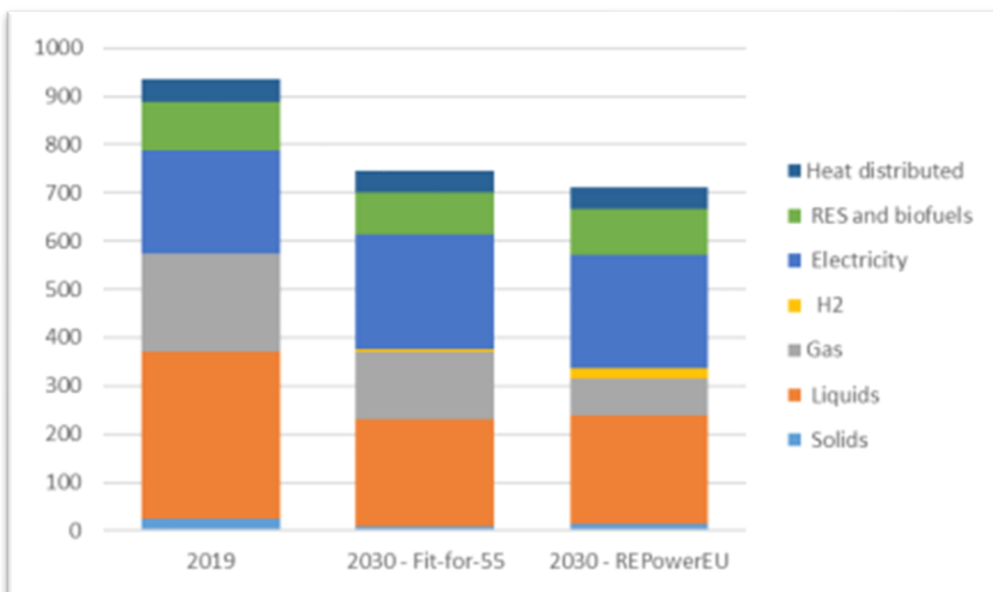


Figura 1.1: Consumo finale di energia da carburante in Mtoe.

1.2. L'idrogeno come potenziale vettore energetico

L'idrogeno costituisce uno dei punti chiave del REPowerEU poiché potrebbe aiutare a superare alcune sfide energetiche critiche. Tramite il suo impiego si ha l'opportunità di decarbonizzare alcuni settori tra cui trasporti a lungo raggio, industria di prodotti chimici e siderurgici in cui risulta complicato ridurre le emissioni. Si potrebbe migliorare la qualità dell'aria e rafforzare la sicurezza energetica dell'Europa.

L'idrogeno è molto versatile: le tecnologie odierne consentono di produrre, immagazzinare, spostare e utilizzare l'energia in modi diversi. Inoltre esso può essere prodotto da un'ampia varietà di combustibili come le fonti rinnovabili, il nucleare, il gas naturale, il carbone e il petrolio; anche il trasporto può avvenire in differenti modi: può essere trasportato come un gas da gasdotti o in forma liquida da navi. Si può trasformare in energia elettrica o in metano per alimentare le abitazioni e le industrie o si può trasformare in combustibile per auto, camion, navi e aerei.

Le fonti rinnovabili, come il solare fotovoltaico (PV) e l'eolico, hanno la grande limitazione di essere variabili nel tempo, la disponibilità non è controllata e non sempre corrisponde alla domanda.

L'idrogeno non è una fonte di energia ma un vettore energetico, il che significa che potenzialmente potrebbe assumere un ruolo simile a quello dell'elettricità. Entrambi i vettori energetici possono, infatti, essere prodotti da diverse fonti energetiche, sono versatili e si utilizzano in varie applicazioni e tecnologie. Il loro utilizzo non prevede formazione di gas effetto serra o sostanze dannose per l'ambiente o le persone, tuttavia questo non implica che siano sostenibili: essi, infatti, potrebbero essere prodotti da fonti fossili il che causerebbe ingenti quantità di CO₂ emessa. Per evitare questo l'obiettivo odierno è la produzione di idrogeno verde mediante l'impiego di fonti rinnovabili, tramite il nucleare o integrando il processo di produzione di combustibili fossili con un sistema di cattura della CO₂ (CCUS).

La differenza sostanziale tra l'elettricità e l'idrogeno sta nel fatto che quest'ultimo è un vettore energetico chimico. Tale sua caratteristica permette di immagazzinare e trasportare l'energia sotto forma di materia in maniera stabile come avviene con i combustibili fossili.

Le caratteristiche sopracitate dell'idrogeno lo rendono una delle opzioni principali per lo stoccaggio di energia da fonti rinnovabili, tramite esso si riesce ad immagazzinare elettricità per giorni, settimane o addirittura mesi il che risolverebbe il principale problema legato alla variabilità e non costanza delle fonti rinnovabili, sia temporalmente che geograficamente.

1.3. Produzione dell'idrogeno

1.3.1. Utilizzo delle fonti fossili per la produzione

L'idrogeno può essere estratto da combustibili fossili e biomasse, dall'acqua o da una combinazione di più fonti. Oggi vengono utilizzati circa 275 Mtoe di energia per la produzione di idrogeno (2% della domanda globale di energia primaria totale). Il gas naturale è la fonte primaria dell'idrogeno, rappresenta circa i tre quarti della produzione annua globale corrispondente a circa 70 milioni di tonnellate di idrogeno (MtH₂), utilizzando circa 205 miliardi di metri cubi (bcm) di gas naturale (il 6% del consumo globale di gas naturale).

Il carbone è la fonte secondaria di produzione dell'idrogeno dovuta principalmente per il suo ruolo dominante in Cina: essa utilizza 107 Mt di carbone (2% del consumo globale di carbone). Il resto della produzione è affidato al petrolio e all'elettricità ^[3].

Questi dati mettono in evidenza il fatto che l'idrogeno al giorno d'oggi dipende fortemente dalle risorse fossili (gas naturale e carbone) e che quindi la sua produzione genera significative emissioni di CO₂: nello specifico vengono emesse 10 tonnellate di anidride carbonica per tonnellata di idrogeno (tCO₂/tH₂) da gas naturale, 12 tCO₂/tH₂ da prodotti petroliferi e 19 tCO₂/tH₂ da carbone. La maggior parte di questa CO₂ viene emessa nell'atmosfera, sebbene in alcuni impianti ammoniaca/urea i flussi concentrati di CO₂ da steam metan reforming (SMR) (circa 130 MtCO₂ all'anno) sono catturati per produrre fertilizzanti a base di urea. La produzione di idrogeno a basse emissioni è inferiore a 1 Mt (0,7%) nel 2021: la maggior parte proveniente da combustibili fossili con CCUS, solo 35 kt H₂ prodotto da elettricità tramite elettrolisi dell'acqua. La quantità di idrogeno prodotta tramite elettrolisi dell'acqua, sebbene molto piccola, è aumentata di quasi il 20% rispetto al 2020 ^[4].

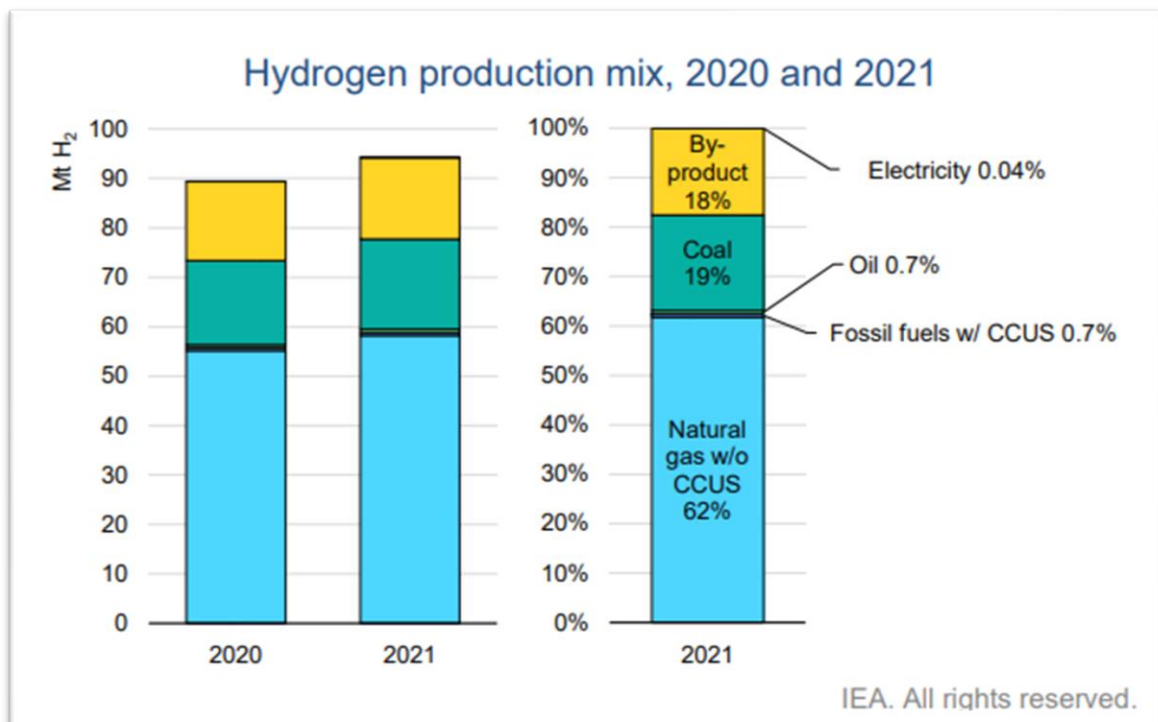


Figura 1.3: Produzione di idrogeno nel 2020 e nel 2021.

Nella maggior parte dei territori nel 2021, la produzione di idrogeno a basse emissioni di anidride carbonica era più costosa rispetto alla tradizionale produzione basata sui combustibili fossili. Il divario economico fra le tecnologie costituiva il principale impedimento nella diffusione della produzione di idrogeno a basse emissioni: nel 2021 il costo medio era pari a 1,0-2,5 USD / kg H₂ da gas naturale senza sosta, 1,5-3,0 USD/kg H₂ da gas naturale con CCUS, e 4,0-9,0 USD /kg H₂ per la produzione tramite elettrolisi con elettricità rinnovabile.

A causa dello sconvolgimento politico dettato dall'invasione russa, è avvenuto anche un rilevante cambiamento sul quadro energetico europeo: sono stati imposti vincoli di approvvigionamento fisico per il gas naturale in Europa e sono aumentati i prezzi di quest'ultimo. Tale situazione ha influito sull'economia della produzione di idrogeno dal gas naturale: nel giugno 2022 i costi di produzione dell'idrogeno da gas naturale senza sosta sono stati pari a 4,8-7,8 dollari / kg H₂ fino a tre volte superiore rispetto al 2021. I costi per l'idrogeno da gas naturale con CCUS nel 2022 sono stati tra 5,3 e 8,6 USD / kg H₂, di cui 4,1-7,4 USD / kg H₂ dovuti esclusivamente ai costi del gas naturale. Con tali prezzi, l'idrogeno rinnovabile potrebbe diventare l'opzione più economica per la produzione di idrogeno in molte regioni.

È interessante anche la situazione economica legata alla produzione fotovoltaica: si stima che entro il 2030 il prezzo dell'idrogeno da solare fotovoltaico potrebbe scendere al di sotto di 1,5 USD/kg H₂ ed entro il 2050 al di sotto di 1 USD/kg di H₂ nei territori in cui tale tecnologia è favorevole. I bassi costi per l'elettricità da solare fotovoltaico, che rappresentano circa il 55% dei costi totali di produzione dell'idrogeno, potrebbero rappresentare una svolta nella diffusione della produzione di idrogeno con elettrolisi ^[3].

1.3.2. Tecniche di cattura CO₂ (CCUS)

Il gas reforming e la gassificazione del carbone sono le principali tecnologie per produzione di idrogeno oggi, esse generano significative emissioni di CO₂.

Si stanno cercando di adottare alternative per ridurre i gas effetto serra, tra le più valide vi è il CCUS, una tecnologia che prevede la cattura di CO₂ e il suo successivo riutilizzo come materia prima in una gamma di prodotti o il suo stoccaggio permanente in profonde formazioni geologiche sotterranee. Tramite l'impiego del CCUS si possono ottenere produzioni di idrogeno a basse emissioni mitigando gli impianti di idrogeno esistenti nei settori della raffinazione e della chimica, e fornendo un'opzione potenzialmente a basso costo.

Nel reforming di metano le tecnologie più ampiamente utilizzate sono lo Steam Methane Reforming (SMR) e il reforming autotermico (ATR), si stima che impiegando il CCUS in questi processi si riuscirebbe ad ottenere un'efficienza di cattura pari al 90% nel primo caso e pari al 95% nel secondo caso ^[3].

1.3.3. L'elettrolisi

L'elettrolisi è un processo elettrochimico di rottura di molecole d'acqua: tramite l'elettricità si ottiene idrogeno e ossigeno. Normalmente si utilizza questa tecnica nei mercati in cui è necessaria un'elevata purezza del prodotto, ma con il calo dei costi per l'elettricità rinnovabile, in particolare da solare, fotovoltaico ed eolico, è cresciuto l'interesse nei confronti dell'idrogeno prodotto tramite elettrolisi.

L'efficienza dei sistemi di elettrolisi odierni varia tra il 60% e 81% a seconda del tipo di tecnologia e del fattore di carico. Al giorno d'oggi esistono tre principali tecnologie di elettrolisi: elettrolisi alcalina, elettrolisi a scambio protonico a membrana (PEM) e celle di elettrolisi a ossido solido (SOEC).

L'elettrolisi alcalina è una tecnologia matura e commerciale, è caratterizzata da costi di capitale relativamente bassi rispetto ad altre tecnologie di elettrolisi dal momento che non si utilizzano metalli preziosi.

I sistemi di elettrolisi PEM furono introdotti per la prima volta per superare alcuni degli inconvenienti operativi degli elettrolizzatori alcalini. Utilizzando una soluzione elettrolitica di acqua pura, infatti, evitano il riciclo dell'idrossido di potassio nella soluzione elettrolitica. Hanno dimensioni ridotte, caratteristica che li rende attraenti per possibili installazioni nei centri urbani. Essi offrono un funzionamento flessibile ed il loro raggio d'azione può passare da carico zero al 160% della capacità di progetto (quindi è possibile sovraccaricare l'elettrolizzatore se l'impianto e l'elettronica di potenza sono stati progettati di conseguenza). Le principali limitazioni dei sistemi PEM sono legate per lo più ai costi elevati per via dell'utilizzo di materiali costosi nelle membrane e negli elettrodi (platino e iridio) e alla durata è inferiore rispetto agli elettrodi alcalini.

I SOEC sono la tecnologia di elettrolisi meno sviluppata, non sono ancora in commercio sebbene diverse aziende stanno spingendo per portare questa nuova tecnologia sul mercato. Essi utilizzano la ceramica come elettrolita e perciò vantano di costi contenuti per i materiali. Operano in alte temperature e con un elevato grado di efficienza elettrica. Questa tecnologia utilizza il vapore e non acqua allo stato liquido come avviene per gli altri due processi, necessitano quindi di una fonte di calore.

A differenza degli elettrolizzatori alcalini e PEM, è possibile far funzionare un elettrolizzatore SOEC anche con la reazione inversa, riconvertendo l'idrogeno in elettricità, il che potrebbe essere utile se accoppiati con impianti di stoccaggio dell'idrogeno.

Sebbene l'elettrolisi dell'acqua sia dunque una tecnologia innovativa in rapida crescita, essa presenta alcuni problemi: supponendo di basare tutta la produzione dell'idrogeno (69 MtH₂) tramite questo processo sarebbe necessario un apporto di elettricità pari a 3 600 terawattora (TWh), più della produzione totale annua di elettricità del Unione Europea. L'elettrolisi richiede inoltre un grande quantitativo di acqua: per produrre 1kg di H₂ sono necessari circa 9 litri di acqua. Se si volessero quindi produrre 69 Mt di H₂ si avrebbe un fabbisogno idrico di 617 milioni di metri cubi, pari all'1,3% del consumo idrico del settore energetico globale oggi circa il doppio dell'attuale consumo di acqua per produrre idrogeno da SMR (345 milioni di m³ di acqua per 52 MtH₂)^[3].

L'accesso all'acqua dolce inoltre può essere un problema nelle aree a stress idrico. L'utilizzo dell'acqua di mare potrebbe diventare un'alternativa nelle zone costiere sebbene questa opzione richiederebbe ulteriori spese per dissalare l'acqua; l'utilizzo diretto invece al momento non è possibile per problemi di corrosione ma si stanno conducendo ulteriori

ricerche per rendere più facile l'uso dell'acqua di mare nell'elettrolisi nel futuro 2025 e su scala GW entro il 2030.

Nel 2021, l'elettrolisi dell'acqua ha rappresentato solo lo 0,1% circa produzione globale di idrogeno. Ma la capacità installata degli elettrolizzatori si sta espandendo rapidamente e ha raggiunto i 510 megawatt (MW) entro la fine del 2021, un incremento di 210 MW, pari al 70% rispetto al 2020. È previsto un rapido aumento della capacità dell'elettrolizzatore nei prossimi anni. A livello globale, ci sono circa 460 progetti di elettrolizzatori attualmente in fase di sviluppo o costruzione.

Nel maggio 2022, i produttori europei si sono impegnati ad aumentare la capacità di produzione totale annua dell'elettrolizzatore per ottenere 25 GW entro il 2025 dopo l'annuncio del piano REPowerEU. Le strategie aziendali annunciate finora si tradurrebbero in un output cumulativo di circa 95 GW entro il 2030, leggermente inferiore all'obiettivo di 10 Mt di idrogeno rinnovabile annua prevista nel piano REPowerEU ^[2].

1.4. I settori di applicazione

1.4.1. Raffineria

Attualmente la maggior parte dell'idrogeno viene utilizzato in tre settori industriali: raffinazione del petrolio, prodotti chimici e siderurgici acciaio.

Le raffinerie utilizzano l'idrogeno per rimuovere le impurità, in particolare lo zolfo, e per ottenere, dalle frazioni di petrolio pesante, catene più piccole e leggere e prodotti di maggior interesse. Oggi le raffinerie rimuovono circa il 70% dello zolfo presente nei greggi corrispondente ad un utilizzo di circa 38 MtH₂/anno, il 33% della domanda globale, ma l'attuale richiesta di H₂ è destinata a crescere man mano che si inaspriscono le normative sul contenuto di zolfo.

Momentaneamente la maggior parte dell'approvvigionamento di idrogeno nella raffinazione proviene come sottoprodotto dello steam cracking e dal cracking catalitico di nafta ma sostituirlo con idrogeno a basse emissioni non è una sfida tecnica complicata.

Attualmente i progetti portati avanti sono limitati in numero e dimensioni ma la recente crisi energetica potrebbe accelerare l'adozione di sistemi a basse emissioni idrogeno, in particolare di idrogeno da fonti rinnovabili.

1.4.2. Settore chimico industriale

Oggi le principali applicazioni dell'idrogeno nel settore industriale interessano la produzione di ammoniaca (34 Mt di domanda di idrogeno) e metanolo (15 Mt).

Circa l'80% dell'ammoniaca è principalmente utilizzata nella produzione di fertilizzanti come l'urea e il nitrato di ammonio, l'altro 20% si impiega nell'industria di esplosivi, fibre sintetiche, e altri materiali speciali ^[3].

La produzione di una tonnellata di ammoniaca richiede circa 180 chilogrammi (kg) di idrogeno e causa circa 2,2 tonnellate di emissioni di CO₂, rappresentando l'1,3% della domanda globale di energia e circa l'1% delle emissioni di CO₂ globali ^[4].

Il metanolo, la seconda più grande applicazione di idrogeno industriale, viene utilizzato per una vasta gamma di applicazioni industriali tra cui la produzione di formaldeide, metilmetacrilato e vari solventi. Per questo prodotto chimico, invece, sono necessari circa 130 kg di idrogeno per produrne una tonnellata, emettendo circa 2,2 tonnellate di CO₂.

Come si evince dai dati riportati la maggior parte dell'idrogeno è impiegata in settori industriali che causano dispersioni di elevati volumi di gas effetto serra, le nuove politiche europee stanno avanzando piani per ridurre il livello di emissioni e introdurre maggiormente l'utilizzo di idrogeno a basse emissioni di carbonio.

1.4.3. Produzione di acciaio

La DRI è una tecnologia utilizzata per produrre acciaio dal minerale di ferro, essa impiega una miscela di monossido di carbonio e idrogeno per ridurre chimicamente il ferro minerale ottenendo l'acciaio. Attualmente la domanda annuale corrisponde 5 Mt di idrogeno ed in media la produzione di una tonnellata di acciaio grezzo si traduce in circa 1,4 tonnellate di produzione diretta di emissioni di CO₂.

In base alle tendenze attuali si stima che la domanda globale di acciaio aumenterà di circa il 6% entro il 2030 ^[3].

L'obiettivo di ridurre le emissioni carboniose sta sviluppando diversi percorsi più puliti che avrebbero un effetto significativo di riduzione delle emissioni nel settore della produzione di acciaieria.

Questi sono suddivisibili in due categorie:

- I percorsi che evitano la produzione di CO₂, essi cercano di evitare interamente la maggior parte delle emissioni di CO₂ adottando fonti di energia a basse emissioni di carbonio e agenti di riduzione, solitamente utilizzando idrogeno. Anche l'idrogeno prodotto tramite elettrolisi può essere utilizzato con tale scopo: se miscelato in unità DRI convenzionali può gas naturale e carbone apportando solo piccole modifiche all'attrezzatura ^[4].
- I percorsi "CO₂ management" mirano al recupero e alla gestione della CO₂ associata percorsi tradizionali basati sui combustibili fossili, di solito tramite l'applicazione diretta di CCUS.

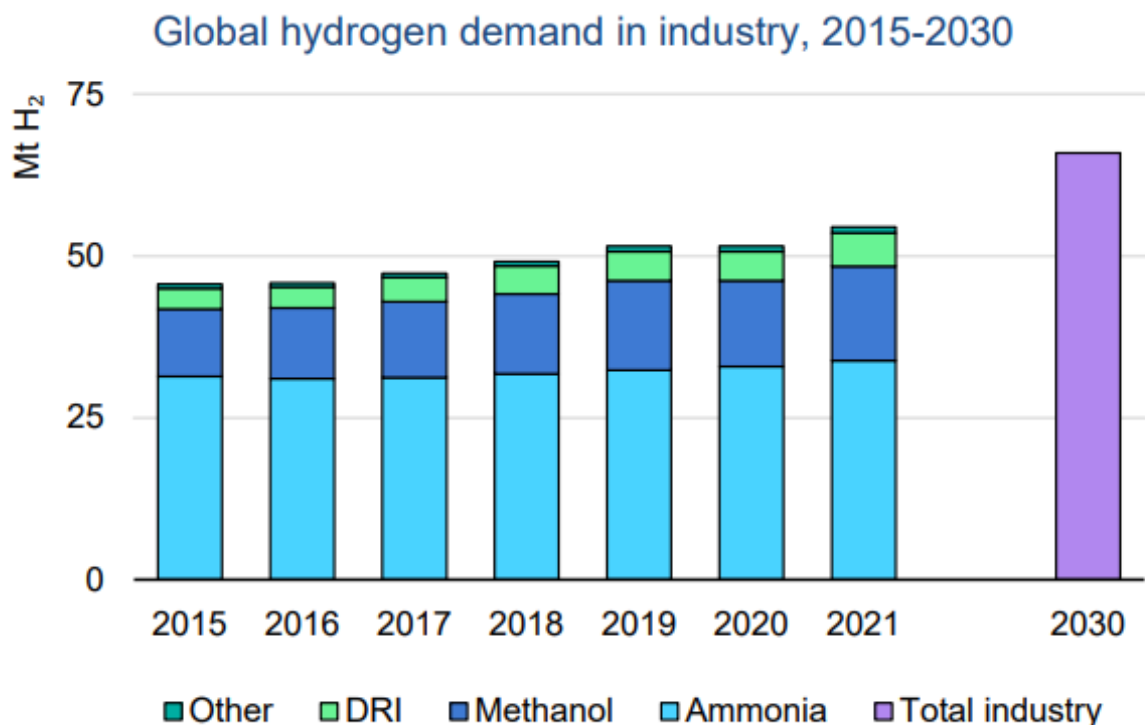


Figura 1.4: Domanda di idrogeno nell'industria.

1.4.4. Trasporto

Massimizzare l'utilizzo a lungo termine dell'idrogeno non dipende unicamente dagli usi industriali già esistenti sopracitati ma anche dal suo impiego come carburante in altri nuovi settori. Esistono numerose applicazioni in cui l'idrogeno potrebbe essere utilizzato: il settore dei trasporti, nel fabbisogno di riscaldamento/raffreddamento e di elettricità degli edifici e nel settore energetico.

Grazie alla versatilità dell'idrogeno si potrebbe pensare ad un sistema energetico fortemente basato su questa risorsa sebbene tutt'ora esistono alcune sfide tecniche ed economiche che devono essere affrontate. In generale, i carburanti a base di idrogeno avrebbero il vantaggio di poter utilizzare le infrastrutture esistenti con limitati cambiamenti ma a scapito di perdite di efficienza rispetto ai combustibili tradizionali ^[3].

L'idrogeno gassoso rappresenta un'alternativa a basse emissioni di carbonio rispetto ai prodotti petroliferi e al gas naturale, affiancando altre tecnologie come l'elettricità e i biocarburanti avanzati. I veicoli elettrici con celle a combustibile a idrogeno (FCEV) ridurrebbero l'inquinamento atmosferico locale perché, come i veicoli elettrici a batteria (BEV), sono caratterizzati da zero emissioni di scarico. Rispetto ai veicoli elettrici a batteria, il rifornimento di carburante per FCEV è simile ai veicoli con motori a combustione interna ^[3].

L'installazione di infrastrutture per il rifornimento di idrogeno, sebbene relativamente limitata fino ad oggi, ha preso piede slancio negli ultimi anni, man mano che aumenteranno i veicoli con motori FCEV risulterà necessario sviluppare parallelamente stazioni di rifornimento in grado di erogare idrogeno ad alte pressioni e con portate più elevate rispetto alle attuali esistenti ^[4].

La domanda di idrogeno nei trasporti è stata pari a 30 kt nel 2021, il 60% in più rispetto all'anno precedente, sebbene essa rappresenta solo lo 0,003% dell'energia totale richiesta nel settore trasporto. La maggior parte della richiesta di idrogeno è costituita dai veicoli stradali, in particolare camion, autobus e veicoli commerciali.

L'idrogeno potrebbe essere una soluzione adatta per sostituire il diesel nelle linee ferroviarie laddove non è possibile elettrificare a causa delle lunghe distanze. Sebbene momentaneamente la diffusione in tale settore è molto limitata, con le nuove politiche messe in atto si prospetta un aumento del suo utilizzo nel breve termine.

L'impiego di idrogeno o combustibili sintetici derivanti da esso nel settore marittimo e dell'aviazione sta catturando l'attenzione di molte aziende sebbene in questi campi le tecnologie non siano ancora del tutto mature.

La domanda di idrogeno nei trasporti nello scenario delle politiche dichiarate raggiungerà 0,7 Mt entro il 2030. La maggior parte di questa domanda riguarda il trasporto su strada, in particolare camion a idrogeno ^{[3][4]}.

La tabella sottostante riassume i potenziali usi e i prodotti derivati dell'idrogeno nei trasporti:

	Ruolo corrente	Prospettive di domanda	Opportunità	Sfide
Veicoli leggeri	11200 veicoli in California, Europa, Giappone.	Si prevede che il mercato continuerà ad espandersi, l'idrogeno potrebbe farne parte.	Breve tempo di rifornimento, meno peso aggiunto per l'energia immagazzinata e zero emissioni dallo scarico. Le celle a combustibile potrebbero avere un ingombro inferiore rispetto alle batterie al litio.	-Idrogeno: necessità di ridurre i costi delle celle e di stoccaggio, alte perdite di efficienza -Power-to-Liquid: grande consumo di elettricità e alti costi di produzione -Ammoniaca: sostanze caustiche e pericolose vicine agli utilizzatori finali.
Veicoli pesanti	Mercati di nicchia: -25000 carrelli elevatori -500 autobus -400 camion -100 furgoni	È in grande crescita: le applicazioni a lungo raggio e pesanti sono interessanti per l'idrogeno.	L'H2 e l'NH3 sono candidati sia per l'azione nazionale sulla decarbonizzazione del trasporto marittimo, sia per la strategia di riduzione dei gas a effetto serra.	-Idrogeno: costo di stoccaggio alto Idrogeno/ammoniaca: volume di carico perso a causa dello stoccaggio (densità inferiore rispetto agli attuali combustibili liquidi).
Veicoli marittimi	Attualmente limitato a progetti dimostrativi per piccole navi e alimentazione elettrica a bordo in navi più grandi.	L'attività marittima è destinata a crescere di circa il 45% fino al 2030.	I treni a idrogeno possono essere più competitivi nel trasporto merci ferroviario.	I treni a idrogeno e a batteria con parziale elettrificazione sono entrambe opzioni per sostituire le operazioni non elettrificate.
Veicoli ferroviari	2 treni ad idrogeno in Germania.	La ferrovia è un pilastro dei trasporti in molti paesi.	Modifiche limitate allo status quo nella distribuzione e nelle strutture; massimizza l'uso della biomassa aumentando la resa.	Attualmente da 4 a 6 volte più costoso del cherosene.
Aviazione	Studi e progetti sulla fattibilità.	Il power-to-liquid risulta interessante in questo campo applicativo.		

1.4.5. Settore edilizio

Il settore edilizio globale rappresenta il 30% del consumo globale di energia, quasi i tre quarti di quest'ultimo sono utilizzati per il riscaldamento degli ambienti, la produzione di acqua calda e la cottura. La maggior parte dell'energia impiegata proviene da combustibili fossili, infatti, il suddetto settore è responsabile di circa il 28% delle emissioni totali di CO₂ legate all'energia.

La scelta della miglior tecnologia utilizzabile in un edificio dipende da diversi fattori: dipende dal tipo di edificio, dalla posizione, dalla proprietà, dalle preferenze del cliente, dai costi delle apparecchiature, dall'energia prezzi e convenienza complessiva. La presenza di tante varianti in campo edilizio fa sì che anche in futuro non vi sarà un'univoca tecnologia bensì ne coesisteranno diverse tra cui caldaie a gas naturale, pompe di calore elettriche, teleriscaldamento, solare termico. Tra questa moltitudine di possibilità si posiziona anche l'idrogeno.

L'idrogeno potenzialmente può contribuire alla transizione energetica (ad esempio attraverso la miscelazione o la produzione di metano) e alle strategie a lungo termine per la decarbonizzazione del calore (ad esempio la produzione di idrogeno puro da rinnovabili) sebbene ancora persistano alcune barriere come l'accettazione dei costi superiori da parte dei consumatori e sfide progettuali che ne limitano la diffusione.

Esistono principalmente due opzioni per l'inserimento dell'idrogeno in questo campo applicativo: la miscelazione di quest'ultimo con il metano nelle reti già esistenti e l'uso indiretto di esso per riscaldare o raffreddare le reti locali di teleriscaldamenti che poi alimentano gli edifici.

Tra i principali vantaggi nell'impiego dell'idrogeno vi è la possibilità di utilizzare le infrastrutture già presenti, a dispetto di altre tecnologie che richiederebbero cospicue somme di investimento per costruirne delle nuove. Un altro grande vantaggio rappresentato dal fatto che l'idrogeno negli edifici potrebbe potenzialmente trovare sinergie con il sistema energetico più ampio, il che quindi lo renderebbe competitivo in termini di costo complessivo del sistema mentre altre potenziali soluzioni potrebbero trovare questa sfida più difficile ^[3].

Nello scenario degli impegni annunciati, la domanda di idrogeno nel settore delle costruzioni potrebbe aumentare fino a circa 2 Mt H₂ entro il 2030, meno dello 0,2% della domanda energetica totale del settore.

A breve termine, la domanda sarebbe principalmente sotto forma di idrogeno miscelato nelle reti di gas naturale esistenti, mentre le tecnologie con idrogeno puro hanno bisogno di più tempo per consolidarsi nel settore edilizio ^[4].

1.4.6. Energia elettrica

L'idrogeno oggi non è molto diffuso nel settore energetico, rappresenta meno dello 0,2% della generazione di elettricità ma non è da escludere che la situazione possa cambiare: l'idrogeno potrebbe essere impiegato in diverse forme ad esempio come gas compresso nelle turbine, come ammoniac nelle centrali a combustione o nelle turbine a gas a ciclo combinato ^[3].

Più comunemente si utilizzano gas ricchi di idrogeno dalle acciaierie, impianti petrolchimici e raffinerie. Al momento i motori a gas alternativi possono gestire gas con un contenuto di idrogeno fino al 70% (su base volumetrica) ma l'obiettivo futuro è di progettare motori in grado di funzionare anche con idrogeno al 100%. Anche le turbine a gas hanno la capacità di funzionare con gas ricchi di idrogeno.

Le celle a combustibile sono un'ulteriore opzione per utilizzare l'idrogeno nel campo del settore energetico, convertendolo in elettricità e calore e producendo acqua senza nessuna emissione diretta. Questo sistema è in grado di raggiungere un rendimento superiore al 60% e da esso si può ottenere una maggiore efficienza a carico parziale piuttosto che a totale, il che lo rende particolarmente attraente per le operazioni flessibili ^[3].

La capacità globale installata di celle a combustibile stazionarie è cresciuta rapidamente negli ultimi dieci anni, raggiungendo quasi 2,5 GW nel 2021 sebbene solo circa 90 MW di capacità è prodotta da idrogeno; la maggior parte delle celle a combustibile esistenti oggi funziona a gas naturale ^[4].

Nonostante la poca diffusione, l'interesse per l'uso di idrogeno e ammoniaca è in aumento. La co-combustione con idrogeno o ammoniaca può ridurre le emissioni esistenti delle centrali elettriche a gas e carbone nel breve termine e con uno sguardo più a lungo termine, le centrali elettriche alimentate a idrogeno e ammoniaca possono supportare l'integrazione delle fonti rinnovabili variabili ai sistemi elettrici fornendo flessibilità o accumulo su larga scala.

Diversi progetti sono stati annunciati o sono in fase di sviluppo col fine di avere 3 500 MW di capacità delle centrali elettriche alimentate a idrogeno e ammoniaca in tutto il mondo entro il 2030 ^[4].

Le prospettive nello scenario degli impegni annunciati spingono ad una domanda di idrogeno nel settore elettrico fino a 5 Mt entro il 2030.

1.5. Trasporto e storage

Nel corso del tempo si è consolidata la concreta possibilità di sviluppare un ampio mercato internazionale basato sul commercio dell'idrogeno. L'aumento della domanda di H₂ è dovuto principalmente ai vantaggi in termini di costi derivanti dalla produzione di grandi volumi di idrogeno in aree con elevate risorse eoliche e solari per la generazione di elettricità e per la possibilità di diversificare geograficamente le forniture energetiche.

Attualmente la produzione dell'idrogeno viene effettuata in gran parte negli stessi siti di utilizzo ma in previsione di un aumento della domanda risulta evidente la necessità di sviluppare nuove infrastrutture. Il trasporto e lo stoccaggio di quest'ultimo risultano complessi per via della sua bassa densità energetica (un metro cubo di idrogeno contiene solo un terzo dell'energia di un metro cubo di gas naturale alla stessa pressione e temperatura) e dal suo basso punto di ebollizione, che è pari a -253 gradi Celsius (°C) rispetto a -162 °C del gas naturale ^[3].

Oggi le operazioni di stoccaggio di idrogeno prevedono l'impiego di serbatoi mobili o fissi su piccola scala in cui viene immagazzinato come gas o liquido. Tuttavia, affinché si instauri a livello internazionale l'utilizzo di idrogeno su larga scala, sarà necessario ricorrere ad una varietà molto più ampia di opzioni di stoccaggio. Per esempio nei terminali di esportazione risulta ogni tanto necessario immagazzinare l'idrogeno per un breve periodo prima della spedizione e nelle stazioni di rifornimento dei veicoli sono necessarie ore di stoccaggio dell'idrogeno. Se si vuole utilizzare poi l'idrogeno per la fornitura di elettricità o nella domanda di calore è necessario considerare opzioni di stoccaggio molto più a lungo termine e più ampio. In generale lo stoccaggio geologico è l'opzione migliore per lo stoccaggio su larga scala e a lungo termine, mentre i serbatoi sono più adatti per lo stoccaggio a breve termine e su piccola scala.

Date le prospettive di imminente crescita e diffusione dell'idrogeno in molti settori, una soluzione a breve termine per il trasporto può essere l'ammodernamento e la riconversione delle reti di gas naturale esistenti, sebbene questa tecnologia risulta economicamente valida solo per distanze brevi ^[4]. Per distanze maggiori, invece, le navi risultano il mezzo economicamente più vantaggioso sebbene richiedano la conversione dell'idrogeno in una forma a densità più elevata, ad esempio liquefazione o conversione in ammoniaca, liquido vettori di idrogeno organico (LOHC) o carburanti idrocarburici sintetici.

Attualmente ancora vi è un significativo livello di incertezza tecnica nella valutazione economica delle infrastrutture per via della quantità ristretta di processi funzionanti e quindi di conseguenza di dati da esaminare ^[5].

La valutazione del costo complessivo del trasporto dell'idrogeno agli utenti finali deve tenere conto di tutte le possibili fasi della catena di approvvigionamento. Le diverse metodologie di trasporto e i vettori energetici possibili hanno costi di conversione, trasmissione, distribuzione, stoccaggio e riconversione molto diversi e inoltre anche le tecnologie impiegate sono a diversi gradi di maturità e quindi hanno potenzialità di riduzione dei costi futuri molto diverse. Il costo complessivo della fornitura di idrogeno varia in base infrastrutture disponibili nei paesi esportatori e importatori, alle distanze di trasmissione e distribuzione, al metodo di trasporto e alla domanda.

Sebbene ancora si stiano svolgendo ulteriori analisi e non vi siano dati certi, risulta preferibile affidarsi ad una rete di gasdotti onshore o offshore per la trasmissione e la distribuzione interne quando si tratta di distanze non superiori a 2 500-3 000 km, con una capacità di circa 200 ktpa. Al di sopra di questa distanza, le condutture di ammoniaca sarebbero l'opzione più economica ^[3].

Ci sono più di 1,2 milioni di km di gasdotti di trasporto di gas naturale installati in tutto il mondo e circa 200 000 km di progetti in costruzione o in fase di sviluppo. L'idea di poterli quindi sfruttare per il trasporto dell'idrogeno potrebbe risultare interessante, sebbene la riconversione delle reti del gas naturale all'idrogeno richieda riconfigurazioni e adattamenti significativi. Le sfide tecniche per le riconversioni variano in base alla tipologia di gasdotto e alle caratteristiche operative: alcuni sono gestibili mentre altri, come ad esempio i gasdotti offshore, al momento sono più complicati. Se le sfide tecniche sono fattibili, il riutilizzo risulta essere più economico e veloce rispetto alla costruzione di nuove reti dedicate all'idrogeno. Il riutilizzo delle reti del gas richiederà un adeguamento della strategia di compressione, che spesso include la sostituzione dei compressori e un'ispezione approfondita del gasdotto e dell'integrità dei suoi componenti. Inoltre, ci saranno ulteriori misure relativamente semplici da adottare: come la sostituzione di valvole e altre parti soggette a perdite e la riconfigurazione o la sostituzione dei contatori del gas.

La fattibilità del riutilizzo di un terminale GNL operativo dipende anche dalla corrente a cui è destinato, se idrogeno o ammoniaca. Il riutilizzo delle infrastrutture di GNL esistenti o pianificate per ricevere idrogeno liquefatto è infatti tecnicamente impegnativo. È necessaria la sostituzione o la drastica modifica della maggior parte delle apparecchiature, in particolare a causa della minore densità e temperatura di ebollizione dell'idrogeno liquefatto. Mentre per l'ammoniaca, per via del suo punto di ebollizione più alto (-33 °C), è richiesto un minore isolamento, tale da poter utilizzare un unico serbatoio di contenimento a parete singola.

Attualmente la tecnologia per il trasporto dell'idrogeno liquefatto è ancora in una fase dimostrativa, invece, il trasporto di esso sotto forma di ammoniaca, può essere un'alternativa e un'opzione tecnologicamente più matura: sebbene la riconversione di un terminale di ricezione del GNL esistente per l'importazione di ammoniaca presenta diverse sfide, esse sono meno complesse rispetto all'idrogeno liquefatto.

In ogni caso è importante avviare un'attenta analisi dei costi di riconversione che potrebbero comunque influire sull'attrattiva tecnica ed economica nel caso di riutilizzo ^[4].

Per brevi distanze l'utilizzo delle pipeline sembra l'opzione migliore: i costi nel trasporto di ammoniaca o idrogeno per brevi distanze risultano contenuti e simili, bisogna però tenere in mente i costi di riconversione dell'ammoniaca e le eventuali perdite se non si hanno rese unitarie. A distanze maggiori, a causa della grande volatilità dell'idrogeno e dei costi di compressione necessari, il trasporto tramite pipeline di ammoniaca sembra essere la soluzione più economica.

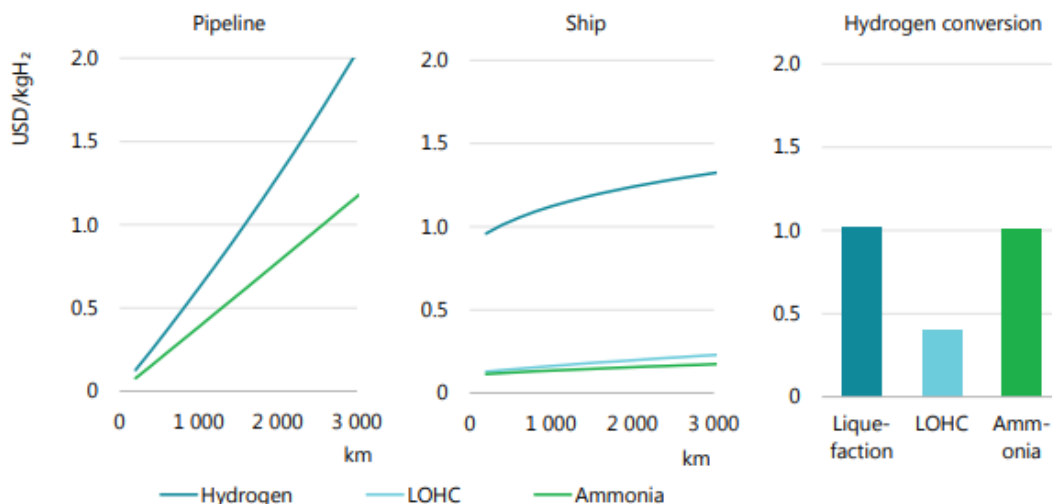


Figura 1.5: Costo dello stoccaggio e del trasporto dell'idrogeno mediante gasdotti e navi e costo della liquefazione e della conversione dell'idrogeno.

Confrontando invece il trasporto mediante gasdotti e navi, risulta è più economica la scelta di utilizzare il trasporto marittimo per distanze superiori a circa 1 500 km. In tal caso è necessario trasformare l'idrogeno in un vettore energetico: gas liquefatto (LH2), ammoniaca (NH3), LOHC o convertirlo in combustibile idrocarburico sintetico. I grafici sottostanti riportano le valutazioni in termine di costi complessivi delle varie tecnologie sopraelencate in funzione della distanza [3].

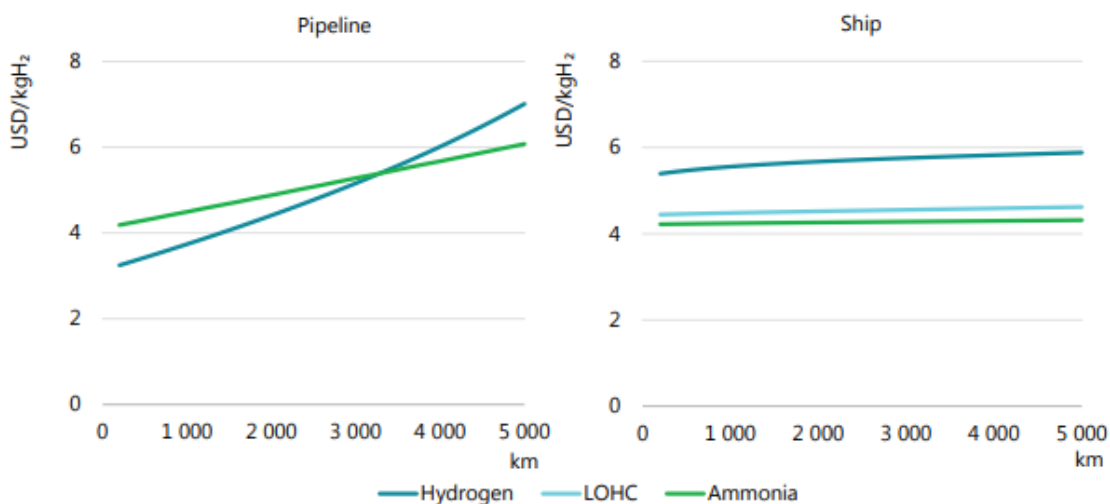


Figura 1.6: Costo totale della consegna dell'idrogeno tramite gasdotto o nave nel 2030 per diverse distanze di trasmissione.

Trasportare idrogeno in forma liquefatta o tramite LOHC presenta, al giorno d'oggi, alcuni problemi legati alle elevate perdite di riconversione e alle tecnologie ancora poco mature, sono necessarie ulteriori innovazioni tecnologiche affinché possano essere in commercio nel prossimo decennio.

Realizzare un LOHC implica "caricare" una molecola "portatrice" con idrogeno, trasportarla e quindi estrarre nuovamente idrogeno puro a destinazione. I LOHC hanno proprietà simili al petrolio greggio e ai prodotti petroliferi, dunque possono essere trasportati come liquidi senza necessità di raffreddamento. Tuttavia, come con l'ammoniaca, ci sono costi associati ai processi di conversione e riconversione coinvolti. Questi processi richiederebbero un'energia equivalente al 35% o 40% dell'idrogeno stesso. Inoltre, le molecole di trasporto di un LOHC sono spesso costose e, quando l'idrogeno viene nuovamente creato alla fine del processo, devono essere rispediti al loro luogo di origine.

Il trasporto di idrogeno sotto forma di LH2 può essere interessante per gli utenti che richiedono un prodotto di elevata purezza. Questo metodo ha come limitazione maggiore l'elevato costo: gli impianti più recenti hanno un consumo medio di elettricità di 10 kilowatt per chilogrammo (kWh/kg), equivalente a circa il 30% del contenuto dell'idrogeno che risulta decisamente superiore rispetto al gas naturale, il cui consumo totale di energia primaria è del 5-10% di GNL.

L'opzione di utilizzare l'ammoniaca come vettore di trasporto energetico può costituire un'alternativa interessante. Sebbene essa sia tossica, corrosiva e abbia un odore pungente, esistono pratiche consolidate per la sua spedizione e stoccaggio in sicurezza; tuttavia, se verrà utilizzata come combustibile delle navi, sarà necessario adattare e modificare le norme marittime internazionali.

Se gli usi finali richiedono idrogeno e non ammoniaca, deve essere riconvertito in idrogeno utilizzando cracking. Il cracking dell'ammoniaca a elevate temperature su piccola scala è già disponibile in commercio e utilizzato in metallurgia, ma prevede alti consumi: circa il 30% del contenuto energetico e inoltre richiede a seguito la purificazione dell'idrogeno. Il cracking dell'ammoniaca a temperature più basse (<450 °C), permetterebbe di ridurre il consumo di energia ma attualmente richiede l'uso di metalli preziosi come catalizzatori. L'obiettivo europeo per il 2030 consiste proprio nel diminuire il consumo energetico complessivo associato all'uso di vettori di idrogeno al 36%, comprendendo l'efficienza di produzione, del trasporto e della conversione dell'ammoniaca in idrogeno. Inoltre, la tecnologia per la separazione e la purificazione dell'idrogeno dopo il cracking dell'ammoniaca deve diventare meno costosa e più efficiente ^[3].

In conclusione ciascuna tecnologia utilizzabile per il trasporto di idrogeno su larga scala presenta alcuni problemi e sfide tecnologiche da affrontare.

Per l'idrogeno gassoso e liquefatto i costi maggiori avvengono in fase di trasporto e per via degli investimenti necessari da compiere per trasformare o costruire ex novo le infrastrutture. Il discorso risulta invece diverso se si parla di LOHC e ammoniaca, in cui predominano i costi di imballaggio e disimballaggio, mentre i costi di trasporto rappresentano una piccola frazione del totale.

Non esiste un'unica soluzione ottimale per la fornitura di idrogeno in ogni scenario di trasporto. Il modo più conveniente per fornire idrogeno rinnovabile dipende dalla distanza, dalla quantità, dall'uso finale, e se sono già disponibili regioni, con il percorso di trasporto più conveniente che cambia a seconda della distanza ^[5].

2. Caratterizzazione dell'ammoniaca

2.1. Proprietà chimico-fisiche

Come detto nel capitolo precedente, per aggirare i problemi legati allo stoccaggio e trasporto di idrogeno una soluzione fattibile risulta essere l'impiego di altre sostanze da cui si può poi ricavare l'idrogeno a seguito di processi di riconversione. Tra le principali soluzioni impiegate si trovano diversi combustibili a base di carbonio come il metanolo (CH₃OH), il metilcicloesano (MCH), il metilcicloesano (MCH) o anche l'ammoniaca.

Il contenuto di H₂ in NH₃ (17,65%) è superiore a quello di metanolo (MeOH, 12,5%) e metilcicloesano (MCH, 6,1%) e la sua densità di energia volumetrica (12,92-14,4 MJ / L) è paragonabile a quella di MeOH (11,88 MJ / L) ma significativamente superiore a quella del MCH (5,66 MJ / L) e alle batterie agli ioni di litio (0,9-2,63 MJ / L) quando si considera il valore calorifico inferiore (LHV) di H₂. L'NH₃ è attualmente la seconda sostanza chimica più prodotta al mondo, con una capacità produttiva globale di circa 230 milioni di tonnellate (Mt) all'anno. Il suo largo utilizzo a livello mondiale ha permesso lo sviluppo di infrastrutture mature per la produzione, stoccaggio e trasporto di NH₃.

properties	units	H ₂	CH ₃ OH (+H ₂ O)	MCH	NH ₃
phase		liquid	liquid	liquid	liquid
density	kg/m ³	70.8	792	770	610 ^a /680 ^b
boiling point	°C	-253	65 (100)	101	-33
volumetric H ₂ content	kg _{H₂} /m ³	70.8	99 (95.04)	47.1	107.7/120
volumetric energy density ^c	MJ/L	8.49	11.88 (11.40)	5.66	12.92/14.4
gravimetric H ₂ content	wt%	100	12.5 (12)	6.1	17.65
gravimetric energy density ^d	MJ/kg	120	15 (14.4)	7.35	21.18
enthalpy of dehydrogenation	kJ/mol _{H₂}	0.907	16.3	69.8	30.6
enthalpy of evaporation	kJ/mol _{H₂}	-	31.7 ^e (13)	10.8	15.1
H ₂ release		evaporation	reforming (250 °C)	dehydrogenation (350 °C)	cracking (>425 °C)
explosive limit in air	vol%	4-75	6.7-36	1.2-6.7	15-28
flammability/toxicity		highly flammable	toxic	toxic	toxic

Figura 2.1: Proprietà ammoniaca a 20°C e 10 bar. [6]

L'ammoniaca possiede determinate caratteristiche chimico-fisiche che la rendono un interessante mezzo per immagazzinare idrogeno. In primis si trova in fase liquida in condizioni miti: la pressione di vapore dell'ammoniaca a temperatura ambiente è, infatti, di 9,2 bar. Le sue proprietà fisiche sono simili a quelle del propano. Ciò significa che l'ammoniaca può essere immagazzinata in un recipiente in pressione, soluzione semplice ed economica. In secondo luogo, l'ammoniaca ha una grande frazione di peso di idrogeno. L'idrogeno costituisce il 17,65% della massa di ammoniaca. Combinando questi fattori con le dovute accortezze tecnologiche si può ottenere un liquido trasportabile in semplici contenitori, con una densità volumetrica di idrogeno superiore di circa il 45% a quella dell'idrogeno liquido.

L'ammoniaca si presenta come un gas incolore, tossico, dall'odore pungente, è tra i solventi polari non acquosi più conosciuti e studiati.

Tra le sue caratteristiche più importanti vi sono:

- La grande solubilità in acqua a cui conferisce una netta basicità.
- Il carattere corrosivo: in presenza di O₂, infatti, può intaccare l'alluminio, il rame, il nichel e le loro leghe.

- La basicità: è un composto debolmente basico e reagisce con gli acidi formando i rispettivi sali d'ammonio.
- Il comportamento riducente.

L'ammoniaca ha un punto di ebollizione di 33,4 °C questo comporta la necessità di lavorare a bassa temperatura o alta pressione per avere il composto in fase liquida [7].

Se si confronta l'ammoniaca con l'acqua è interessante notare che il legame idrogeno nell'ammoniaca liquida è meno esteso che nell'acqua, in cui si riescono a formare legami ad idrogeno tra le molecole. Questa differenza è evidenziata dal fatto che il calore di vaporizzazione dell'acqua è di 40,6 kJ / mol, mentre quello dell'ammoniaca è solo di 23,26 kJ / mol. Poiché è leggermente meno polare dell'acqua e ha una minore energia di coesione, le forze intermolecolari consentono alle molecole organiche di creare cavità nell'ammoniaca liquida. Di conseguenza, la maggior parte dei composti organici sono più solubili nell'ammoniaca liquida che nell'acqua [7].

Rispetto all'acqua ha minore conduttività, permittività elettrica, densità e viscosità ed è caratterizzata da punti di congelamento ed ebollizione inferiori. È un composto molto solubile in acqua: a 0 °C un litro di acqua riesce a sciogliere oltre 680 litri di ammoniaca ad 1 atmosfera, che si dissocia molto debolmente nel seguente modo, dando luogo a soluzioni acquose basiche, secondo lo schema di reazione sottostante[8]:

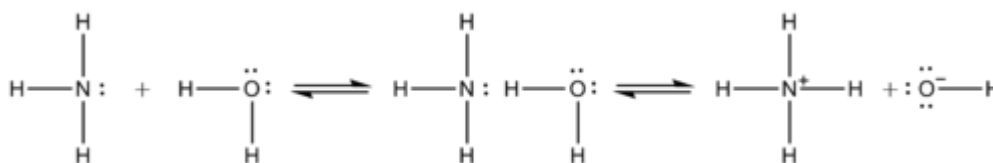


Figura 2.2: Reazione tra ammoniaca e acqua.

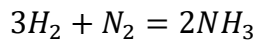
L'ammoniaca può essere conservata e trasportata in due forme: come liquido puro anidro in serbatoi criogenici a pressione che la tengono al di sotto della sua temperatura di ebollizione, oppure in soluzione acquosa (35% ammoniaca/65% acqua, in peso), in comuni contenitori a temperatura ambiente.

I dati fisici per l'ammoniaca liquida sono riassunti nella tabella [8] seguente:

Proprietà fisiche dell'ammoniaca	
Punto di fusione	-77.7 [C°]
Punto di ebollizione	-33,4 [°C]
Densità [-33,4°C]	0,683 [g cm ⁻³]
Calore di fusione	5,98 [kJ mol ⁻¹]
Calore di vaporizzazione	23,26 [kJ mol ⁻¹]
Momento dipolo	1,47 [D]
Costante dielettrica	22 [-]
Conduttanza specifica [-35°C]	2,94 10 ⁻⁷ [ohm]

Tabella 2.1: Proprietà fisiche dell'ammoniaca.

Oggi l'ammoniaca viene sintetizzata secondo la reazione diretta in fase gassosa:



Il principale metodo utilizzato è il processo Haber-Bosch, nel quale la reazione avviene a pressione di 20 MPa (circa 200 atm) e temperatura di 400-500 °C.

La reazione di formazione dagli elementi è esotermica ($\Delta H^{\circ}f = -46,1 \text{ kJ/mol}$) in condizioni standard alla temperatura di 25 °C [9].

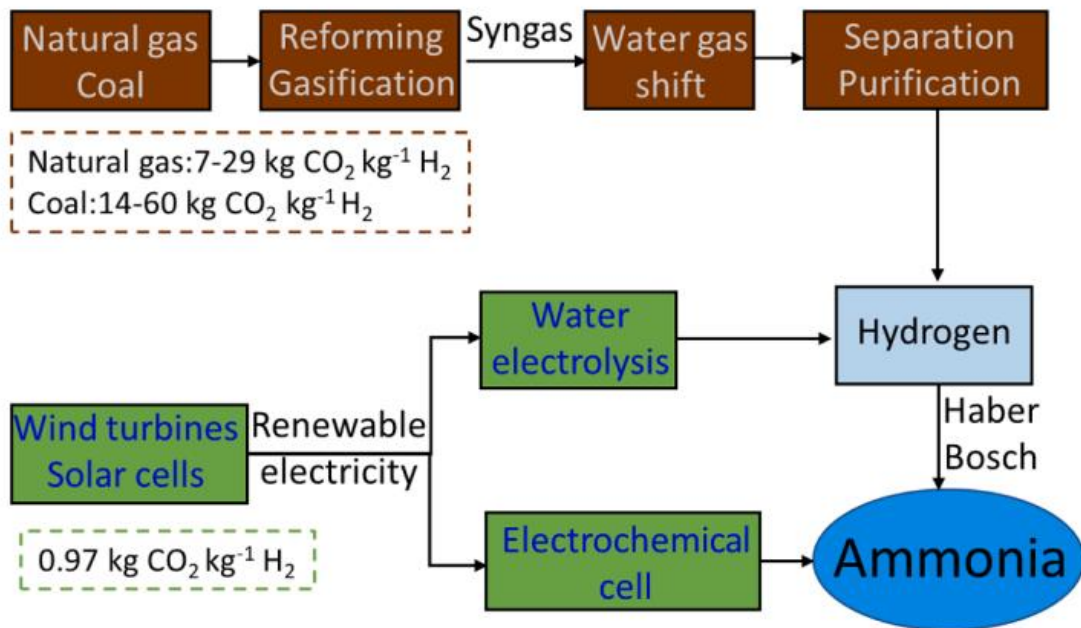


Figura 2.3: Produzione dell'ammoniaca.

2.2. Sicurezza

Quando si utilizza l'ammoniaca è necessario tenere presente della sua pericolosità: è una sostanza irritante per le vie respiratorie e provoca sintomi gravi, fino alla morte. È irritante anche per contatto con gli occhi e può causare ulcerazioni.

L'alta tossicità dell'ammoniaca è da ricercare nel fatto che, disciolta nel sangue, innalza il pH ematico aumentando l'affinità dell'emoglobina per l'ossigeno tanto da renderla incapace di rilasciarlo ai tessuti, e che si lega con l' α -chetoglutarato bloccando di fatto il ciclo di Krebs. Inoltre forma emboli gassosi.



Figura 2.4: Pittogrammi di pericolo dell'ammoniaca.

La presenza di ammoniaca nell'ambiente non sempre porta all'esposizione. Affinché possa causare effetti negativi sulla salute, è necessario entrare in contatto direttamente con essa. Si può essere esposti all'ammoniaca respirando o ingerendo la sostanza, o per contatto della pelle o degli occhi. In generale gli effetti dovuti ad un'esposizione di una sostanza chimica dipendono da diversi fattori, tra cui la quantità a cui si è esposti (dose), il modo in cui si è esposti, la durata dell'esposizione, la forma della sostanza chimica.

Sebbene sia una sostanza pericolosa, il suo odore pungente facilmente rilevabile dal naso umano a concentrazioni fino a 20 ppm nell'aria consente l'immediata messa in atto di misure preventive. Inoltre l'ammoniaca non è infiammabile, ha un limite di esplosione relativamente stretto (16-25% in aria) e dunque la possibilità che l'ammoniaca causi combustione ed esplosione è inferiore a quella di altri combustibili gassosi e liquidi. Sebbene l'ammoniaca anidra non è infiammabile, il vapore di ammoniaca nell'aria lo è e può causare esplosioni quando viene acceso. È un composto chimicamente stabile in condizioni normali ma può emettere fumi velenosi quando è riscaldato fino alla decomposizione. Il clima secco, ventoso e caldo facilita la diffusione dell'ammoniaca nell'atmosfera velocemente.

L'ammoniaca ha un carattere molto corrosivo: se miscelata con acqua il pH aumenta rapidamente a 11,6 rappresentando una minaccia ambientale soprattutto quando NH_3 entra in un corpo idrico vivo ^[10].

Il basso limite di infiammabilità dell'ammoniaca, permette di rimanere in sicurezza posizionando sistemi di diluizione nelle vicinanze di superfici calde o di dispositivi di combustione. La probabilità e la gravità dei rischi di combustione dell'ammoniaca sono anche limitati dal fatto che reazione del combustibile è lenta ed è caratterizzata da un'energia di accensione relativamente alta.

È importante considerare la sua natura corrosiva e valutare l'impatto sui materiali necessari per le tubazioni e i componenti strutturali. L' NH_3 è corrosiva per le leghe di rame, ottone e zinco, formando una corrosione di colore verdastro/blu. Pertanto, è necessario eseguire

un'attenta selezione dei materiali quando si considera l'ammoniaca per la produzione di energia ^[11].

Substance	Health	Flammability	Reactivity
Ammonia	3	1	0
Hydrogen	0	4	0
Gasoline	1	3	0
LPG	1	4	0
Natural Gas	1	4	0
Methanol	1	3	0

0=No hazard, 4=Severe hazards

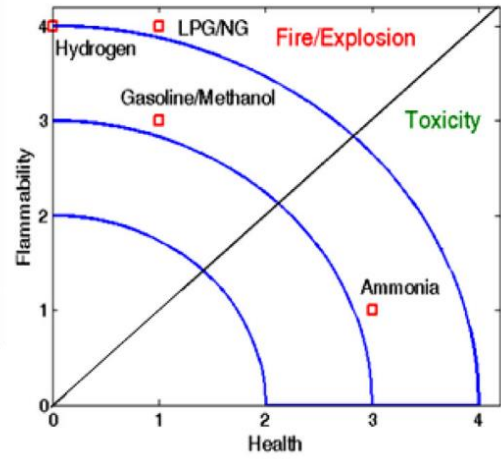


Figura 2.5: Indice di pericolosità.

2.3. Impiego come vettore energetico

Un vettore energetico efficace deve possedere determinate caratteristiche: è necessaria un'elevata densità di energia, i processi di idrogenazione-deidrogenazione associati dovrebbero essere semplici ed efficienti, tutte le operazioni dovrebbero essere sicure e rispettose dell'ambiente.

Esistono due possibili trasportatori: a due vie e a senso unico. Fanno parte dei trasportatori a due vie tutti quei materiali che vengono trasportati in una forma "idrogenata" e, una volta arrivati nel luogo di impiego dell'H₂, a seguito di una deidrogenazione, producono l'idrogeno. Il materiale deidrogenato viene successivamente restituito a un sito di lavorazione dove verrà nuovamente re-idrogenato per il riutilizzo, di questi materiali fanno parte i LOAHC ^[10].

Un vettore a senso unico si decompone produce idrogeno e un sottoprodotto che è rispettoso dell'ambiente e privo di valore. La sua produzione è economica ed efficiente. L'ammoniaca è considerata una delle migliori opzioni potenziali per un vettore di sola andata. L'ammoniaca è infatti un materiale che si produce a basso costo, viene trasportata in modo efficiente e può essere trasformata direttamente per produrre idrogeno e un sottoprodotto non inquinante.

Affinché il sistema energetico si basi sull'ammoniaca, bisogna affrontare quattro barriere principali: sintetizzare l'ammoniaca senza carbonio, aumentare la scala di produzione, creare regolamenti sicuri e norme per evitare pericoli, rendere i processi economicamente validi.

La maggior parte degli sviluppi fino ad oggi si è concentrata sul miglioramento dei dispositivi di piccola e media scala, come i motori alternativi, ma affinché si diffonda a livello internazionale è necessario uno scale-up che ne aumenti la produzione.

Altrettanto limitante è la sua tossicità, essa è uno dei principali ostacoli all'impiego di queste tecnologie, poiché la percezione pubblica è determinante e costituisce un ostacolo critico. Qualsiasi sistema potenziale basato sull'ammoniaca deve essere sottoposto ad analisi dell'impatto sulla salute e sulla sicurezza e a una revisione delle legislazioni vigenti, tenendo anche conto delle percezioni e della tollerabilità del pubblico e degli utenti finali. Infine è necessario condurre un'analisi economica per dimostrare la fattibilità economica di tali sistemi.

Il sistema energetico moderno si basa sull'impiego di idrocarburi, la svolta con l'impiego di ammoniaca per ottenere idrogeno consiste proprio nell'assenza di emissioni carboniose: essendo priva di carbonio, l'ammoniaca offre la possibilità di alimentare turbine a gas, celle a combustibile e componenti alternativi senza emissioni dirette di CO₂.

L'ammoniaca green può essere sintetizzata da abbondanti materie prime quali acqua e azoto. Vi è una maggiore sicurezza dell'approvvigionamento, essa è sicuramente un punto a favore rispetto ai combustibili fossili. Per di più la richiesta di energia elettrica necessaria per l'elettrolisi dell'acqua e conseguente formazione di idrogeno può essere assorbita sfruttando le fonti energetiche rinnovabili ^[9].

2.4. Costi del trasporto e utilizzo

Come detto nel paragrafo precedente l'attenzione per l'aspetto economico è essenziale per favorire l'istaurarsi dell'impiego di ammoniaca nel settore energetico. In questo scenario, quindi, lo sviluppo di nuove tecnologie che migliorino le efficienze o diminuiscano i costi energetici risulta essenziale e determinante.

Grazie alla crescita e allo sviluppo di nuovi elettrolizzatori efficienti, quali la membrana elettrolitica polimerica (PEM), le celle elettrolizzatori a ossido solido (SOEC) e le celle elettrolizzatori alcaline (AEC), si è posta maggiore attenzione sui processi elettrochimici per la produzione di H₂ che permette di avere basse emissioni di carbonio su larga scala. L'elettrolisi alcalina è una tecnologia molto semplice che permette di raggiungere alte purezze nei prodotti sebbene sia limitata a causa della sua bassa densità di corrente, che la rende poco pratica per la generazione continua di H₂ in grandi quantità, come sarebbe necessario per guidare un veicolo.

Gli elettrolizzatori PEM sono impiegati per la produzione di H₂ grazie alla loro elevata efficienza e migliore durata in condizioni ambientali. L'energia minima richiesta generalmente per il funzionamento degli elettrolizzatori è di 21,18 GJ/tonNH₃, sebbene in realtà su scala industriale gli elettrolizzatori funzionano con un'efficienza del 60–70%, richiedendo almeno 30,3–35,3 GJ/tonNH₃. Inoltre sono necessari circa 2,7 GJ/tonNH₃ per la produzione di azoto (N₂) da parte di un'unità di frazionamento dell'aria (ASU) e di compressori. Complessivamente dunque la produzione di ammoniaca costa 33,0–38,0 GJ/tonNH₃, per una potenza complessiva efficienza del carburante (Power-to-fuel) del 55,7-64,3%.

Se si confronta il PTF dell'idrogeno liquefatto si può riscontrare un'efficienza inferiore pari a 49,3–57,9% a causa dell'elevata domanda di energia di 36,0–48,0 GJ/tonH₂ per compressione e liquefazione.

L'efficienza di trasporto è un parametro importante per scegliere il miglior vettore energetico: Tra i vettori H₂ è stata valutata la TE per una distanza di 12 000 km in cui si soddisfa il fabbisogno di carburante ed energia della nave tramite la combustione dei vettori energetici di idrogeno trasportati. Il TE di LH₂ (84%) è inferiore a quello di NH₃ (90%) a causa della perdita di evaporazione e dell'elevata domanda di energia per lo stoccaggio compresso. Nei trasporti quindi su lunga distanza, come è stato analizzati nella sezione precedente, risulta più vantaggioso l'impiego di ammoniaca.

Per energia elettrica da NH₃ immettendola in FC fuel cells sono possibili due alternative: il cracking catalitico di ammoniaca per generare idrogeno da utilizzare in celle a combustibile e utilizzo diretto di NH₃ nelle celle a combustibile.

Fanno parte della prima tipologia le celle a combustibile PEM (PEMFC) e celle a combustibile alcaline (AFC). Il processo di cracking richiede temperature elevate di >500 °C per la produzione di H₂ ad alta purezza (>99,97%), in particolare per le applicazioni sui veicoli.

Nelle celle PEM inoltre è necessario un ulteriore dispendio energetico per purificare e separare la corrente di idrogeno dalle eventuali tracce di ammoniaca presenti poiché le

PEMFC sono altamente vulnerabili. Tale operazione richiede un ulteriore consumo pari a 0,5 GJT / tonnellata di NH₃.

Le fuel cell alcaline presentano anche una grande sensibilità alla presenza di anidride carbonica, rendendo necessario l'impiego di ossigeno puro per la combustione con conseguente aumento del costo di funzionamento: questi processi di separazione e purificazione comportano inevitabilmente costi considerevoli. Inoltre bisogna aggiungere un'ulteriore voce ai costi complessivi legati a questa tecnologia dovuta alle spese necessarie per la compressione dell'idrogeno fino a 880 bar per il rifornimento di veicoli pari ad una spesa energetica che ammonta 2,0–4,3 GJe/tonNH₃. Complessivamente, per via della richiesta di calore e di elettricità per fare avvenire la reazione di cracking e le spese di compressione necessarie l'efficienza di conversione è del 61,0–68,5% nel punto di utilizzo.

L'altra possibilità è l'impiego diretto di NH₃ nelle celle a combustibile. Le tecnologie più avanti e più studiate per questo tipo di processo sono celle a combustibile a ossido solido (SOFC). A differenza delle prime il cracking NH₃ si verifica internamente all'interno del SOFC; pertanto, il requisito di un sistema di separazione H₂ può essere eluso. Tuttavia, le elevate temperature di funzionamento (550-900 °C) suggeriscono che le SOFC possono essere adatte solo per applicazioni stazionarie continue senza frequenti cicli di accensione e spegnimento. Questa loro caratteristica le rende interessanti per i veicoli pesanti come nell'aviazione o navigazione ma non tanto nel caso di veicoli leggeri in cui sono molto frequenti i cicli di accensione e spegnimento e avviamenti rapidi.

L'ammoniaca ha davvero un grande potenziale come opzione di stoccaggio dell'energia praticabile, il suo impiego permetterebbe la decarbonizzazione su larga scala del settore dei trasporti. Sebbene i grandi vantaggi presenta però tutt'ora alcune sfide che devono essere affrontate.

Tra i più importanti problemi si trovano le grandi quantità di energia da impiegare per il processo di cracking, i costi per la purificazione e la compressione, la sua natura tossica e corrosiva che richiedono infrastrutture ben studiate [12].

Table 2. Energy Balance (GJ/ton_{NH₃}) and Efficiencies (%) of Various Hydrogen Energy Options

carrier	PTF processes	PTF efficiency (%)	TE ^a (%)	carrier to H ₂ ^b efficiency (%)	PTFC ^c (%)	FCTP ^d (%)	PFP ^e (%)
NH ₃	electrolyzer/H-B/SOFC	55.7–64.3	90	–	50.1–57.9	50–65	25.1–37.6
NH ₃	electrolyzer/H-B/PEM	55.7–64.3	90	61.0–68.5	30.6–39.6	46–60	14.1–23.8
LH ₂	electrolyzer/liquefaction/PEM	49.3–57.9	84	–	41.4–48.6	46–60	19.0–29.2

^aTransport efficiency. ^bH₂ generation from carrier. ^cPower-to-fuel cell. ^dFuel cell-to-power. ^ePower-to-fuel-to-power.

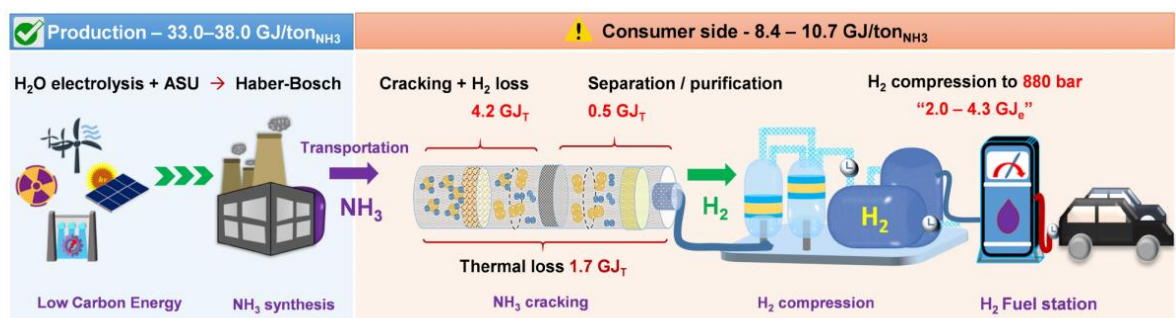


Figura 2.6: Bilancio di energie ed efficienze.

3. La reazione di decomposizione dell'ammoniaca

3.1. Termodinamica e cinetica della reazione

La decomposizione catalitica di NH_3 è uno step fondamentale nell'estrazione dell'idrogeno e il suo successivo utilizzo. È una reazione endotermica con un'entalpia complessiva di reazione pari a 92 kJ mol^{-1} , è dunque favorita ad alte temperature e basse pressioni come si può constatare dal grafico riportato in figura 3.1.

Per riconvertire l'ammoniaca in idrogeno, prodotto desiderato, si realizza il processo di cracking catalitico termico che avviene a pressione atmosferica e richiede temperature fino a 550°C per la conversione completa. I limiti maggiori di a tale operazione sono l'efficienza e il costo dei catalizzatori.

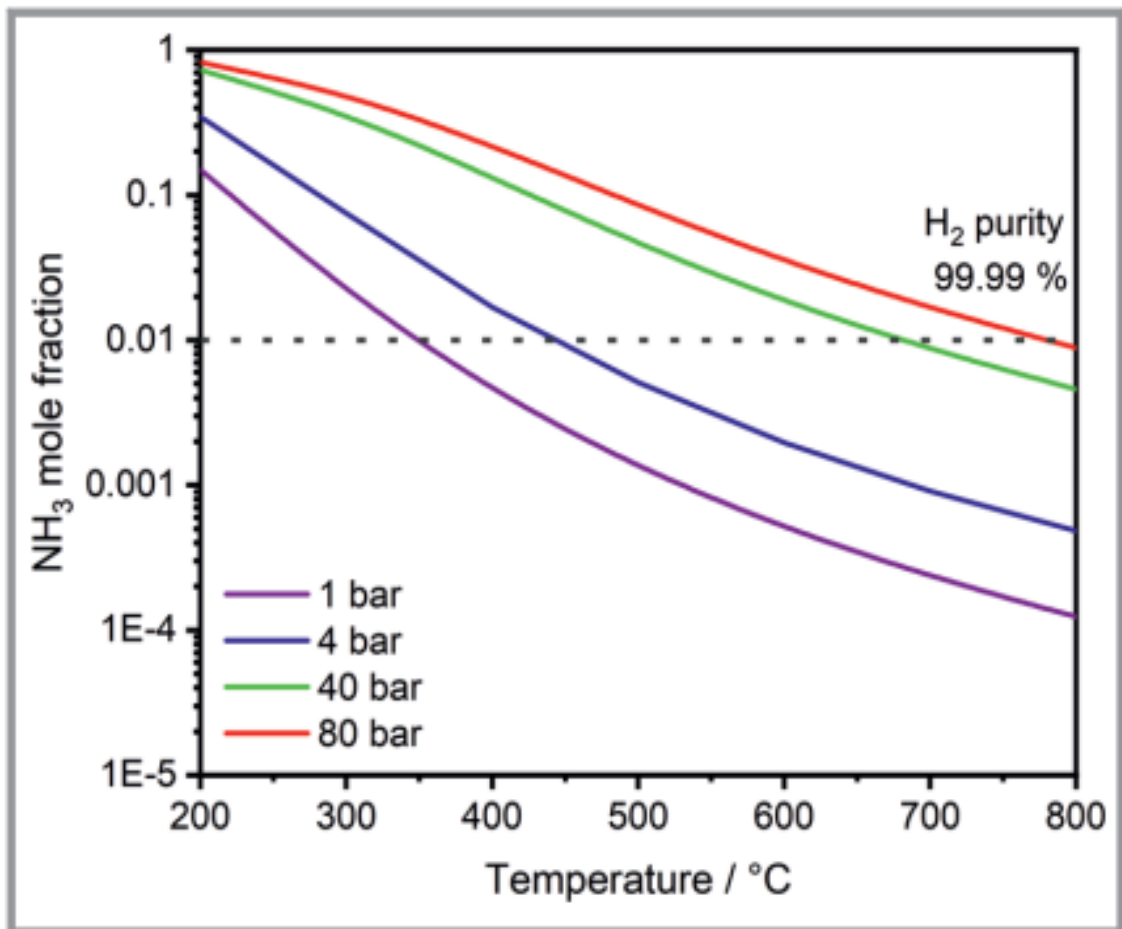


Figura 3.1: Frazione molare di NH_3 in funzione della temperatura.

Nella maggior parte delle applicazioni è richiesto idrogeno ad elevata purezza che si traduce in una necessità di ottenere conversioni molto alte ($> 99,9\%$) nella reazione di decomposizione. A causa delle limitazioni termodinamiche è necessaria una temperatura minima di 400° per ottenere una resa $>99\%$ a pressione atmosferica. Tuttavia in molti processi industriali l'idrogeno viene utilizzato a pressioni di circa 30 bar; pertanto è auspicabile ottenere idrogeno dalla decomposizione dell'ammoniaca ad una pressione di processo elevata di circa 40 bar^[13]. Dal punto di vista termodinamico un sistema a pressioni

maggiori sfavorisce la reazione di decomposizione dell'ammoniaca come riportato in figura (3.2).

Per ottenere dunque conversioni elevate sarà necessario giocare sulla termodinamica del sistema aumentando la temperatura.

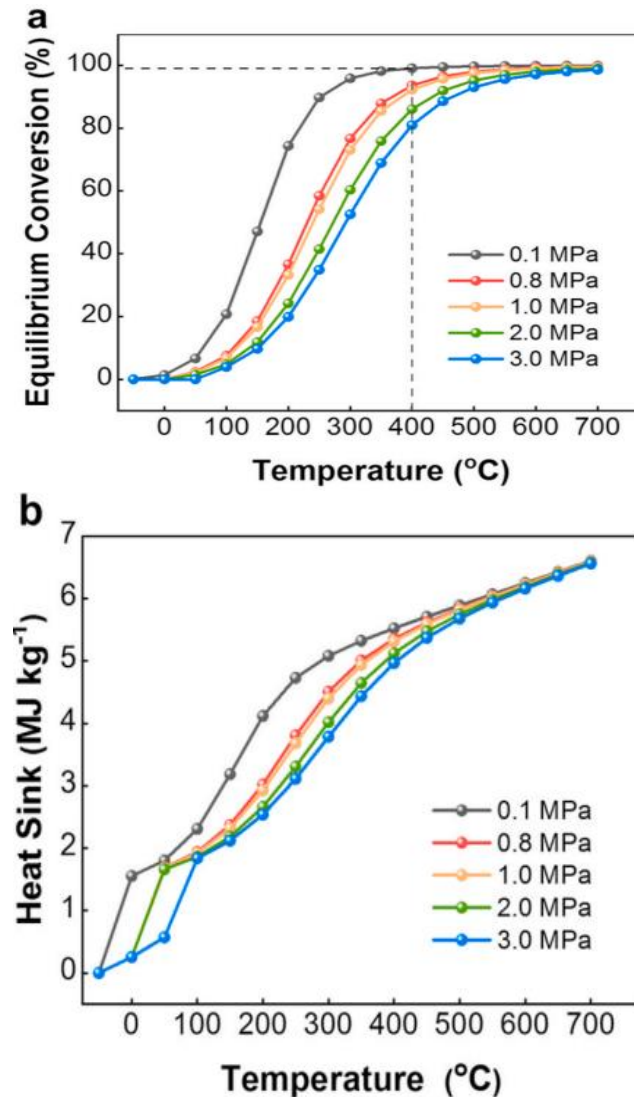


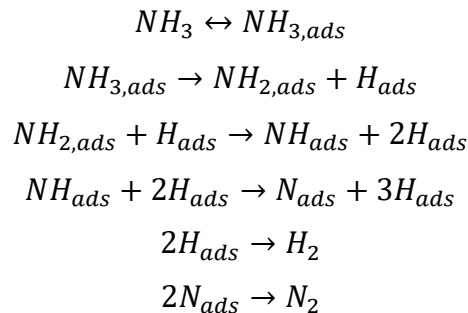
Figura 3.2: (a) Conversione NH₃ in funzione della T a diverse pressioni (b) Calore di reazione in funzione della T a diverse pressioni.

Oltre agli aspetti puramente termodinamici è importante soffermarsi sulla cinetica di reazione, inizialmente si pensava che il miglior catalizzatore per la decomposizione dell'ammoniaca sarebbe stato anche il miglior catalizzatore per la sintesi dell'ammoniaca a causa del principio della reversibilità microscopica, ma in realtà è stato dimostrato che non è così, a causa delle differenze nelle condizioni operative e nelle fasi di determinazione della velocità (adsorbimento vs. desorbimento dell'azoto molecolare).

È stato dimostrato che la cinetica della decomposizione dell'ammoniaca varia in base alla temperatura, alla concentrazione e alla componente metallica attiva. Il metallo più attivo per tale reazione risulta essere il rutenio ^[14].

La decomposizione dell'ammoniaca avviene attraverso fasi di deidrogenazione sequenziale, seguite dalla ricombinazione e dal desorbimento di N₂ e H₂ molecolari dalla superficie del catalizzatore.

I passi elementari per questa reazione sono i seguenti:



L'espressione empirica della velocità di decomposizione di NH₃ può essere descritta come: $r(NH_3) = k * c^\alpha(NH_3) * c^\beta(H_2) * c^\gamma(N_2)$ dove $r(NH_3)$ è la velocità di reazione, $c(NH_3)$, $c(H_2)$ e $c(N_2)$ sono le concentrazioni di gas nel sistema, α , β e γ sono ordini di reazione ($\alpha > 0$, β e $\gamma < 0$), k è la costante di reazione di velocità. Di conseguenza, la maggiore concentrazione di NH₃ e concentrazioni più basse di H₂ e N₂ faciliteranno il processo di decomposizione. È preferibile anche un grande valore k , la costante di reazione k può essere stimata dall'equazione di Arrhenius: $k = A * e^{-\frac{E_a}{RT}}$, dove A si riferisce al fattore pre-esponenziale, E_a è l'energia di attivazione della decomposizione di NH₃, R è la costante molare dei gas e T è la temperatura del sistema.

Alcuni studi cinetici su catalizzatori a base di rutenio hanno determinato che lo step cineticamente limitante dipende dalla temperatura: al di sotto di 650K, il desorbimento dell'azoto limita la velocità, e al di sopra di 750K, la scissione N-H diventa limitante. A basse temperature, quando il desorbimento dell'azoto è limitante, si è scoperto che la cinetica dipende dalle pressioni parziali dell'ammoniaca e dell'idrogeno poiché le pressioni parziali dell'idrogeno più elevate diminuiscono la concentrazione di azoto superficiale e quindi inibiscono la velocità di reazione. Mentre a temperature più elevate la reazione risulta indipendente dalle pressioni dell'idrogeno e dell'azoto e la quantità di idrogeno adsorbito sulla superficie è trascurabile. Queste considerazioni non valgono in maniera assolutistica e per tutti i catalizzatori: la fase di limitazione della velocità dipende fortemente dalla natura del catalizzatore (in particolare dalla struttura chimica ed elettronica del sito attivo e dall'effetto sinergico di supporto e promotore) e pertanto sono necessari studi approfonditi per ciascuno di essi. La velocità di reazione e la cinetica della decomposizione dell'ammoniaca sono fortemente influenzate dal supporto, dal promotore e dalle condizioni operative impiegate [14].

Sebbene l'innalzamento della temperatura di reazione possa accelerare la generazione di idrogeno, aumenterà notevolmente il consumo di energia. Il modo migliore per abbassare l'energia di attivazione E_a è mediante l'utilizzo del catalizzatore, principalmente si adottano sistemi a base di metalli generalmente composti da metallo attivo (singolo metallo, bi-metallo o loro composti), supporto (ossidi di carbonio o metallici) e talvolta promotore.

Lo studio di un catalizzatore corretto per la decomposizione dell'ammoniaca risulta fondamentale. Diversi studi hanno trovato come opzione interessante l'impiego di metalli nobili quali Ru, Ir, Pd e Rh e altri invece l'utilizzo di metalli non nobili come Co, Fe, Ni e Cu. Inoltre si sono analizzate e leghe e composti dei metalli citati e spesso si sono riscontrate

attività catalitiche soddisfacenti. Più recentemente, gli sforzi sono stati dedicati allo studio dei carburi metallici e dei nitruri come specie attive.

Si può vedere che il calore di chemisorbimento dell'atomo di N può essere un descrittore fattibile per identificare l'attività del centro metallico. Tuttavia, se per alcuni catalizzatori come Fe, Co, Ni, Cr e Ru sembra un'ipotesi valida dal momento che essi seguono la tendenza prevista nell'attività insieme all'energia di desorbimento N, in altri casi invece la tendenza risulta opposta come per i metalli Cu, Ir, Pd, Pt e Rh. Questo implica che la fase di limitazione del tasso dovrebbe essere diversa. Il tasso di scissione del legame N-H spesso aumenta con l'energia di elevazione del legame azoto-superficie, e il tasso di desorbimento diminuisce ^[13].

3.2. Tipologie di reattori utilizzati

La decomposizione dell'ammoniaca è una reazione complessa sotto diversi aspetti: non presenta sfide unicamente riguardanti la scelta e la sintesi dei catalizzatori da utilizzare, ma è necessario soffermarsi anche sulle infrastrutture e i reattori più performanti per ottenere risultati soddisfacenti che permettano in futuro un incremento dell'utilizzo dell'idrogeno a livello mondiale.

Esistono diverse tipologie reattoristiche impiegate nella decomposizione dell'ammoniaca, tra le più utilizzate si trovano i reattori convenzionali a letto impaccato. Ultimamente si stanno sviluppando anche molti progetti che puntano su l'utilizzo di reattori a membrana la cui migliore selettività risulta vantaggiosa per la reazione di decomposizione dell'ammoniaca.

1) *Packed bed*

I reattori packed bed, noti anche come reattori a letto fisso, sono spesso utilizzati per i processi catalitici. Essi sono costituiti da un guscio cilindrico con teste convesse. La maggior parte sono verticali e consentono ai reagenti di fluire per gravità. All'interno del reattore c'è un letto immobilizzato o fisso di catalizzatore.

Quando si progetta un reattore a letto imballato è molto importante tenere conto del tempo di residenza del reagente all'interno del reattore e del periodo di attività del catalizzatore. Ciò influenzerà il periodo di tempo in cui un letto di catalizzatore può essere utilizzato e quindi per quanto tempo il reattore può essere fatto funzionare prima che il catalizzatore debba essere rigenerato.

I catalizzatori si trovano solitamente in pellet granulari, con diametri da 1 a 5 mm. Possono essere caricati nel reattore in diversi modi: come letto singolo, gusci separati o in tubi.

I vantaggi nell'utilizzo di questa tipologia di reattori sono: l'alto tasso di conversione rispetto al peso del catalizzatore, bassi costi di costruzione, funzionamento e manutenzione, maggiore contatto reagente-catalizzatore, prestazioni elevate anche ad alte temperature e pressioni.

Sebbene il packed bed abbia caratteristiche vantaggiose per favorire a reazione di decomposizione ed in particolare l'interazione tra reagente e catalizzatore presenta anche alcuni svantaggi da tenere in considerazione: è difficile controllare la temperatura, la sostituzione del catalizzatore al suo interno è difficile e può verificarsi la canalizzazione del flusso di gas, portando a regioni inefficaci nel reattore ^{[15] [16] [17] [18]}.

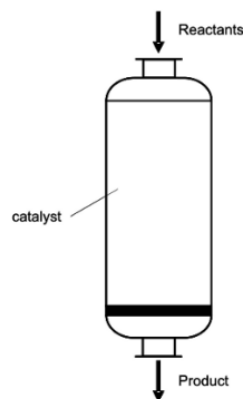


Figure 3.3: *Reattore packed bed.*

2) Reattori a membrana

I reattori multifunzionali a membrana sono una nuova tipologia di reattori in cui la reazione, la separazione e la purificazione dei prodotti nella stessa unità ^[19].

La decomposizione di NH_3 è una reazione limitata all'equilibrio, l'impiego di tale tecnologia permette la rimozione preferenziale dell'idrogeno dalla zona di reazione utilizzando una membrana selettiva per H_2 producendo una migliore conversione di NH_3 e una maggiore velocità di reazione. Un sistema convenzionale, invece, deve prevedere, a seguito del cracker in cui avviene la decomposizione dell'ammoniaca, il recupero di H_2 da NH_3 e quindi la necessità di installare un sistema di separazione per dividere l' H_2 puro da N_2 e NH_3 non convertito. L'integrazione della reazione e della separazione dei prodotti in una singola unità è una strategia di intensificazione dei processi che dovrebbe ridurre il bilanciamento dell'impianto e di conseguenza abbassare il capitale del sistema e i costi operativi.

La presenza di una membrana selettiva che permette di separare il prodotto ottenuto dall'ambiente reattivo sposta l'equilibrio termodinamico secondo il principio di Le Chatelier permettendo al sistema di andare oltre questo vincolo termodinamico.

Inoltre i reattori a membrana modificano il modo in cui la pressione influenza l'entità della reazione: una reazione in fase gassosa che si verifica preferenzialmente a bassa pressione in un reattore tubolare convenzionale, può anche raggiungere la massima conversione ad alte pressioni in un MCR. Questo elemento è estremamente vantaggioso quando si parla di decomposizione di ammoniaca: essa sarebbe preferita a basse pressioni ma in molte applicazioni è richiesto invece idrogeno a 30-40 bar.

Il reattore multifunzionale a membrana si divide in due zone:

- Volume di reazione, in cui si trova il catalizzatore.
- Permeato, in cui si recuperano le specie gassose che permeano attraverso la membrana.

La membrana consente l'allontanamento selettivo dall'ambiente di reazione di una o più specie sotto l'effetto di una forza spingente, che generalmente è data dalla differenza delle pressioni parziali delle specie ai due lati della membrana.

Le membrane possono essere classificate in diversi modi secondo la loro natura, struttura e rispetto alle applicazioni in cui sono utilizzate. Possiamo distinguere le membrane porose e le membrane dense, generalmente metalliche, ad esempio a base di palladio o di sue leghe che sono le più utilizzate per la reazione di decomposizione dell'ammoniaca ^[20-23].

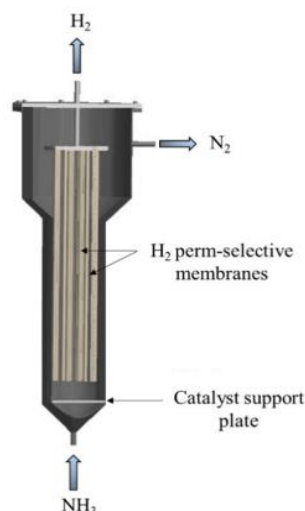


Figure 3.4: Reattore a membrana.

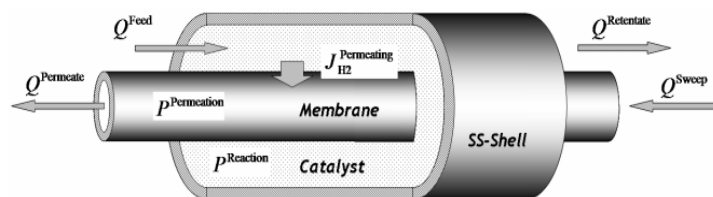


Figure 3.5: Schema di un reattore a membrana.

L'utilizzo di un reattore a membrana per la decomposizione dell'ammoniaca comporta diversi vantaggi rispetto ai sistemi convenzionali:

- Si ottiene idrogeno ad alta purezza che può essere direttamente impiegato in alcune tecnologie come le celle combustibili senza ulteriori step di purificazione.
- La limitazione dell'equilibrio termodinamico viene aggirata ed è possibile ottenere una conversione completa combustibile, si sposta quindi la reazione verso la formazione di ulteriore prodotto.
- Si ottengono elevate efficienze di separazione di H₂ a temperature operative inferiori rispetto ai sistemi convenzionali, con conseguenti riduzioni dei costi energetici.
- L'ingombro di questa tecnologia è ridotto poiché l'intero processo avviene in una singola unità.
- Modularità degli impianti.

Sebbene le membrane presentino alcuni indiscutibili vantaggi bisogna comunque superare alcune problematiche legate inerenti non solo al costo elevato delle membrane stesse, che potrebbe essere ridotto lavorando con membrane di spessore ridotto, ma anche ad altri tipi di problemi progettuali tra cui:

- Se la membrana è sottoposta a cicli termici si può avere una perdita dell'efficienza di separazione e quindi la durata della membrana stessa.
- Le membrane metalliche permettono la permeazione dell'idrogeno tramite la dissociazione di quest'ultimo dalla forma molecolare a quella atomica, l'H in forma atomica riesce successivamente a diffondersi nello strato membranale ed essere separato. Se sono presenti contaminanti e veleni, in particolare zolfo, viene inibita la capacità della membrana di agire come catalizzatore della dissociazione, diminuendone l'efficienza.
- In certe condizioni di reazione le membrane possono subire un riarrangiamento della loro struttura atomica, variazioni della rugosità superficiale, corrosione di tipo pitting, formazione di uno strato di impurezze, effetti che possono inficiare l'integrità strutturale della membrana e le sue performance.

Nei reattori a membrana per la decomposizione dell'ammoniaca tipicamente si utilizzano membrane basate su Pd, in quanto molto favorevoli alla permeazione di H₂.

Diversi studi si sono concentrati sulle prestazioni nella reazione di decomposizione dell'ammoniaca per il reattore a membrana a letto impacchettato con il permeato a condizioni atmosferiche e sotto vuoto, confrontandole con quelle di un reattore tradizionale a letto imballato (senza membrana).

L'aumento della conversione di NH_3 può essere spiegato sia da un punto di vista termodinamico che cinetico: da un lato può essere conseguenza dello spostamento dell'equilibrio termodinamico dovuto alla separazione selettiva H_2 dai prodotti di reazione, dell'altro secondo il meccanismo di velocità di tipo Temin-Pyzhev, può anche essere attribuito un effetto di miglioramento cinetico dovuto alla rimozione attraverso le pareti della membrana dell' H_2 prodotto, che altrimenti avrebbe un effetto inibitorio sulla cinetica anteriore della reazione di decomposizione dell' NH_3 .

Si può riscontrare, dai risultati ottenuti in diversi studi, che la conversione ottenuta in un reattore convenzionale a letto imballato è limitata, specialmente a basse temperature, e non può raggiungere la totalità all'equilibrio termodinamico. D'altra parte, quando viene adottato il reattore a membrana, la conversione è chiaramente aumentata e per temperature di $425\text{ }^\circ\text{C}$ si ottengono conversioni superiori all'equilibrio termodinamico ottenuto senza membrana.

Inoltre, nei reattori a membrana è possibile spingere maggiormente la reazione tramite la creazione del vuoto sulla membrana: la forza motrice che permette la permeazione e separazione dell'idrogeno è, infatti, proprio il ΔP di pressione. Si è visto che quando viene applicato il vuoto nel permeato, la forza motrice per la separazione dell'idrogeno aumenta portando maggiori recuperi di idrogeno e, di conseguenza, cinetiche più veloci e persino conversioni ben oltre le restrizioni termodinamiche del benchmark convenzionale senza la membrana.

I risultati di questo studio dimostrano che l'introduzione di una membrana in un reattore convenzionale a letto imballato migliora le prestazioni del reattore e consente di ottenere una conversione di NH_3 superiore alla conversione dell'equilibrio termodinamico a temperature sufficientemente elevate ^[21] ^[24-28].

Le soluzioni reattoristiche sopracitate sono più utilizzate attualmente per il processo di decomposizione di NH_3 sebbene ultimamente la ricerca si stia spingendo oltre per trovare nuove possibilità altrettanto soddisfacenti. Tra i candidati migliori per la produzione distribuita di H_2 mediante decomposizione di NH_3 vi sono i micro reattori, i reattori monolitici ed elettrochimici

3) *Micro-reattori*

La tecnologia di micro-reazione (MRT) è un campo relativamente nuovo iniziato nei primi anni 1990.

I micro-reattori sono caratterizzati da dimensioni molto ridotte, sotto i millimetri, tale condizioni permette di avere elevati rapporti superficie/volume favorendo così la velocità di trasferimento di calore e massa. Infatti i coefficienti di scambio termico sono 50-100 volte superiori a quelli dei reattori convenzionali a letto fisso.

I reattori convenzionali a letto fisso, date le dimensioni e i pesi nettamente superiori, comportano la formazione di gradienti di temperatura al loro interno che influiscono negativamente sulla resa della reazione di decomposizione.

Le limitate dimensioni dei canali impongono tempi di permanenza ridotti all'interno del reattore, elemento vantaggioso nel caso dell'ammoniaca in quanto la cinetica della reazione di decomposizione è veloce e si stima sia dell'ordine di millisecondi. Inoltre l'endotermicità della reazione si sposa perfettamente con l'elevato coefficiente di trasferimento di calore di questi reattori evitando così che la resa sia limitata per problemi di scambio termico ^[19].

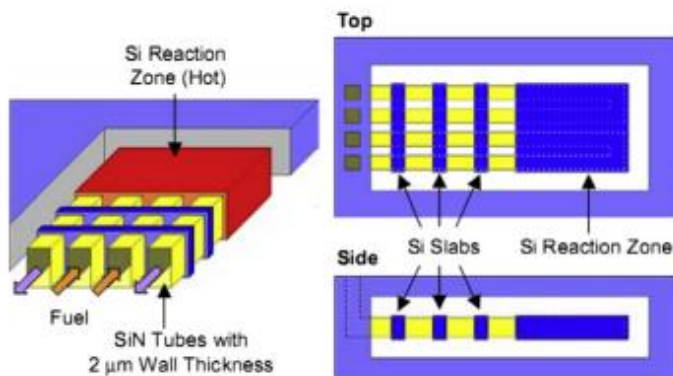


Figure 3.6: Schema di un micro-reattore.

4) Reattore monolitico

I monoliti sono strutture costituite da canali (diritti, ondulati o crimpati) tutti all'interno in un unico blocco di materiale inerte o catalitico. Le pareti del canale di un monolite inerte sono solitamente lavate o impregnate di catalizzatore per produrre un reattore monolitico.

Questi reattori possono avere svariate forme: i reattori standard a nido d'ape, schiume o fibre interconnesse. I reattori monolitici sono stati inizialmente sviluppati a metà del 1970 per l'industria automobilistica e il loro successo come convertitori di emissioni dei motori ha incoraggiato i ricercatori ad estendere la loro applicazione ad altre reazioni. Al giorno d'oggi si producono annualmente più di 100 000 m³ di catalizzatori monolitici e supporti catalizzatori.

I canali nei monoliti sono dimensionati su micro-scala, quindi non sorprende che i reattori monolitici abbiano vantaggi simili ai reattori a micro-canali. I principali vantaggi del monolite sono la bassa caduta di pressione, la grande superficie geometrica, la robustezza, la resistenza e il peso ridotto ^[19].

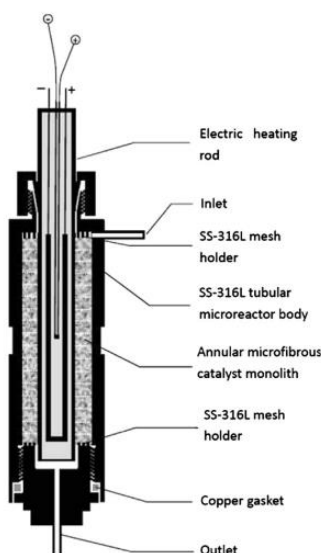
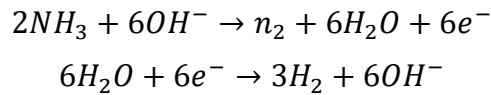


Figure 3.7: Schema di un reattore monolitico.

5) Reattori elettrochimici

L'elettrolisi dell'ammoniaca fa avvenire la decomposizione di NH₃ per mezzo di una corrente elettrica, avviene secondo le reazioni di elettro-ossidazione dell'ammoniaca e riduzione dell'acqua:



Il potenziale complessivo della cella elettrochimica è pari all'energia necessaria per l'elettrolisi complessiva di NH₃ ed ha un valore di 0,06 V. Pertanto, l'elettrolisi dell'ammoniaca richiede il 95% in meno di energia rispetto all'elettrolisi dell'acqua, per la quale la tensione della cella è di 1,223 V. Inoltre, tale processo avviene a temperatura e pressioni ambientali a differenza della decomposizione termica. L'H₂ generato da una cella elettrolitica NH₃ (AEC) può essere utilizzato direttamente in una cella a combustibile PEM senza purificazione. Sebbene abbia un gran potenziale, sono necessari ulteriori ricerche per migliorare la robustezza del catalizzatore e la cinetica della reazione all'anodo ^[19].

6) Micro-reattori a membrana

Gli MMR possono essere definiti come micro-reattori rinforzati mediante separazione/purificazione a membrana, con dimensioni molto ridotte di circa 1-1.000 mm, che combinano i vantaggi sia dei MR che dei micro-reattori, portando ad un'unità operativa altamente compatta. I vantaggi degli MMR includono (1) il miglioramento del trasferimento di massa/calore grazie alle ridotte dimensioni; (2) la possibilità di intensificare il processo grazie all'integrazione di diverse fasi in un dispositivo su piccola scala; (3) il miglioramento del rapporto superficie/volume; (4) l'elevata conversione del reagente e la bassa temperatura di reazione dovuta allo spostamento dell'equilibrio come avviene nei reattori a membrana (5) l'elevata selettività del prodotto desiderato grazie alla distribuzione ottimizzata del reagente.

Gli MMR in nanofibra e MMR monolitici sono molto promettenti grazie alla loro intensificazione estremamente elevata. Tuttavia, i processi di fabbricazione sono così complicati che esistono ancora pochi studi a riguardo ^{[19] [29]}.

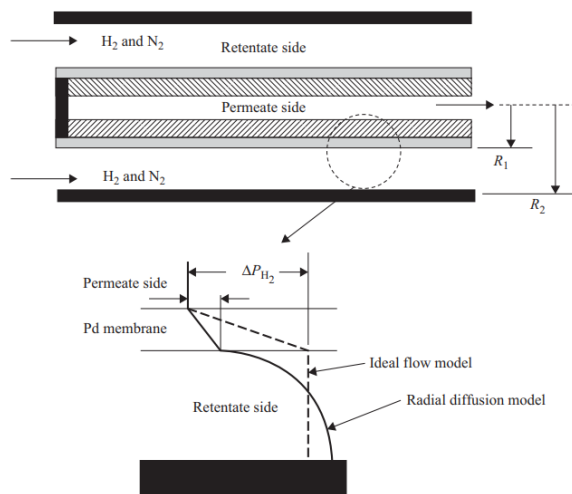


Figure 3.8: Schema di un micro-reattore a membrana

I micro-reattori e i reattori monolitici sono stati più ampiamente studiati e sviluppati rispetto ai reattori a membrana ed elettrolitici, sono caratterizzati da elevate efficienze di conversione a temperature moderate e tale caratteristica ha ampiamente contribuito a superare alcuni degli obiettivi di prestazione quali peso, volume ed efficienza di conversione.

I reattori a micro-canali hanno un ingombro di volume e peso inferiore rispetto ai monoliti e inoltre risulta più semplice lo scale-up della potenza. Per questo motivo, i micro-reattori sono tra le tecnologie di reattore più comunemente usate per la decomposizione di NH₃.

I reattori a membrana sono un'opzione attraente, il cui potenziale come generatori di H₂ distribuiti è ostacolato dal prezzo elevato del Pd (materiale usato per le membrane) e dalla bassa durata della membrana. Per risolvere l'elevato costo di investimento, si sta optando per un'alternativa costituita da membrane in Pd e silice a film sottile, ma sono necessarie ulteriori ricerche per migliorare la loro produttività H₂ e le caratteristiche di purezza.

L'elettrolisi di NH₃ è una tecnologia relativamente nuova il cui potenziale di commercializzazione è fortemente ostacolato dall'incapacità di produrre un funzionamento sostenibile ad alte densità di corrente. Inoltre sono necessari nuovi sviluppi e ricerche per migliorare il tasso di generazione di H₂ affinché l'elettrolisi di NH₃ diventi competitiva con la decomposizione termo-catalitica di NH₃. Inoltre, il consumo di energia deve essere ridotto per produrre H₂ all'obiettivo di costo del sistema di US \$ 133 / kg ^[19].

3.3. Generalità dei catalizzatori più impiegati

I metalli principali impiegati per la decomposizione dell'ammoniaca includono tipicamente Fe, Co, Ni e Ru. Negli anni sono state esaminate le proprietà catalitiche di diversi elementi per trovare i più performanti, in particolare metalli del gruppo VIII e altri metalli che possiedono proprietà chimiche correlate. Sono stati testati diversi metalli tra cui Ru, Ni, Rh, Co, Ir, Fe, Pt, Cr, Pd, Cu, Te, Se, Pb su pellet di alluminia e altri supporti.

Studi condotti sulle attività di questi catalizzatori con l'obiettivo di trovare i più performanti hanno prodotto risultati interessanti comparando le TOF di diversi campioni [30].

Tramite la frequenza di turnover (TOF) è possibile misurare l'efficienza istantanea di un catalizzatore, calcolata come derivata del numero di turnover del ciclo catalitico rispetto al tempo per sito attivo, ad una concentrazione bassa del catalizzatore tale da avere un comportamento di diluizione infinito e con i reagenti e i prodotti in regime di saturazione [31].

La figura 3.9 mostra il TOF sia in forma grezza che in termini di rapporto normalizzato con il rutenio. Si può notare che il nichel ha un'attività paragonabile al rutenio (circa 40% inferiore), mentre tutti gli altri metalli esaminati hanno attività che si trovano un fattore tre o più inferiore al rutenio in accordo con le misurazioni precedenti.

Catalyst	Dispersion (%)	TOF (s ⁻¹)	TOF/Ru TOF
0.5 wt% Ru/Al ₂ O ₃	48	6.85	1
1.0 wt% Ni/Al ₂ O ₃	0.9	4.21	0.61
0.5 wt% Rh/Al ₂ O ₃	65	2.26	0.33
1.0 wt% Co/Al ₂ O ₃	2.3	1.33	0.19
1.0 wt% Ir/Al ₂ O ₃	47	0.786	0.11
1.0 wt% Fe/Al ₂ O ₃	0.7	0.327	0.048
1.0 wt% Pt/Al ₂ O ₃	31	0.0226	0.0033
1.0 wt% Cr/Al ₂ O ₃	1.9	0.0220	0.0032
0.5 wt% Pd/Al ₂ O ₃	39	0.0194	0.0028
1.0 wt% Cu/Al ₂ O ₃	5.1	0.0130	0.0019
1.0 wt% Te/Al ₂ O ₃	4.2	< 0.0056 ^a	< 0.00082
1.0 wt% Se/Al ₂ O ₃	2.9	< 0.0044 ^a	< 0.00065
1.0 wt% Pb/Al ₂ O ₃	16	< 0.0024 ^a	< 0.00035

Figure 3.9: TOF per diversi catalizzatori.

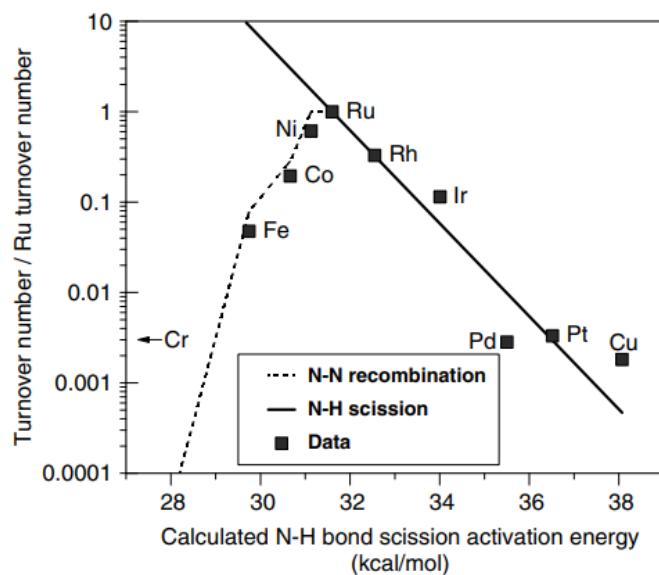


Figure 3.10: TOF per diversi catalizzatori.

La figura 3.10 mostra le TOF di alcuni tra i metalli più impiegati come catalizzatori nella decomposizione.

La Fig. 3.11 (B) è un grafico vulcanico che mostra variazioni nell'attività del metallo in funzione dell'entalpia per la decomposizione dell'ammoniaca, mentre la Fig. 3.11 (C) mostra lo stesso per la sintesi dell'ammoniaca [29]. Ru si trova al culmine della trama del vulcano per la decomposizione dell'ammoniaca, mentre il ferro rappresenta il massimo per la sintesi dell'ammoniaca.

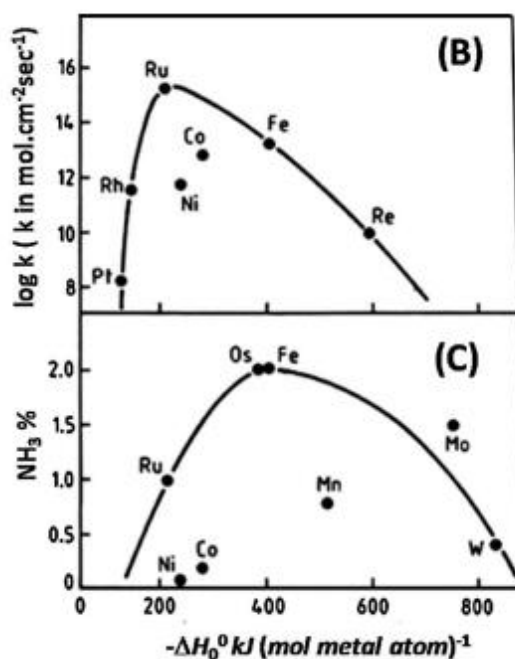


Figure 3.11: (B) Attività del metallo in funzione dell'entalpia per decomposizione dell'ammoniaca;

(C) Attività del metallo in funzione dell'entalpia per sintesi dell'ammoniaca.

Capire il meccanismo di reazione e la cinetica dietro la decomposizione dell'ammoniaca risulta fondamentale per effettuare una scelta corretta del catalizzatore.

Lo step cineticamente lento che influenza la velocità della reazione può cambiare, e con esso anche il catalizzatore più efficace. Generalmente il desorbimento di N₂ influenza la velocità di reazione ma in certi casi la rottura del legame N-H risulta il passaggio più problematico.

Nella sintesi dell'ammoniaca l'adsorbimento dell'azoto è generalmente determinante, ma è stato dimostrato che i catalizzatori performanti nella reazione di formazione dell'ammoniaca non sono gli stessi nella reazione di decomposizione. L'esatta corrispondenza con la decomposizione dell'ammoniaca suggerirebbe, infatti, che il desorbimento dell'azoto dovrebbe essere lo step cineticamente più lento. In base a questa premessa, le velocità misurate per vari metalli dovrebbero scalare con corrispondenza alla propria velocità di desorbimento dell'azoto. Tuttavia dai dati riportati in figura 3.10 si è riscontrato che Ru, Ni, Co, Fe e Cr seguono l'aumento previsto del tasso di decomposizione con il tasso di desorbimento dell'azoto, mentre Rh, Ir, Pt, Pd e Cu seguono la tendenza opposta, suggerendo che la fase di determinazione del tasso è cambiata.

Un'altra ipotesi valida è considerare lo step limitante la scissione di N-H adsorbito. Questa scelta della fase di determinazione della velocità corrisponde abbastanza bene a Ru, Rh, Ir, Pt, Pd e Cu e inoltre fornirebbe una valida spiegazione all'inattività di Pb, Se e Te.

Bisogna sottolineare che la velocità di scissione del legame N-H aumenta all'aumentare dell'energia del legame superficiale dell'azoto, mentre la velocità di desorbimento di N₂ diminuisce all'aumentare dell'energia del legame superficiale dell'azoto. La determinazione della velocità risulta quindi un po' complicata e lo step limitante dipende dal catalizzatore e dalle condizioni di reazione. I risultati ottenuti suggeriscono che il desorbimento dell'azoto o la scissione del legame N-H sono influenzati in modo molto diverso dalle proprietà chimiche del metallo. Pertanto, ci si dovrebbe aspettare che le correlazioni a singolo parametro dell'attività catalitica funzionino male per la decomposizione dell'ammoniaca.

Tramite l'analisi dei risultati risulta chiaro che i catalizzatori a base di rutenio sono i più prestanti per il cracking dell'ammoniaca, permettono di ottenere elevate conversioni di ammoniaca a temperature più miti. Tipicamente, i catalizzatori a base di Ru richiedono fino a 550 ° C per ottenere un'elevata attività. Termodinamicamente, la conversione del 98% può essere raggiunta a 350 ° C e il 99,1% a 400 ° C. Al di sotto di 400°C, la conversione diventa più dipendente dalla cinetica della reazione sul catalizzatore. Il ridotto utilizzo di quest'ultimi è dovuto al costo elevato e alla rarità del rutenio, per migliorare questi aspetti molti studi si concentrano sull'ottimizzazione dei catalizzatori esistenti basati su Ru attraverso la manipolazione delle dimensioni delle particelle Ru, del supporto e dei promotori.

Il principio di Sabatier spiega la ragione dell'alta reattività del Rutenio: esso può facilmente formare intermedi stabili, ma non così stabili da ritardare la velocità di reazione come avviene invece con altri catalizzatori. Infatti nel primo step della reazione di decomposizione avviene l'adsorbimento di N sul centro attivo e seguito dalla graduale dissociazione dei legami N-H. Dunque la velocità dipende dalla forza del legame M – N: un legame M – N più forte favorisce la dissociazione di N-H nella molecola di NH₃ ma allo stesso tempo rende difficile il desorbimento del prodotto N₂ dalla superficie del catalizzatore; al contrario, un legame M – N più debole rende più semplice il desorbimento di N₂ ma ritarda la dissociazione del legame N-H. Pertanto, una moderata forza di legame

M– N con facile dissociazione N-H e desorbimento di N₂ è cruciale per facilitare la decomposizione di ammoniaca ^[30].

Se si valuta la decomposizione dell'ammoniaca esclusivamente da un punto di vista termodinamico si potrebbero ottenere conversioni alte a temperature molto miti, tuttavia dal punto di vista cinetico non è ancora possibile: per diminuire il divario esistente tra le limitazioni termodinamiche e cinetiche è necessario condurre ulteriori studi più complessi e più ampi di quelli attualmente esistenti.

Trovare il catalizzatore più performante non dipende esclusivamente dall'attività del metallo utilizzato, possono essere svolte una serie di operazioni sul supporto, promotore, drogaggio che permettono di migliorarne l'attività. Per valutare le prestazioni di catalizzatori sono state identificate alcune caratteristiche fondamentali da cui dipende la loro attività: tipo di (a) metallo attivo e (b) supporto, (c) superficie e dimensione delle particelle, (d) dispersione del catalizzatore e (e) ruolo dei promotori ^[32].

Sebbene i supporti non partecipino direttamente alla decomposizione dell'NH₃, essi comunque svolgono un ruolo importante nella reazione. I supporti, infatti, entrano in gioco nella dispersione del componente attivo, nella superficie specifica, nella modifica dell'acidità superficiale/alcalina superficiale e nel miglioramento della stabilità e della conduttività.

Esistono diverse tipologie di supporti impiegati per la decomposizione di NH₃ tra cui vettori a base di carbonio (inclusi carbone attivo, nano tubo di carbonio, carbonio drogato, grafene, punto di carbonio, xerogel di carbonio e aerogel di carbonio), ossidi metallici, ossidi di silicio, nonché alcuni nuovi supporti come il telaio metallo-organico (MOF) e il materiale elettrico.

Un buon supporto deve essere stabile in condizioni di reazione e avere un'elevata superficie specifica. Il supporto aiuta a stabilizzare la dimensione o la morfologia delle particelle metalliche per mantenere più attivi i siti esposti e allo stesso tempo, il supporto potrebbe anche influenzare la struttura elettronica dei metalli supportati ^[33].

Un altro mezzo per modificare la struttura elettronica è l'aggiunta di promotori. Alkali, terre alcaline o ioni di terre rare aggiunti come promotori possono migliorare ulteriormente la decomposizione dell'ammoniaca. Tra tutti i promotori studiati K, Cs e Ba sono i più vantaggiosi e anche quelli più studiati. I promotori possono inibire la sinterizzazione dei catalizzatori metallici attivi come per la sintesi dell'ammoniaca ^[34].

Nel caso del rutenio ad esempio il desorbimento dell'azoto è il processo limitante poiché quest'ultimo crea un legame troppo forte con il Ru, un promotore efficace deve avere la caratteristica di donare elettroni in modo tale da indebolire tale interazione. Donando elettroni agli stati elettronici anti-legame del metallo, l'interazione adsorbato-metallo (cioè l'interazione azoto-metallo) viene indebolita e il desorbimento dell'azoto diventa più facile. Pertanto, i promotori basici sono favoriti rispetto ai promotori acidi e ai gruppi che ritirano gli elettroni.

○ Rutenio

Il rutenio è il metallo più attivo per la decomposizione dell'ammoniaca, tuttavia a seconda della natura esatta del catalizzatore, l'attività può differire fortemente.

Come precedentemente affermato, il supporto può costituire un ruolo fondamentale nell'attività del catalizzatore. Le prove catalitiche di Ru preparate su diversi supporti

(nanotubi di carbonio (CNT), carbone attivo (AC), Al₂O₃, MgO, ZrO₂ e TiO₂) hanno rivelato che il Ru sui CNT presenta la più alta conversione di ammoniaca. Un buon supporto per i catalizzatori dovrebbe possedere contemporaneamente la combinazione delle seguenti proprietà: (i) basicità, (ii) conducibilità, (iii) bassa concentrazione di gruppi che ritirano elettroni, (iv) elevata stabilità termica e (v) elevata area superficiale (per una buona dispersione di Ru).

I CNT e il carbon-attivo permettono di ottenere un'elevata dispersione sulla superficie e impediscono la crescita delle particelle del catalizzatore attivo. L'elevata dispersione permette di ottenere grande stabilità del catalizzatore e quindi un miglioramento dell'attività catalitica. Anche la dimensione delle particelle gioca un ruolo importante: diversi studi hanno dimostrato che per particelle Ru con differenti dimensioni sono caratterizzate da frequenze di turn-over (TOF) significativamente diverse. Catalizzatori troppo dispersi possono provocare particelle di catalizzatore troppo piccole, che non forniscono spazio sufficiente per la ricombinazione di atomi di N in molecole N₂.

Inoltre alcuni studi si sono soffermati sui diversi supporti di carbonio come CNT, AC, carbonio mesoporoso (CMK-3), carbonio grafítico (GC) e nerofumo (CB), essi hanno concluso che un maggiore grado di grafitizzazione favorisce l'attività catalitica. Essa infatti diminuisce da Ru/GC > Ru/CNT > Ru/CB > Ru/CMK-3 > Ru/AC. I supporti conduttivi facilitano il trasferimento di elettroni dal promotore ai metalli attivi; inoltre la modifica di essi con azoto permette di aumentare notevolmente la velocità di reazione.

Un altro supporto da tenere in considerazione è MgO. Sebbene infatti, i nanotubi di carbonio abbiano la più alta attività nella decomposizione di NH₃, non hanno la più alta attività basata sul numero di atomi di metallo esposti. In questo caso infatti, Ru/MgO supera in numero il supporto CNT. Nel complesso, sebbene non raggiungano le prestazioni dei nanotubi, sicuramente i supporti MgO sono molto favorevoli per la reazione di decomposizione dell'ammoniaca.

Anche il promotore utilizzato può portare indubbi vantaggi nella reazione, esistono diverse specie che possono essere impiegate. Gli effetti del promotore sono il risultato combinato di un'azione che migliora il desorbimento degli atomi di azoto e una diminuzione dell'energia di attivazione apparente della reazione di decomposizione. Certamente l'effetto promozionale dipende anche dalla componente attiva adottata. Sulla base di quantità K uguali, l'effetto promozionale di K su Ru è più pronunciato di quello sul Fe.

Tra i più utilizzati ci sono gli alcali, le terre alcaline o gli ioni metallici delle terre rare, anche gli ioni Ba e Cs sono risultati essere promotori efficaci. Le piccole particelle metalliche tendono a sinterizzarsi durante il trattamento termico diminuendo il grado di dispersione, il promotore agisce come un coadiuvante efficace per impedire la sinterizzazione di catalizzatori come Ru o Fe.

Poiché il Ru drogato con potassio ha le migliori prestazioni, diversi precursori come KNO₃, KOH, K₂CO₃ sono stati utilizzati per drogare il potassio su Ru, il KOH risulta essere il miglior precursore. Anche il Cs agisce come un forte donatore di elettroni sulla superficie di Ru e sul supporto CNT, migliorandone l'attività.

Diversi studi hanno evidenziato un interessante effetto del K-doping: in presenza di potassio il catalizzatore Ru / Al₂O₃ forma una fase di hollandite K₂Ru₄O₈. Si è visto che questa fase di hollandite ha un'elevata attività di decomposizione dell'ammoniaca a temperature fino a 300 °C. Tuttavia, la fase di hollandite è risultata instabile in condizioni di ciclo della temperatura e in condizioni di riduzione dell'atmosfera a temperature più elevate. Sebbene

quindi siano stati fatti progressi, è necessario condurre ulteriori indagini per ottenere una fase più stabile che permetta la sua durata nel tempo ^[35-40].

- Ferro

Il rutenio è un metallo altamente attivo per la sintesi dell'ammoniaca, così come il ferro, che costituisce ancora la spina dorsale della maggior parte dei catalizzatori negli impianti di ammoniaca. Non sorprende quindi che anche i catalizzatori a base di ferro siano stati intensamente studiati anche per la reazione di decomposizione. L'attività del ferro normalizzata rispetto al contenuto di metallo attivo è circa due ordini di grandezza inferiore rispetto ai sistemi a base di rutenio, sebbene normalizzati al peso del catalizzatore, questa differenza di attività è sostanzialmente ridotta.

Il ferro forma nitruri stabili, infatti il trattamento dell'ammoniaca a temperature elevate viene utilizzato per la nitrurazione del ferro. Per questa reazione sono necessarie per lo più temperature superiori a 773 K, ma per la nitrurazione delle superfici nano-cristalline può avvenire fino a temperature di 573 K. È stato scoperto che la formazione di nitruri superficiali influisce negativamente sulla reazione, riducendo il tasso di decomposizione dell'ammoniaca. In condizioni di decomposizione dell'ammoniaca, i catalizzatori possono trovarsi in stati diversi, a seconda della composizione e della temperatura della fase gassosa e di conseguenza può esservi la presenza di nitruri di ferro, ossidi di ferro, ossinitruri o carburi, a seconda delle condizioni esatte.

Anche nel caso del ferro, così come per il rutenio, l'impiego di promotori ha un effetto benefico sebbene non si riescano ad ottenere le stesse prestazioni catalitiche. Nello specifico hanno dimostrato che i catalizzatori Fe promossi K supportati su carbonio grafitizzato con nanoparticelle di Fe hanno portato a una maggiore frequenza di turnover (TOF) con la diminuzione della dimensione delle particelle Fe. Questo risultato si ottiene perché il promotore alcalino impedisce la sinterizzazione delle nanoparticelle di Fe.

Dal punto di vista cinetico, per catalizzatori di ferro a basse temperature, il desorbimento dell'azoto limita la velocità mentre a temperature più elevate la scissione del N-H lo step cineticamente limitante.

- Nickel

Sulla base della frequenza di turnover, Ni ha un'attività migliore di Pd e Pt, ma è considerevolmente meno attivo di Ru e Rh. A differenza di Fe e Ru i supporti in nanotubi di carbonio non migliorano in maniera considerevole l'attività catalitica come invece avviene per gli altri due metalli.

È stato dimostrato che è il metodo più efficace per potenziare l'attività dei catalizzatori a base di Ni sia migliorare la dispersione e ridurre la dimensione delle particelle di Ni. In uno studio cinetico della decomposizione dell'ammoniaca da parte delle nanoparticelle di Ni è stata osservata una forte correlazione tra la dimensione delle particelle di nichel e la sua attività per la decomposizione dell'ammoniaca. Successivamente, è stato scoperto che la diminuzione delle dimensioni delle particelle di nichel supportate sull'allumina porta ad un aumento del TOF. Ciò suggerisce che bisogna concentrarsi sui diversi metodi di preparazione per influire sulla dispersione, la morfologia e la struttura delle nanoparticelle di Ni e di conseguenza sulla sua attività come catalizzatore.

Il nichel sembra essere un promettente sistema catalizzatore. Grazie al suo vantaggio in termini di costi rispetto al rutenio e alla sua attività ancora relativamente elevata per la decomposizione dell'ammoniaca, potrebbe essere una buona alternativa per la fornitura di idrogeno puro ^{[41] [42] [32]}.

4. Sintesi sperimentale dei catalizzatori

4.1. Screening dei catalizzatori più performanti

In seguito alle considerazioni sviluppate nel capitolo precedente riguardo il ruolo che il catalizzatore assume nella reazione di cracking dell'ammoniaca, si definisce come obiettivo di quest'elaborato la sintesi di un catalizzatore performante e la sua caratterizzazione.

La ricerca si è concentrata sull'ottenimento di un catalizzatore che permettesse di raggiungere rese molto elevate seppur mantenendo temperature di reazione non eccessivamente alte. Dati gli ambiziosi obiettivi, si è scelto di focalizzarsi sulla sintesi di catalizzatori a base di rutenio, noti per essere i più performanti per questa reazione.

Uno screening iniziale tra articoli scientifici e ricerche ha permesso di individuare alcuni tra i catalizzatori a base di rutenio più promettenti. Le tabelle sottostanti 4.1 e 4.2 ne riassumono le caratteristiche principali e i metodi di sintesi e testing effettuati [43-48].

	Tipologia catalizzatore	Supporto	Sostanze utilizzate per la sintesi	Composizione	Porosità	Diametro	Densità	Area superficiale
1	Ru/Al2O3	Al2O3	fornito da ACTA l'Hypermec 10010	8% in peso di Ru	volume 4,3 nm	0,6mm	980 kg/sqm3	0,3 cm ² /g
2	Ru-Metal-K	SBA-200 γ-Al2O3	KCH3COO (purezza 98%), anidro RuCl3 sali di cloruro anidro dei seguenti: Sc, Ta, Zr, Ir (purezza del 95%)	rapporti ponderali 3:1:12 Ru:M:K	raggio dei pori 30 Å V dei pori 0,45 ml/g	raggio dei pori 30 Å	192±20 m2/g	Nessuna inf.
3	Ru CX	xerogel di carbonio sono stati sintetizzati mediante l'approccio sol-gel convenzionale due diversi trattamenti di attivazione post sintesi	Soluzione di Ru(NO) (NO3)3 Si procede poi con due trattamenti a base di CO2 e NH3:aria:3:1	1,5% Ru	CX 0.4 ± 0.1% cm3/g ACX 0.3 ± 0.1% cm3/g NCX 0.2 ± 0.1% cm3/g	CX 2.4 nm ACX 2.0 nm NCX 1.9 nm	Nessuna inf.	CX 1050±1% m2/g ACX 960±1% m2/g NCX 325±1% m2/g
4	Ru/c-MgO-DP	3% K c-MgO-Dp si ottengono nanoparticelle derivanti da Ru/4MgCO ₃ ·Mg(OH) ₂ ·4H ₂ O Si sintetizza tramite miscelazione di una soluzione acquosa di Mg(NO3) ₂ ·6H ₂ O (0,7 mol, 0,4 mol/L) con la soluzione acquosa di K2CO3(0,7 mol, 0,4 mol/L)	Soluzione acquosa di RuCl ₃ ·xH ₂ O (0,5 g Ru, 0,5 g/L) 22,2 g di 4MgCO ₃ ·Mg(OH) ₂ ·4 H ₂ O . Urea con un rapporto molare di Ru a urea a 1 : 200 flusso di NH ₃ . soluzione di etanolo e KOH	5% Ru	Nessuna inf.	6.0 nm	49.0 μmol/m ²	51.0 M2/g
6	Ru/ cs su CNT grafizzati	Nanotubi di carbonio a parete multipla (Sigma Aldrich, OD 6–9 nm, lunghezza 5 -m, SSCOMMESSA253,0 m2g-1)	Ru(NO)(NO 3)3 e CsOH.xH2O (Sigma Aldrich, x =0.17) idrogeno a 500 K per 1,5 h	7% Ru	d pori circa 28 nm	Da 1,6 a 2,6 in base al rapp Cs/Ru	Nessuna inf.	220 m2/g

Tabella 4.1: Caratteristiche dei catalizzatori.

	Tipologia catalizzatore	Metodo di sintesi	Tipologia di reattore
1	Ru/Al ₂ O ₃	Nessuna inf.	Microreattore tubolare diametro sezione ¼1 cm; lunghezza ¼20 cmin acciaio inox e con 15 ml di cat.
2	Ru-Metal-K	Si utilizza la tecnica di impregnazione ad umido incipiente con KCH ₃ COO (purezza 98%), l'anidro RuCl ₃ , e sali di cloruro anidro dei seguenti: Sc, Ta, Zrv, Ir (purezza del 95%). Dopo l'impregnazione il supporto viene essiccato a 120°C per 30 min. I catalizzatori sono stati quindi macinati e riscaldati a 200°C per 2 h, e successivamente calcinato in aria a 550°C per 3 ore.	Il test catalitico è stato effettuato in un plug flow: I catalizzatori sono stati prima riscaldati a 450°C sotto Ar seguito da una riduzione del 10% H ₂ per 1 ora L'attività del catalizzatore è stata valutata utilizzando 200 mg di catalizzatore e ad una velocità spaziale di 30.000 ml/ora/cat inferiore all'1% di NH ₃ in equilibrio Ar e a pressione atmosferica. Le misurazioni sono state effettuate in 50°C aumenta da
3	Ru CX	I catalizzatori a base di rutenio sono stati sintetizzati mediante impregnazione ad umido incipiente dei supporti di carbonio con una soluzione di Ru(NO) (NO ₃) ₃ per ottenere l'1,5% in peso di carico metallico. L'impregnazione di fibra cava di lunghezza di 10 cm con Al ₂ O ₃ è stata effettuato in due fasi: deposizione dello xerogel di carbonio nel substrato di fibra cava tramite il metodo sol-gel e successiva impregnazione a umido con la soluzione di catalizzatore. In particolare, dopo l'impregnazione con la soluzione di xerogel precursore, la fibra cava è stata sottoposta a pirolisi e trattamento di attivazione in NH ₃ :Aria¼1:3 atm	Attività catalitica durante l'NH ₃ la reazione di decomposizione è stata misurata sia in PBR che in HFR, utilizzando 300 mg e 30 mg di catalizzatore ridotto in situ (400-C, 1 ora, 25 cm ³ /min (STP) di H ₂), rispettivamente. Le reazioni sono state effettuate tra 200-C e 500-C, a pressione atmosferica, fluente 100 cm ³ /min (STP) del 10% vol
5	Ru/c-MgO-DP	Il supporto è stato preparato col metodo della precipitazione. La soluzione acquosa Di Mg(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O (0,7 mol, 0,4 mol/L) viene miscelata con la soluzione acquosa di K ₂ CO ₃ (0,7 mol, 0,4 mol/L) , per 1 ora a 15°C. Successivamente lavato con acqua deionizzata ed essiccato a 80°C per 6 ore. Il catalizzatore si ottiene mediante il metodo di deposizione-precipitazione (DP) . La prima soluzione acquosa di RuCl ₃ · xH ₂ O (0,5 g Ru, 0,5 g/L) si miscela con 22,2 g di 4MgCO ₃ ·Mg(OH) ₂ · 4 H ₂ O . Successivamente, una quantità designata di urea con un rapporto molare di Ru a urea a 1 : 200 si aggiunge come agente di precipitazione. La miscela reagisce a 80°C per 8 h e stagionato a temperatura ambiente per 12 h. Il prodotto è ottenuto per filtrazione per separare il precipitato dalla soluzione, e quindi lavato per tre volte con deionizzato acqua. Infine, il prodotto è essiccato a 80°C per 6 ore. Il campione di Ru/c-MgO-DP al 3% preparato è stato ridotto nel flusso di NH ₃ a 550°C per 2 ore. Quindi il promotore di KOH è stato caricato sul campione ridotto di Ru/c-MgO-DP al 3% mediante impregnazione ad umido incipiente dalla soluzione di etanolo e KOH. Il campione è stato essiccato a 80°C per la notte e il catalizzatore ottenuto con KOH modificato al 3% Ru/c-MgO-DP è stato indicato come K-3%	Le prove catalitiche sono state eseguite su flusso continuo a letto fisso reattore al quarzo (catalizzatore: 50 mg) in atmosfera pressione con NH puro ₃ velocità spaziale dell'ora del gas (GHSV) di 30.000 ml/gcat-h. Prima della reazione, i catalizzatori essiccati sono stati riscaldati in NH ₃ flusso (25 ml/min) dalla stanza temperatura a 550°C ad una velocità di riscaldamento di 5°C/min. Si utilizza un flusso di NH ₃ puro. La temperatura di reazione era compresa tra 285 e 550°C. Prodotto la composizione del gas è stata analizzata mediante gascromatografo in linea (GC 7890, Agilent).
6	Ru/ cs su CNT grafitizzati	I nanotubi di carbonio a parete multipla (Sigma Aldrich, OD 6–9 nm, lunghezza 5 -m, SSCOMMESSA253,0 m2g-1) sono stati grafitizzati a 2070 e 2270 K durante 1 ora in un forno ad altissimo vuoto. I catalizzatori sono stati sintetizzati mediante impregnazione ad umido incipiente usando Ru(NO)(NO ₃) ₃ e CsOH·xH ₂ O (Sigma Aldrich,x =0.17) come precursori di rutenio e cesio. Dopo l'impregnazione delle soluzioni acquose, i catalizzatori sono stati essiccati a 350 K sotto vuoto per 3 h e quindi ridotti sotto idrogeno a 500 K per 1,5 h.	Le reazioni di decomposizione dell'ammoniaca sono state condotte in un reattore a letto impaccato continuo con una velocità spaziale oraria del gas di 5200 mlNH ₃ ·gcat il sistema del reattore era dotato di flusso di massa e regolatori di temperatura. Tutti i tubi sono stati riscaldati a 333 K per evitare la condensazione di ammoniaca e di conseguenza la corrosione. Durante ogni studio catalitico, la temperatura di reazione è stata aumentata da circa 450 K a 850 K a 2,6 K min-1utilizzando un forno tubolare Carbolyte con controllo PID.

Tabella 4.2: Metodo di sintesi e testing.

Come descritto precedentemente, un buon catalizzatore per la decomposizione di ammoniaca riesce ad ottenere risultati soddisfacenti se si ha un effetto combinato tra il metallo attivo, il supporto e il promotore. Tra i catalizzatori migliori riportati in letteratura a base di rutenio, sono stati presi in esame i catalizzatori supportati da allumina, MgO e nanotubi di carbonio. Quest'ultimi si ritengono i supporti migliori soprattutto se si effettua il drogaggio del supporto con azoto che ne favorisce la basicità e la grafitizzazione ottenendo risultati molto soddisfacenti.

Un altro supporto che è risultato molto interessante è l'ossido di magnesio, quest'ultimo aveva però riscontrato in passato problemi di stabilità. Recenti studi hanno dimostrato che se trattato con $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ si riescono a sintetizzare nano particelle di Ru ampiamente disperse su supporto c-Mg e tale metodo di sintesi favorisce la decomposizione e ne migliora la stabilità.

Altri studi si sono invece concentrati sull'influenza del promotore rispetto all'attività catalitica, riscontrando che il cesio permette di modificare elettronicamente il rutenio donando elettroni ^[49]. Quest'azione combinata con supporti di nanotubi ha permesso di ottenere alte efficienze.

Si confrontano le temperature e rese ottenute dai precedenti lavori con lo scopo di individuare le più performanti.

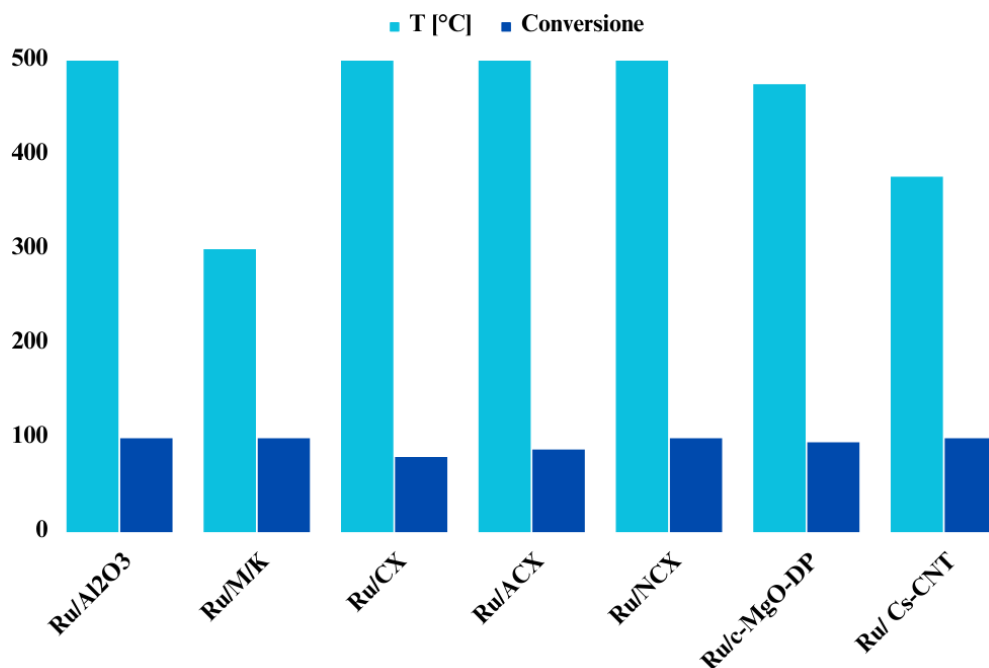


Grafico 4.1: Rese e conversioni dei catalizzatori.

Come si può evincere dai risultati, tutti i catalizzatori riportano alte rese di conversione sebbene siano presenti alcune differenze sulle temperature di reazione.

La temperatura più bassa si è riscontrata nel catalizzatore a base di Ru su allumina con l'aggiunta di un metallo. Tale catalizzatore è stato sintetizzato e analizzato in uno studio condotto da Katherine McCullough et. al. ^[44] con l'obiettivo di ottenere alte prestazioni riducendo il contenuto di rutenio. I problemi principali legati all'utilizzo di questo metallo nobile sono infatti l'alto prezzo e la rarità che rendono molto complicata l'ipotesi di scale-up per un impianto industrializzato.

Questo studio si è posto l'obiettivo di ridurre notevolmente la quantità di rutenio utilizzato accoppiandolo con metalli non nobili e migliorandone le prestazioni grazie anche all'aggiunta del potassio che funge da promotore.

Sono stati, quindi, sintetizzati catalizzatori contenenti Ru promosso dal 12 wt% K supportati su γ -allumina in cui parte del metallo attivo è stato sostituito da diversi metalli alcalino-terrosi, metalli di transizione, metalli nobili e metalloidi. Questi includono Mg, Ca, Sr, Sc,

Y, Zr, Hf, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt Cu, Ag, Au, Zn, Cd, In, Sn, Pb e Bi.

I catalizzatori sono stati sintetizzati con la tecnica di impregnazione a umido incipiente.

Si sono utilizzati come reagenti per la sintesi KCH_3COO , RuCl_3 anidro e sali di cloruro anidro dei metalli (Mg, Ca, Sr, Sc, Y, Zr, Hf, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Os, Co, Rh, Ir Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, In, Sn, Pb e Bi) , sono stati miscelati in quantità tali da ottenere rapporti ponderali di Ru:M:K pari a 3:1:12, 2:2:12 e 1:3:12.

Per ottenere le informazioni catalitiche sulle rese per ciascun catalizzatore si è utilizzato un sistema formato da un reattore con 16 canali paralleli, in cui la temperatura di ciascuno dei 16 letti catalizzatori è stata misurata utilizzando termocoppie di tipo K. L'effluente gassoso del sistema del reattore è stato analizzato utilizzando uno spettrometro Bruker Equinox 55 FT-IR (Bruker, Billerica, MA, USA) accoppiato con un array di piani focali di tellururo di cadmio di mercurio (MCT) da 128×128 pixel.

I catalizzatori sono stati prima riscaldati a $450\text{ }^\circ\text{C}$ sotto Ar, seguiti da una riduzione del 10% di H_2 per 1 ora. L'attività del catalizzatore è stata sottoposta a screening utilizzando 200 mg di catalizzatore e ad una velocità spaziale di 30.000 ml / ora / gcat sotto l'1% di NH_3 in equilibrio Ar e a pressione atmosferica. Le misurazioni sono state effettuate con incrementi di $50\text{ }^\circ\text{C}$ da $250\text{ }^\circ\text{C}$ a $400\text{ }^\circ\text{C}$.

La linea tratteggiata presente nei grafici in figura 4.1 rappresenta la resa ottenuta con un catalizzatore composto da 4 % in peso di rutenio e 12% in peso di potassio.

Sono riportati di seguito i risultati dell'attività catalitica ottenuti alle seguenti condizioni di reazione temperatura di $300\text{ }^\circ\text{C}$, pressione pari ad 1 atm, una velocità spaziale di 30,000 mL/hr/gcat e un flusso pari all'1% NH_3/Ar . Sono stati testati i diversi metalli con pesi ponderali rispettivamente di (a) 3,1,12 Ru:M:K, (b) 2,2,12 Ru:M:K, and (c) 1,3,12 Ru:M:K.

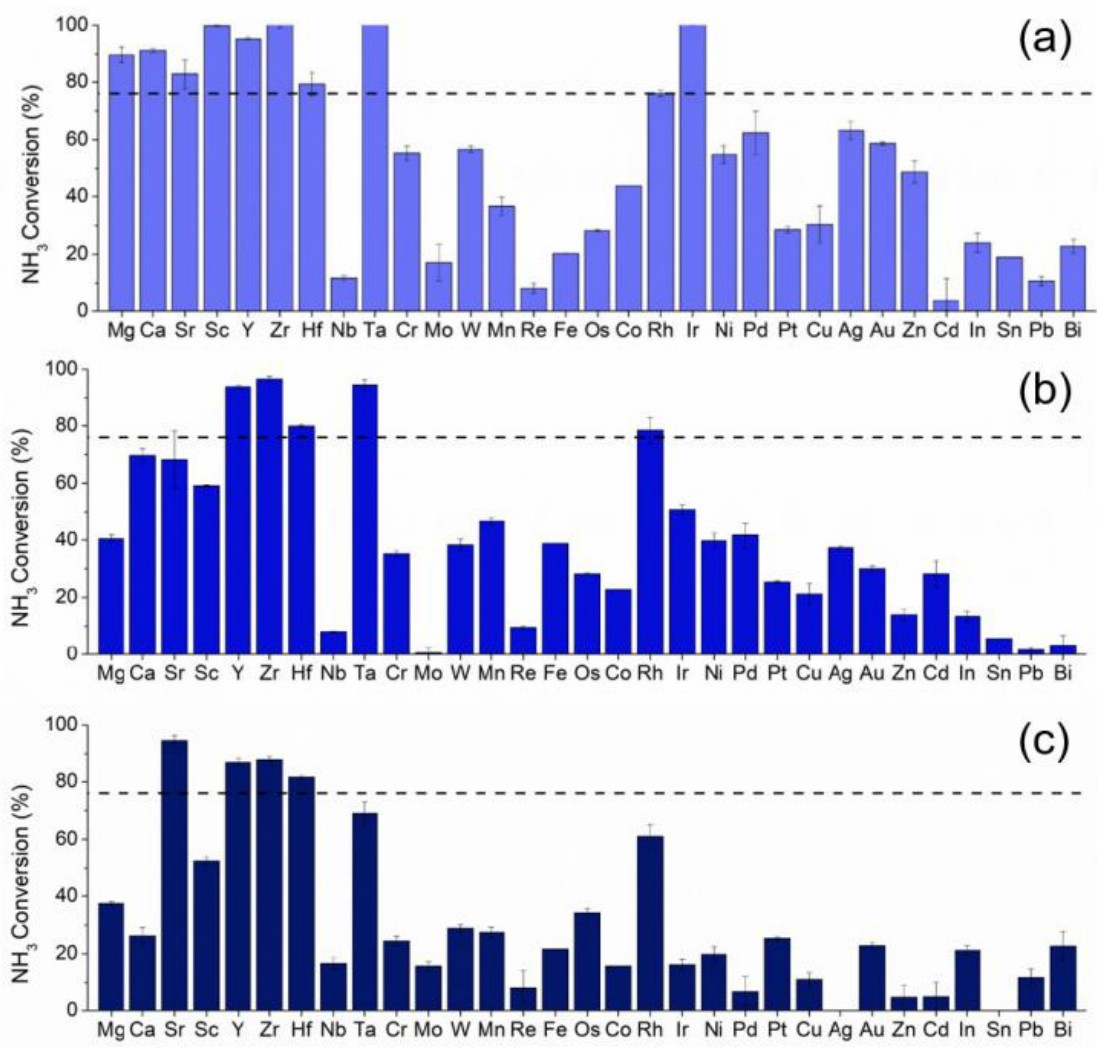


Figura 4.1: Conversioni catalizzatori di (a) 3,1,12 Ru:M:K, (b) 2,2,12 Ru:M:K, e (c) 1,3,12 Ru:M:K.

I catalizzatori contenenti Hf, Y, Sc, Sr, Mg, Zr, Ta e Ca sono stati in grado di raggiungere un'elevata attività con meno Ru. Inoltre, i catalizzatori Sr, Y, Zr e Hf sono stati in grado di ottenere una conversione superiore all'80% a 300 °C con un minimo dell'1% di Ru.

4.2. Scelta dei catalizzatori da sintetizzare

Basandosi sui dati riportati, ai fini della ricerca di un catalizzatore performante, si è scelto di procedere con le seguenti sintesi:

1. Sintesi di un catalizzatore di Ru su γ -Al₂O₃.
2. Sintesi di catalizzatori Ru su γ -Al₂O₃ con l'aggiunta di un metallo.
3. Si di catalizzatori Ru su γ -Al₂O₃ con l'aggiunta di un metallo e K come promotore.

Inizialmente ci si è focalizzati sulla sintesi di un catalizzatore di rutenio supportato dalla gamma allumina che funge da base di confronto rispetto agli altri campioni modificati.

Successivamente si è sintetizzato un catalizzatore a base di rutenio su γ -allumina ma con l'aggiunta di un altro metallo. Tale sintesi ha il fine di realizzare un catalizzatore prestante per la reazione di decomposizione ma con una ridotta quantità di rutenio. In futuro la possibilità di avere impianti su larga scala per la decomposizione di ammoniaca è compromessa dalla sua rarità e quindi dalla difficoltà di approvvigionamento e dal costo elevato di questo metallo nobile. Una possibile soluzione per risolvere il problema sarebbe di adottare comunque catalizzatori a base di rutenio, che risulta in assoluto il metallo più attivo per tale reazione, ma accoppiandolo con altri metalli meno preziosi per ridurre i costi.

Infine, si è voluto anche testare l'effetto del potassio come promotore: esistono diversi studi che hanno già sottolineato l'effetto positivo di questo metallo alcalino. La capacità di donare elettroni permette di indebolire il legame azoto-metallo facilitando il desorbimento dell'N₂ considerato lo step cineticamente limitante in molti casi, inoltre agisce come un coadiuvante efficace per impedire la sinterizzazione del metallo attivo. Con l'aggiunta di K al catalizzatore di Ru, l'energia di attivazione apparente diminuisce. La diminuzione dell'energia di attivazione apparente conferma che è avvenuta la modifica elettronica dei siti attivi prevista ^[13]^[50]. Il potassio presente in fase di sintesi del catalizzatore interagisce con il supporto di allumina e con il rutenio formando una fase di hollandite KRu₄O₈. È stato riscontrato che questa fase di hollandite ha un'elevata attività di decomposizione dell'ammoniaca a temperature fino a 300 C.

Lo studio scientifico sui catalizzatori a base di rutenio condotto da Katherine McCullough et. al. ^[44] ha evidenziato la possibilità di ottenere elevate conversioni a basse temperature. Nello specifico i catalizzatori bimetalli composti da rutenio, un metallo di transizione e il potassio con diverse percentuali in peso, hanno permesso di ottenere a basse temperature (300°C) conversioni quasi unitarie. I metalli di transizioni più attivi sono stati Hf, Y, Sc, Sr, Mg, Zr, Ta e Ca.

Sulla base di questi risultati, il presente elaborato ha riprodotto alcuni campioni bimetallici dello studio, col fine di studiarne più approfonditamente la struttura chimico-fisica e i meccanismi cinetici superficiali che regolano la reazione di decomposizione.

Ci si è posti l'obiettivo di spiegare i meccanismi cinetici che intervengono durante la reazione per poter giustificare le alte conversioni ottenute nello studio ^[44].

Si pensa che conoscendo meglio gli steps della reazione e legandoli alla struttura chimico-fisica dei campioni in esame, si possano ottenere informazioni utili sulla cinetica di reazione. Una conoscenza più approfondita potrebbe permettere una migliore ottimizzazione dei catalizzatori e prestazioni superiori.

Nello specifico, sono stati scelti come metalli l'ittrio e lo zirconio che hanno dimostrato di avere alte prestazioni e alte rese anche con ridotte percentuali di rutenio presente.

Il potassio, invece, è stato aggiunto come promotore con una percentuale in peso pari a Ru:M:K 2:2:12.

Quindi in vista delle considerazioni fatte precedentemente sono state effettuate le seguenti sintesi:

1. Ru 4% su $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.
2. Ru 2% Zr 2% su $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.
3. Ru 2% Y2% su $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.
4. Ru 2% Zr2% K12% su $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.
5. Ru 2% Y2% K12% su $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

La tabella riassuntiva indica le specie impiegate per questa reazione.

Formula	Nomenclatura	Purezza	MM
Cl ₃ Ru	Ruthenium(III) chloride hydrate	0,450	207,300
ZrOCl ₂ · 8H ₂ O	Zirconium(IV) oxide chloride	>0,995	322,250
Y(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Yttrium(III) Nitrate Hexahydrate	0,990	386,000
KHCO ₃	Potassium bicarbonate	>0,995	100,120

Tabella 4.3: Specie impiegate nelle sintesi sperimentali.

4.3. Sintesi

4.3.1. Processo Polyol

La sintesi delle particelle di rutenio metallico sul supporto di allumina è avvenuta tramite il metodo Polyol. In questo processo si utilizza un poliolo, composto organico liquido, che agisce sia come solvente del precursore solido che come agente riducente permettendo di ottenere nanoparticelle del metallo depositato sul supporto.

Si definisce poliolo un diolo come glicole etilenico e suoi derivati, di-, tri-, tetra- e così via fino a poli(glicole etilenico), e anche i diversi isomeri di propandiolo, butandiolo, pentandiolo, ecc. Anche i composti con più di due gruppi ossidrilici, come il glicerolo (GLY), il pentaeritritolo e i carboidrati, sono considerati polioli. Si può notare dai dati riportati in figura 4.2 che il punto di ebollizione dei polioli aumenta con il numero di funzionalità OH e con l'aumentare del peso molecolare da cui dipende anche in maniera proporzionale, la polarità e la viscosità.

Polyol	Acronym	Boiling point (°C)
HO-CH ₂ -CH ₂ -OH	EG	197
HO-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OH	DEG	244
HO-(CH ₂ -CH ₂ -O) ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OH	TrEG §	291
HO-(CH ₂ -CH ₂ -O) ₃ -CH ₂ -CH ₂ -OH	TEG §	314
HO-(CH ₂ -CH ₂ -O) _n -CH ₂ -CH ₂ -OH	PEG	>350 (decomposition)
HO-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OH	PDO §§	213
HO-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OH	BD §§	235
HO-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OH	PD §§	242
HO-CH ₂ -CH ₂ (OH)-CH ₂ -OH	GLY	290
C(CH ₂ OH) ₄	PE	276 (10 ³ Pa)

Name (acronym)	M _w (g mol ⁻¹)	B.p. (°C)	Viscosity ^a η (mP s)	Dipole moment, μ ^b (D)	Dielectric constant, ε ^c	Empirical solvent polarity, E _T ^{N,d}
Water	18.01	100	0.89	1.85	80.1	1
Ethanol	46.06	79	1.07	1.69	25.3	0.654
Ethylene glycol (EG)	62.06	197	16.1	2.28	41.4	0.790
1,2-Propanediol ^e (1,2-PD)	76.09	187	40.4	2.27	27.5	0.722
1,2-Butanediol ^f (1,2-BD)	90.12	190	38 (20 °C)	3.35	22.4	0.676
Glycerol (GLY)	92.09	290	934	2.56	46.5	0.812
Diethylene glycol (DEG)	106.12	245	30.2	2.30	31.8	0.713
Triethylene glycol (TEG)	150.17	285	49.0 (20 °C)	5.58	23.7	0.682
Tetraethylene glycol (TTEG)	194.23	328	44.90	5.84	20.4	0.664

^a Viscosity at 25 °C, unless followed by another temperature in parentheses. ^b 1 Debye = 3.336 × 10⁻³⁰ C m. ^c Dielectric constant, ε, is the relative permittivity, ε', at room temperature and under the influence of a static electric field. ^d Normalized values of empirical solvent polarity parameter E_T^N, derived from the solvatochromism of a pyridinium *N*-phenolate betaine. ^e Also called propylene glycol. ^f Also called butylene glycol.

Figura 4.2: Polioli principali con le relative caratteristiche.

I polioli sono caratterizzati dalla presenza di diversi gruppi OH che li porta ad avere elevati punti di ebollizione e grande viscosità. Ciò conferisce loro alcune peculiarità interessanti, come avere proprietà riducenti e coordinanti, che contribuiscono notevolmente alla sintesi delle nanoparticelle, in termini di controllo delle loro dimensioni e forma.

Il metodo dei polioli offre i seguenti vantaggi:

- (i) Il suo alto punto di ebollizione consente sintesi a temperature relativamente elevate, assicurando che si ottengano materiali ben cristallizzati.
- (ii) Il mezzo riducente protegge le particelle metalliche dall'ossidazione.

- (iii) La sua capacità di coordinare i precursori metallici e la superficie delle particelle minimizza la coalescenza.
- (iv) L'elevata viscosità del mezzo favorisce un regime controllato della diffusione per la crescita delle particelle permettendo il controllo delle strutture e morfologie.

I polioli possono essere considerati come solventi equivalenti all'acqua ma ad alto punto di ebollizione, hanno infatti solubilità e polarità simili a quest'ultima. Tali caratteristiche permettono di utilizzare sali metallici semplici e a basso costo (ad esempio, alogenuri, nitrati, solfati) come materiali di partenza. Ciò abbatta notevolmente i costi e rende più facile la gestione pratica rispetto, ad esempio, ai metalli carbonilici volatili e reattivi o ai composti organometallici avanzati ^[51].

L'effetto chelante dei polioli è altamente vantaggioso per il controllo della nucleazione, crescita e agglomerazione delle nanoparticelle poiché essi aderiscono sulla superficie di quest'ultime e fungono da stabilizzanti colloidali.

Ulteriori caratteristiche benefiche dei polioli riguardano: i) le proprietà riduttive che consentono la preparazione diretta dei metalli elementari ii) la semplicità di rimozione dei polioli dalla superficie delle particelle dopo la sintesi iii) la scalabilità e l'implementazione come sintesi a flusso continuo.

Il poliolo può ridurre istantaneamente i cationi metallici disciolti per formare facilmente nanoparticelle metalliche con sufficiente funzionalizzazione superficiale. Esso permette quindi di sintetizzare in fase liquida nanoparticelle metalliche partendo dai loro ossidi, idrossidi o sali ^[52].

Questa tecnica di sintesi ha avuto un grande successo grazie alla facilità e versatilità di applicazione.

In una tipica sintesi di polioli di particelle metalliche, sono state identificate diverse fasi nel corso della reazione: (i) la dissoluzione del precursore metallico che si verifica a temperatura ambiente o durante la fase di riscaldamento, (ii) la possibile formazione di una fase intermedia che funge da serbatoio cationico, (iii) la fase di nucleazione da specie monomeriche e (iv) la fase di crescita che porta alla formazione delle particelle metalliche.

Quando si procede con questo tipo di sintesi è necessario attuare degli accorgimenti: si deve conoscere il potere riducente del poliolo che si sta utilizzando in quanto, talvolta, esso non è abbastanza grande ed è necessario aggiungere un agente riducente aggiuntivo affinché la reazione avvenga. È necessario tenere in considerazione che i polioli sono solventi piuttosto fragili che si decompongono in presenza di O₂ a temperature ben al di sotto del loro boiling point.

Il Ru è l'unico metallo nobile che può cristallizzare su scala nanometrica con la struttura hcp o quella fcc. Le particelle di rutenio sono solitamente sintetizzate da RuCl₃.

La preparazione di nano particelle di Ru può avvenire col metodo del poliolo sebbene siano presenti solo pochi articoli descrivono la loro formazione mediante il processo dei polioli.

Generalmente se si utilizza tale metodo per la sintesi di NP di rutenio si impiega come alcol il glicole etilenico. Esso consente la preparazione di polveri metalliche su scala nanometrica per sali metallici che sono solubili in questo agente riducente che agisce anche come solvente per i sali metallici e mezzo di crescita per i prodotti metallici.

Si preferisce il glicole etilenico poiché ha una forte capacità riducente, un punto di ebollizione relativamente alto e un'alta costante dielettrica ^{[53] [54]}.

4.3.2. Steps della sintesi sperimentale in laboratorio

Si illustra qui di seguito il procedimento per la sintesi dei catalizzatori analizzati.

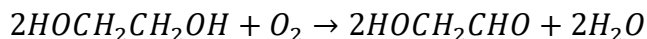
Si utilizzano 200 ml di glicole etilenico e 400 mg di γ Al_2O_3 per il supporto con l'aggiunta dei sali metallici necessari caso per caso per sintetizzare il catalizzatore desiderato.

Per fare avvenire la riduzione delle nano particelle del metallo tramite il metodo Polyol si conduce la reazione con glicole etilenico a 130°C per 1.30 h. La riduzione deve essere condotta in assenza di ossigeno per questo motivo si adopera un flusso costante di N_2 nella soluzione che provvede ad inertizzare l'ambiente. Si utilizza una soluzione 1 molare di KOH per correggere il pH della soluzione e ottenerlo pari a 12.

Il cambiamento di pH nella soluzione avviene poiché si è scelto di procedere con il metodo polyon "unprotected". Generalmente, per stabilizzare i colloidi metallici formati, si utilizzano agenti protettivi quali polimeri, surfanti o forti leganti di coordinazione. Il metodo *unprotected* invece avviene in assenza dell'agente protettivo: da un lato i nanocluster di metalli formati in glicole etilenico si possono facilmente separare dal solvente come precipitato dall'altro risulta necessario utilizzare un solvente adatto e un metodo efficace per controllare la dimensione delle particelle metalliche. È stato provato da alcuni studi che se si utilizza glicole etilenico con pH non inferiore a 12 si riescono preparare efficacemente un nanocluster metallico stabile "non protetto" con piccole dimensioni delle particelle e distribuzione granulometrica ristretta. In questo studio condotto da Yuan Wang et. Al si ottengono particelle di Ru con una dimensione media di 1,1 nm con una distribuzione dimensionale da 0,7 a 2,2 nm ^{[55] [56]}.

Mantenere un flusso costante di azoto che gorgogli all'interno del batch è di fondamentale importanza.

Durante il riscaldamento di glicole etilenico in aria può reagire con l'aria ossidandosi e formando glicol aldeide GA, tramite la seguente reazione:



La presenza dell'ossigeno favorisce l'istaurarsi di questa reazione secondaria: aumentando la concentrazione di O_2 aumenta la concentrazione di GA formato. Dunque affinché si voglia mantenere una soluzione di glicole etilenico ed evitare il più possibile la formazione GA è necessario mantenere un flusso di azoto che gorgogli all'interno della soluzione ^[57].

Si susseguono i seguenti step di reazione:

1. Si pone in un batch di vetro 200 ml di glicole etilenico in continua movimentazione magnetica facendo gorgogliare un flusso continuo di azoto ed in essa si fa sciogliere la quantità designata di reagenti: allumina e i sali dei metalli.
2. Si prosegue con l'operazione di mixing fino ad ottenere una soluzione omogenea.
3. Al termine delle operazioni di mixing si corregge il PH della soluzione si utilizza KOH disciolto anch'esso in glicole etilenico, si aggiunge KOH fino ad ottenere una soluzione con pH pari a 12.
4. Si fornisce calore affinché il sistema raggiunga la temperatura di 130°C .
5. Si mantiene per 1.5 h la temperatura a 130° tramite il controllo di una termocoppia affinché avvenga la reazione di riduzione fino al completamento.
6. Si lascia raffreddare la soluzione fino a T ambiente.

La reazione viene innescata portando la soluzione ad una temperatura di 130°C per 1.5 h con una rampa di riscaldamento qui riportata:

Set Point °C	130
T in	30
Q [l]	250
V [ml]	200
τ [min]	20
$\Delta T/\tau$ [°C/min]	5

Tabella 4.4: Rampa di riscaldamento.

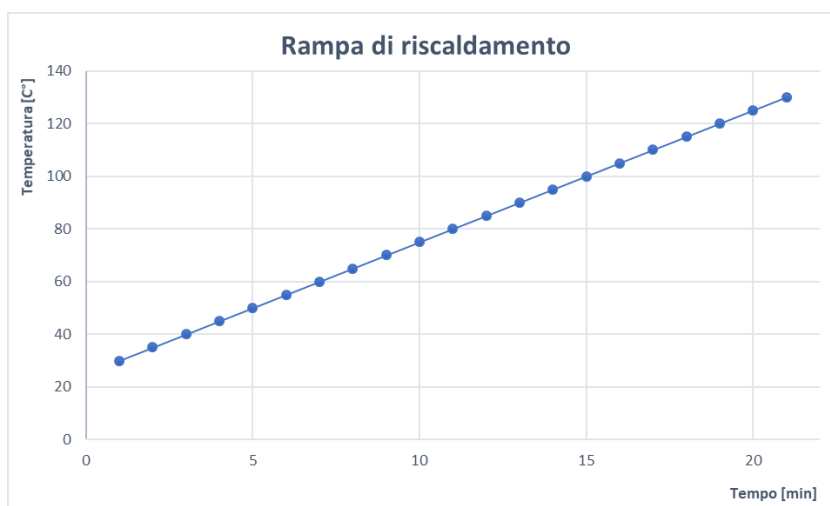


Figura 4.3: Rampa di riscaldamento.

In seguito al completamento della reazione di riduzione si attende che il reattore batch da laboratorio si raffreddi fino ad arrivare a T ambiente (23°C) mantenendo l'agitazione ed il flussaggio di N₂.

Successivamente la soluzione ottenuta si divide in quattro flaconi in ugual volumi e quest'ultimi si sottopongono a una centrifuga con velocità di 5000 rpm per un tempo pari a 15 min. Tramite l'azione di centrifuga il catalizzatore solido si deposita al fondo dei contenitori permettendo dunque prelevare la fase liquida.

Al termine di questa operazione inizia la fase di lavaggio:

1. Si inserisce all'interno delle provette, private della fase liquida, acqua MilliQ.
2. Si fa avvenire una breve dispersione mediante vasca ad ultrasuoni per un tempo di circa 2 minuti.
3. Si sottopongono i quattro flaconi alla centrifuga con velocità di 5000 rpm per un tempo pari a 15 min.
4. Si ripete l'operazione per tre volte, di volta in volta privando i flaconi della fase liquida e riempiendoli nuovamente con acqua MilliQ.

Al termine di questa fase, si ottiene il catalizzatore depositato al fondo delle provette, privo di glicole etilenico. Successivamente si procede con la fase dell'essiccamento: le quattro provette contenenti il catalizzatore vengono disposte in forno per 2-3 giorni a circa 60°C per permettere l'evaporazione dei residui liquidi.

I catalizzatori col 12% in peso di potassio dovranno essere sottoposti, a seguito dell'essiccamento e del recupero del materiale, un'impregnazione ad umido.

Si procede secondo i seguenti step per questa tecnica:

1. Si discioglie la quantità designata di sale di potassio in modo da ottenere la percentuale in peso finale in acqua milliQ (la quantità d'acqua utilizzata deve essere tale da permettere la dissoluzione totale del sale).
2. Si utilizza una piastra riscaldante (ARE Velp scientifica) e un crogiolo su cui si dispone il catalizzatore che deve essere impregnato in maniera uniforme
3. Si procede impregnando goccia a goccia il catalizzatore con la soluzione di sale e acqua fino a raggiungere la saturazione.
4. Si attende che l'acqua evapori e si procede continuando a deporre le gocce di soluzione sulla superficie del catalizzatore fin quando non sarà esaurita tutta la soluzione.
5. Si procede con la calcinazione ad aria in forno: viene riscaldato a 200° per 2h e a 550° per 3h con una rampa di riscaldamento pari a 10°/min.

A seguito della calcinazione si recupera il materiale: si sarà ottenuto il catalizzatore desiderato intimamente legato con il potassio.

L'operazione di calcinazione in aria probabilmente ha causato l'ossidazione parziale o totale dei metalli presenti. L'analisi più dettagliata verrà condotta con le XRD.

4.3.3. I campioni sintetizzati

- Ru 4% su γ Allumina

Il primo catalizzatore sintetizzato è rutenio al 4% su un supporto di γ allumina. Si è utilizzato il metodo polyol sopradescritto per la sintesi, aggiungendo la quantità di sali metallici e di supporto tali da ottenere le percentuali desiderate.

Al termine della quale si è ottenuto in massa un catalizzatore pari a 0,367 g.

I materiali utilizzati e le relative caratteristiche sono descritti nelle tabelle sottostanti.

a)

	%	m [g]
Catalyst support- γ Al ₂ O ₃	96	400
Ru	4	18

b)

	V [ml]	m [g]
Catalyst support γ Al ₂ O ₃	-	400
Solvent C ₂ H ₆ O ₂	200	-

c)

	MM	m [mg]	[mol/g]	[mg/gsalt]	Purity
Ru(III) chloride hydrate Cl ₃ Ru	207,30	35,53	0,0048	-	0,45
Ru(III)	105,00	-	-	506,51	-

Tabella 4.5: a) Percentuali in peso dei componenti e quantità. b) Volume della soluzione e massa del supporto c) Proprietà del sale di Cl₃Ru utilizzato.

- Ru 2% 2% Zr su γ Allumina

Si procede con la sintesi successiva, anche in questo caso si è utilizzato il metodo polyol.

Il catalizzatore prodotto è caratterizzato dal 2% in peso di rutenio e il 2% in peso di zirconio su un supporto di γ allumina.

Al termine della reazione si è ottenuto un catalizzatore in peso pari a 0,217 g.

In questo caso, come descritto nei paragrafi precedenti, l'obiettivo è di ottenere un catalizzatore performante con una minor quantità di rutenio. Si è quindi dimezzata la percentuale in peso di rutenio rispetto al caso base sostituendo il metallo con lo zirconio.

Il fine della sintesi è di avere un catalizzatore con supporto di allumina su cui sono uniformemente disperse nano particelle di rutenio e zirconio, sperando che le prestazioni di quest'ultimo rimangano alte come nel caso base in cui è presente solo rutenio al 4%.

Le proprietà dei materiali utilizzati sono riassunte nelle tabelle sottostanti.

a)

	%	m [mg]
Catalyst support- γ Al ₂ O ₃	96	400,00
Ru	2	8,00
Zr	2	8,30

b)

	V [ml]	m [g]	Purity
Catalyst support γ Al ₂ O ₃	-	400,00	-
Solvent C ₂ H ₆ O ₂	200,00	-	-
II Metal ZrOCl ₂ · 8H ₂ O	-	29,43	>0,99

c)

	MM	m[mg]	[mol/g]	[mg/gsalt]	Purity
Ru (III) chloride hydrate Cl ₃ Ru	207,30	16,45	0,0048	-	0,45
Ru (III)	105	-	-	506,51	-

d)

	MM	m [mg]	[mol/gsalt]	m[mg/gsalt]
Zirconium(IV) oxide chloride ZrOCl ₂ · 8H ₂ O	322,25	29,43	0,0031	-
Zr	91,22	-	-	283,08

Tabella 4.6: a) Percentuali in peso dei componenti e quantità. b) Volume della soluzione e massa del supporto. c) Proprietà del sale di Cl₃Ru utilizzato. d) Proprietà del sale di Zr utilizzato.

- Ru 2% Y₂% su γ Allumina

Per la seguente sintesi è stato impiegato il rutenio al 2% in peso, l'ittrio al 2% in peso sul supporto di γ allumina.

La sintesi è avvenuta con il metodo polyol: sono stati quindi utilizzati i sali dei metalli di rutenio e ittrio che, a seguito del processo reattivo, si sono depositati sotto forma di nanoparticelle sul supporto.

Anche in questo caso, come nel precedente, l'obiettivo è di ridurre la quantità di rutenio impiegato riuscendo comunque ad ottenere un catalizzatore con alte prestazioni. Si è scelto l'ittrio poiché da alcuni studi precedentemente affrontati risulta avere ottime potenzialità.

Sono stati impiegati i sali dei metalli, nello specifico il cloruro di rutenio e ittrio(III)nitrate esaidrato in quantità tali da ottenere le percentuali desiderate.

Di seguito sono riportate le tabelle con le specie chimiche utilizzate e le loro principali caratteristiche.

a)

	%	m [mg]
Catalyst support- γ Al ₂ O ₃	96	400,00
Ru	2	8,33
Y	2	8,30

b)

	V [ml]	m [g]	Purity
Catalyst support γ Al ₂ O ₃	-	400,00	-
Solvent C ₂ H ₆ O ₂	200,00	-	-
II Metal (salt of metal Y(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O)	-	36,10	0,99

c)

	MM	m [mg]	[mole/gsalt]	m[mg/gsalt]
Y(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	386,00	36,14	0,0025	-
Y	89,00	-	-	230,57

d)

	MM	m [mg]	[mol/g]	[mg/gsalt]	Purity
Ru(III) chloride hydrate Cl ₃ Ru	207,30	16,45	0,0048	-	0,45
Ru(III)	105,00	-	-	506,51	-

Tabella 4.6: a) Percentuali in peso dei componenti e quantità. b) Volume della soluzione e massa del supporto. c) Proprietà del sale di Cl₃Ru utilizzato. d) Proprietà del sale di Y utilizzato.

- Ru 2% Zr 2% K 12% su γ allumina

Si prosegue con la quarta sintesi in cui i protagonisti sono il rutenio al 2% e lo zirconio al 2% in peso con l'aggiunta del promotore a base di potassio al 12%.

Il catalizzatore è sintetizzato con il metodo del polyol.

Rispetto alle sintesi precedenti nel caso in esame si utilizza il potassio come promotore della reazione. L'obiettivo è di fare un confronto rispetto ai risultati ottenuti senza promotore per studiare l'effetto del metallo alcalino aggiunto.

Il potassio promuove la reazione modificando chimicamente la superficie di supporto di Al₂O₃ e mitigando l'effetto negativo sulla reattività che possiede il Cl libero per la decomposizione dell'ammoniaca (presente poiché si sintetizza il rutenio a partire da RuCl₃). La funzionalizzazione della superficie di supporto con K migliora effettivamente la basicità del supporto, favorendo l'attività di decomposizione dell'ammoniaca.

Alcuni studi hanno messo in evidenza una correlazione tra un potenziamento dell'attività catalitica e la formazione di strutture di hollandite.

Queste strutture cristalline sono costituite da una struttura a tunnel unidimensionale, in cui un catione come lo ione K, Na o Ba occupa i siti del tunnel. Il tunnel stesso è composto da ottaedri 2x2 MO₆. Nello specifico per il Ru e K la struttura hollandite è costituita da ottaedri RuO₆ che condividono bordi, formando così 2 × 2 tunnel quadrati, che contengono cationi K.

Uno studio interessante condotto da Katherine McCullough et. al. ha analizzato i risultati di un catalizzatore di rutenio col 12 wt% di K supportato su γ -Al₂O₃. L'energia di attivazione apparente per il catalizzatore contenente potassio è risultata decisamente inferiore rispetto a quella del caso base costituito solamente dal metallo attivo sul supporto.

L'hollandite può formarsi utilizzando come precursori sia KCH₃COO che KOH, le cui prestazioni finali risultano simili. La struttura che si forma se si impiegano KCH₃COO e KOH con RuCl₃ è caratterizzata da nano-baffi.

I catalizzatori con la struttura di hollandite a base di Ru aumentano l'attività di decomposizione dell'ammoniaca a bassa temperatura. Una ragione per l'aumento dell'attività di KRu₄O₈ sulle nanoparticelle RuO₂ potrebbe essere il posizionamento intimo di K e Ru che avviene in queste strutture. In questo modo, il catalizzatore mostra una maggiore attività dovuta alla donazione di elettroni. Inoltre, KRu₄O₈ può agire come precursore per strutture disordinate di Ru metallico, che provocano la formazione di difetti cristallini che potrebbero migliorare notevolmente l'attività intrinseca dei catalizzatori. Infatti, un aumento della densità dei difetti sul Ru ha dimostrato di migliorare notevolmente le prestazioni catalitiche.

Bisogna però sottolineare l'instabilità di questa struttura: si è visto sperimentalmente che, a seguito di diversi cicli di temperatura, l'hollandite si decompone completamente. Dopo la completa decomposizione, l'attività si riduce drasticamente e le prestazioni del catalizzatore 4Ru/12 K sembrano avvicinarsi a quelle del campione monometallico Ru non promosso.

In conclusione quindi i risultati di studi ad alto rendimento hanno dimostrato che i catalizzatori Ru K-promossi supportati su γ -Al₂O₃ hanno fornito un aumento significativo dell'attività a bassa temperatura per la decomposizione dell'ammoniaca rispetto al catalizzatore Ru non promosso. Sebbene siano necessari ulteriori studi per comprendere bene il meccanismo con cui viene favorita la reazione e le condizioni di decomposizione dell'hollandite, l'utilizzo del potassio come precursore ha dimostrato di avere vantaggi interessanti [58-61].

Le tabelle riassumono le proprietà dei materiali impiegati.

a)

	%	m [mg]
Catalyst support- γ Al ₂ O ₃	84	350,00
Ru	2	8,00
Zr	2	8,33
K	12	48,00

b)

	V [ml]	m [g]	Purity
Catalyst support γ Al ₂ O ₃	-	350,00	-
Solvent C ₂ H ₆ O ₂	200,00	-	-
II Metal ZrOCl ₂ · 8H ₂ O	29,44	29,44	>0,99

c)

	MM	m [mg]	[mol/g]	[mg/gsalt]	Purity
Ru (III) chloride hydrate Cl ₃ Ru	207,30	16,45	0,0048	-	0,45
Ru (III)	105,00	-	-	506,51	

d)

	MM	m [mg]	[mol/gsalt]	m [mg/gsalt]
Zirconium(IV) oxide chloride ZrOCl ₂ · 8H ₂ O	322,25	29,43	0,0031	-
Zr	91,22	-	-	283,08

e)

		MM	m [mg]	mole/gsalt	mg/gsalt
Salt of halide	KHCO ₃	100,12	122,91	0,0099	-
Halide	K	39,10	48,00	-	390,53

Tabella 4.7: a) Percentuali in peso dei componenti e quantità. b) Volume della soluzione e massa del supporto. c) Proprietà del sale di Cl₃Ru utilizzato. d) Proprietà del sale di Zr utilizzato. e) Proprietà del sale di K utilizzato.

- Ru 2% Y 2% K 12% su γ allumina

Infine l'ultima sintesi vede come reagenti il rutenio al 2%, l'ittrio al 2% in peso sul supporto di allumina sintetizzati con il metodo del polyon.

Anche in questo caso, come in quello sopracitato, si aggiunge il potassio in forma di sale col fine di promuovere la reazione di decomposizione.

Esistono diverse ricerche che menzionano gli effetti positivi nell'aggiunta di potassio per questo tipo di reazione, questo studio si pone lo scopo di testarne gli effetti sul catalizzatore proposto.

Le proprietà principali dei sali metallici, ossidi utilizzati e solventi sono descritte nelle tabelle sottostanti.

a)

	%	m [mg]
Catalyst support- γ Al ₂ O ₃	84	350,00
Ru	2	8,00
Y	2	8,33
K	12	48,00

b)

	V [ml]	m [g]	Purity
Catalyst support γ Al ₂ O ₃		400,00	
Solvent C ₂ H ₆ O ₂	200,00		
II Metal (salt of metal Y(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O)	36,14	36,10	0,99

c)

	MM	m [mg]	[mole/gsalt]	m[mg/gsalt]
Y(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	386	36,14	0,0025	
Y	89			230,57

d)

	MM	m [mg]	mol/g	[mg/gsalt]	Purity
Ru(III)chloride hydrate Cl ₃ Ru	207,30	16,45	0,0048		0,45
Ru(III)	105,00			506,51	

e)

		MM	m [mg]	[mole/gsalt]	[mg/gsalt]
Salt of halide	KHCO ₃	100,12	122,91	0,0099	
Halide	K	39,10	48,00		390,53

Tabella 4.8: a) Percentuali in peso dei componenti e quantità. b) Volume della soluzione e massa del supporto. c) Proprietà del sale di Cl₃Ru utilizzato d) Proprietà del sale di Y utilizzato e) Proprietà del sale di K utilizzato

5. Analisi dei risultati

Dopo aver portato a completamento tutte le sintesi descritte nel capitolo precedente e aver recuperato i catalizzatori ottenuti, si è proceduto con l'analisi dei risultati.

È stata fatta un'analisi chimico-fisica sui campioni recuperati per ottenere informazioni circa le specie chimiche presenti e la fase cristallina in cui si trovano.

È stata condotta un'analisi di diffrazione dei raggi (XRD) che permette di avere informazioni riguardo la composizione chimica del materiale.

Insieme ad essa, come spesso accade, è stata condotta anche una riduzione programmata della temperatura (TPR). Essa permette, attraverso una riduzione controllata con una corrente di idrogeno, di ottenere informazioni importanti sulle fasi cristalline presenti, sugli ossidi dei metalli e anche sul legame tra il metallo attivo e supporto.

A seguito di queste due analisi, che permettono di avere informazioni importanti sulle specie chimiche e sulle fasi in cui esse si trovano, sono state condotti test per ottenere informazioni sulle prestazioni catalitiche.

In particolare sono state effettuate TPD con idrogeno sui campioni modificati con altri metalli.

Per studiare invece l'effetto del promotore sul supporto è stata effettuata una TPD con CO₂ che permette di avere un riscontro sulla basicità del catalizzatore.

5.1. XRD

L'analisi di diffrazione dei raggi (XRD) è una tecnica non distruttiva che fornisce informazioni dettagliate sulla struttura cristallografica, la composizione chimica e le proprietà fisiche di un materiale. Si basa sull'interferenza costruttiva dei raggi X monocromatici e di un campione cristallino. I raggi X sono radiazioni elettromagnetiche a lunghezza d'onda più corta che vengono generate quando le particelle elettricamente cariche con energia sufficiente vengono decelerate. Nelle XRD, i raggi X generati vengono collimati e diretti a un campione di nanomateriale, dove l'interazione dei raggi incidenti con il campione produce un raggio diffratto, che viene quindi rilevato, elaborato e contato. Viene tracciata l'intensità dei raggi diffratti sparsi a diversi angoli del materiale per visualizzare un modello di diffrazione.

Ogni fase del materiale produce un modello di diffrazione unico a causa della chimica specifica del materiale e della disposizione atomica. Il modello di diffrazione è una semplice somma dei modelli di diffrazione di ciascuna fase ^[62].

Le XRD sui campioni si sono svolte con un angolo 2θ tra 10° e 80° con velocità pari a 2° /min e step di 0.02° .

- Ru 4% su $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

In tutti i campioni il segnale ottenuto ad un angolo di diffrazione $2\theta = 49$ rad è da ricondursi supporto di allumina Al_2O_3 .

Sono presenti due fasi in cui si trova l'alluminio: la fase bohmite con formula chimica Al_4O_8 . Essa presenta picchi di diffrazione rispettivamente a 14° , 38° , 49° . L'ossido di alluminio è presente anche sotto forma di allumina: Al_2O_3 .

Tale fase si può giustificare dalla presenza di picchi rispettivamente a 67° , 57° a 48° . Il rutenio è presente in forma di ossido e diossido. I picchi di rifrazione del rutenio ossido e del rutenio diossido si trovano a 28° e 53° rispettivamente.

Le figure riportano la XRD del campione.

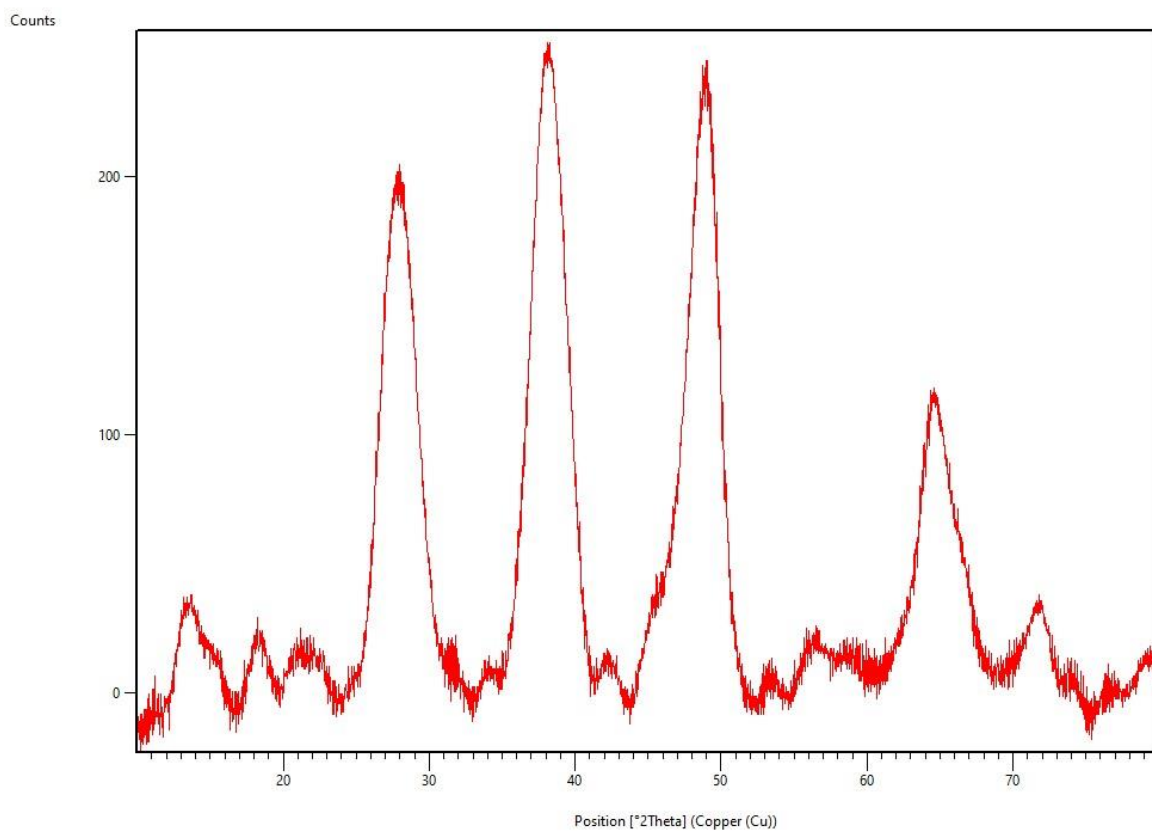


Figura 5.1: XRD del campione Ru 4% su $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.

- Ru 2% Zr 2% su $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

Il catalizzatore in esame è composto da rutenio su allumina con l'aggiunta di zirconio.

Il supporto è presente come nel caso precedente in fase di bohmite e allumina con picchi a 14° e 49° per il primo e 67° e 48° il secondo. Il rutenio si trova RuO_2 come si evince dal picco che corrisponde ad un angolo teta di 28° . Lo zirconio è presente anch'esso in forma ossidata con un angolo teta di diffrazione a 28° e 48° . L'angolo di diffrazione di 39° mette in luce una fase dei due metalli legati: RuZr . Infine lo zirconio si lega con l'allumina del supporto formando $\text{Zr}_5\text{Al}_3\text{O}_{34}$ come si vede dal picco a 38° .

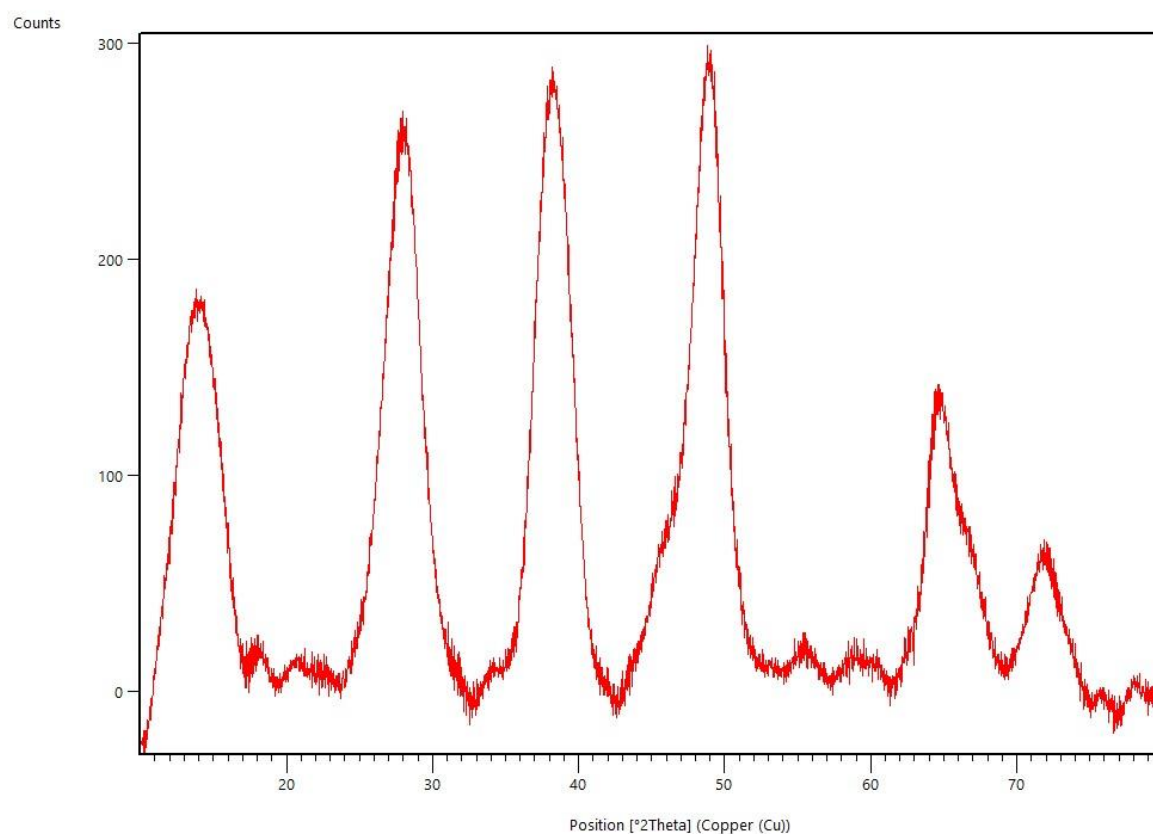


Figura 5.2: XRD del campione Ru 2% Zr 2% su $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.

- Ru 2% Y 2% su $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

Anche in questi casi si trova l'alluminio in forma di bohmite con picchi di diffrazione rispettivamente a 14° , 38° , 49° e l'ossido di alluminio a 67° , 57° a 48° .

È presente anche il rutenio anche in questo caso sotto forma di ossido. La presenza del rutenio è facilmente individuabile data la presenza dei picchi a 28° 35° e 54° .

Il catalizzatore presente è composto anche dal 2% di ittrio. L'ittrio è presente sotto forma di ossido Y_2O_3 con picchi di diffrazione a 29° e 48° . È presente anche legato all'alluminio del supporto in due diverse forme Al_2Y e Al_3Y .

Il primo presenta picchi di diffrazione a $19,7^\circ$ e $38,5^\circ$ mentre il secondo ha picchi di diffrazione rispettivamente a 25° 28° $38,5^\circ$. L'ittrio è anche in forma di ossido di ittrio di alluminio con rifrazione a 18° 29° e $30,8^\circ$.

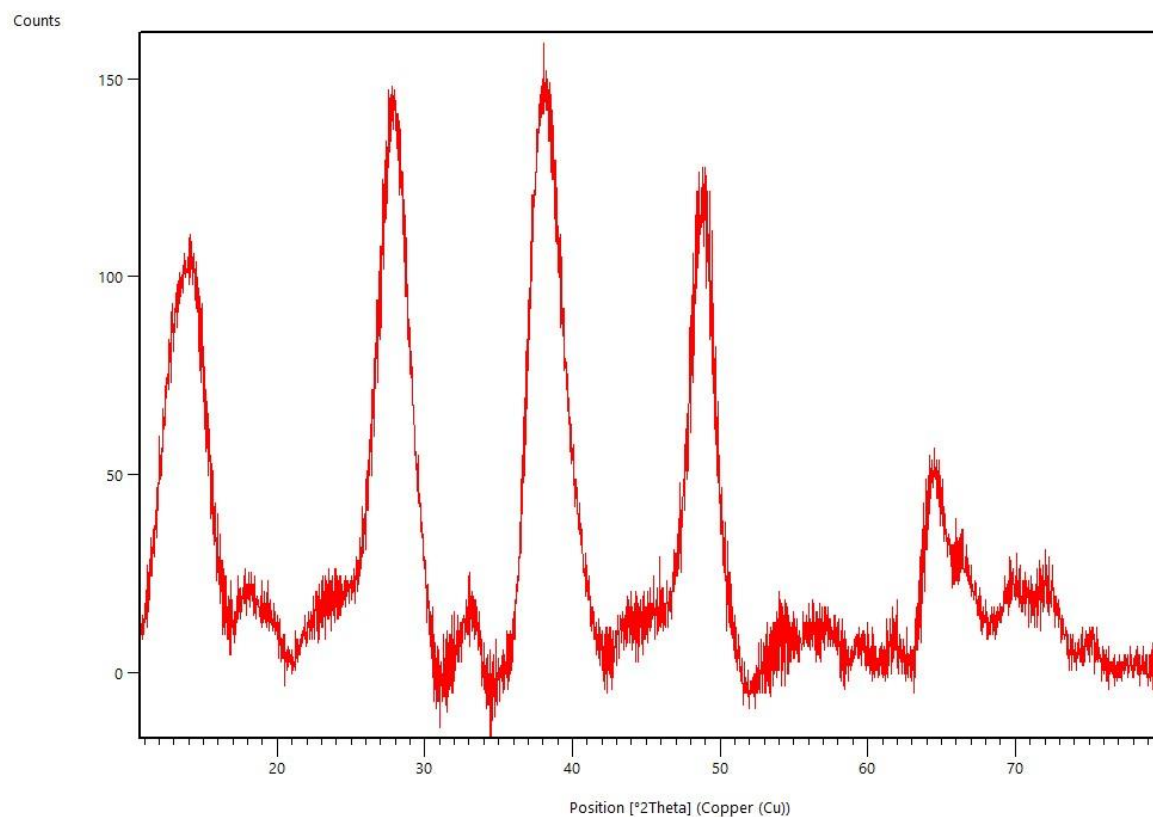


Figura 5.3: XRD del campione Ru 2% Y 2% su $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.

- Ru 2% Zr2% K12% su $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

Come negli altri casi, si rilevano le forme di ossidi di alluminio dovute al supporto: la bohmite con picchi di diffrazione rispettivamente a 14° , 38° , 49° e l'ossido di alluminio a 67° e 48° .

Sono presenti sotto forma di ossidi il rutenio RuO_2 , lo zirconio ZrO_2 , e il potassio PO_2 . Il primo si evince dai picchi di diffrazione riportati a 32° , 38° e 64° . L'ossido di zirconio presenta dei picchi di diffrazione a 30° , 32° , 44° , 64° mentre l'ossido di potassio ha dei picchi di diffrazione corrispondenti ad un valore 2θ di $32,6^\circ$, 42° e $38,5^\circ$.

Infine l'aggiunta di potassio ha fatto sì che si creassero dei composti tra il K Ru O, in particolare si riscontra l'hollandite KRu_4O_8 ai picchi $12,2^\circ$, $29,5^\circ$ e l'ossido di potassio e alluminio K_3AlO_3 a $29,5^\circ$, $32,5^\circ$, $40,5^\circ$.

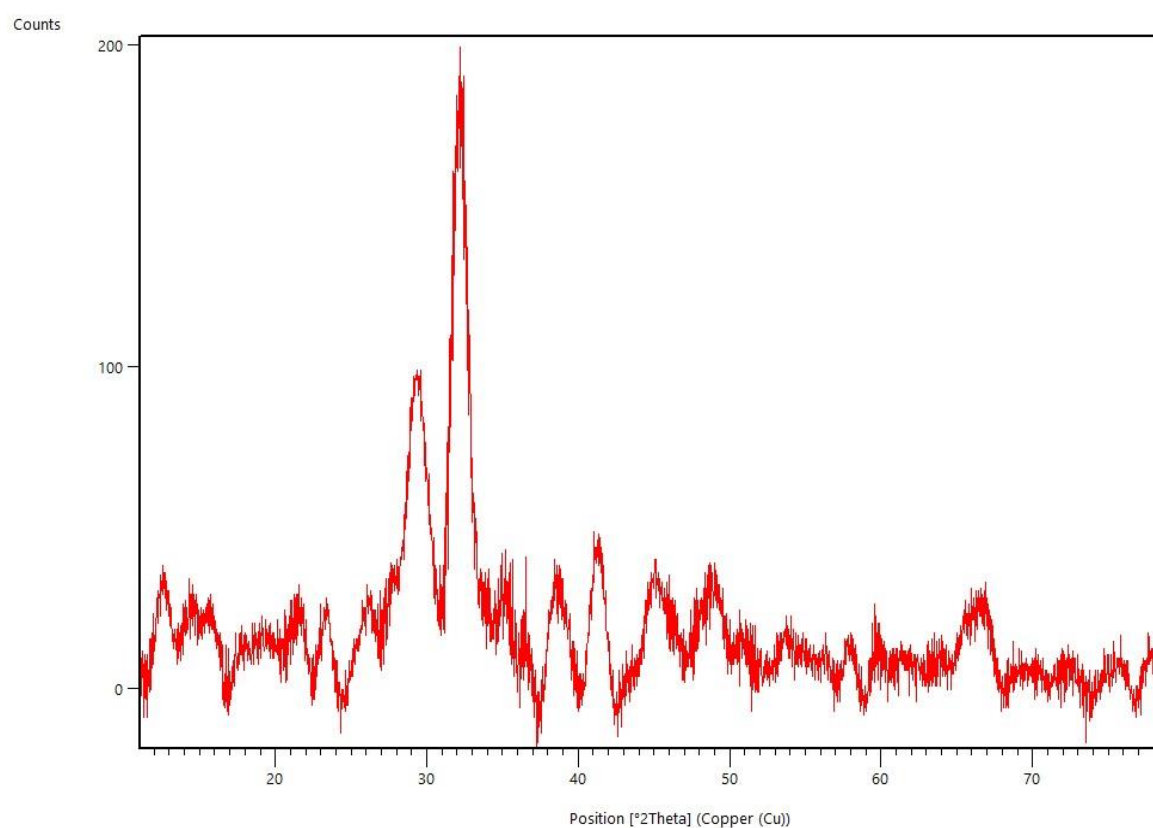


Figura 5.4: XRD del campione Ru 2% Zr 2% K12% su $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.

- Ru 2% Y2% K12% su $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

Anche nell'ultimo campione si possono mettere in evidenza i picchi di diffrazione dell'alluminio ossido presente dovuto al supporto. In particolare si evince dai picchi corrispondenti ad un angolo 2 teta di 67° , 45° e 39° la presenza di allumina Al_2O_3 .

Il rutenio si trova in fase di ossido come nei casi precedenti e la sua fase corrisponde ai picchi di diffrazione con angoli 28° 32° 35° .

L'ittrio si trova in forma di ossido col picco a 29° in evidenza. In questo campione si riscontra anche una parte dell'ittrio in forma metallica ridotta come si può evincere dalla posizione dei picchi agli angoli: $32,3$ e 28° . Questo metallo è in fase di ossido legato con rutenio come ossido di ittrio rutenio messo in evidenza dal picco di rifrazione a 30° .

Infine il potassio aggiunto con l'impregnazione ad umido si è legato all'ossido di rutenio formando KRuO_3 e KO_4Ru fasi che si vedono rispettivamente agli angoli per il primo $26,5$ e 15° e 18° e 26° per il secondo. Il potassio legato all'ossido di alluminio è facilmente osservabile dagli angoli dei picchi a 38° , 32° e 18° .

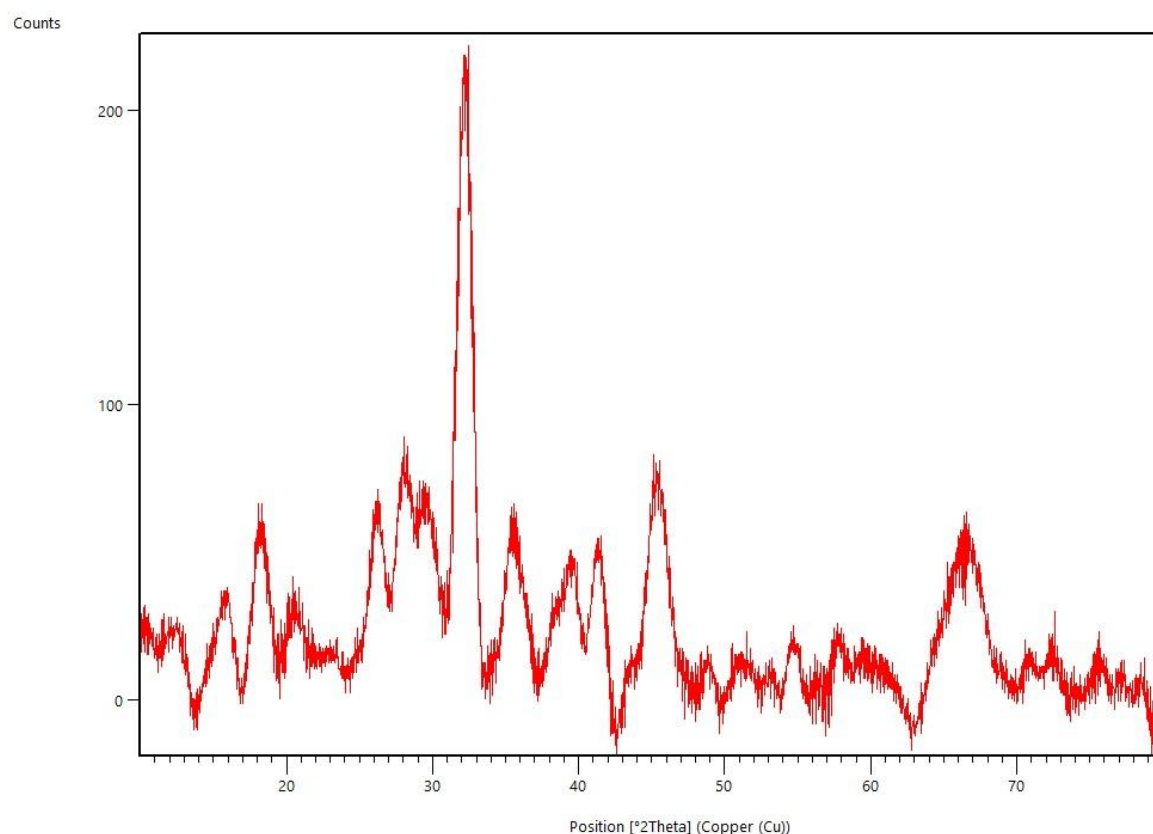


Figura 5.5: XRD del campione Ru 2% Y 2% K12% su $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.

5.2. Temperature reduction programed (TPR)

La riduzione programmata della temperatura (TPR) è un processo di caratterizzazione dei materiali comunemente usato negli studi di catalisi per esaminare la chimica superficiale di metalli e ossidi metallici in condizioni termiche variabili.

Questo processo è fondamentale nell'indagine sui catalizzatori in quanto fornisce informazioni accurate sulla riducibilità del catalizzatore e sulle velocità di reazione in presenza di superfici metalliche, informando conclusioni sulla riproducibilità del catalizzatore e supportando il controllo di qualità delle sostanze catalitiche esistenti.

La tecnica è intrinsecamente quantitativa e le informazioni ottenute sono di natura cinetica e, di conseguenza, direttamente correlate con il comportamento catalitico. D'altra parte, le informazioni sulla struttura delle specie presenti sono meno semplici di quelle ottenute con metodi spettroscopici. Le tecniche programmate in temperatura sono quindi complementari a quelle spettroscopiche e i due metodi sono applicati in combinazione per avere informazioni in dettaglio sulla natura e struttura dei catalizzatori.

Durante un esperimento TPR il catalizzatore in esame viene posto in un reattore a letto fisso ed esposto a una miscela riducente che perfonde continuamente il letto del catalizzatore, mentre la temperatura viene aumentata secondo un programma di temperatura lineare. La miscela riducente è costituita da H_2 e da un gas inerte. Quest'ultimo dovrebbe essere davvero inerte e quindi l'argon è adatto mentre N_2 non lo è, poiché può reagire con l'idrogeno.

La differenza tra la concentrazione in ingresso e in uscita della miscela di gas viene misurata in funzione del tempo utilizzando un rivelatore di conducibilità termica (TCD). Il profilo TPR risultante contiene informazioni qualitative sullo stato di ossidazione delle specie riducibili presenti e, in tal senso, è un'impronta digitale.

Il grafico sottostante riporta uno schema di flusso di uno strumento TPR.

Il reattore contenente il catalizzatore è situato in un forno dotato di un regolatore di temperatura programmabile. L'effluente del reattore viene analizzato da uno o più rivelatori adatti. Un TCD è più comunemente usato per rilevare il consumo di idrogeno ^[63].

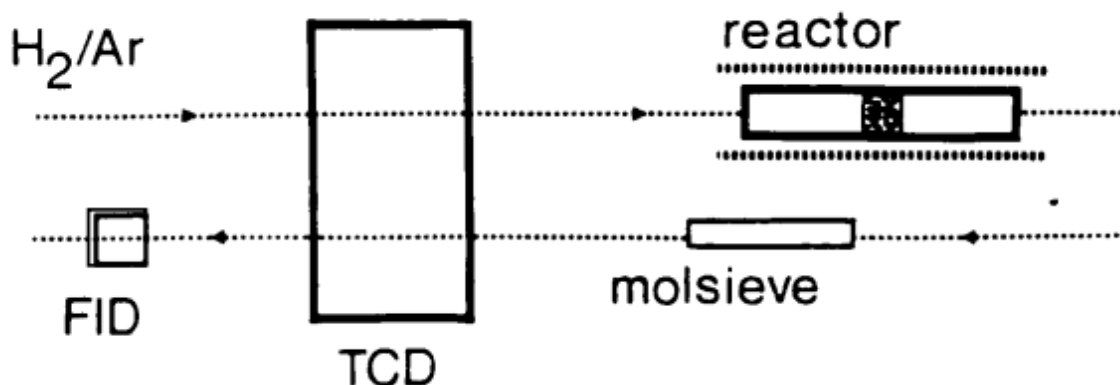


Figura 5.6: Schema di flusso di uno strumento TPR.

Le prove TPR sono state condotte sui 5 campioni.

Si è utilizzata una miscela di gas composta dal 5% H₂ e 95% di Argon con una portata pari a 20 ccm/min.

La prova è avvenuta riscaldando il campione da una temperatura iniziale di 30°C ad una finale di 700°C con una velocità di riscaldamento pari a 10°/min.

Si è utilizzato per condurre l'analisi il Thermo Scientific TPDRO 1100.

Si riportano i risultati ottenuti.



Figura 5.7: Thermo Scientific TPDRO 1100.

1. Ru 4% su $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

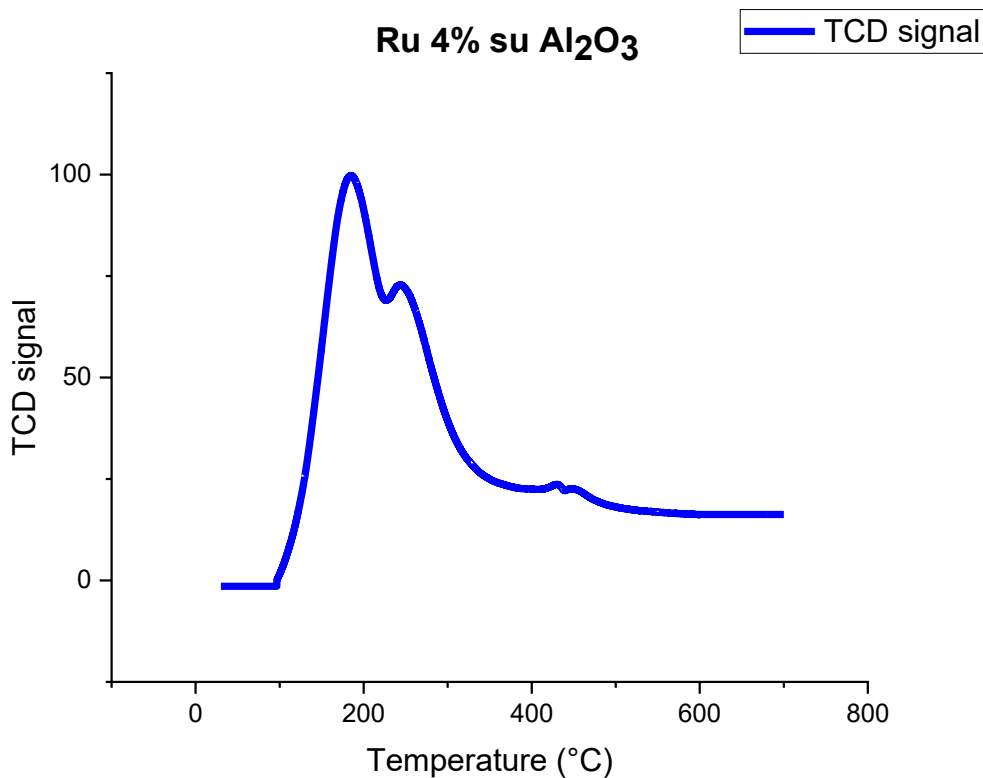


Figura 5.8: Profilo TPR per il campione Ru 4% su $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.

Il profilo TPR riportato è stato ottenuto dall'analisi del campione composto dal 4% in peso di rutenio sul supporto di γ -allumina, ottenuto tramite la deposizione di particelle metalliche con il metodo del Polyol. Dal grafico si riscontra un picco alla temperatura di 185,2°C concorde ai dati in letteratura.

Il picco a 185,2° è riconducibile all'idrogeno consumato per la riduzione dell'ossido di rutenio RuO_2 .

Inoltre, è osservabile anche una spalla a temperatura leggermente più elevata. La presenza dei due picchi può essere spiegata dalla riduzione dell'ossido di rutenio e ossicloruro di rutenio come è stato giustificato da alcuni studi scientifici. Un'altra possibilità può essere la riduzione del rutenio presente in due forme diverse di ossidazione: il rutenio ossido e diossido messo in evidenza anche dalle XRD condotte e analizzate nel paragrafo precedente [64] [65].

2. Ru 2% Zr 2% su $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.

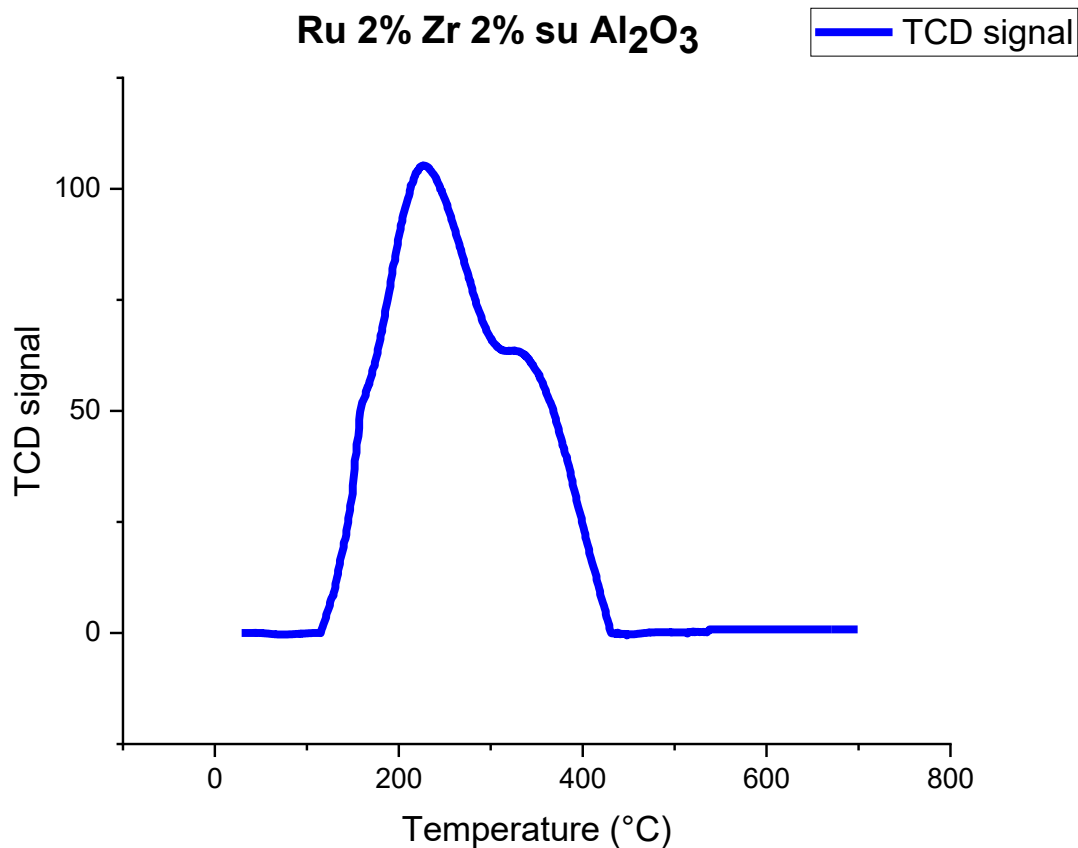


Figura 5.9: Profilo TPR per il campione Ru 2% Zr 2% su $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

IL profilo TPR rivelato con un carico dell'2% in peso di rutenio e il 2% in peso di zirconio presenta i picchi di riduzione di RuO_2 a temperature relativamente più elevate, indicando che l'interazione Ru- Al_2O_3 è più forte rispetto al caso precedentemente analizzato. Il picco di alta temperatura osservato con il catalizzatore in esame risulta essere a $T\ 227^\circ$. Anche in questo caso è seguito da un secondo picco, una spalla, la cui spiegazione risulta analoga al caso precedente.

I risultati si trovano in linea con i dati riportati in letteratura e dalle specie analizzate con l'XRD.

La specie ZrO_2 non si riduce in questa prova perché la sua temperatura di riduzione risulta essere decisamente più elevata rispetto alle temperature condotte in questa TPR, nello specifico è superiore ai 900K come si evince dalla letteratura ^[66].

Un discorso analogo può essere affrontato anche per il supporto: sebbene sia presente l'ossido di alluminio, anche evidente dai risultati dell'XRD, non influirà sul profilo TPR poiché la sua temperatura di riduzione è decisamente più elevata ^[67].

3. Ru 2% Y 2% su $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

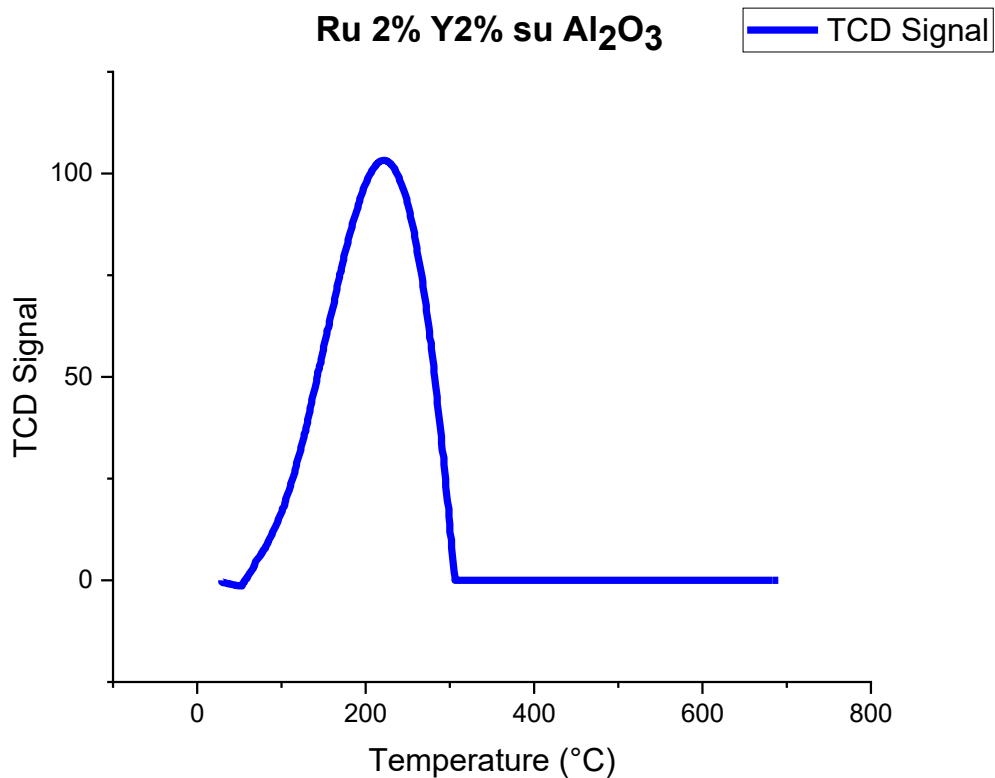


Figura 5.10: Profilo TPR per il campione Ru 2% Y 2% su $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.

Il catalizzatore analizzato è composto dal 2% in peso di rutenio il 2% in peso di ittrio sintetizzato su un supporto di allumina.

In questo caso il picco di riduzione si trova alla temperatura di 223°C, rispettivamente assegnato alla riduzione da RuO_2 a Ru_0 . Come nel caso del catalizzatore con Ru al 2% e Zr al 2%, si ottiene un picco più spostato rispetto al caso base che è unicamente composto da particelle di rutenio disperse sul supporto di $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.

Si può spiegare il fenomeno, data la presenza dell'ossido di ittrio che influisce sulla temperatura di riduzione dell'ossido di rutenio come è riportato in altri in letteratura ^[68]. Tale spostamento può essere spiegato anche dalla riduzione della percentuale in peso di rutenio: uno studio condotto da P. Siva Sankar Reddy et. al. ha dimostrato che riducendo il peso del rutenio in un catalizzatore si è ottenuto una temperatura di riduzione apparente più alta, tale fenomeno è avvenuto perché una minor percentuale del metallo ha fatto sì che si creasse una maggiore interazione col supporto ^[67].

4. Ru 2% Zr2% K12% su $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

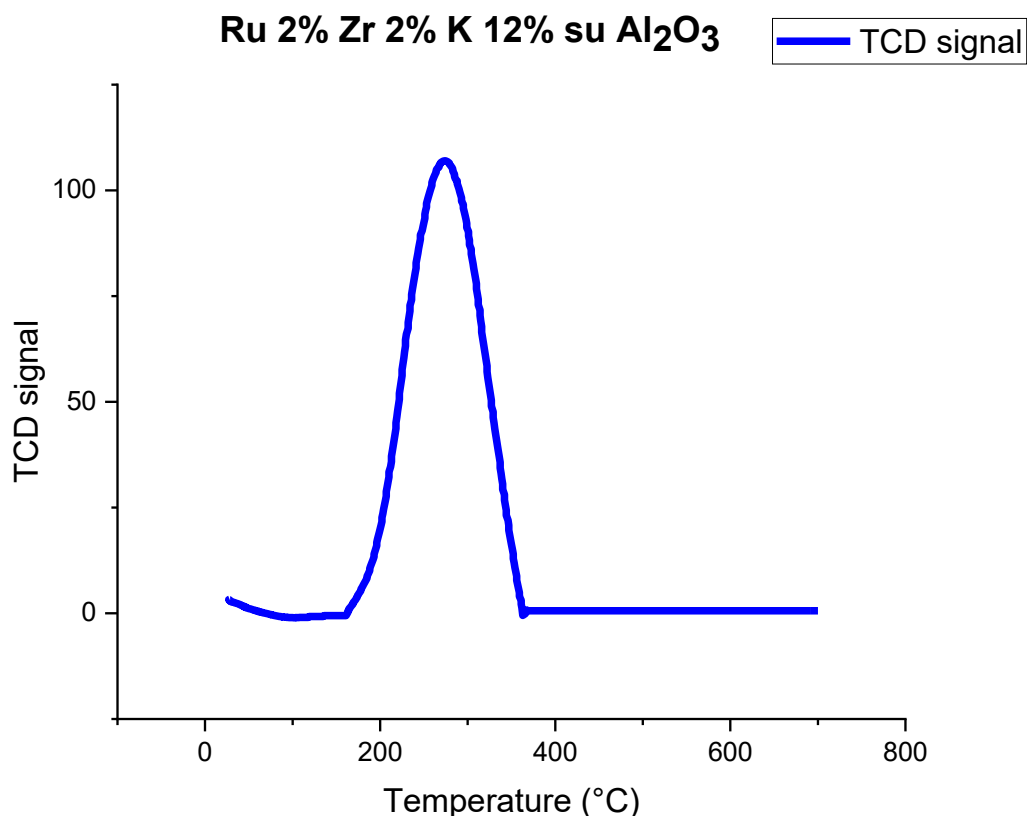


Figura 5.11: Profilo TPR per il campione Ru 2% Zr 2% K12% su $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.

Il profilo riportato in figura 5.11 è del catalizzatore composto dal 2% in peso di rutenio, 2% in peso di zirconio e il 12% in peso di potassio sul supporto di alluminia.

È importante mettere in evidenza il metodo di sintesi utilizzato per ottenere questo determinato catalizzatore. Nel caso in esame, dopo aver sintetizzato le particelle bimetalliche sul supporto tramite il metodo del Polyol, si è ottenuto la deposizione del potassio intimamente legato con il supporto tramite un'impregnazione ad umido seguita da una calcinazione in aria.

La calcinazione del catalizzatore influisce sulla temperatura di riduzione dell'ossido di rutenio: è stato riportato anche da studi precedenti che i campioni calcinati si riducono a temperature notevolmente maggiori rispetto ai campioni non calcinati ^[69].

Il picco dovuto alla riduzione da parte dell'idrogeno del Ru_2O avviene a T 280°C.

Anche la presenza del potassio potrebbe influire sui picchi, aumentando la temperatura di riduzione. Tale fenomeno è stato già dimostrato in altri studi in la temperatura di riduzione di RuO_2 in $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ modificata con ossido metallico è risultata superiore a quella nella $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ pura. Ciò può essere attribuito ad una più forte interazione tra le specie di RuO_2 e il supporto sotto l'azione promotrice dell'ossido metallico. È noto che il potassio svolge un'attività molto positiva come promotore per questo tipo di catalizzatori: permette una migliore dispersione delle particelle e una maggiore interazione tra il metallo attivo e il supporto. L'elevata dispersione e la maggiore interazione tra metallo e supporto sono state la ragione principale dell'elevata attività dei catalizzatori ^[70].

5. Ru 2% Y2% K12% su $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

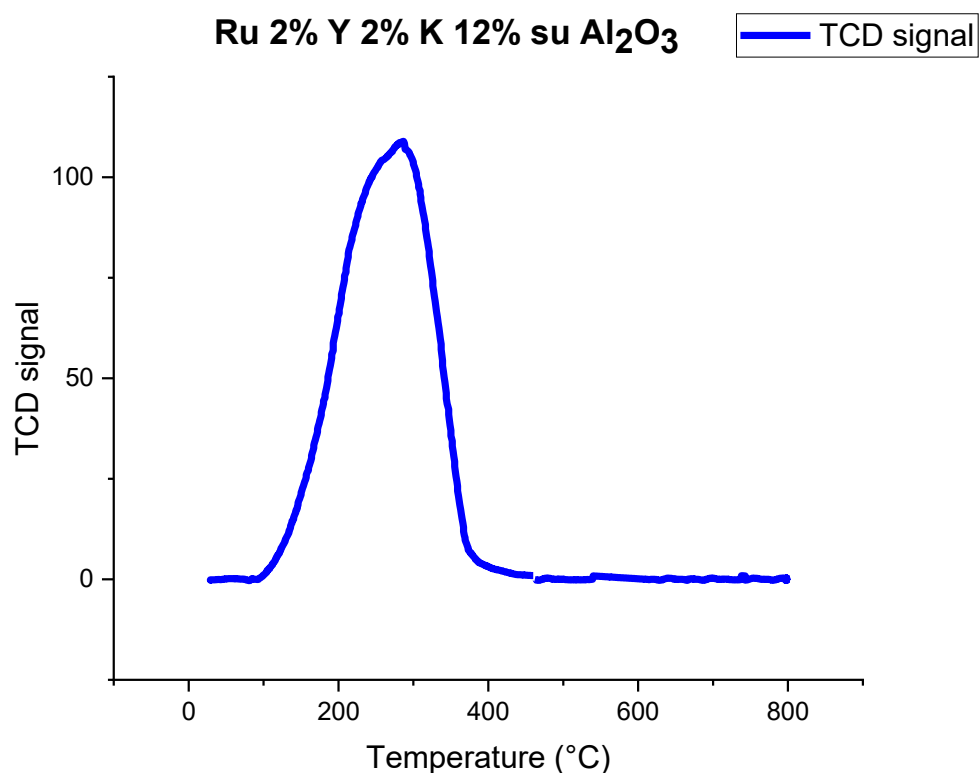


Figura 5.12: Profilo TPR per il campione Ru 2% Y 2% K12% su $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.

Il profilo TPR riportato è da riferirsi ad un catalizzatore con il 2% in peso di Ru, il 2% in peso di ittrio e il 12% di potassio su un supporto di allumina.

Questo catalizzatore è stato sintetizzato con il metodo del polyol che ha permesso la deposizione delle particelle bimetalliche sul supporto seguito da un'impregnazione ad umido e una calcinazione per permettere l'adesione del potassio.

Il picco di riduzione si trova alla temperatura di 287 °C, come nel caso del catalizzatore con Ru, Zr e K si trova a temperature più alte rispetto ai casi precedentemente analizzati. Il fenomeno può spiegarsi con le stesse motivazioni del caso precedente.

Si riporta in tabella i risultati ottenuti dalle analisi di TPR condotte sui catalizzatori:

Catalizzatori	Specie ridotte	T di riduzione [°C]
Ru 4% su $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	RuO ₂	185,2
Ru 2% Zr 2% su $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	RuO ₂	227
Ru 2% Y 2% su $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	RuO ₂	223

Ru 2% Zr2% K12% su $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	RuO ₂	287
Ru 2% Y2% K12% su $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	RuO ₂	280

Tabella 5.1: Temperatura di riduzione dei campioni.

Dai risultati ottenuti dalle XRD e dalle TPR sui diversi campioni si possono fare alcune considerazioni sulla struttura e chimica dei materiali.

Tutti i campioni presentano il rutenio in forma di ossido e non ridotto, tale risultato è concorde ai dati in letteratura in cui le forme RuO₂ e RuO_x risultano le più attive e da preferirsi.

Il supporto utilizzato è composto da $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, come si evince dalla presenza della specie in tutte le XRD. L'alluminio in piccola parte si ossida in una nuova forma: in alcuni campioni infatti è presente anche come bohmite con formula chimica Al_4O_8 .

I metalli aggiunti (l'ittrio e lo zirconio) si trovano principalmente in forma di ossidi, sebbene in alcuni campioni sono state trovate tracce di metalli ridotti. In questo caso non è ancora noto quale sia la miglior forma da preferirsi per favorire l'attività catalitica. Si è proceduto testando tali campioni ma non è da escludersi che altre prove con i metalli ridotti possano portare a risultati ancora più soddisfacenti.

La presenza di tali metalli ha premesso la creazione di forti legami con il supporto, come si evince dall'analisi XRD sono presenti molte specie chimiche in cui Y o Zr sono legati con Al e O.

Tale fenomeno si può spiegare anche tramite i grafici TPR: si nota infatti che per i campioni Ru 2% Y2% su $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ e Ru 2% Zr 2% su $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ il picco di riduzione del rutenio è più spostato a temperature maggiori: ciò può essere spiegato dall'intimo contatto venutosi a creare tra il metallo attivo ed il supporto.

L'aggiunta del potassio negli ultimi due campioni ha permesso di ottenere l'ossido di potassio e alluminio K_3AlO_3 e l'hollandite (KRu_4O_8) una particolare struttura che si crea tra Ru K e O.

Anche in questo caso l'intimo contatto con il supporto e l'effetto dell'aggiunta del potassio si riscontrano nel profilo TPR: il picco di riduzione si trova a temperature decisamente superiori [71-73].

5.3. Valutazione delle prestazioni catalitiche

La valutazione delle prestazioni di un catalizzatore può risultare complessa e dipende da diversi fattori, tra i più importanti vi sono: il tipo di metallo attivo, il supporto, la superficie e la dimensione delle particelle, la dispersione del catalizzatore e l'azione dei promotori.

Per valutare l'attività di un catalizzatore generalmente si conduce la reazione in particolari condizioni e portate standardizzate per ottenere una correlazione tra temperatura e grado di conversione. Il catalizzatore con l'attività più elevata mostrerà una conversione maggiore a temperature più basse.

Tale esperimento è stato già condotto da Katherine McCullough et. al. [44]: come riportato in figura 4.1. si sono ottenute conversioni unitarie per i campioni Ru 2% Zr2% K12% su $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ e Ru 2% Y2% K12% su $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ a temperature di 300°C.

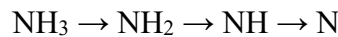
Risultano, invece, assenti in letteratura indagini scientifiche riguardo alle caratteristiche superficiali di questi campioni che permettono di avere informazioni utili sulla cinetica di reazione.

Affinché si riesca a trovare un catalizzatore adeguato, è, infatti, necessario conoscere approfonditamente il meccanismo cinetico della reazione.

La decomposizione di NH_3 procede con le seguenti fasi:

1. Adsorbimento di $\text{NH}_3 \rightleftharpoons$ desorbimento.
2. Deidrogenazione di NH_3 adsorbito.
3. Desorbimento ricombinativo di N_2 .
4. Desorbimento ricombinativo di $\text{H}_2 \rightleftharpoons$ adsorbimento di H_2 in fase gassosa.

La fase di deidrogenazione di NH_3 procede con una reazione multistadio schematizzata qui di seguito:



Tuttavia, dal momento che la deidrogenazione di NH_3 procede molto rapidamente, si può descrivere come una reazione a singolo step.

In letteratura scientifica sono state calcolate le velocità per ogni step di reazione, considerando che la reazione di decomposizione dell' NH_3 avvenga in un reattore tubolare in continuo a pressione atmosferica.

È importante evidenziare che la reazione di decomposizione risulta indipendente dalla pressione parziale di N_2 per catalizzatori di rutenio pertanto quest'ultima non risulta nelle espressioni della velocità, invece la presenza di idrogeno in fase gassosa influisce negativamente sulla reazione [74][75].

Si riportano le velocità per ciascun step di reazione:

$$r_1 = k_1 \frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{total}}} \theta_s - \frac{k_1}{K_1} \theta_{\text{NH}_3} \quad (1)$$

$$r_2 = k_2 \theta_{\text{NH}_3} \theta_s^3 \quad (2)$$

$$r_3 = k_3 \theta_N^2 \quad (3)$$

$$r_4 = k_4 \theta_H^2 - \frac{k_4}{K_4} \theta_s^2 \quad (4)$$

Dove K_1 e K_2 sono le costanti che tengono in conto anche della reazione inversa.

$$K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (5)$$

$$K_4 = \frac{k_4}{k_{-4}} \quad (6)$$

Il parametro θ_s rappresenta i siti vuoti e si esprime come:

$$\theta_s = 1 - \theta_{NH_3} - \theta_N - \theta_H \quad (7)$$

Ciascuna costante nel modello cinetico è stata espressa utilizzando un fattore pre-esponenziale (A) e un'energia di attivazione (E_a). Le costanti si calcolano tramite il fitting di dati estrapolati da molti esperimenti condotti a diverse condizioni.

Comparando le energie di attivazione e la velocità di ciascuno step in diverse condizioni è possibile valutare lo step cineticamente lento.

La cinetica di decomposizione allo stato stazionario dell'ammoniaca su Ru(001) è controllata ad alte temperature da una competizione tra il desorbimento dell'ammoniaca e una reazione superficiale che comporta la dissociazione di un legame N-H in ammoniaca chemisorbita molecolare. L'energia di attivazione apparente in questo regime è $5,0 \pm 0,3$ kcal-mol. A basse temperature, la cinetica di decomposizione allo stato stazionario è controllata dal desorbimento dell'azoto e la velocità è indipendente dalla pressione dell'ammoniaca. L'energia di attivazione apparente in questo regime è 43 ± 3 kcal-mol ed è uguale all'energia di attivazione misurata per il desorbimento dell'azoto [76].

Tendenzialmente la velocità di decomposizione di NH₃ complessiva si esprime secondo il meccanismo di Temkin-Pyzhev con equazione seguente:

$$r = k \left(\frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3} \right)^\beta$$

dove k e P_{NH_3} , rappresentano rispettivamente la costante di velocità di reazione e la pressione parziale di NH₃, P_{H_2} è la pressione parziale di idrogeno e β è una costante.

Temkin e Pyzhev hanno ipotizzato che durante la decomposizione dell'ammoniaca, la formazione di azoto atomico (N(ad)) sia molto veloce (eq.8) mentre il desorbimento dell'azoto atomico sia lento e limitante (eq.9) [77][78]:



Dallo studio approfondito della cinetica di reazione risulta che il desorbimento associativo degli atomi di azoto è un passaggio chiave nella reazione di decomposizione. In molti casi è considerato la fase determinante della velocità nella decomposizione di NH₃. Per queste ragioni è importante soffermarsi su tale step quando si deve affrontare la scelta del catalizzatore.

Il test di laboratorio TPD, temperature programmed desorption, può fornire informazioni utili sull'energia di attivazione di questo step per un determinato catalizzatore. Infatti esso permette di valutare la temperatura di desorbimento dell'azoto: un campione in cui risulta

la temperatura più elevata di desorbimento di N_2 nei profili N_2 -TPD possiede una maggiore energia di attivazione apparente.

Essendo uno step lento, abbassare la temperatura di desorbimento di N_2 è di grande beneficio per l'aumento dell'attività catalitica per la decomposizione di NH_3 . Quindi tramite questa prima analisi si può avere uno screening dei catalizzatori più attivi per la reazione.

Si riporta nell'immagine sottostante il profilo N_2 -TPD ottenuto per un catalizzatore Ru su Al_2O_3 .

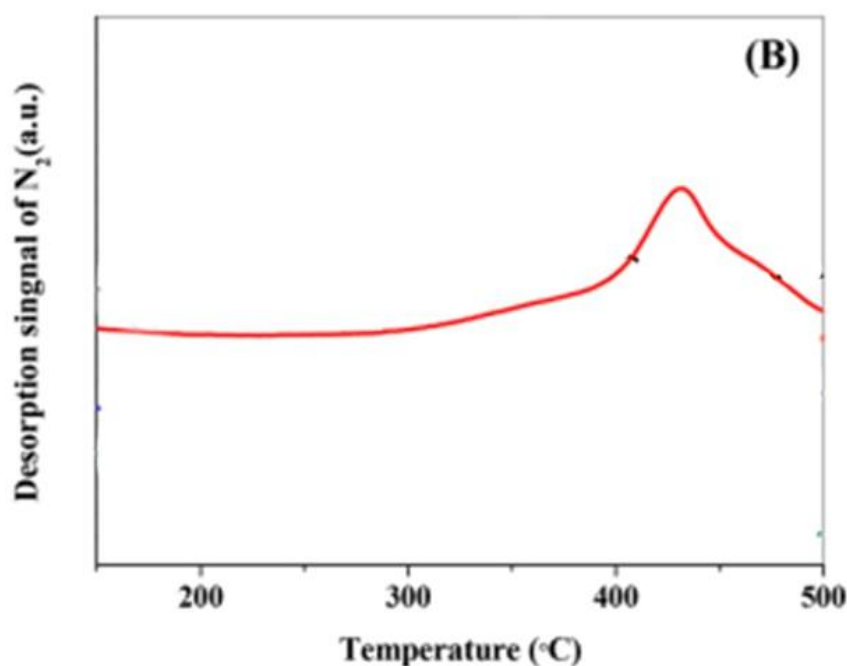


Figura 5.13: Desorbimento di azoto su un campione composto da Ru 3% su γ - Al_2O_3 .

Sebbene la dissociazione di N_2 chemisorbito sui catalizzatori di Ru è considerato lo step limitante per la sintesi dell'ammoniaca, anche un forte adsorbimento di idrogeno esercita un forte impatto sull'attività catalitica della sintesi dell'ammoniaca.

La presenza di idrogeno nel flusso di reagenti può influenzare la decomposizione dell'ammoniaca in due modi differenti:

- (1) L'idrogeno adsorbito può reagire chimicamente, idrogenando intermedi generati durante la decomposizione.
- (2) L'idrogeno adsorbito chimico può bloccare i siti superficiali necessari per l'adsorbimento dell'ammoniaca.

Recentemente alcuni studi scientifici hanno attribuito l'inibizione della decomposizione dell'ammoniaca da parte dell'idrogeno alla reazione inversa: si ritiene più probabile che l'inibizione della decomposizione dell'ammoniaca avvenga prevalentemente attraverso l'idrogenazione di NH_2 che produce nuovamente ammoniaca adsorbita molecularmente [79].

Alcuni studi hanno mostrato che la quantità di ammoniaca adsorbita su una superficie di rutenio (0001) precedentemente satura di idrogeno è diminuita rispetto all'adsorbimento di ammoniaca sulla superficie pulita. Si evince, quindi, che gli atomi di idrogeno bloccano i

siti superficiali necessari per l'adsorbimento dell'ammoniaca o influenzano indirettamente la natura dei siti di adsorbimento dell'ammoniaca, riducendo così la quantità adsorbita.

Una maggiore quantità di idrogeno adsorbito si traduce in un aumento dell'energia di attivazione apparente [80].

L'assorbimento di idrogeno sulla superficie del catalizzatore può essere influenzato anche da sostanze sulla superficie del catalizzatore. In particolare se è vi è del cloro, presenza dovuta perché spesso i catalizzatori vengono sintetizzati a partire da RuCl_3 , si ha una riduzione significativa della quantità di idrogeno adsorbito nei siti dell'interfaccia Ru-allumina. L'allumina può incorporare il cloruro nella sua struttura. Si è visto che anche la presenza di determinati promotori può diminuire la quantità di idrogeno adsorbito e l'avvelenamento da idrogeno rilasciato [81].

L'interazione metallo-supporto svolge un ruolo importante sullo stato di adsorbimento dell'idrogeno sul metallo: variando il supporto si ottengono notevoli cambiamenti sul profilo H_2 -TPD.

Se si osservano profili TPD- H_2 su campioni già analizzati in letteratura scientifica, si può notare la presenza di due picchi uno a bassa ed uno ad alta temperatura. Si riscontra che l'energia di adsorbimento dell'idrogeno sul metallo non è così forte da giustificare un picco di desorbimento a temperature così elevate ($>300\text{ }^\circ\text{C}$). Sulla base di questi argomenti, si può affermare che il picco di alta temperatura è dovuto allo spillover di idrogeno dal metallo Ru al supporto. Durante il processo di desorbimento, questi atomi di idrogeno migrano dal supporto verso il metallo, quindi si ricombinano in forma molecolare e si desorbono. I risultati mostrano che anche il picco di alta temperatura nei profili TPD viene influenzato dall'interazione metallo-supporto.

È stato visto che aumentando la temperatura di adsorbimento si ottiene l'aumento dell'area di picco a bassa temperatura dell'area di picco ad alta temperatura, ciò dimostra che l'adsorbimento dell'idrogeno è un processo attivato su questi catalizzatori.

L'energia di attivazione dell'adsorbimento è quindi funzione del supporto del catalizzatore e della temperatura di riduzione [79] [82].

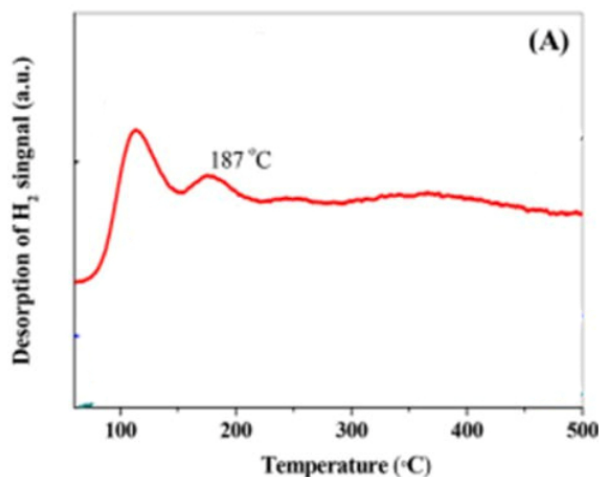


Figura 5.14: Desorbimento di idrogeno per un campione Ru 3% su $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Nel corso degli anni, sono stati fatti diversi studi scientifici in cui si è riscontrata una correlazione tra l'attività catalitica ed elettronegatività del supporto e dell'agente modificatore, si è visto che un aumento dell'elettronegatività migliora l'attività del catalizzatore Ru. L'attività dei catalizzatori modificati dagli alogenuri aumenta parallelamente con l'ordine di elettronegatività degli anioni. Molti risultati di studi pregressi hanno fornito invece una prova diretta dell'effetto negativo dei gruppi che prelevano elettroni.

Si dimostra che la presenza di promotori alogenuri non modifica le dimensioni e la morfologia delle particelle del metallo attivo, ma influenza la proprietà elettronica e, di conseguenza, la cinetica di desorbimento ricombinativo degli atomi di azoto superficiale. I risultati dell'indagine N₂-TPD hanno rivelato che gli effetti promozionali di un modificatore sono il risultato combinato del miglioramento del desorbimento associativo degli atomi di azoto tramite l'influenza delle proprietà elettroniche delle particelle Ru e la diminuzione dell'energia di attivazione apparente della reazione di decomposizione [83].

Il supporto ottimale per un catalizzatore di Ru per la decomposizione di NH₃ dovrebbe possedere contemporaneamente le seguenti proprietà: (i) basicità, (ii) conducibilità, (iii) bassa concentrazione di gruppi che ritirano elettroni, (iv) elevata stabilità termica e (v) elevata area superficiale (per una buona dispersione di Ru).

Infatti le prestazioni del catalizzatore di decomposizione possono essere migliorate aumentando la dispersione del componente attivo, nonché eliminando i gruppi di prelievo di elettroni che provengono dai precursori di un componente attivo, supporto o promotore.

I catalizzatori supportati da allumina non mostrano alcuna perdita nella conversione di NH₃ nelle condizioni di reazione applicate, indicando un'eccellente stabilità [84].

Dunque è stata ampiamente dimostrata una tendenza al calo dell'attività catalitica con la diminuzione della basicità del supporto. In altre parole è preferibile scegliere un supporto di forte basicità rispetto ad uno con elevata acidità che non risulta adatto per la decomposizione di NH₃.

La modifica della superficie del catalizzatore tramite l'aggiunta di promotori che permettono di aumentarne la basicità, ha permesso di ottenere notevoli aumenti dell'attività catalitica dei catalizzatori Ru sia nella conversione NH₃ che nel TOF. La promozione è anche sensibile al tipo di supporto, questo perché il trasferimento di elettroni dal promotore alla Ru è più fattibile nel caso di un supporto conduttivo. Bisogna anche tenere in considerazione che un catalizzatore può essere influenzato dalla presenza di impurità e/o gruppi superficiali residui. È noto che ci sono vari gruppi funzionali (ad esempio -COOH, -OH) che causerebbero effetti negativi sulla struttura elettronica dei catalizzatori metallici per la decomposizione e la sintesi di NH₃. Tali gruppi, tuttavia, sono responsabili dell'ancoraggio del metallo sui materiali di carbonio e sono vantaggiosi per la dispersione di Ru. Le prestazioni del catalizzatore di decomposizione possono essere migliorate eliminando i gruppi di prelievo di elettroni che provengono dai precursori di componente attivo, supporto o promotore [79].

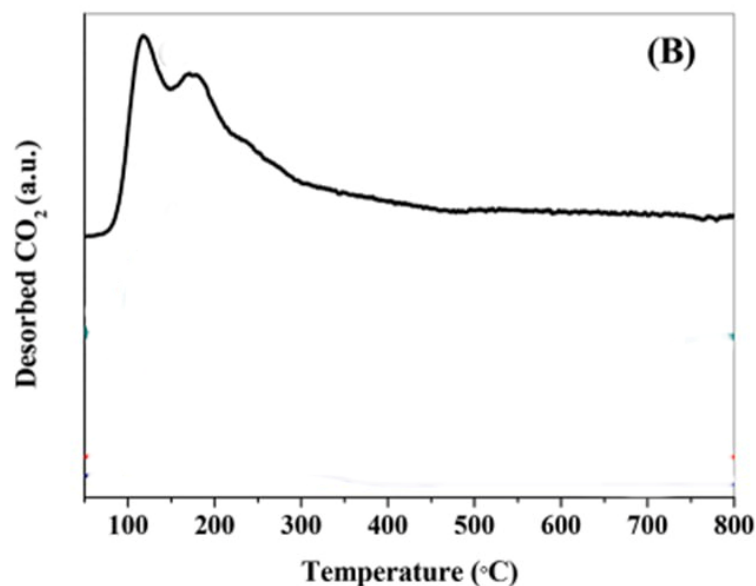


Figura 5.15: Desorbimento CO₂ su un campione di γ -Al₂O₃.

Sulla base delle considerazioni cinetiche fatte sono stati effettuati delle analisi TPD per valutare le prestazioni catalitiche dei campioni sintetizzati.

In particolare si è scelto di effettuare i test sulle prestazioni ai campioni Ru 2% Zr 2% su γ -Al₂O₃ e Ru 2% Y 2% su γ -Al₂O₃. L'obiettivo è di valutare quale tra i due campioni risulti più efficace e di confrontare i dati ottenuti con quelli riportati in letteratura del catalizzatore base Ru su Al₂O₃ affinché si riesca ad ottenere un catalizzatore ugualmente efficace con una minor quantità di rutenio.

Nello specifico sono stati condotti sui due campioni:

- La curva H₂-TPD
- I profili N₂-TPD

Si è investigato anche sul supporto, ed in particolare sul ruolo del promotore. È stata condotta:

- Il desorbimento programmato in temperatura dell'anidride carbonica (CO₂-TPD) sul supporto γ -Al₂O₃ e sul supporto γ -Al₂O₃ in presenza di K.

Nelle seguenti tabelle sono riassunti i set up e le condizioni con cui sono state svolte le prove:

H ₂ TPD	Step	Specie	T _{in} [°C]	T _{fin} [°C]	Time[h]
Pretrattamento	I	H ₂ 5% in Ar	500	500	2
	II	He	500	500	1
Adsorbimento		H ₂ 5% in Ar	30	30	1
Desorbimento	Heating	Ar	30	500	-
	Cooling	Ar	500	40	-

Tabella 5.2: Temperature programmed desorption con H₂.

N₂ TPD	Step	Specie	T _{in} [°C]	T _{fin} [°C]	Time [h]
Pretrattamento	I	H ₂	500	500	2
	II	He	500	500	1
Adsorbimento		N ₂	30	30	1
Desorbimento	Heating	Ar	30	500	-
	Cooling	Ar	500	40	-

Tabella 5.3: Temperature programmed desorption con N₂.

CO₂ TPD	Step	Specie	T _{in} [°C]	T _{fin} [°C]	Time [h]
Pretrattamento		He	500	500	2
Adsorbimento		CO ₂	30	30	1.5
Desorbimento	Heating	Ar	10	800	-
	Cooling	Ar	800	40	-

Tabella 5.4: Temperature programmed desorption con CO₂.

La tecnica di desorbimento programmato a temperatura (TPD) è stata sviluppata soprattutto nel campo della catalisi, poiché consente di studiare l'interazione dei gas di reazione con le superfici solide, essendo così un potente strumento sia per la valutazione dei siti attivi sulle superfici dei catalizzatori sia per la comprensione dei meccanismi delle reazioni catalitiche, compreso l'adsorbimento, la reazione superficiale e desorbimento. Il desorbimento programmato a temperatura serve quindi per determinare la forza delle interazioni tra una superficie e la specie adsorbita. Questo viene effettuato posizionando un catalizzatore all'interno di un reattore a cui seguono gli step:

1. Si fa fluire un gas inerte.
2. Un gas di reazione (o sonda) viene adsorbito sulla superficie del catalizzatore.
3. Il catalizzatore viene riscaldato a una velocità di riscaldamento lineare sotto un flusso di gas vettore.
4. Il cambiamento del gas di reazione che viene desorbito dalla superficie dopo il riscaldamento viene monitorato con un rivelatore a valle in funzione della temperatura.

Quando le molecole o gli atomi entrano in contatto con una superficie, si adsorbono su di essa, minimizzando la loro energia formando un legame con la superficie. L'energia di legame varia con la combinazione di adsorbato e superficie. Se la superficie viene riscaldata, a un certo punto, l'energia trasferita alle specie adsorbite causerà il desorbimento della stessa. La temperatura alla quale ciò avviene è nota come temperatura di desorbimento. Quindi TPD mostra informazioni sull'energia di legame ^[85].

5.3.1. TPD (H₂)

Come già sottolineato in precedenza i profili TPD riportati presentano due picchi: il picco di bassa temperatura si ritiene che derivi dall'adsorbimento di H₂ sulle particelle Ru, mentre l'idrogeno adsorbito sull'interfaccia metallo-supporto può essere utilizzato per spiegare la presenza del picco ad alta temperatura che appare a 200–450 °C.

Si riportano di seguito i profili TPD ottenuti.

- Ru 2% Zr 2% su $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

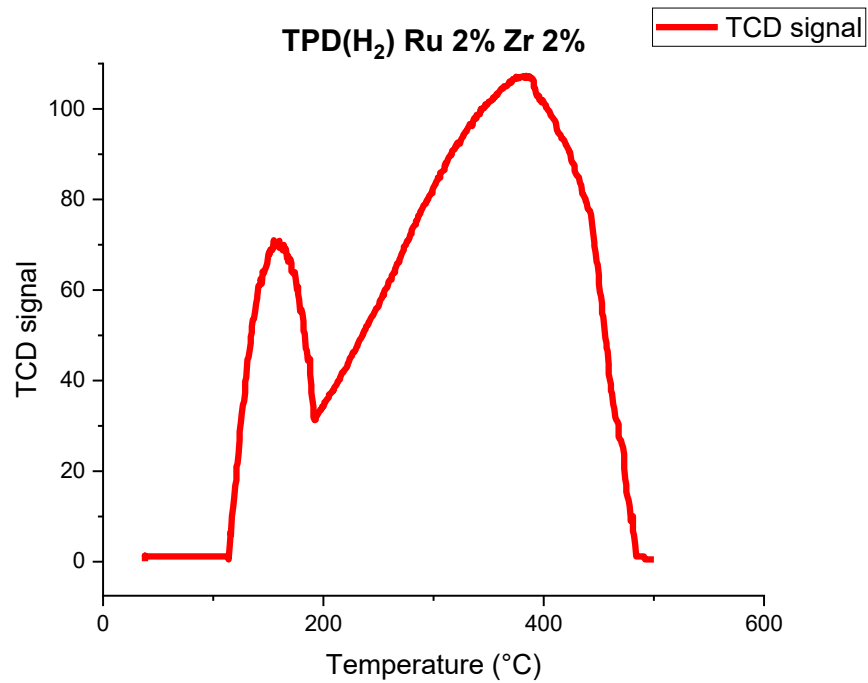


Figura 5.16: Profilo TPD(H₂) per il campione Ru 2% Zr 2% su $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.

Dal profilo riportato si possono evincere due picchi: il primo a bassa temperatura si trova a 155°C mentre il picco ad alta temperatura è a 380°C.

- Ru 2% Y 2% su $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

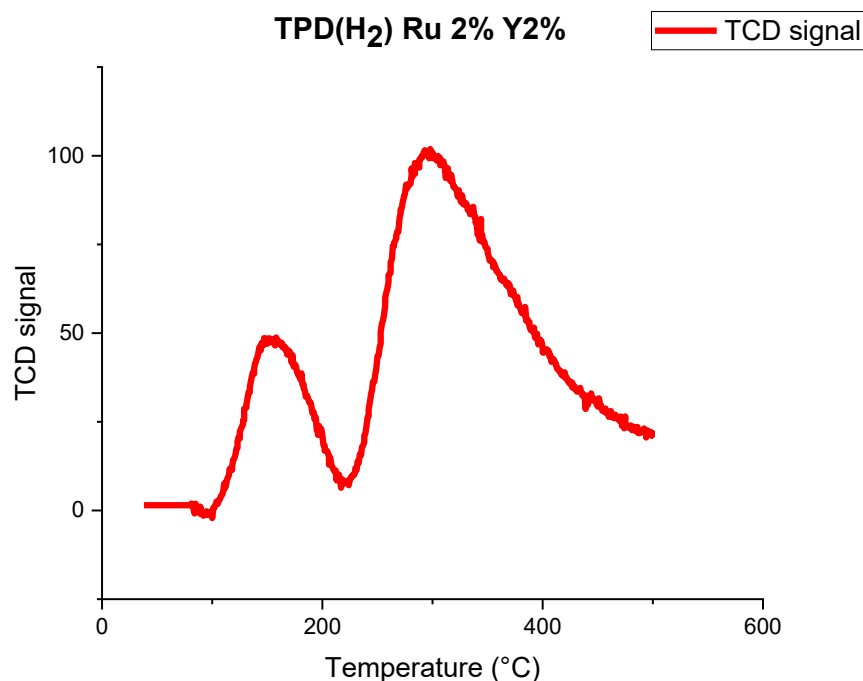


Figura 5.17: Profilo TPD(H₂) per il campione Ru 2% Y 2% su $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.

Anche questo caso presenta due picchi di desorbimento: il primo a 148° C e il secondo si trova alla temperatura di 303°C.

Confrontando i due grafici si può constatare che i picchi a bassa temperatura sono molto vicini, il picco del catalizzatore Ru 2% Y 2% su $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ è leggermente inferiore rispetto all'altro campione. Si può riscontrare invece una differenza maggiore se si confrontano i due picchi ad alta temperatura.

Come già analizzato, con la cinetica della reazione l'adsorbimento di grandi quantità di idrogeno sulla superficie sfavorisce la reazione di decomposizione. Dai risultati ottenuti quindi il catalizzatore Ru 2% Y 2% su $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ che presenta due picchi a temperature inferiori dovrebbe essere più favorevole da questo punto di vista dell'altro. Una temperatura di desorbimento inferiore infatti implica anche un'energia di legame inferiore, il che è da ritenersi un vantaggio poiché permetterà il desorbimento dell'idrogeno più velocemente dell'altro campione.

Rispetto ai risultati di letteratura riportati in figura 5.14, il primo picco di desorbimento si trova a temperatura maggiore, tale spiegazione dipende dal fatto che il metallo attivo è cambiato e in questo caso si ha una lega bimetallica.

Il picco a temperatura superiore invece si trova tendenzialmente alla stessa temperatura dei campioni solo Ru su allumina [86-88].

5.3.2. TPD (N₂)

Si riportano i profili di N₂ TPD per i campioni analizzati.

- Ru 2% Zr 2% su $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

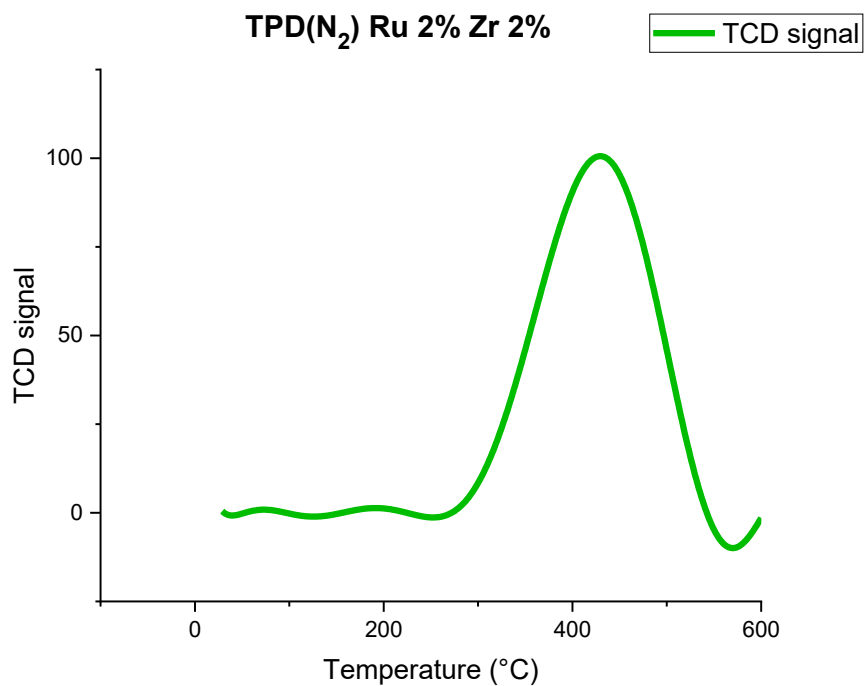


Figura 5.17: Profilo TPD(N₂) per il campione Ru 2% Zr 2% su $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.

Come mostrato nella figura 5.17, il desorbimento di N₂ su Ru/Al₂O₃ inizia a 300 °C e mostra un massimo a 435°C.

- Ru 2% Y 2% su $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

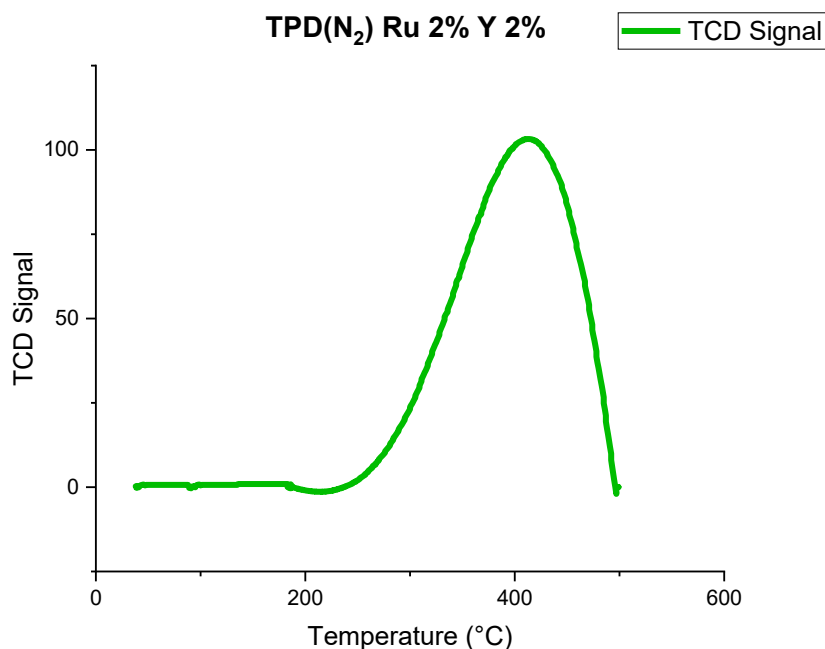


Figura 5.18: Profilo TPD(N₂) per il campione Ru 2% Y 2% su $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.

In questo caso, invece, il desorbimento avviene a temperature leggermente superiore rispetto al caso precedente, presentando un picco a 428°C.

Come detto in precedenza, la cinetica della reazione di decomposizione dell'ammoniaca dipende fortemente dalla deidrogenazione di quest'ultima e dalla decomposizione dell'azoto, le cui barriere energetiche risultano le più alte tra gli step di reazione.

Si può osservare che i risultati ottenuti sono concordi con i dati in letteratura: le temperature di desorbimento ottenute per i due campioni modificati risultano simili a quelle osservabili dal profilo TPD del campione 4% Ru su allumina figura 5.13.

Confrontando i risultati ottenuti dai grafici in figura 15.17 e 15.18 si evince che il campione Ru 2% Y 2% su $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ presenta un picco di desorbimento dell'azoto a temperatura inferiore rispetto a Ru 2% Zr 2% su $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ di circa 7/10°C.

Questo risultato permette di fare alcune considerazioni cinetiche: il campione con una temperatura di desorbimento minore probabilmente potrebbe avere prestazioni maggiori nella reazione di decomposizione dell'ammoniaca. Questo poiché essendo uno step cineticamente limitante rallenta la reazione. Una minor temperatura di desorbimento implica la formazione di un legame più debole tra la specie azoto adsorbita e il metallo attivo il che favorisce la reazione permettendo migliori rese a temperature inferiori.

Alcuni studi hanno dimostrato che il tasso di desorbimento dell'azoto è molto inferiore al tasso di decomposizione di NH₃, quando quest'ultimo viene estrapolato alle temperature comparabili in entrambi gli esperimenti (circa 250-300°C).

Ciò potrebbe tuttavia derivare dalla differenza nella composizione chimica della superficie attiva nei due tipi di misurazioni: nel caso della decomposizione dell'ammoniaca, la maggior parte degli atomi di superficie di Ru sono ricoperti dalle specie intermedie, cioè H_{ad} , N_{ad} , NH_{3ad} e NHx_{ad} . L'interazione tra gli atomi di azoto e altre specie (interazione adsorbato-adsorbato) potrebbe portare all'abbassamento dell'energia di attivazione per il desorbimento di N_2 e, di conseguenza, all'aumento della velocità di desorbimento di quest'ultimo (pari alla velocità di composizione di NH_3). Nell'esperimento N_2 -TPD, a sua volta, solo un quarto degli atomi di superficie Ru può essere coperto di azoto (saturazione completa) mentre gli altri sono liberi. Quindi, in questo caso, ci si aspetta un'interazione adsorbato-adsorbato piuttosto debole, anche all'inizio dell'esperimento.

Nel caso dell'ittrio il desorbimento inizia a $280^\circ C$ e ha il picco a 428. Pertanto, basandosi sull'ipotesi precedentemente descritta in cui si afferma che la velocità di desorbimento dell'azoto adsorbito su un campione è inferiore rispetto all'effettiva velocità di decomposizione dell'ammoniaca, l'attività di decomposizione allo stato stazionario dovrebbe essere vista a temperature inferiori di $428^\circ C$.

Dal punto di vista cinetico il campione con il 2% di ittrio e il 2% di rutenio ha ottenuto performance migliori del campione con il 2% di zirconio e il 2% di rutenio, in quanto presenta picchi di desorbimento dell'idrogeno e dell'azoto a temperature inferiori.

Confrontando i profili TPD del catalizzatore base Ru 4% su allumina e del catalizzatore sintetizzato Y 2% e Ru 2% su allumina, le temperature di desorbimento di idrogeno e azoto si discostano di pochi gradi. In particolare, le temperature di desorbimento del campione Y 2% e Ru 2% su allumina risultano più elevate.

Dai risultati ottenuti, si può concludere che il campione Y 2% e Ru 2% su allumina potrebbe costituire una valida alternativa al catalizzatore base, fornendo prestazioni catalitiche pressoché simili ma con un costo di acquisto nettamente inferiore.

È ben accettato che la basicità e l'acidità superficiale sono strettamente correlate alle prestazioni catalitiche sui catalizzatori Ru supportati per questa reazione. Generalmente, la presenza di siti acidi ritirerebbe gli elettroni e diminuirebbe l'attività mentre una forte basicità si è dimostrata il fattore chiave per l'elevata attività. Ciò può essere spiegato dal fatto che i siti di base forti possono trasferire i loro elettroni sulla superficie delle particelle Ru, beneficiando del desorbimento ricombinativo degli atomi di N, cioè dei passaggi limitanti di velocità rispetto al catalizzatore a base di Ru per la decomposizione dell'ammoniaca.

Dunque un catalizzatore più basico è da preferirsi nella decomposizione dell'ammoniaca poiché permette la formazione di un legame azoto adsorbito/superficie metallica più debole favorendo il desorbimento di quest'ultimo e di conseguenza velocizzando la reazione.

Si è proceduto con la TPD anche dei campioni in cui era stato aggiunto il potassio al 12 % proprio con questo obiettivo: avere un riscontro sull'effetto del K in questo step di reazione [89-93].

- Ru 2% Zr 2% K 12% su $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

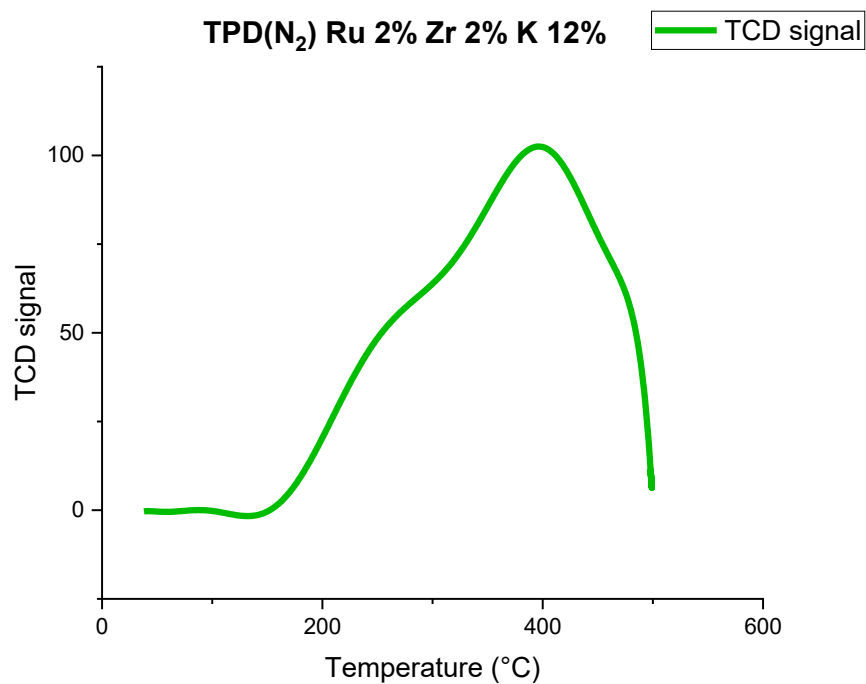


Figura 5.19: Profilo TPD(N₂) per il campione Ru 2% Zr 2% K 12% su $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.

In questo caso il picco di desorbimento si trova a 401°C.

- Ru 2% Y 2% K 12% su $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

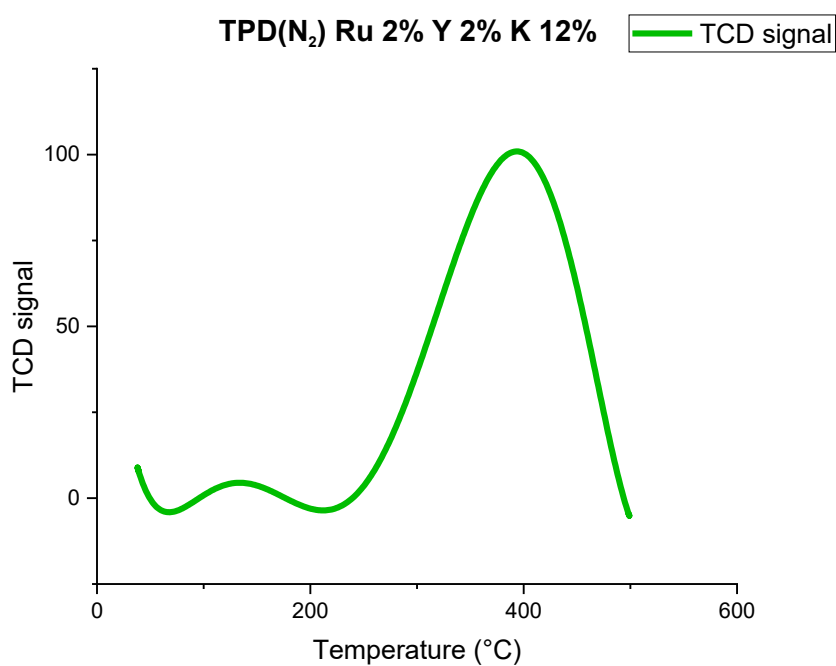


Figura 5.20: Profilo TPD(N₂) per il campione Ru 2% Y 2% K 12% su $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.

Il profilo TPD di questo campione presenta il picco di desorbimento a 394°C.

Dai risultati ottenuti si può concludere che effettivamente l'aggiunta del potassio come promotore ha influito nel desorbimento dell'azoto.

In entrambi i casi i profili TPD hanno avuto delle variazioni rispetto ai campioni in cui è assente il potassio: i picchi di desorbimento rispetto al caso precedente si trovano a temperature più basse con una differenza di circa 30°C per entrambi i casi.

Si può concludere dunque che la presenza del potassio nella decomposizione dell'ammoniaca influenza positivamente il processo e potrebbe abbassare l'energia di attivazione della reazione.

5.3.3. TPD (CO₂)

In letteratura l'effetto positivo del potassio è stato ricondotto ad un aumento della basicità del catalizzatore, il promotore alcalino donatore di elettroni favorisce il desorbimento dell'azoto.

Per appurare l'effettivo cambiamento nella basicità dei campioni sono state svolte delle prove TPD con desorbimento di anidride carbonica sui supporti.

È stata condotta una TPD con CO₂ sul supporto di allumina e sul supporto di allumina modificato dalla presenza del potassio aggiunto al 12% [93].

- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

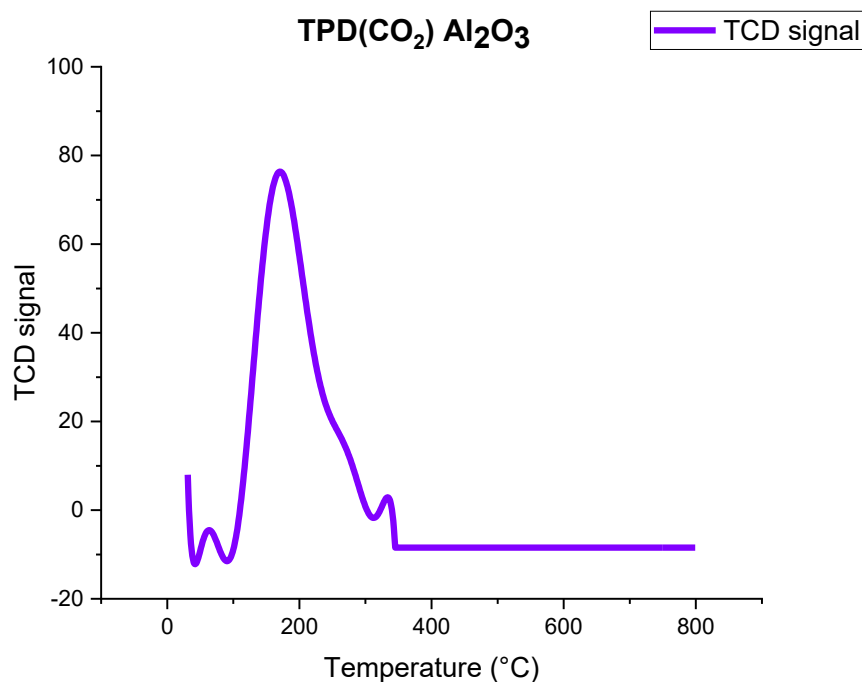


Figura 5.21: Profilo TPD(CO₂) per il campione $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.

Il profilo TPD presenta il picco di desorbimento a 178°C.

- K 12% su γ -Al₂O₃

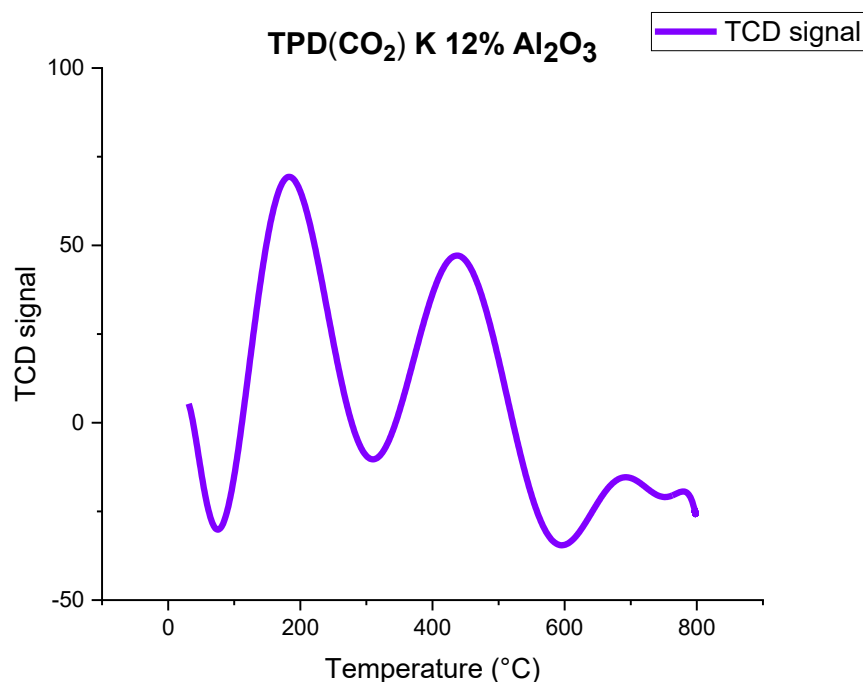


Figura 5.21: Profilo TPD(CO₂) per il campione K 12% e γ Al₂O₃.

Il profilo TPD presenta due picchi di temperatura: il primo di trova a 180°C mentre il secondo a 437°C.

I profili CO₂-TPD riportati forniscono informazioni importanti che permettono di correlare il desorbimento dell'anidride carbonica con la basicità dei campioni testati.

Come si può evincere, il profilo del campione composto unicamente da γ -Al₂O₃ risulta concorde con i dati riportati in letteratura figura 5.15, presentando un unico picco a temperature non troppo elevate.

In base alla temperatura dei picchi di desorbimento si può fare una distinzione tra tre diverse tipologie di siti basici: i picchi che si trovano nell'intervallo di temperatura di 100–250 si possono considerare siti di base deboli, nel range 250–400 sono siti di base medi mentre >400 °C sono forti.

Sulla base di queste considerazioni si può affermare che il caso senza la presenza di potassio è caratterizzato unicamente dalla presenza di siti di base debole mentre l'aggiunta del suddetto promotore nel campione 2 ha permesso la formazione di siti di base forte. È evidente che il promotore favorisce una maggiore basicità del campione migliorandone le prestazioni catalitiche ^{[94] [95] [96]}.

Conclusioni

In un clima di crescente interesse nei confronti dell'idrogeno green, l'impiego di ammoniaca come vettore di trasporto risulta una valida alternativa per lunghe distanze.

Tramite il cracking dell'ammoniaca si ottiene l' H_2 desiderato e N_2 che, essendo un inerte, non costituisce nessun pericolo a livello ambientale e per la salute umana.

I principali limiti legati a questa soluzione sono: gli alti costi di riconversione dovuti alle alte temperature di reazione, l'ulteriore dispendio energetico per separare i reagenti non reagiti dai prodotti quando si hanno rese non unitarie e l'impiego di materiali costosi.

Lo studio e la scelta di un catalizzatore performante risultano fondamentali nella reazione di decomposizione dell'ammoniaca. La possibilità di ottenere un catalizzatore che permetta di sviluppare elevate conversioni a temperature più modeste potrebbe dare un grande contributo in questa nuova sfida energetica, riducendo notevolmente i costi e favorendo un possibile scale-up futuro.

Il lavoro svolto in questo elaborato si è articolato in due fasi: la sintesi di catalizzatori a base rutenio per l'ottimizzazione della reazione di cracking e la successiva analisi chimico-fisica e cinetica di quest'ultimi.

I catalizzatori bimetallici sintetizzati sono costituiti, rispettivamente, da rutenio e ittrio e da rutenio e zirconio; inoltre in entrambi, si è aggiunto il potassio come promotore per studiarne l'effetto.

Si è scelto di procedere con le sintesi sopracitate rifacendosi ad uno studio condotto da Katherine McCullough et. al. in cui si evidenziano ottimi risultati nella conversione di ammoniaca a temperature modeste ($300^\circ C$) con alcuni catalizzatori bimetallici, tra cui quelli sintetizzati in questo lavoro.

In particolare, si evidenziano rese quasi unitarie con un notevole risparmio economico, in quanto l'utilizzo della lega bimetallica ha permesso di dimezzare la quantità di rutenio.

L'utilizzo del rutenio per la decomposizione dell'ammoniaca, seppur rappresentando il metallo più attivo nella reazione, risulta svantaggioso a causa della sua rarità e dell'elevato costo che rappresentano un impedimento ad un possibile scale-up. La possibilità di ottenere catalizzatori altamente performanti ma con ridotte quantità del metallo nobile potrebbe costituire un grande passo in avanti nel settore dell'idrogeno green.

Le analisi condotte sui campioni in particolare XRD, TPR, TPD hanno permesso di condurre uno studio più dettagliato della struttura chimico-fisica dei catalizzatori e dei meccanismi cinetici che intervengono durante la reazione di decomposizione dell'ammoniaca.

La conoscenza più approfondita delle interazioni tra la superficie del metallo attivo e i reagenti/prodotti aiuta a migliorare l'ottimizzazione del catalizzatore, permettendo di ottenere rese superiori.

Dalle analisi condotte, nello specifico, il campione costituito dal 2% in peso di rutenio e il 2% in peso di ittrio ha ottenuto risultati migliori rispetto al campione con il 2% in peso di rutenio e il 2% in peso di zirconio.

In entrambi i casi l'aggiunta del potassio come promotore ha giocato un ruolo importante evidenziando un aumento della basicità nel catalizzatore ed un conseguente effetto positivo.

In conclusione, si può affermare che i catalizzatori bimetallici sintetizzati rappresentano una valida alternativa al catalizzatore base composto unicamente dal rutenio con un notevole abbattimento dei costi e una maggiore possibilità di utilizzo in un futuro scale-up.

Sulla base dei risultati ottenuti, è evidente la necessità di condurre ulteriori analisi sui catalizzatori bimetallici, in modo da ottenere un quadro completo delle loro caratteristiche fisico-chimiche e di proporre nuove alternative (composizione, metodo di sintesi, stato di ossidazione) che possano ottimizzare ulteriormente la loro attività catalitica.

Bibliografia

- [1] Commission, E., & Secretariat-General. (2022, Maggio 18). *REPowerEU, Energia sicura, sostenibile e a prezzi accessibili per l'Europa*. Tratto da Commissione Europea.
- [2] Commission, E., & Secretariat-General. (2022, Maggio 18). *European Commission*. Tratto da Implementing the repower eu action plan: investment needs hydrogen accelerator and achieving the bio-methane targets.
- [3] Gül, T., & Turk, D. (2019, Giugno). *The Future of Hydrogen*. Tratto da International Energy Agency.
- [4] Gül, T., Remme, U., & Bermudez, J. M. (2022, Settembre). *Global Hydrogen Review*. Tratto da International Energy Agency.
- [5] Ortiz Cebolla, R., Dolci, F., & Weidner, E. (2022, Ottobre 24). *Assessment of hydrogen delivery options*. Tratto da Publication Office of the European Union.
- [6] Chai, W. S., Bao, Y., Jin, P., Tang, G., & Zhou, L. (2021, Settembre). A review on ammonia, ammonia-hydrogen and ammonia-methane fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.
- [7] Appl, M. (2012). Ammonia, 2. Production Processes. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (p. 139-225).
- [8] Chemistry in Nonaqueous Solvents . (1999). E. House, *Inorganic Chemistry* (p. 366-342).
- [9] Wan, Z., Tao, Y., Shao, J. S., Zhang, Y., & You, H. (2021, Gennaio 15). Ammonia as an effective hydrogen carrier and a clean fuel for solid oxide fuel cells. *Energy Conversion and Management*, 228.
- [10] Thomas, G., & Parks, G. (s.d.). *Potential Roles of Ammonia in a Hydrogen Economy*. Tratto da U.S. Department of Energy .
- [11] A Valera, M., Xiao, H., M Owen, J., W.I.F, D., & P.J, B. (2018, Novembre). Ammonia for power. *Progress in Energy and Combustion Science*, 69, p. 63-102.
- [12] Chatterjee, S., Kumar Parsapur, R., & Huang, K.-W. (2021, Maggio). Limitations of Ammonia as a Hydrogen Energy Carrier for the Transportation Sector. *ACS Energy Letters*, p. 4390-4394.
- [13] McCullough, K. (2021, Novembre 11). *Discovery and Investigation of Ammonia Decomposition Catalysts*. Tratto da University of South Carolina.
- [14] Sun, S., Jiang, Q., Zhao, D., Cao, T., Sha, H., & Zhang, C. (2022, Novembre). Ammonia as hydrogen carrier: Advances in ammonia decomposition catalysts for promising hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 169.
- [15] Packed Bed Reactors. (2008). In H. A. Jakobsen, *Chemical Reactor Modeling* (p. 953–984). Berlin: Springer-Verlag.
- [16] Navascués, P., García, J. G., Cotrino, J., González-Elipe, A. R., & Gómez-Ramírez, A. (2023, Febbraio 20). Incorporation of a Metal Catalyst for the Ammonia Synthesis in a Ferroelectric Packed-Bed Plasma Reactor: Does It Really Matter? *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, p. 3621-3632.

- [17] Catalano, S., Wozniak, A., & Kaplan, K. (2017, Aprile). *Packed Bed (PBR)*. Tratto da Visual Encyclopedia of Chemical Engineering Equipment: <https://encyclopedia.che.engin.umich.edu/packed-bed-reactors/>.
- [18] Fixed-Bed Reactors. (2000). In G. Eigenberger, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (p. 199-238).
- [19] Chiuta, S., C. Everson, R., Neomagus, H. W., Gryp, P. v., & Bessarabov, D. G. (2013, Novembre 22). Reactor technology options for distributed hydrogen generation via ammonia decomposition: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, p. 14968-14991.
- [20] Abashar, M. (2019, Marzo 10). The impact of ammonia feed distribution on the performance of a fixed bed membrane reactor for ammonia decomposition to ultra-pure hydrogen. *International journal of hydrogen energy*, p. 82-90.
- [21] Cechetto, V. D., Medrano, J. A., Makhloufi, C., Zuniga, J., & Gallucci, F. (2021, Giugno 1). H₂ production via ammonia decomposition in a catalytic membrane reactor. *Fuel Processing Technology*, 216, p. 1-9.
- [22] Rizzuto, E., Palange, P., & Del Prete, Z. (2014, Giugno 21). Characterization of an ammonia decomposition process by means of a multifunctional catalytic membrane reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, p. 11403-11410.
- [23] Zhang, Z., Liguori, S., Fuerst, T. F., Douglas Way, J., & Wolden, C. A. (2019, Febbraio 27). Efficient Ammonia Decomposition in a Catalytic Membrane Reactor To Enable Hydrogen Storage and Utilization. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, p. 5975-5985.
- [24] Drioli E. Romano M. Progress and new perspectives on integrated membrane operations for sustainable industrial growth. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001, 40, 1277-1300
- [25] Stankiewicz A.; Moulijn J.A. Process Intensification. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002,41, 1920.
- [26] Stankiewicz A., "Reactive separations for process intensification: an industrial perspective, *Chem. Eng., Proc.*, 42, (2003), 137-144.
- [27] She Y., Dardas Z., Gummalla M., Vanderspurt T., Emerson S., Integrated water gas shift (WGS) Pd membrane reactors for compact hydrogen production systems from reforming of fossil fuels, *ACS Division of Fuel Chemistry, Preprints*, 50 (2) (2005), p. 561.
- [28] Xu Z.-Q., Chen Q.-L., Lu G.-Z., The use of membrane reactor in the reaction of ethylbenzene dehydrogenation to styrene, *Petrochemical Technology*, 28 (6) (1999), p. 358-362.
- [29] Tong, J. (2017, Febbraio). Hydrogen production using micro-membrane reactors. In A. Basile, F. Dalena, J. Tong, & T. N. Vezirolu, *Hydrogen Production, Separation and Purification for Energy* (p. 259-287).
- [30] Ganley, J., Thomas, F., Seebaue, E., & Masel, R. (2004, Luglio). A priori catalytic activity correlations: the difficult case of hydrogen production from ammonia. *Catalysis Letters*, p. 117-122.
- [31] KozuchJan, S., & Martin, M. (2012, Novembre 8). "Turning Over" Definitions in Catalytic Cycles. *ACS Catalysis*, p. 2787-2794.

- [32] W. Makepeace, J., He, T., Weidenthaler, C., Jensen, T. R., Chang, F., Vegge, T., . . . David, W. I. (2019, Marzo 22). Reversible ammonia-based and liquid organic hydrogen carriers for high-density hydrogen storage: Recent progress. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44.
- [33] Yin, S., Xu, B., Zhou, X., & Au, C. (2004, Ottobre 28). A mini-review on ammonia decomposition catalysts for on-site generation of hydrogen for fuel cell applications. *Applied Catalysis A: General*, p. 1-9.
- [34] Lucentini, I., Garcia, X., Vendrell, X., & Llorca, J. (2021, Maggio 21). Review of the Decomposition of Ammonia to Generate Hydrogen. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, p. 18560-18611.
- [35] Mazzone, S., Campbell, A., Zhang, G., & F.R., G. (2021, Novembre 3). Ammonia cracking hollow fibre converter for on-board hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, p. 37697-37704.
- [36] Mazzone, S., Goklany, T., Zhang, G., Tan, J., Evangelos, I. P., & García, F. (2022, Febbraio 25). Ruthenium-based catalysts supported on carbon xerogels for hydrogen production via ammonia decomposition. *Applied Catalysis A: General*, p. 1-16.
- [37] McCullough, K., Chiang, P.-H., Jimenez, J. D., & Lauterbach, J. A. (2020, Aprile 16). Material Discovery and High Throughput Exploration of Ru Based Catalysts for Low Temperature Ammonia Decomposition. *MDPI*.
- [38] Di Carlo, A., Vecchione, L., & Del Prete, Z. (2014, Gennaio 13). Ammonia decomposition over commercial Ru/Al₂O₃ catalyst: An experimental evaluation at different operative pressures and temperatures. *International Journal of Hydrogen Energy*, p. 808-814.
- [39] Axet, M. R., & Philippot, K. (2020, Gennaio 3). Catalysis with Colloidal Ruthenium Nanoparticles. *Chemical Reviews*, p. 1085-1145.
- [40] K. Hill, A., & Murciano, L. T. (2015, Agosto). Low temperature H₂ production from ammonia using ruthenium-based catalysts: Synergetic effect of promoter and support. *Applied Catalysis B: Environmental*, p. 129-135.
- [41] Mukherjee, S., Devaguptapu, S. V., Sviripa, A., Lund, C. R., & Wu, G. (2018, Giugno 15). Low-temperature ammonia decomposition catalysts for hydrogen. *Applied Catalysis B: Environmental*, p. 162-181.
- [42] Schüth, F., Palkovits, R., Schlögl, R., & Sub, D. (2012, Aprile). Ammonia as a Possible Element in an Energy Infrastructure: Catalysts for Ammonia Decomposition. *Energy & Environmental Science*, p. 6278–6289.
- [43] Di Carlo, A., Vecchione, L., & Del Prete, Z. (2014, Gennaio 13). Ammonia decomposition over commercial Ru/Al₂O₃ catalyst: An experimental evaluation at different operative pressures and temperatures. *International Journal of Hydrogen Energy*, p. 808-814.
- [44] McCullough, K., Chiang, P.-H., Jimenez, J., & Lauterbach, J. (2020, Aprile 2020). Material Discovery and High Throughput Exploration of Ru Based Catalysts for Low Temperature Ammonia Decomposition. *Materials*, 13.
- [45] Mazzone, S., Goklany, T., Zhang, G., Tan, J., Papaioannou, E. I., & García-García, F. (2022, Febbraio 2022). Ruthenium-based catalysts supported on carbon xerogels for hydrogen production via ammonia decomposition. *Applied Catalysis A: General*.

- [46] Mazzone, S., Campbell, A., Zhang, G., & García-García, F. (2021, Novembre 3). Ammonia cracking hollow fibre converter for on-board hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, p. 37697-37704.
- [47] Ju, X., Liu, L., Zhang, X., Feng, J., He, T., & Chen, P. (2019, Aprile 11). Highly Efficient Ru/MgO Catalyst with Surface-Enriched Basic Sites for Production of Hydrogen from Ammonia Decomposition. *ChemCatChem*.
- [48] Hill, A. K., & Torrente-Murciano, L. (2015, Febbraio 11). Low temperature H₂ production from ammonia using ruthenium-based catalysts: Synergetic effect of promoter and support. *Applied Catalysis B: Environmental*, p. 129-135.
- [49] Hill, A. K., & Torrente-Murciano, L. (2014, Maggio 15). In-situ H₂ production via low temperature decomposition of ammonia: Insights into the role of cesium as a promoter. *International Journal of Hydrogen Energy*, p. 7646-7654.
- [50] Pyrz, W., Vijay, R., & Binz, J. e. (2008, Giugno 17). Characterization of K-Promoted Ru Catalysts for Ammonia Decomposition Discovered Using High-Throughput. *Top Catal*, p. 180-191.
- [51] Fiévet, F., Ammar-Merah, S., Brayner, R., Chau, F., Giraud, M., Mammeri, F., . . . Viau, G. (2018, Giugno 14). The polyol process: a unique method for easy access to metal nanoparticles with tailored sizes, shapes and compositions. *Chemical Society Reviews*.
- [52] Dong, H., Chena, Y., & C., F. (2015, Luglio 7). Polyol synthesis of nanoparticles: status and options regarding metals, oxides, chalcogenides, and non-metal elements. *Green Chemistry*, p. 4107-4132.
- [53] Simakova, I. L., & Murzin, D. Y. (2019). Ruthenium Nanomaterials: An Overview of Recent Developments in Colloidal Synthesis, Properties, and Potential Applications. In *Advanced Nanomaterials for Catalysis and Energy* (p. 99-141).
- [54] El-Sayed, H. A., Burger, V. M., Miller, M., Wagenbauer, K., & Wagenhofer, M. (2017, Ottobre 30). Ionic Conductivity Measurements—A Powerful Tool for Monitoring Polyol Reduction Reactions. *Langmuir*, p. 13615-13624.
- [55] Wang, Y., Ren, J., Deng, K., Gui, L., & Tang, Y. (2000, Maggio 25). Preparation of Tractable Platinum, Rhodium, and Ruthenium Nanoclusters with Small Particle Size in Organic Media. *Chemistry of Materials*, p. 1622-1627.
- [56] Bock, C., Paquet, C., Couillard, M., & Botton, G. A. (2004, Giugno 3). Size-Selected Synthesis of PtRu Nano-Catalysts: Reaction and Size Control Mechanism. *Journal of the American Chemical Society*, p. 8028-8037.
- [57] Skrabalak, S. E., Wiley, B. J., Kimll, B. J., Formoll, E. V., & Xia, Y. (2008, Maggio 29). On the Polyol Synthesis of Silver Nanostructures: Glycolaldehyde as a Reducing Agent. *Nano Letters*, p. 2077-2081.
- [58] Pasha, N., Lingaiah, N., Sankar Reddy, P. S., & Sai Prasad, P. S. (2008, Ottobre 7). Direct Decomposition of N₂O over Cesium-doped CuO Catalysts. *Catalysis Letter*, p. 101-106.
- [59] Zasada, F., Stelmachowski, P., & Maniak, G. e. (2018, Settembre 30). Potassium Promotion of Cobalt Spinel Catalyst for N₂O Decomposition—Accounted by Work Function Measurements and DFT Modelling. *Catalysis Letters*, p. 126-131.

- [60] Asano, K., Ohnishi, C., Iwamoto, S., Shioya, Y., & Inoue, M. (2007, Settembre 19). Potassium-doped Co₃O₄ catalyst for direct decomposition of N₂O. *Applied Catalysis B: Environmental*, p. 242-249.
- [61] Chie, O., Kimihiro, A., Shinji, I., Katsumi, C., & Masashi, I. (2006, Agosto 30). Alkali-doped Co₃O₄ catalysts for direct decomposition of N₂O in the presence of oxygen. *Catalysis Today*, p. 145-150.
- [62] Raja, P. B., Munusamy, K. R., Perumal, V., & Ibrahim, M. N. (2022). Nano-Bioremediation : Fundamentals and Applications. In *Characterization of nanomaterial used in nanobioremediation* (p. 57-83).
- [63] Chapter 11 Temperature programmed reduction and sulphiding. (1993). In J. Moulijn, *Studies in Surface Science and Catalysis* (p. 401-417). Elsevier.
- [64] Mazzieri, V., Coloma-Pascual, F., Arcoya, A., & L'Argentièrre, P. (2003, Gennaio 19). XPS, FTIR and TPR characterization of Ru/Al₂O₃ catalysts. *Applied Surface Science*, p. 222-230.
- [65] Murata, K., Okabe, K., Inaba, M., & Takahara, I. (2008, Febbraio 17). Performance and characterization of Ru/Al₂O₃ and Ru/SiO₂ catalysts modified with Mn for Fischer–Tropsch synthesis. *Applied Catalysis A: General*, p. 203-211.
- [66] Ruiz Puigdollers, A., Illas, F., & Pacchioni, G. (2017, Luglio 25). Reduction of Hydrogenated ZrO₂ Nanoparticles by Water Desorption. *ACS OMEGA*, p., 3878–3885.
- [67] Reddy, P. S., Pasha, N., Chalapathi Rao, M., Lingaiah, N., Suryanarayana, I., & Sai Prasad, P. (2006, Dicembre 5). Direct decomposition of nitrous oxide over Ru/Al₂O₃ catalysts prepared by deposition–precipitation method. *Catalysis Communications*, p. 1406-1410.
- [68] Kogler, M., Köck, E.-M., Bielz, T., Pfaller, K., Klötzer, B., Schmidmair, D., . . . Penner, S. (2014, Aprile 02). Hydrogen Surface Reactions and Adsorption Studied on Y₂O₃, YSZ, and ZrO₂. *The Journal of Physical Chemistry C*, p. 8435–8444.
- [69] Betancourt, P., Rives, A., Hubaut, R., Scott, C., & Goldwasser, J. (1998, Febbraio 10). A study of the ruthenium-alumina system. *Applied Catalysis A*, p. 307-314.
- [70] Chen, X., Zou, H., Chen, S., Dong, X., & Lin, W. (2007, Ottobre 29). Selective Oxidation of CO in Excess H₂ over Ru/Al₂O₃ Catalysts Modified with Metal Oxide. *Journal of Natural Gas Chemistry*, p. 409–414.
- [71] Besselmann, S., Freitag, C., Hinrichsen, O., & Muhler, M. (2001, Ottobre 9). Physical Chemistry Chemical Physics. *Temperature-programmed reduction and oxidation experiments with V₂O₅/TiO₂ catalysts*, p. 4633-4638.
- [72] Serre, C., Garin, F., Belot, G., & Maire, G. (1992, Ottobre 2). Reactivity of Pt/Al₂O₃ and Pt-CeO₂/Al₂O₃ Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide by Oxygen: I. Catalyst Characterization by TPR Using CO as Reducing Agent. *Journal of catalysis*, p. 1-8.
- [73] Kim, A.-R., Cha, J., Kim, J., Ahn, C., Kim, Y., Jeong, H., . . . Sohn, H. (2023, Marzo 1). Hydrogen production from ammonia decomposition over Ru-rich surface on La₂O₂CO₃-Al₂O₃ catalyst beads. *Catalysis Today*, p. 411-412.
- [74] McCabe, R. W. (2016). Kinetic Analysis of Decomposition of Ammonia over Nickel and Ruthenium Catalysts. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, p. 22-28.

- [75] Bao, J., & Carter, E. A. (2019, Agosto 28). Rationalizing the Hot-Carrier-Mediated Reaction Mechanisms and Kinetics for Ammonia Decomposition on Ruthenium-Doped Copper Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society* 13320-13323, p. 13320-13323.
- [76] Tsai, W., & Weinberg, W. H. (1987, Aprile 6). Steady-State Decomposition of Ammonia on the Ru(001) Surface. *J. Phys. Chem.* , p. 5302-5307.
- [77] Hara, M., Kitano, M., & Hosono, H. (2013, Maggio 13). Ammonia decomposition by ruthenium nanoparticles loaded on inorganic electride C12A7. *Chemical Science*, p. 3124-3130.
- [78] Ganley, J., Thomas, F., & Seebauer, E. e. (2004, Luglio 4). A priori catalytic activity correlations: the difficult case of hydrogen production from ammonia. *Catalysis Letters* , p. 117-122.
- [79] Wang, Z., Cai, Z., & Wei, Z. (2019, Aprile 12). Highly Active Ruthenium Catalyst Supported on Barium Hexaaluminate for Ammonia Decomposition to CO_x-Free Hydrogen. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* , p. 8226-8235.
- [80] Tsai, W., Vajo, J. J., & Weinberg, W. H. (1985, Novembre 01). Inhibition by Hydrogen of the Heterogeneous Decomposition of Ammonia on Platinum. *J. Phys. Chem.*, p. 4926-4932.
- [81] Lin, B., Wang, R., Lin, J., Ni, J., & Wei, K. (2011, Febbraio 10). Sm-promoted alumina supported Ru catalysts for ammonia synthesis: Effect of the preparation method and Sm promoter. *Catalysis Communications*, p. 553-558.
- [82] Lin, Hsinyu; Chen, Yu-Wen. (2004). The kinetics of H₂ adsorption on supported ruthenium catalysts. *Thermochimica Acta*. 419. 283-290.
- [83] Wang, S., Yin, S., Li, L., Xu, B., Ng, C., & Au, C. (2004, Giugno 7). Investigation on modification of Ru/CNTs catalyst for the generation of CO_x-free hydrogen from ammonia. *Applied Catalysis B: Environmental*, p. 287-299.
- [84] Hajduk, Š., Dasireddy, V. D., Likozar, B., Dražić, G., & Orel, Z. C. (2017, Agosto 15). CO_x-free hydrogen production via decomposition of ammonia over Cu–Zn-based heterogeneous catalysts and their activity/stability. *Applied Catalysis B: Environmental*, p. 57-67.
- [85] Ishii, T., & Kyotani, T. (2016). Temperature Programmed Desorption. In *Materials Science and Engineering of Carbon* (p. 287-305).
- [86] Lin, B., Wang, R., & Yu, X. e. (2008, Aprile 10). Physicochemical Characterization and H₂-TPD Study of Alumina Supported Ruthenium Catalysts. *Catal Lett*, p. 178-184.
- [87] Lin, H.-Y., & Chen, Y.-W. (2004, Maggio 7). The kinetics of H₂ adsorption on supported ruthenium catalysts. *Thermochimica Acta* , p. 283-290.
- [88] Mozgawa, B., Zasada, F., Fedyna, M., Góra-Marek, K., Tabor, E., Mlekodaj, K., . . . Sojka, Z. (2021, Novembre). Analysis of NH₃-TPD Profiles for CuSSZ-13 SCR Catalyst of Controlled Al Distribution – Complexity Resolved by First Principles Thermodynamics of NH₃ Desorption, IR and EPR Insight into Cu Speciation. *Chemistry - A European Journal* , p. 17159–17180.
- [89] Raróg, W., Kowalczyk, Z., Sentek, J., Składanowski, D., Szmigiel, D., & Zieliński, J. (2000, Giugno 24). Decomposition of ammonia over potassium promoted ruthenium catalyst supported on carbon. *Applied Catalysis A*, p. 213-216.

- [90] Raróg-Pilecka, W., Szmigiel, D., Kowalczyk, Z., Jodzis, S., & Zielinski, J. (2003, Febbraio 3). Ammonia decomposition over the carbon-based ruthenium catalyst promoted with barium or cesium. *Journal of Catalysis*, p. 465–469.
- [91] Dahl, S., Taylor, P., Törnqvist, E., & Chorkendorff, I. (1998, Maggio 16). The Synthesis of Ammonia over a Ruthenium Single Crystal. *Journal of Catalysis*, p. 679-686.
- [92] Hansgen, D. V. (2010, Aprile 25). Using first principles to predict bimetallic catalysts for the ammonia decomposition reaction. p. 484-489.
- [93] Miyamoto, M., Hamajima, A., Oumi, Y., & Uemiya, S. (2018, Gennaio 21). Effect of basicity of metal doped ZrO₂ supports on hydrogen production reactions. *International Journal of Hydrogen Energy*, p. 730-738.
- [94] Podila, S., Alhamed, Y. A., AlZahrani, A. A., & Petrov, L. A. (2015, Dicembre 7). Hydrogen production by ammonia decomposition using Co catalyst supported on Mg mixed oxide systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, p. 15411-15422.
- [95] Yu, Y., Gan, Y.-M., Huang, C., Wang, X., Zhang, R., & Feng, G. (2020, Giugno 24). Ni/La₂O₃ and Ni/MgO–La₂O₃ catalysts for the decomposition of NH₃ into hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, p. 16528-16539.
- [96] Yin, S.-F., Zhang, Q.-H., Xu, B.-Q., Zhu, W.-X., Ng, C.-F., & Au, C.-T. (2004, Giugno 10). Investigation on the catalysis of CO_x-free hydrogen generation from ammonia. *Journal of Catalysis*, p. 384-396.